

*Institut für Werkstoffe der Energietechnik*

**Vergleich simulierter und gemessener  
Eigenspannungen in temperatur-  
kontrolliert hergestellten Plasma-  
spritzschichten**

Heinz-Jürgen Groß



1000

1000

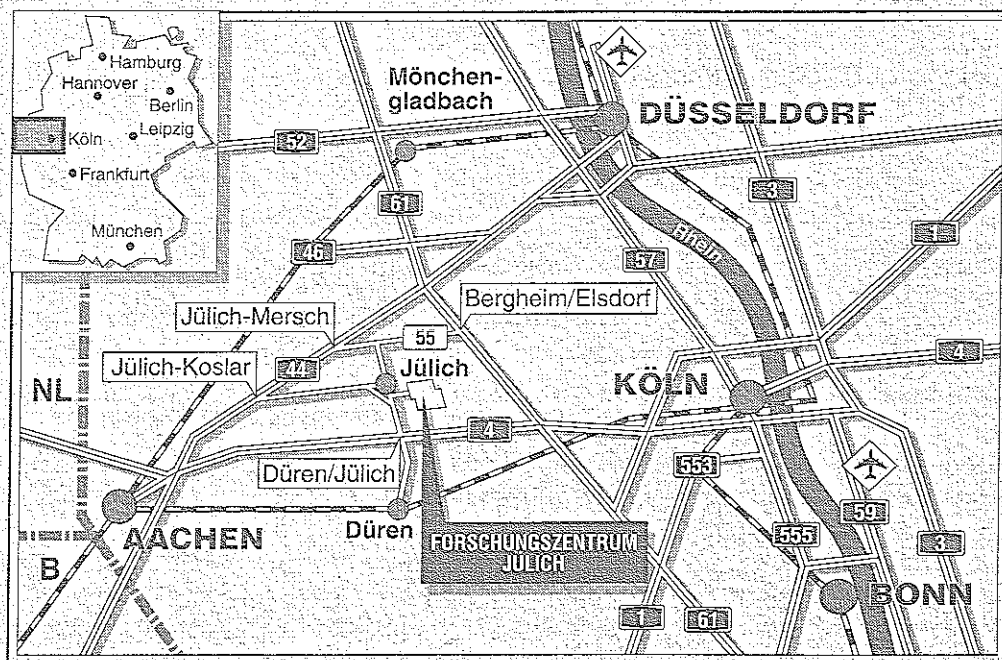
1000

1000

1000

1000

1000



**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2957**

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-2957

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61 / 61-61.02 · Telefax: 024 61 / 61-61.03 · Telex: 8 33 556-70 kfa d

# **Vergleich simulierter und gemessener Eigenspannungen in temperatur- kontrolliert hergestellten Plasma- spritzschichten**

Heinz-Jürgen Groß



# **Vergleich simulierter und gemessener Eigenspannungen in temperaturkontrolliert hergestellten Plasmaspritzschichten**

von  
H.-J. Groß

## Kurzfassung:

Eigenspannungen in Plasmaspritzschichten können, gezielt eingesetzt, belastungsbedingte Spannungen kompensieren und damit einem Bauteilversagen entgegenwirken.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die spritzprozeßinduzierten Eigenspannungen mit Hilfe von Simulationsrechnungen vorherzusagen.

Hierzu wurde ein Computerprogramm entwickelt, welches die Temperaturfelder und Eigenspannungen in einem Substrat-Schicht-Verbund unter Berücksichtigung makroskopischer Schichteigenschaften berechnet.

Parallel dazu wurden solche Verbunde unter definierten Temperaturbedingungen mittels Plasmaspritzen hergestellt und deren Schichteigenspannungen mit dem Röntgenbeugungsverfahren und der Bohrlochmethode ermittelt.

Die Qualität der Simulationsmodelle wurde durch die Gegenüberstellung der Meß- und Simulationsergebnisse überprüft.



## Inhaltsverzeichnis

|                                                            |          |
|------------------------------------------------------------|----------|
| <b>1. Einleitung .....</b>                                 | <b>1</b> |
| 1.1. Einführung und allgemeine Vorbetrachtungen .....      | 1        |
| 1.2. Motivation .....                                      | 4        |
| 1.3. Aufgabenstellung .....                                | 5        |
| 1.4. Konzept .....                                         | 5        |
| <b>2. Experimentelle Voraussetzungen .....</b>             | <b>8</b> |
| 2.1. Ausgangswerkstoffe .....                              | 8        |
| 2.1.1. Substratmaterialien .....                           | 8        |
| 2.1.2. Schichtmaterialien .....                            | 9        |
| 2.1.2.1. Kupfer .....                                      | 9        |
| 2.1.2.2. Zirkonoxid .....                                  | 10       |
| 2.1.2.3. Borkarbid .....                                   | 11       |
| 2.2. Plasmaspritzanlage .....                              | 12       |
| 2.2.1. Substratgeometrie und Halterung .....               | 13       |
| 2.2.2. Robotergeführte Mäanderbewegung .....               | 14       |
| 2.2.3. Temperaturmessung .....                             | 16       |
| 2.2.4. Temperaturkontrollierter Beschichtungsvorgang ..... | 17       |
| 2.3. Verfahren zur Schichtcharakterisierung .....          | 18       |
| 2.3.1. Spannungsmessung .....                              | 18       |
| 2.3.1.1. Röntgenbeugung .....                              | 19       |
| 2.3.1.2. Bohrlochverfahren .....                           | 23       |
| 2.3.2. E-Modul-Messung .....                               | 25       |
| 2.3.2.1. Zugversuch .....                                  | 25       |
| 2.3.2.2. Ultraschallmethode .....                          | 26       |
| 2.3.3. Wärmedehnungsmessung .....                          | 27       |
| 2.3.4. Porositätsbestimmung .....                          | 28       |

|                                                                                               |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3. Simulation des Beschichtungsvorgangs.....</b>                                           | <b>29</b> |
| 3.1. Temperaturmodell .....                                                                   | 29        |
| 3.1.1. Grundlagen .....                                                                       | 29        |
| 3.1.2. Thermische Randbedingungen.....                                                        | 30        |
| 3.1.3. Plasmaseitige Randbedingungen .....                                                    | 31        |
| 3.1.4. Halterseitige Randbedingungen .....                                                    | 32        |
| 3.2. Eigenspannungsmodelle .....                                                              | 33        |
| 3.2.1. Grundlagen .....                                                                       | 33        |
| 3.2.2. Spannungsmodell 1 (Kräfteansatz).....                                                  | 36        |
| 3.2.3. Spannungsmodell 2 ( Kräfte- und Momenteansatz).....                                    | 38        |
| 3.3. Programmtechnische Realisierung.....                                                     | 42        |
| <b>4. Verifikation des Temperaturmodells .....</b>                                            | <b>45</b> |
| 4.1. Ermittlung der Emissionsfaktoren an sandgestrahlten<br>Materialoberflächen .....         | 45        |
| 4.2. Ermittlung der thermischen Randbedingungen für<br>unterschiedliche Spritzparameter ..... | 47        |
| 4.2.1. Bestimmung der konvektiven Randbedingungen bei der<br>Abkühlung.....                   | 47        |
| 4.2.2. Bestimmung der konvektiven Randbedingungen bei der<br>Aufheizung.....                  | 50        |
| <b>5. Verifikation des Spannungsmodells .....</b>                                             | <b>60</b> |
| 5.1. Kupferschichten .....                                                                    | 60        |
| 5.1.1. Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen..                                 | 60        |
| 5.1.2. Ergebnisse der Schichtcharakterisierung .....                                          | 62        |
| 5.2. Zirkonoxidschichten .....                                                                | 64        |
| 5.2.1. Ergebnisse der Schichtcharakterisierung .....                                          | 65        |
| 5.2.1.1. Porositäts- und Elastizitätsmessungen .....                                          | 65        |

|          |                                                                                        |     |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2.1.2. | Wärmedehnungsmessungen.....                                                            | 70  |
| 5.2.2.   | Reproduzierbarkeit der Eigenspannungen .....                                           | 70  |
| 5.2.3.   | Einfluß des Schleifens auf das Röntgenbeugungsverfahren.....                           | 72  |
| 5.2.4.   | Vergleich der Röntgenbeugungs- und<br>Bohrlochmeßergebnisse .....                      | 77  |
| 5.2.5.   | Vergleich der Röntgenbeugungs- und<br>Simulationsergebnisse.....                       | 79  |
| 5.2.5.1. | Temperaturabhängigkeit der Eigenspannungen .....                                       | 80  |
| 5.2.5.2. | Schichtdickenabhängigkeit der Eigenspannungen.....                                     | 82  |
| 5.2.5.3. | Schichtabtragsabhängigkeit der Eigenspannungen .....                                   | 82  |
| 5.2.5.4. | Substratabhängigkeit der Eigenspannungen .....                                         | 84  |
| 5.3.     | Borkarbidsschichten .....                                                              | 87  |
| 5.3.1.   | Ergebnisse der Schichtcharakterisierung .....                                          | 87  |
| 5.3.1.1. | Porositäts- und Elastizitätsmessungen.....                                             | 87  |
| 5.3.1.2. | Wärmedehnungsmessungen.....                                                            | 90  |
| 5.3.2.   | Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen..                                 | 90  |
| 5.3.2.1. | Vergleich der Bohrloch- und Simulationsergebnisse.....                                 | 93  |
| 5.3.2.2. | Vergleich der Röntgenbeugungs- und<br>Simulationsergebnisse .....                      | 94  |
| 6.       | Simulationsstudien .....                                                               | 97  |
| 6.1.     | Eigenspannungsbeeinflussung durch Partikelanzahl.....                                  | 97  |
| 6.1.1.   | Temperaturverlauf des Beschichtungsvorgangs.....                                       | 98  |
| 6.1.2.   | Spannungsverlauf nach der Abkühlung .....                                              | 103 |
| 6.2.     | Eigenspannungsbeeinflussung durch unterschiedliche<br>thermische Randbedingungen ..... | 105 |
| 6.3.     | Eigenspannungsbeeinflussung durch unterschiedliche<br>Coating-Starttemperaturen .....  | 107 |
| 6.4.     | Eigenspannungsbeeinflussung durch Materialkenngrößen ....                              | 110 |
| 6.5.     | Eigenspannungsbeeinflussung durch Schichtabtrag .....                                  | 114 |

|                                             |            |
|---------------------------------------------|------------|
| <b>7. Zusammenfassung und Ausblick.....</b> | <b>117</b> |
| <b>8. Literaturverzeichnis .....</b>        | <b>120</b> |
| <b>9. Anhang.....</b>                       | <b>128</b> |
| <b>10. Formelzeichen .....</b>              | <b>135</b> |

## 1. Einleitung

### 1.1. Einführung und allgemeine Vorbetrachtungen

Bauteile werden beschichtet, um ihnen Oberflächeneigenschaften zu verleihen, die das Grundmaterial selbst nicht aufweist. Die richtige Abstimmung der thermischen und mechanischen Wechselwirkungen erhöht die Lebensdauer des Bauteils erheblich oder ermöglicht es erst, seine geforderte Funktionalität zu gewährleisten. So werden in der Technik nicht nur Korrosionsschutzschichten eingesetzt, sondern auch Temperaturschutz- und Verschleißschutzschichten oder eine beliebige Kombination daraus, um neuen bzw. höheren Anforderungen gerecht zu werden.

Das Aufbringen solcher Schichten erfolgt durch die unterschiedlichsten Verfahren, z.B. durch Dampfphasenabscheidung, thermochemische Verfahren, galvanische Verfahren, Tauch- oder Spritzverfahren, Drucken, Auftragschweißen und die thermischen Spritzverfahren. Durch diese Methoden werden unterschiedliche Schichtdicken, Schichthaftungen, Oberflächenrauheiten und Schichthomogenitäten erzielt. Die Wahl des geeigneten Verfahrens für die gestellten Anforderungen wird letztendlich von technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten bestimmt.

In dieser Arbeit wird das Plasmaspritzen [1, 12, 13, 18, 25] als Teil der thermischen Spritzverfahren näher behandelt. Die meisten dieser Verfahren, wie z.B. das Flamspritzen, Detonations- und Überschallspritzen, schmelzen das Spritzpulver in einem heißen Gasstrahl auf. Das vom Gasstrahl mitgerissene Pulver trifft mit hoher Geschwindigkeit (ca. 180 m/s) auf die Substratoberfläche, wird durch seine kinetische Energie dort abgeplattet und erstarrt binnen kürzester Zeit. Bei diesen Verfahren können alle Materialien, die eine flüssige Phase besitzen, als Beschichtungsmaterial eingesetzt werden.

Beim Plasmaspritzen erfolgt das Aufschmelzen des unter verschiedenen Winkeln injizierten pulverförmigen Materials in einer Plasmafackel mit Kerntemperaturen bis zu 20.000 °C (s. Bild 1). Diese entsteht, indem nach Zünden eines Lichtbogens das zwischen Anode und Kathode hindurchgeführte

Plasmagas, im allgemeinen Argon (Ar), ionisiert wird. Diese hohen Plasmatemperaturen sind insbesondere dazu geeignet, hochschmelzende keramische Werkstoffe mit hoher Wärmekapazität, wie beispielsweise Borkarbid, Aluminiumoxid oder Zirkonoxid, aufzuschmelzen.

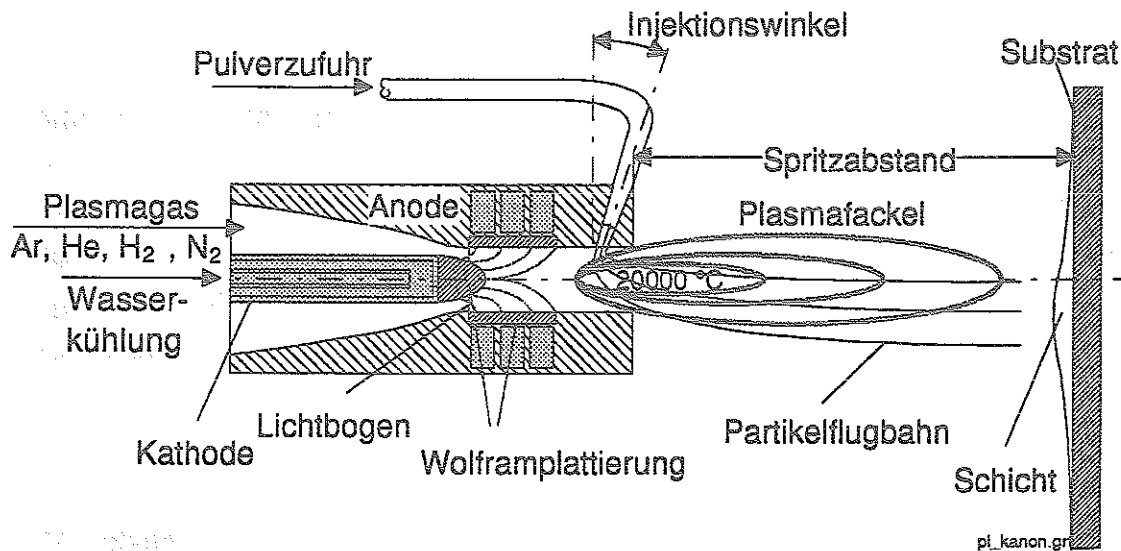


Bild 1: Prinzipieller Aufbau einer Plasmakanone

Weit verbreitet ist das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) auf Grund geringer Anschaffungs- und Betriebskosten.

In moderneren Anlagen wird dagegen der Spritzvorgang in einen gasdichten Behälter verlegt, so daß auch im Vakuum (VPS), im Überdruck (HPS) oder in einer Inertgasatmosphäre (IPS) gespritzt werden kann. Ein wesentlicher Vorteil besteht darin, daß in einer solchen Inertgasatmosphäre auch hochreaktive bzw. sauerstoffafine Pulver ohne Oxidation bei den hohen Spritzpartikeltemperaturen verspritzt werden können.

Neuere Versuche [19, 49] zielen darauf ab, über ein Stickstoffplasma Nitride an den schmelzflüssigen Pulverpartikeln zu bilden und damit in einem Arbeitsgang die Nitrierung und Aufbringung einer Schicht zu erreichen. Dabei wird dem Spritzpulver nicht nur ein Stickstoffplasma sondern auch eine Stickstoffatmosphäre in der Spritzkammer angeboten.

In erster Linie wird durch Beimischung von Helium zum Plasmagas dessen Austrittsgeschwindigkeit aus der Düse erhöht, so daß auch die Spritzpartikel

eine höhere kinetische Energie erhalten. Hierdurch lassen sich dichtere Schichten herstellen, was insbesondere im VPS-Betrieb durch das Fehlen der bremsenden Atmosphäre unterstützt wird.

Das Pulver wird der Plasmafackel über ein Trägergas, meist Argon, zugeführt. Dabei sollte die Einblasgeschwindigkeit so eingestellt werden, daß eine lange Aufenthaltszeit der Pulverpartikel im heißen Kern der Plasmafackel gewährleistet ist. Eine zu hohe Einblasgeschwindigkeit bewirkt ein schnelleres Verlassen der heißen Zone, somit eine schlechtere Aufschmelzung der Spritzpartikel und letztlich schlechtere Schichteigenschaften. Zu kleine Einblasgeschwindigkeiten bewirken ein Verkleben der Partikel an der Eintrittsöffnung und auf Dauer eine Verstopfung der Pulverleitung. Auf Grund der Korngrößenverteilung des Spritzpulvers wirkt es sich bei der seitlichen Einblastechnik nachteilig aus, daß gerade die großen Partikel, welche eine längere Zeit zum Aufschmelzen benötigen, durch ihre höhere kinetische Komponente quer zur Austrittsrichtung der Plasmafackel die heiße Zone schneller verlassen. Dem versucht man entgegen zu wirken, indem das Pulver unter einem Winkel entgegen der Austrittsrichtung der Plasmafackel injiziert wird. Zur Herstellung dichter Schichten ist demzufolge nicht nur ein optimaler Spritzabstand zu wählen, sondern auch eine von der Fraktion des Pulvers abhängige optimale Einblasgeschwindigkeit. Nur so kann sichergestellt werden, daß der größte Pulveranteil aufgeschmolzen auf die Substratoberfläche trifft. Zur Zeit bemühen sich die einschlägigen Firmen, die zentrale Pulverzufuhr durch die Kathode zu entwickeln, um die genannten Nachteile zu beseitigen.

Optimale Spritzparameter bestehen nicht nur aus Spritzabstand und Einblasgeschwindigkeit, sondern auch aus Menge und Zusammensetzung des Plasmagases, der zugeführten Leistung und dem Kammerdruck, um nur einige wichtige zu nennen. Über 100 Anlageparameter, die sich zum Teil gegenseitig beeinflussen, bilden damit ein Feld komplexer Variationsmöglichkeiten, welche eine Beurteilung der physikalischen Zusammenhänge des Gesamtprozesses erheblich erschweren. Die Reproduzierbarkeit eines Schicht-Substrat-Verbundes ist daher auch von der Genauigkeit der Meß-, Steuer- und Regulierung der Plasmaanlage abhängig.

Die richtigen Spritzparameter sind immer in Zusammenhang mit der technischen Anforderung zu sehen. So müssen Korrosionsschutzschichten dahingehend optimiert werden, daß eine geschlossene Porosität in der Schicht

entsteht, damit der Korrosionsangriff auf das Grundmaterial sicher verhindert werden kann. Bei Wärmedämmschichten sind hingegen Porositäten bis zu 20 % erwünscht, da sie einerseits die Wärmedämmung erhöhen und andererseits eine bessere Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Anoden- und Kathodenschichten, wie sie an der Brennstoffzelle eingesetzt werden, müssen eine möglichst hohe offene Porosität aufweisen, um den Transport der Arbeitsgase an den Elektrolyten zu gewährleisten.

Eine wichtige Voraussetzung für die Funktionstüchtigkeit einer Schicht ist deren Haftung auf dem Substratmaterial. Diesbezüglich wurden in der Literatur [45] die unterschiedlichsten Haftmechanismen wie Adhäsion, Benetzbarkeit der Oberfläche, Diffusion an der Grenzfläche, mechanische Verklammerung der Spritzpartikel an der rauhen Substratoberfläche usw. untersucht. Dabei wird in den meisten Fällen der Verklammerung der größte Anteil an der Schichthaftung zugesprochen, so daß heute in aller Regel die Substratoberflächen durch Sandstrahlen aufgeraut werden. Gleichzeitig wird über diese Vorbehandlung die Oberfläche aktiviert und eine Reaktion zwischen unterschiedlichen Materialien begünstigt.

Neben der Haftfestigkeit können mechanische Spannungen in Spritzschichten für ein Bauteilversagen verantwortlich sein. Sie führen bei zu geringer Haftfestigkeit zum Abplatzen der kompletten Schicht oder zu Rissen, die beispielsweise die Schutzfunktion der Schicht reduzieren. Insbesondere bei keramischen Schichten sind deshalb Druckeigenspannungen erwünscht, um z.B. bei schwingender Bauteilbelastung genügend weit von kritischen Zugbelastungen entfernt zu bleiben.

## 1.2. Motivation

Die bisherige experimentelle Vorgehensweise zur Ermittlung der optimalen Parametereinstellungen nach der "trial-and-error-Methode" führt, abhängig von der Erfahrung des Experimentators, erst nach hohem zeitlichen, experimentellen und kostenintensiven Aufwand zu einem annähernd guten Spritzergebnis. Dabei bleiben die eigentlichen Gründe, welche zu den richtigen Parametern führten, meist auch dem erfahrenen Experimentator verschlossen, so daß dessen Entscheidungen auch zukünftig auf ungenauen Vorstellungen von den wahren Vorgängen und wichtigen Einflußgrößen beim Plasmaspritzen bestimmt werden. Dieser unbefriedigende Zustand soll durch Modellbetrachtungen,

welche die Vorgänge beim Plasmaspritzen hinreichend genau beschreiben, ergänzt werden. So lassen sich durch den Vergleich von experimentellen Ergebnissen mit denen aus Simulationsrechnungen die Modellvorstellungen verbessern bzw. vervollständigen. Die aus Simulationsrechnungen hervorgehenden Ergebnisse tragen dazu bei, die wesentlichen Einflußgrößen des Plasmaspritzens zu extrahieren und dem Experimentator bessere Entscheidungshilfen zur Auswahl der richtigen Parameter zu bieten. Sinn dieser Vorgehensweise ist es, den experimentellen Aufwand auf ein Minimum zu reduzieren, mit dem Ziel, zukünftig die komplette Parameteroptimierung über Simulationsrechnungen zu beschleunigen.

### **1.3. Aufgabenstellung**

Da insbesondere Spannungen in keramisch beschichteten Bauteilen zu Ausfällen mit gravierenden Folgeschäden führen können, ist es notwendig, den Eigenspannungszustand in der Schicht über die Führung des Spritzprozesses einzustellen.

Anhand erster Modellvorstellungen soll ein Simulationsprogramm, basierend auf einer geeigneten Geometrie unter Berücksichtigung der durch die Literatur zugänglichen Materialkenngrößen, entwickelt werden. Dieses Programm soll es ermöglichen, die Entstehung von Spannungen in keramischen Schichten, induziert durch den Spritzprozeß, hinreichend genau nachzuvollziehen.

Vergleiche zwischen gemessenen Eigenspannungen und den Simulationsergebnissen sollen die Bewertung der Modellannahmen und des Berechnungsalgorithmus für die beim Plasmaspritzen entstehenden Eigenspannungen ermöglichen.

### **1.4. Konzept**

Die Simulation des Beschichtungsprozesses bzw. das theoretische Nachempfinden des realen Beschichtungs Vorgangs erfordert eine Abstraktion mit der Vorgabe, nur die ausschlaggebenden und überprüfbaren physikalisch zugänglichen Größen bei der Modellierung zu berücksichtigen.

In der Konzeptphase ist es erforderlich, den Realprozeß so zu gestalten, daß Vereinfachungen bei der Modellierung berechtigt sind und der Aufwand der Simulationsrechnungen minimiert werden kann.

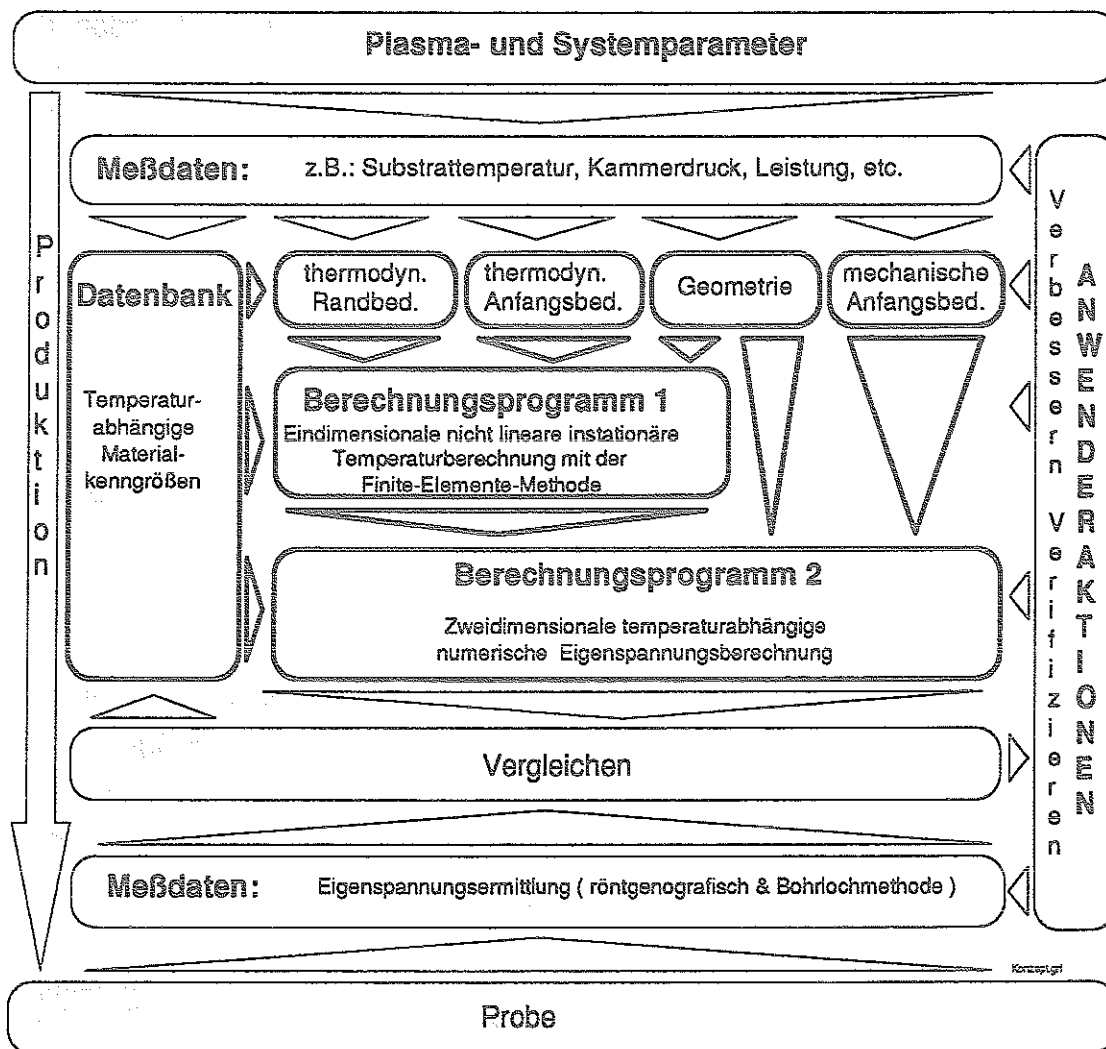


Bild 2: Konzept zur Schichtspannungsermittlung mittels Computersimulation

In Bild 2 ist der Informationsaustausch zwischen der Simulationsumgebung mit ihren Komponenten (fett umrandet) und der realen Umgebung dargestellt. Die Schnittstelle zwischen der realen und theoretischen Umgebung soll über die Materialeigenschaften, die thermischen, geometrischen und mechanischen Randbedingungen hergestellt werden. Diese bilden die Ausgangsgrößen der Rechenoperationen und sind somit entscheidend an der Qualität der Simulationsergebnisse beteiligt.

Die Spannungsberechnung basiert auf thermisch induzierten Spannungen. Dies bedeutet, daß bei einer Temperaturänderung unter der Voraussetzung idealer Haftung erzwungene Dehnungen und daraus resultierende Spannungen durch die Kombination von Materialien mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungen entstehen. Da während des Spritzprozesses die beteiligten Materialien unterschiedliche Temperaturänderungen erfahren, bildet die theoretische Nachbildung der Temperaturgeschichte von Substrat und Schicht mit dem dazugehörigen Schichtaufbau die Grundlage der Spannungsberechnung.

Die Simulationsergebnisse werden mit gemessenen Spannungen an realen Proben verglichen, um durch Verbesserungen der Modellvorstellungen Abweichungen zu minimieren.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Bestätigung der Modellansätze ist es, die Reproduzierbarkeit des Spritzprozesses sowie die wesentlichen Einflußgrößen sicherzustellen und die Auswahl geeigneter Meßverfahren festzulegen.

Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert. Im ersten Teil wird der Spritzprozess beschrieben, der in der zweiten Hälfte der Arbeit zur Berechnung der Spannungen genutzt wird. Im dritten Teil wird die Berechnung der Spannungen dargestellt, die mit den gemessenen Spannungen verglichen werden.

Die Berechnung der Spannungen ist in der zweiten Hälfte der Arbeit dargestellt. Die Berechnung der Spannungen ist in der zweiten Hälfte der Arbeit dargestellt.

Die Berechnung der Spannungen ist in der zweiten Hälfte der Arbeit dargestellt. Die Berechnung der Spannungen ist in der zweiten Hälfte der Arbeit dargestellt.

Die Berechnung der Spannungen ist in der zweiten Hälfte der Arbeit dargestellt.

## 2. Experimentelle Voraussetzungen

### 2.1. Ausgangswerkstoffe

Die Auswahl der eingesetzten Werkstoffe erfolgte unter den Gesichtspunkten, daß einerseits vielseitige Aussagen aus den Eigenspannungsmeßergebnissen gezogen werden können, um die getroffenen Modellannahmen zu verbessern. Andererseits sollen die Untersuchungsergebnisse direkt in neue Technologien bzw. aktuelle Fragestellungen einfließen können.

#### 2.1.1. Substratmaterialien

Die gestellten Anforderungen an die Modellbestätigung verlangen unterschiedliche Wärmeausdehnungen der Substratmaterialien, die zudem in dem betroffenen Temperaturbereich keine komplizierenden Effekte, wie Gitterumwandlungen, Phasenneubildung u.a. aufweisen dürfen, um klare Aussagen treffen zu können. Deshalb wurden reine Metalle als Substratmaterialien eingesetzt, deren chemische Zusammensetzung über eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) am Rasterelektronenmikroskop (REM) kontrolliert wurde.

| [ % ]     | Al   | Cu   | Ni    | Ti   | Fe   | Cr    | Si   | Mo  | Mn |
|-----------|------|------|-------|------|------|-------|------|-----|----|
| Aluminium | 99,9 |      |       |      |      |       | Rest |     |    |
| Kupfer    | 0,7  | 99,3 |       |      |      |       |      |     |    |
| Nickel    |      |      | 91,6  |      | 7,2  | 1,2   |      |     |    |
| Titan     |      |      |       | 99,9 | 0,1  |       |      |     |    |
| 316L      |      |      | 10-14 |      | Rest | 16-18 | 1    | 2-3 | 2  |

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der Substratmaterialien

Die Zusammensetzung des Werkstoffs 316L wurde der Literatur [8] entnommen. Dieser Werkstoff, beschichtet mit Borkarbid, ist zur Zeit für die erste Wand in einem Fusionsreaktor vorgesehen.

## 2.1.2. Schichtmaterialien

### 2.1.2.1. Kupfer

Als metallischer Schichtwerkstoff wurde Kupfer gewählt, da dieses Material auf Grund seiner guten Wärmeleitfähigkeit als Zwischenschicht (z.B. 316L-Kupfer-Borkarbid) der ersten Wand für Kernfusionsanlagen in Frage kommt. Zudem läßt sich an diesem Material insbesondere der Einfluß hoher Fließfähigkeit auf die Schichtspannungen untersuchen, welche bei hohen Temperaturen grundsätzlich in allen metallischen Materialien auftreten und die Spannungsentwicklung stark beeinflussen können.

Das Spritzpulver wurde von der Firma Hermann C. Starck Berlin GmbH & Co. KG (HCST) mit der Produktbezeichnung AMPERIT 993.0 Cu -45 +5,6  $\mu\text{m}$  bezogen. Die mitgelieferten Analyseergebnisse weisen 0,004% C als Verunreinigung zum Rest Cu aus. Die Luftstrahlsiebanalyse ergab eine Korngrößenverteilung von:

| Korngröße [ $\mu\text{m}$ ] |     | Anteil [%] |
|-----------------------------|-----|------------|
|                             | +45 | 0,0        |
| -45                         | +32 | 2,0        |
| -32                         | +20 | 69,8       |
| -20                         | +10 | 25,4       |
|                             | -10 | 2,8        |

Tabelle 2: Korngrößenverteilung des Kupferpulvers

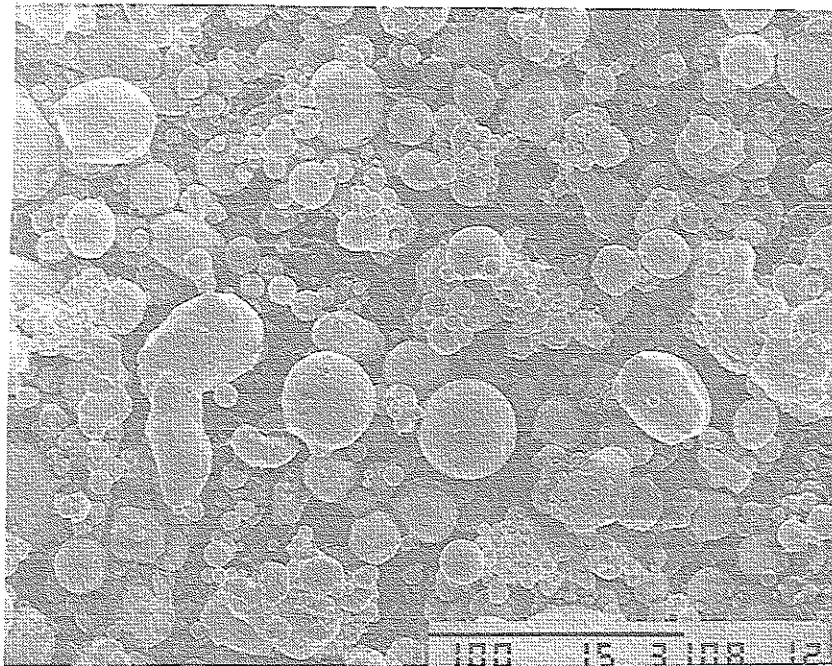


Bild 3: REM-Aufnahme des Kupferpulvers

#### 2.1.2.2. Zirkonoxid

Zusätzlich wurden keramische Schichten untersucht, die auf Grund wachsender technischer Anforderungen an Bauteilkomponenten wegen ihrer besonderen Eigenschaften als Schichtmaterial zunehmend an Bedeutung gewinnen. Das mit 8%  $Y_2O_3$  teilstabilisierte Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) wird durch seine besonders gute Temperaturwechselfestigkeit in vielen industriellen Bereichen eingesetzt. Dabei dient das Zirkonoxid im Turbinenbau als Temperaturschutzschicht auf hochtemperaturbelasteten Triebwerkskomponenten, wie beispielsweise in Brennkammern und auf Leitschaufeln oder zur Wärmedämmung des Kolbenbodens im Motorenbau. Weiterhin ist dieses Material als Elektrolyt in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle vorgesehen.

Das Zirkonoxid-Pulver stammt von HCST mit der Produktbezeichnung Amperit 827.054  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  93-7 aggl., gesint.  $-45+10\mu m$ . Den Analyseergebnissen zu Folge sind 7,99% Anteile  $Y_2O_3$  in dem Pulver enthalten. Die Luftstrahlsieb-analyse ergab eine Kornverteilung von:

| Korngröße [ $\mu\text{m}$ ] | Anteil [%] |
|-----------------------------|------------|
| +45                         | 11,3       |
| -10                         | 0,9        |

Tabelle 3: Korngrößenverteilung des Zirkonoxidpulvers

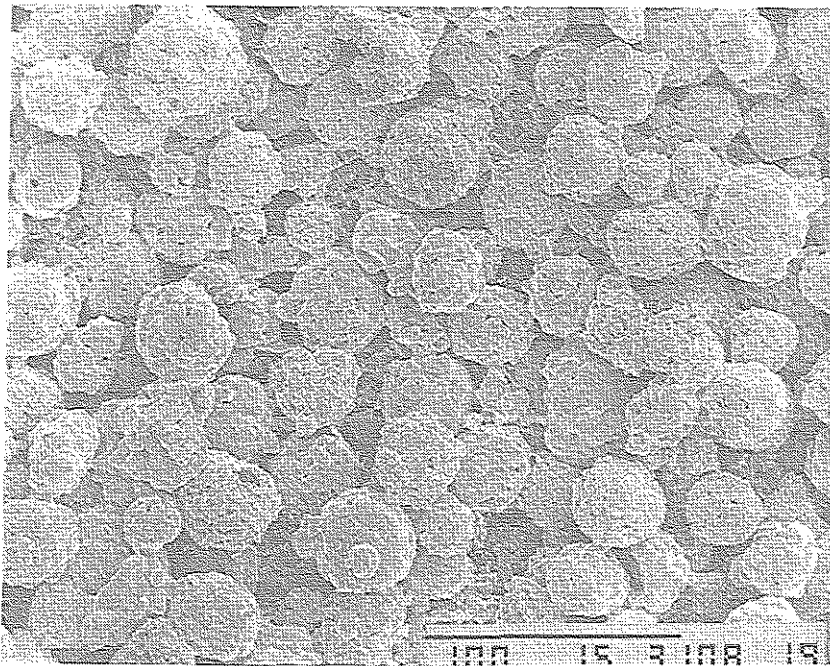


Bild 4: REM-Aufnahme des Zirkonoxidpulvers

### 2.1.2.3. Borkarbid

Borkarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ) [47] ist mit 3000 HK-0.1 nach Diamant mit 7000-8000 HK-0.1 und Bornitrid mit 4700 HK-0.1 das härteste Material. Schichten aus diesem Material sind deshalb für verschleißbehaftete Bauteile von großem Interesse. Weiterhin soll  $\text{B}_4\text{C}$  als Niedrig-Z-Schichtwerkstoff in einigen Kernfusionsanlagen die metallischen Anlagenteile der ersten Wand vor den intensiven Plasma-Wand-Wechselwirkungen schützen. Dabei soll  $\text{B}_4\text{C}$  bei Ausbrüchen des Plasmas die hohen Wärmemengen kontrolliert an das Trägermaterial

abgeben und beim Aufschmelzen bzw. Verdampfen lokal überhitzter Oberflächen das Plasma nicht kontaminieren.

Das Elektroschmelzwerk Kempten GmbH lieferte das Spritzpulver mit der Produktbezeichnung Tetrabor F280 mit einer Körnung von  $-59 +22 \mu\text{m}$ .

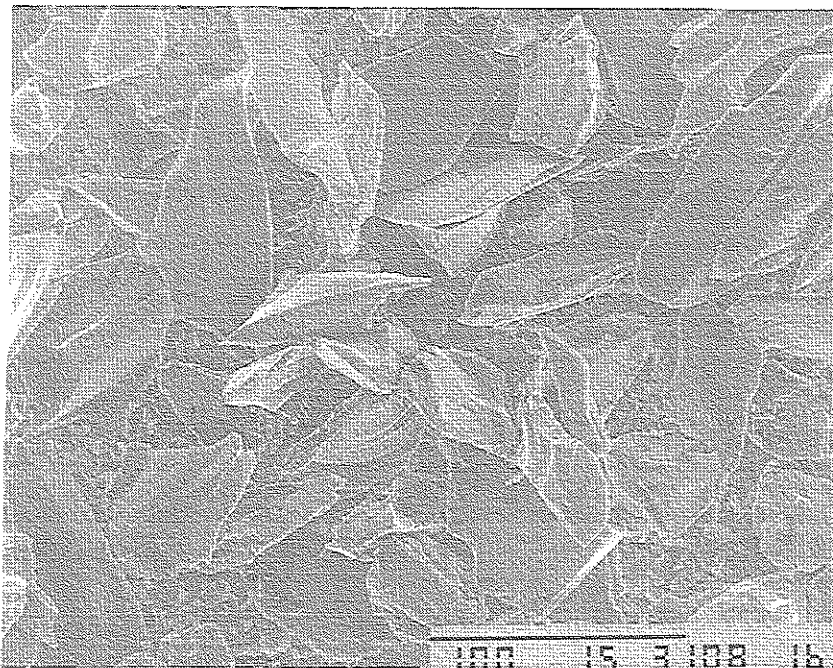


Bild 5: REM-Aufnahme des Borkarbidpulvers

## 2.2. Plasmaspritzanlage

Die benutzte Plasmaspritzanlage der Firma Plasma-Technik aus Wohlen/Schweiz ist für folgende Betriebsarten ausgelegt:

- Vakuum-Plasmaspritzen (VPS)  $50 \text{ mbar} < p < 1000 \text{ mbar}$
- Atmosphärisch-Plasmaspritzen (APS)  $p = 1000 \text{ mbar}$
- Überdruck-Plasmaspritzen (HPS)  $1000 \text{ mbar} < p < 2000 \text{ mbar}$

Sie ist damit eine der wenigen Anlagen in der Welt, die das Aufbringen von Schichten im Überdruck erlaubt.

### 2.2.1. Substratgeometrie und Halterung

Die Wahl der Substratgeometrie ist nicht nur für den folgenden Simulationsaufwand von entscheidender Bedeutung, sondern soll auch den Meß- und präparativen Untersuchungsaufwand gering halten sowie die Reproduzierbarkeit der Untersuchungsergebnisse sicherstellen. Deshalb wurde die Substratgeometrie als Kreisscheibe mit einem Durchmesser von 61 mm und einer Dicke von 3 bis 5 mm ausgelegt.

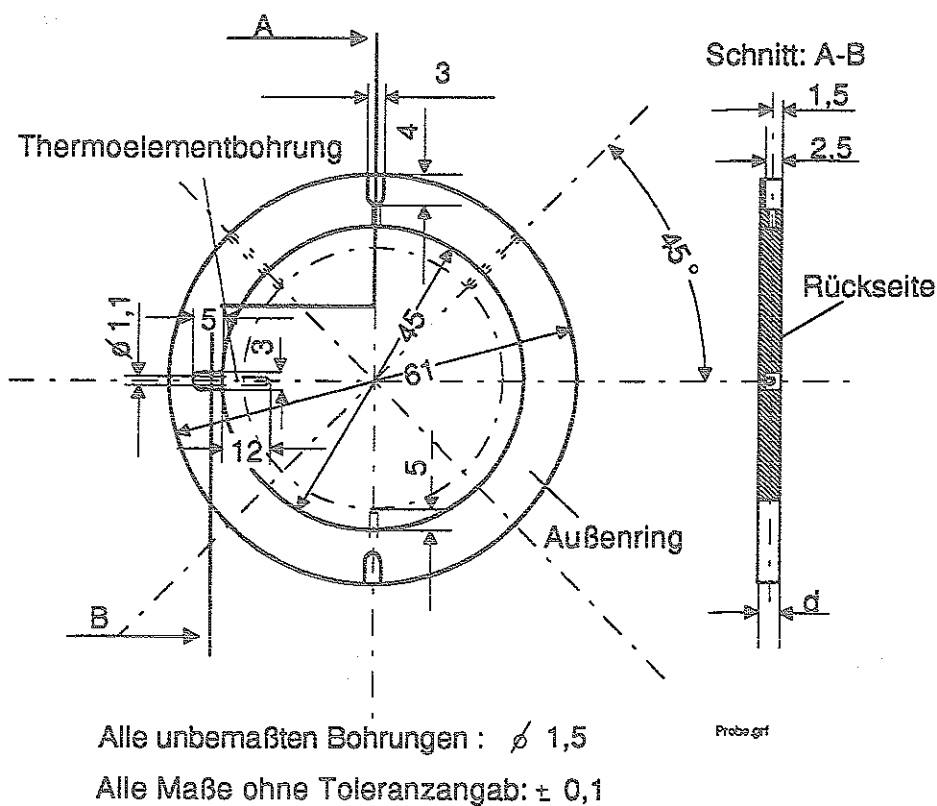


Bild 6: Probengeometrie

Der Probenhalter des Röntgendiffraktometers läßt einen maximalen Probendurchmesser von 45 mm zu. Der in Bild 6 dargestellte Außenring wird für metallurgische Untersuchungen unter identischen Bedingungen mitbeschichtet und schützt das Thermoelement vor dem direkten Kontakt mit der Plasmafackel und den schmelzflüssigen Partikeln. Weiterhin wird ein eventuell auftretender Temperaturgradient in radialer Richtung beispielsweise durch Randabstrahlung und Kontakt mit der Einspannung durch die Unterbrechung der Wärmeleitung reduziert. Die Verbindung zwischen Außenring und Probe wird durch Einführen

von Wolframdrähten in die zur Horizontalen um  $45^\circ$  verkippten Bohrungen sichergestellt. Die Befestigung der Probe erfolgt über die in Bild 7 dargestellten abgewinkelte Federdrähte, welche an der Probenober- und Unterseite in die vorgesehenen Bohrungen eingreifen und das Substrat an die Abstandshalter des Probenhalters ziehen. Durch diese Aufhängung werden freie Wärme-  
dehnungen des Substrats zugelassen. Äußere Kräfte können daher auch bei der Simulation vernachlässigt werden. Zusätzlich kann durch die punktuelle Berührung die Wärmeleitung zum wassergekühlten Probenhalter praktisch ausgeschlossen werden. Der konstante Abstand der Probe zum Probenhalter und die Wasserkühlung des Probenhalters sollen konstante und reproduzierbare thermische Randbedingungen auf der Probenrückseite garantieren.

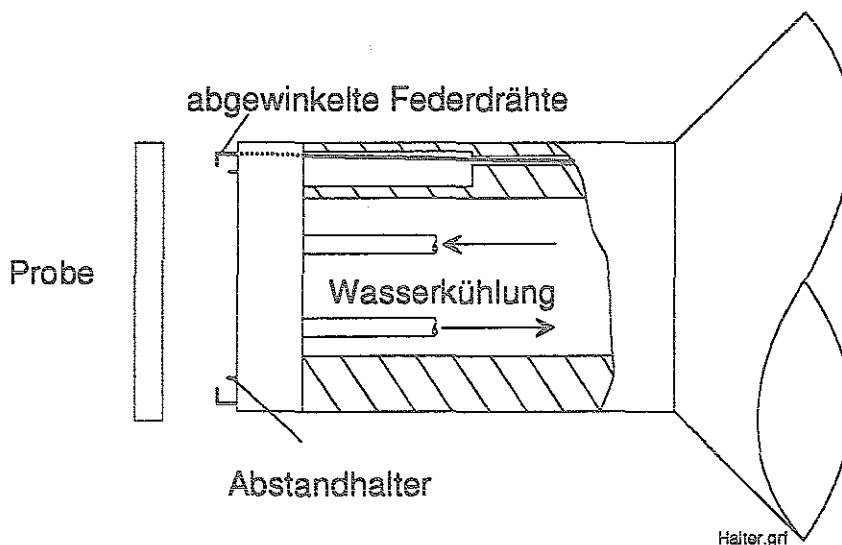


Bild 7: Probenhalterung mit Wasserkühlung

Die in Bild 6 mit der Bezeichnung  $d$  angegebene Substratdicke wurde für das Substratmaterial 316L auf 4,2 mm und für alle anderen Substratmaterialien auf 3 mm festgelegt.

### 2.2.2. Robotergeführte Mäanderbewegung

Die Bewegung der Plasmafackel wird von einem Roboter der Firma ABB durchgeführt. Alle Steuerprogramme des Roboters sind in der Programmiersprache ARLA (ABB Roboter Language) ausgeführt. Durch die Automatisierung ist ein Höchstmaß an Reproduzierbarkeit für die Bewegungs-

abläufe der Plasmafackel und damit für den gesamten Beschichtungsprozeß gewährleistet. Um gleichmäßig dicke Schichten zu erhalten, wurde ein Kreuzmäander, wie in Bild 8 dargestellt, gewählt. Ausgehend vom Startpunkt mit der Bezeichnung 1 ergibt sich nach der angegebenen numerischen Reihenfolge ein geschlossener Bewegungsablauf über die Probe. Damit bei mehrmaligem Überfahren kein wellenförmiger Schichtaufbau entsteht, wird der Mäander bei den nächsten beiden Durchläufen jeweils um 3 mm nach rechts oben verschoben, so daß sich die Mäanderbreite von 12 mm nochmals drittelt.

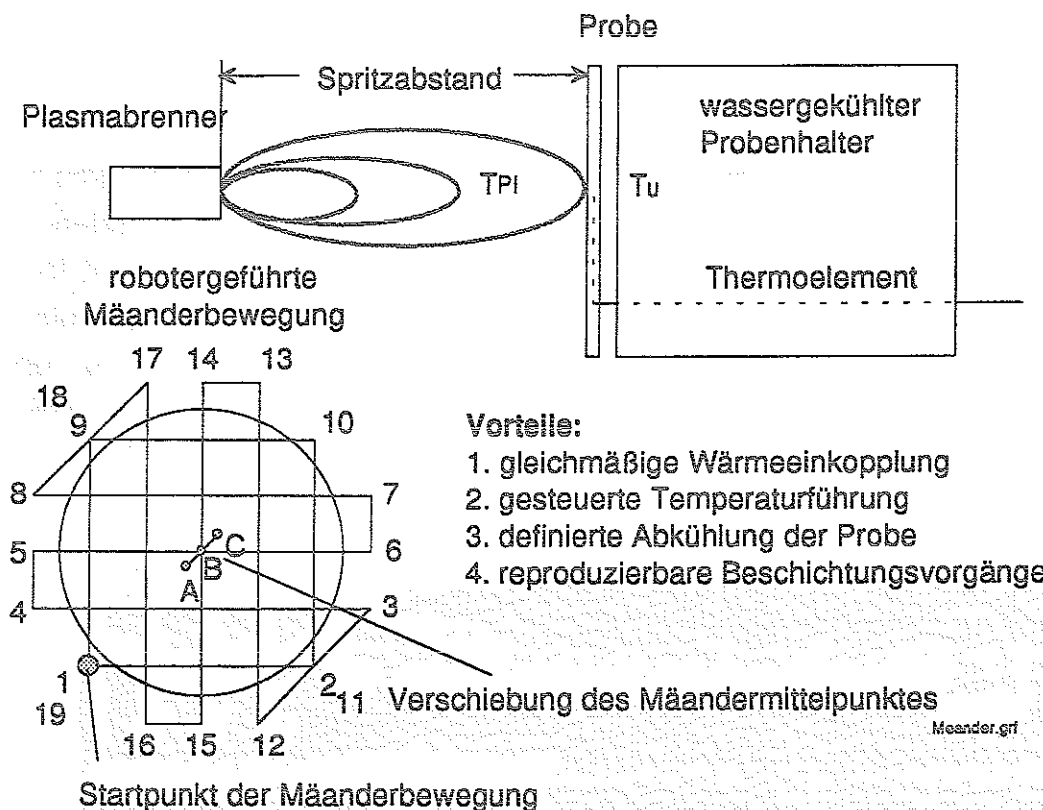


Bild 8: Mäanderbewegung der Plasmafackel beim 2. Übergang

Um mit konstanten thermischen Randbedingungen rechnen zu können, muß ein quasi eindimensionaler Wärmeeintrag über die Probenoberfläche gewährleistet sein. Aus diesem Grunde wurde die roboterbedingt schnellstmögliche Geschwindigkeit zur Abarbeitung der Mäanderbewegung gewählt. Die Abarbeitungszeit eines vollständigen Mäanderübergangs beträgt daher nur 2,08 sek.

### 2.2.3. Temperaturmessung

Die Temperaturmessung in der Mitte der Probe erfolgt mit einem Typ N-NICROSIL/NISIL-Thermoelement. Dieses Thermoelement wurde eingesetzt, weil es gegenüber Typ K-NiCr/Ni Standard-Thermoelementen eine bessere Langzeitstabilität bei Temperaturen bis zu 1400 K aufweist. Außerdem kommt es nicht zu dem bei Type K-Elementen auftretenden Nahordnungseffekt zwischen 550 und 900 K, welcher einen Temperaturfehler bis zu 3 K verursachen kann. Um eine höhere Ortsauflösung und ein besseres Ansprechverhalten zu erhalten, wurde der Thermoelementdurchmesser von 1 mm gewählt.

Ein schlechter Wärmekontakt des Thermoelements mit der Probe soll durch die Thermoelementbohrung vermieden werden. Um den Einfluß des auftretenden Temperaturgradienten senkrecht zur Probenoberfläche auf den Meßwert klein zu halten, wurde die Thermoelementbohrung parallel zur Oberfläche und damit entlang des Isothermenverlaufs angebracht, so daß die Temperaturmessung unabhängig vom Ort der Thermoelementmeßspitze wurde. Auf diese Weise können auch im Praxisbetrieb reproduzierbare Temperaturmessungen erfolgen.

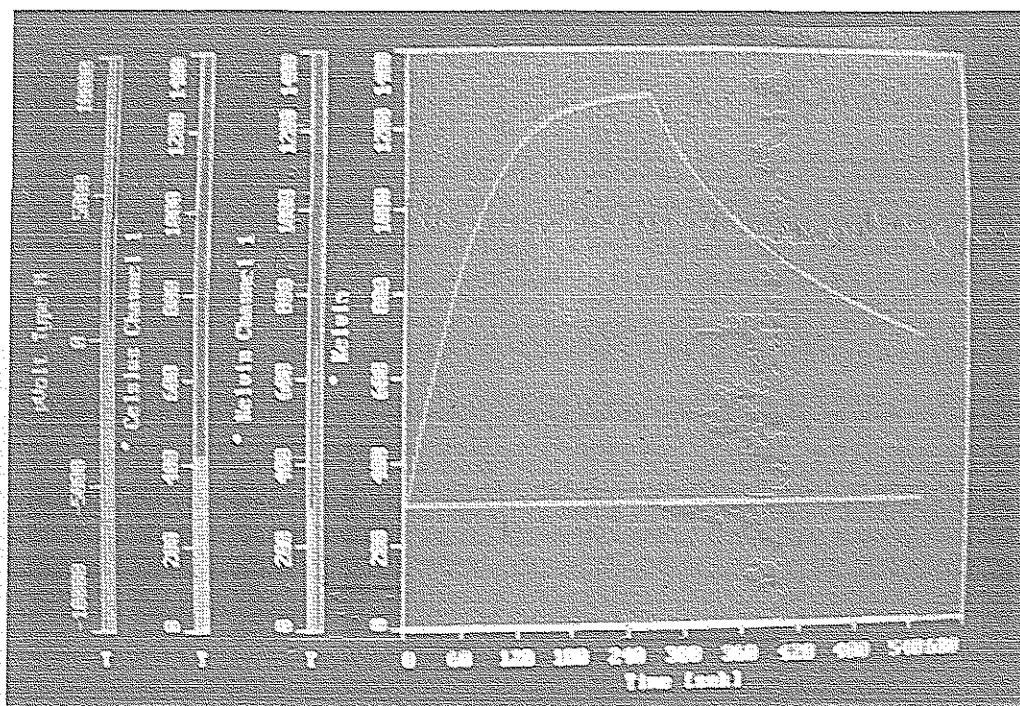


Bild 9: On-line Darstellung eines gemessenen Temperaturverlaufs

Die Meßwerte wurden über die Meßdatenerfassungskarte RTI-860 der Firma ANALOG DEVICES digitalisiert und in einen 386er IBM-kompatiblen Rechner über das Software-Programm "Labtech-Notebook" aufbereitet. Die Vergleichstellentemperatur des Thermoelements wurde über ein Widerstandsthermometer (Pt 100) ermittelt. Die gemessene Temperatur wurde auf dem PC-Monitor on-line dargestellt (s. Bild 9) und für die spätere grafische Auswertung als Datensatz auf die Festplatte gespeichert.

#### 2.2.4. Temperaturkontrollierter Beschichtungsvorgang

Mit Hilfe der On-line-Darstellung der Substrattemperatur wird der Beschichtungsvorgang überwacht und dann über voll- bzw. halbautomatische Roboterprogramme gesteuert.

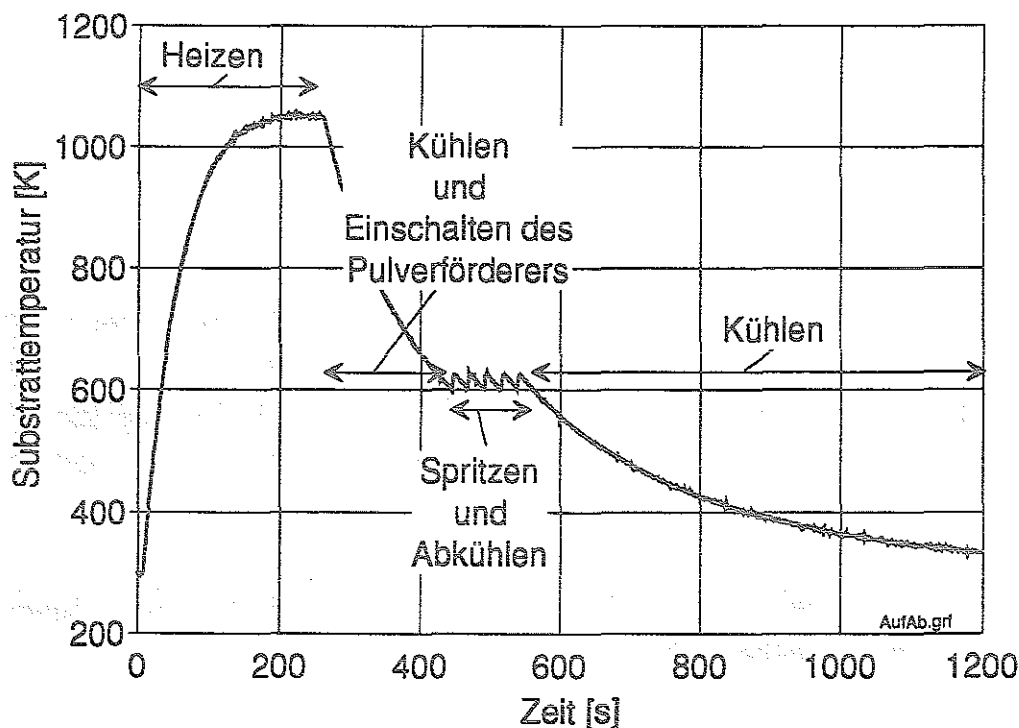


Bild 10: Temperatur-Zeit-Verlauf eines Beschichtungsvorgangs

In Bild 10 ist ein typischer Temperatur-Zeit-Verlauf eines Beschichtungsprozesses dargestellt. Er teilt sich auf in eine Aufheizphase, eine erste Abkühlphase, den Spritzprozeß als alternierenden Vorgang zwischen Beschichtung und Abkühlung und den Abkühlprozeß auf Raumtemperatur. Der Aufheiz-

prozeß erfolgt mit der Plasmafackel durch eine kontinuierliche Aufeinanderfolge der in Kapitel 2.2.2. beschriebenen Mäanderbewegung über die Probe. Für die Abkühlphasen wird die Plasmafackel seitlich von der Probe weg gefahren, so daß auf den Wärmehaushalt der Probe nur die Strahlung und freie Konvektion mit der Umgebung Einfluß nimmt. In dieser Stellung wird der Pulverförderer aktiviert. Ist nach der ersten Abkühlphase die Beschichtungstemperatur des Substrats erreicht, beginnt der eigentliche Schichtauftrag in Form der dargestellten Sägezahnkurve. Eine komplette Mäanderbewegung, kombiniert mit der entsprechenden Abkühlzeit, erlaubt es nun, die Schichtdicke über die Anzahl der Übergänge einzustellen. Dabei obliegt es dem Experimentator, durch Variation der Abkühlzeiten einen steigenden, konstanten oder fallenden Temperaturverlauf des Substrats während der Beschichtung einzustellen. Nach Beendigung der Beschichtung wird die Plasmafackel ausgeschaltet und die Probe kühlt auf Raumtemperatur ab.

### **2.3. Verfahren zur Schichtcharakterisierung**

#### **2.3.1. Spannungsmessung**

Zur Verifikation der Eigenspannungsmodelle wurde die Röntgenbeugung als zerstörungsfreies Prüfverfahren eingesetzt [16, 17, 42]. Sie gilt als zuverlässiges und ausgereiftes Verfahren zur Bestimmung innerer Bauteilspannungen. Zur Absicherung dieser Ergebnisse wurde die Bohrlochmethode als weiteres Eigenspannungsmeßverfahren herangezogen.

In diesem Zusammenhang werden nachfolgend einige Eigenspannungsdefinitionen wiedergegeben [28].

Von Eigenspannungen in Bauteilen spricht man, wenn ohne äußere Einwirkung thermischer oder mechanischer Art lokal Spannungen auftreten, die miteinander im Gleichgewicht stehen. Dabei unterscheidet man:

- Eigenspannungen I. Art, welche sich über makroskopische Bereiche (mehrere Körner) erstrecken,
- Eigenspannungen II. Art, welche innerhalb eines Kornes verlaufen und

- Eigenspannungen III. Art, welche im Bereich mehrerer Atomabstände Inhomogenitäten aufweisen.

### 2.3.1.1. Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen und werden an raumgitterartig angeordneten Atomen bzw. deren Elektronenhüllen gestreut. Trifft ein Röntgenstrahl bzw. die auf ihm senkrecht stehenden Wellenfronten auf eine Atomreihe, so wird von jedem Atom eine Kugelwelle ausgesandt, so daß unter bestimmten Richtungen Beugungserscheinungen mit verstärkter Intensität entstehen.

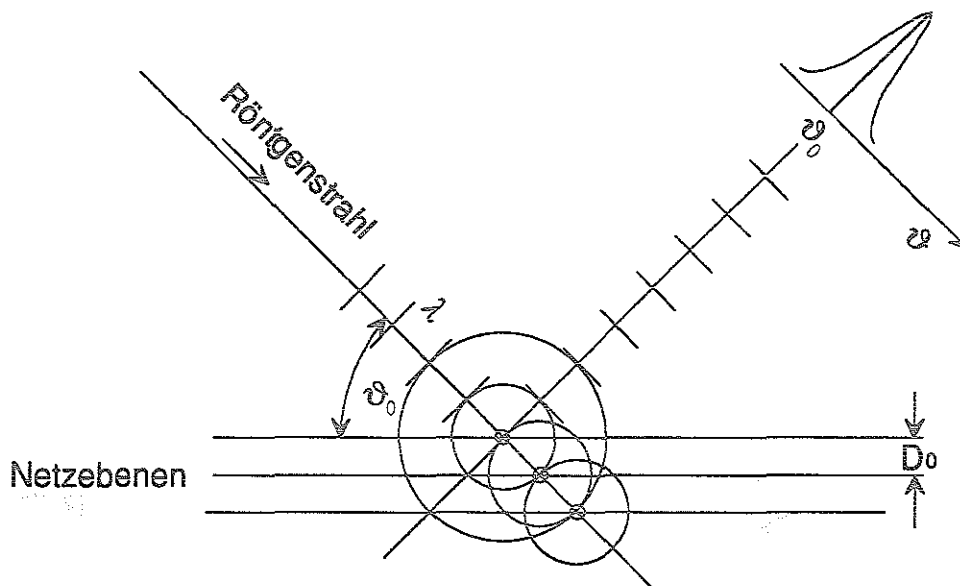


Bild 11: Reflexion des Röntgenstrahls mit verstärkender Wirkung an den Netzebenen eines Kristallgitters

Die Deutung der Beugung als Reflexion an den von Atomreihen gebildeten Netzebenen wurde erstmals von W.L. Bragg eingeführt. Es entsteht eine Reflexion mit verstärkender Intensität, wenn der unter dem Winkel  $\theta_0$  einfallende monochromatische Röntgenstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda$  gerade gleich oder ein ganzzahliges Vielfaches des Netzebenenabstandes  $D_0$  ist. Diese Bedingung wird durch die Bragg'sche Gleichung wiedergegeben:

$$n \lambda = 2 D_0 \sin \theta_0$$

Gl.(1)

Verändert sich der Netzebenenabstand des Kristallgitters z.B. auf Grund innerer Spannungen, wird die Peaklage unter einem anderen Winkel  $\vartheta$  detektiert.

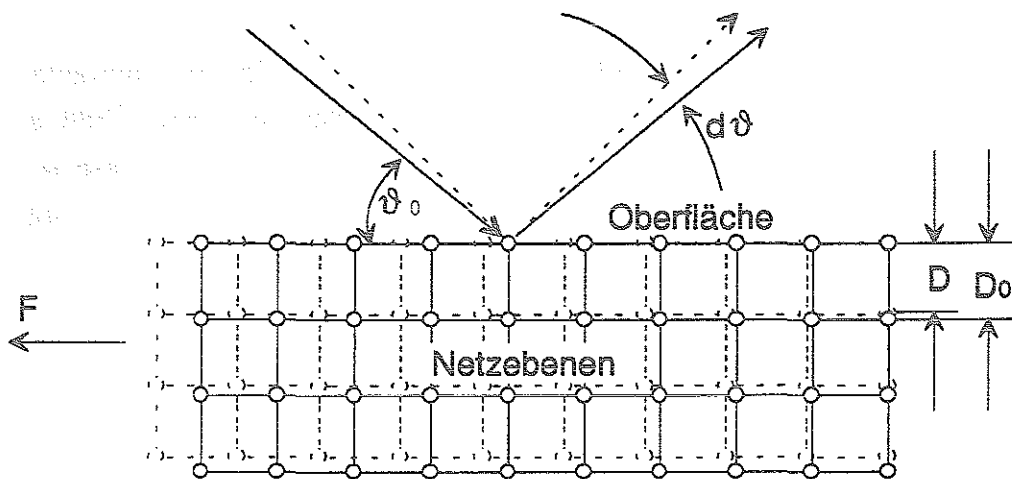


Bild 12: Verspannung eines parallel zur Oberfläche liegenden Kristallgitters durch Kraftangriff

Die Peaklagenverschiebung ist damit ein Maß für den Dehnungszustand des Kristallgitters und wird über die differenzierte Bragg'sche Gleichung erfaßt:

$$d\vartheta = \vartheta - \vartheta_0 = -\tan \vartheta_0 \frac{D - D_0}{D_0} \quad \text{Gl.(2)}$$

Hieran wird deutlich, daß die Peaklagenverschiebung  $d\vartheta$  bei einer Gitterdehnung von  $dD/D_0$  mit dem Tangens des Bragg'schen Winkels  $\vartheta_0$  zunimmt. Die Auswertung der Peaklagenverschiebung ist daher umso genauer, je größer der Winkel  $\vartheta_0$  ist. Aus diesem Grunde wird das Meßverfahren [16, 17, 23, 42] an Netzebenen eingesetzt die eine Auswertung in Rückstreu-geometrie mit ( $2\vartheta_0 > 90^\circ$ ) erlauben.

Die so erlangten Informationen stellen über die Eindringtiefe des Röntgenstrahls integrierte Mittelwerte dar. Die Schwächung [23] des Röntgenstrahls kann über die Gleichung

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho \cdot x\right) \quad \text{Gl.(3)}$$

berechnet werden. Hierin bedeuten:

- $\rho$  : Dichte  
 $\frac{\mu}{\rho}$  : tabellierter Massenschwächungskoeffizient  
 $x$  : Wegstrecke im Material  
 $I_0$  : Primärintensität

Der Massenschwächungskoeffizient ist dabei stark von der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenquelle abhängig, so daß die Reichweite von der verwendeten Röntgenstrahlung abhängig ist. Die Eindringtiefe  $\tau$  des Röntgenstrahles wird im Falle der Spannungsmessung unter einem Verkipfungswinkel von  $\sin^2 \psi = 0,3$  angegeben, wenn die Primärintensität auf  $1/e$  abgefallen ist.

Die Grundgleichung der röntgenografischen Spannungsermittlung (RSE) ergibt sich nach grundlegenden elastizitätstheoretischen Betrachtungen [42] unter der Annahme eines oberflächenparallelen Spannungszustandes nach Bild 13 zu

$$\varepsilon_{\phi, \psi} = \frac{\nu + 1}{E} (\sigma_{xx} \cos^2 \phi + \sigma_{yy} \sin 2\phi + \sigma_{yy} \sin^2 \phi) \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad \text{Gl. (4)}$$

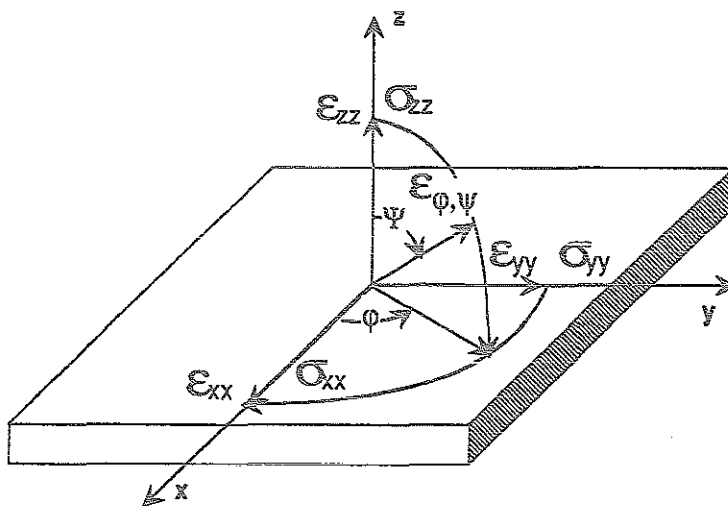


Bild 13: Koordinatenrichtungen an der Oberfläche einer Probe

Durch Drehen des probenfixierten Koordinatensystems in die Hauptspannungsrichtungen  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  treten keine Schubspannungsterme  $\sigma_{xy}$

mehr auf, und es lassen sich diese makroskopischen Betrachtungen durch Einsetzen der Voigt'schen Konstanten  $s_1 = -\nu/E$  und  $s_2/2 = (\nu-1)/E$  auf mikroskopische selektive Betrachtungen der unter konstantem Winkel  $\varphi$  vermessenen Netzebene überführen.

$$\varepsilon_{\varphi, \psi} = \frac{1}{2} s_2 \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + s_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{Gl. (5)}$$

Die unter gleichem Winkel  $\varphi$  gemessenen Gitterdehnungen  $\frac{dD}{D_0}$  aus Gleichung 2 werden den zu erwartenden Dehnungen  $\varepsilon_{\varphi, \psi}$  aus Gleichung 4 gleichgesetzt.

$$\frac{dD}{D_0} = -\cot \varphi \frac{d\psi}{\psi} = \varepsilon_{\varphi, \psi} = \frac{1}{2} s_2 \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi + s_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{Gl. (6)}$$

Unter verschiedenen Winkeln  $-45^\circ < \psi < +45^\circ$  werden ca. 9 Gitterdehnungswerte aufgenommen und über  $\sin^2 \psi$  aufgetragen. Dabei wird von einer linearen Abhängigkeit der Dehnungen von  $\sin^2 \psi$  ausgegangen.

Die Peaklage der vermessenen Netzebene wird durch Aufspalten der Reflexe ähnlich indizierter Netzebenen über ein FIT-Programm der Firma Siemens bestimmt. Dabei legt das Maximum der angefitteten  $K\alpha_1$  Kurve die Peaklagenverschiebung fest.

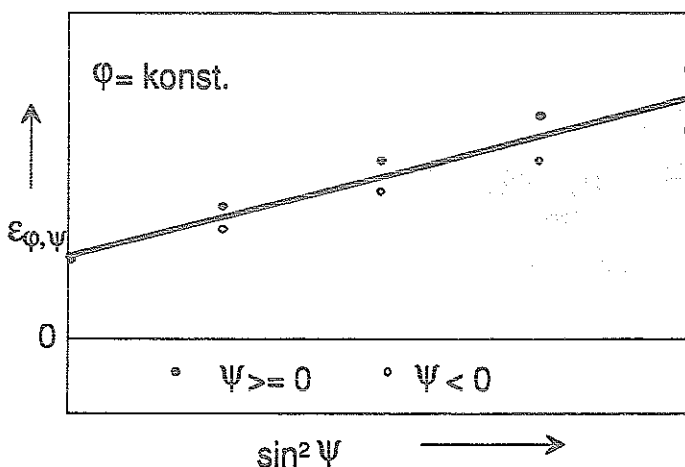


Bild 14: Beschreibung des Auswerteverfahrens

Nach einer Ausgleichsrechnung über die ermittelten Meßpunkte mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sich eine Gerade mit der Steigung  $\frac{d\vartheta_{\phi,\psi}}{d\sin^2\psi}$ , so daß über die Voigt'sche Konstante  $s_2$  die Spannung  $\sigma_{\phi}$  unter dem Winkel  $\vartheta_0$  über folgende Gleichung bestimmt werden kann:

$$\sigma_{\phi} = \frac{-2 \cot \vartheta_0}{s_2} \frac{\partial \vartheta_{\phi,\psi}}{\partial \sin^2 \psi} \quad \text{Gl. (7)}$$

Dieses Auswerteverfahren wird als  $\sin^2\psi$  Methode bezeichnet und hat sich als das Standard-Auswerteverfahren bei der röntgenografischen Spannungsermittlung durchgesetzt.

Ein Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß z.B. chemisch bedingte Änderungen des Netzebenenabstands nicht als Spannungen interpretiert werden, wenn vorausgesetzt werden kann, daß über die integrierten Volumina eine homogen isotrope Verteilung der Netzebenenänderung vorliegt. Weiterhin ist die Kenntnis des spannungsfreien Netzebenenabstands  $D_0$  nicht erforderlich.

Nachteilig ist, daß die Voigt'schen Konstanten der vermessenen Netzebene oft unbekannt sind und auf makroskopische Elastizitätskonstanten ausgewichen werden muß.

Mit der Annahme eines in der Probenmitte vorliegenden rotationssymmetrischen Spannungszustands konnte zur Verbesserung der Meßstatistik die Probe um  $\phi$  rotiert werden. Damit wurde die Meßzeit verkürzt und die Auswertung des Meßergebnisses wesentlich vereinfacht.

Alle Röntgenbeugungsmessungen wurden von Herrn Dr. Fischer am Institut für Werkstoffe der Energietechnik 1 mit dem Diffraktometer D500 der Firma Siemens durchgeführt.

### 2.3.1.2. Bohrlochverfahren

Das Bohrlochverfahren [37, 38] gehört wie das Ausdreh-, Schlitz- und Ringkernverfahren zu den zerstörenden Eigenspannungsmeßverfahren [22, 27]. Bei diesen Verfahren werden die makroskopischen Dehnungen durch Freisetzen der inneren Bauteilspannungen über Dehnmeßstreifen (DMS) an der

Oberfläche gemessen und über Rechenprogramme in äquivalente Bauteilspannungen umgerechnet.

Für das Bohrlochverfahren werden spezielle Bohrlochrosetten hergestellt. Eine Bohrlochrosette besteht aus drei zueinander in bestimmten Winkeln angeordneten DMS. Durch Einbringen eines Bohrlochs im Zentrum der Rosette mittels eines Diamanthohlbohrers werden innere Spannungen freigesetzt, welche Dehnreaktionen hervorrufen, die in den drei Richtungen der DMS erfaßt werden. Damit sind die Hauptdehnungsrichtungen in der Ebene bestimmt.

Da eine Temperaturkompensation der in einer Wheatstone'schen Meßbrücke verschalteten DMS nicht möglich ist, muß beim Bohren für eine ausreichende Kühlung gesorgt werden oder so lange mit der Aufzeichnung der Dehnungen gewartet werden, bis die Reibungswärme durch die auftretenden Schnittkräfte abgeführt wurde.

Durch schrittweises Einbringen des Bohrlochs läßt sich auch ein Tiefenverlauf der Spannungen ermitteln. Dabei stellt das Meßergebnis immer einen integralen Mittelwert über die Bohrlochtiefe dar. Hierzu ist es erforderlich, die Abhängigkeit der Dehnreaktionen an der Oberfläche der Probe von den Dehnungen im Bohrlochgrund zu kennen. Eine solche Kalibrierung kann beispielsweise an einem Zug- oder Biegestab mit bekanntem Spannungsverlauf erfolgen. Dem sind mit zunehmender Bohrlochtiefe Grenzen gesetzt, da die Dehnreaktionen an der Oberfläche immer kleiner werden und damit der Einfluß der Kalibrierfunktion immer größer wird.

Um die Ergebnisse der Bohrlochmeßmethode mit denen der Röntgenbeugung vergleichen zu können, muß vorausgesetzt werden, daß die makroskopischen Dehnungen gleich den Gitterdehnungen an einem Kristall sind. Die DMS erfassen aber über ihre relativ große Meßlänge auch strukturbedingte Dehnungen über Korngrenzen, Poren und Risse hinweg. Eine Umrechnung der Bohrlochdehnungen in äquivalente Gitterdehnungen ist demzufolge nicht möglich.

Beim Einbringen des Bohrlochs treten durch die Schnittkräfte zwangsläufig Plastifizierungen auf. Werden hierdurch weitere Plastifizierungen in der Schicht ausgelöst, ist eine quantitative Beurteilung des vorherigen Spannungszustands

extrem schwierig, da eine Trennung des plastischen Anteils von der gemessenen Gesamtdehnung im allgemeinen nicht mehr möglich ist [27].

Damit die DMS die Bauteildehnungen exakt erfassen, muß eine reproduzierbare Applikation erfolgen. Durch verschieden große Oberflächenrauheiten und Porositäten, wie sie bei Plasmaspritzschichten im allgemeinen vorkommen, kann der unterschiedlich dick aufgetragene bzw. in die oberflächennahen Poren eingedrungene Klebstoff die Übertragung der Bauteildehnungen auf die DMS verfälschen.

Alle Bohrlochmeßergebnisse wurden von Herrn Dr. Pantucek am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit (LBF) in Darmstadt durchgeführt.

### 2.3.2. E-Modul-Messung

Um die mit der Bohrlochmethode ermittelten Eigendehnungen in Spannungen auszudrücken, mußten die makroskopischen Elastizitätsmoduli bestimmt werden. Gleichzeitig werden diese Ergebnisse in der Simulationsrechnung benötigt und sollen zusätzlich die Unterschiede zwischen massiven und gespritzten Materialien aufzeigen.

#### 2.3.2.1. Zugversuch

Die Ermittlung des Elastizitätsmoduls erfolgte bei einachsiger Zugbelastung und Entlastung über die Auswertgleichung

$$E = \frac{F}{A_0} \frac{l_0}{l - l_0} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} F & = \text{Kraft} \\ A_0 & = \text{unbelastete Querschnittsfläche} \\ l_0 & = \text{Unbelastete Ursprungslänge} \\ l - l_0 & = \text{Längenänderung} \end{array}$$

Zugversuche an Schichten mit einer Dicke von ca. 130 µm wurden auf einer Miniaturzerreißmaschine durchgeführt. Die Probengeometrie ist in Bild 15 beschrieben.

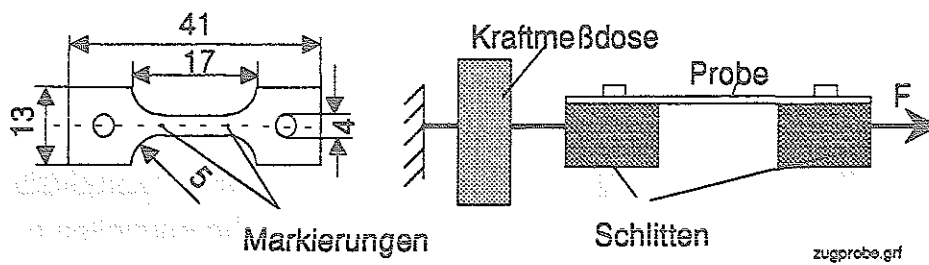


Bild 15: Zugprobegeometrie

Zwei bewegliche Schlitten mit je einem Mitnehmerbolzen stellen die Aufnahmestücke für die Probenenden dar. Über ein stark untersetztes Schneckengetriebe wird ein Schlitten über einen Elektromotor bewegt. Der zweite Schlitten ist an einer Kraftmeßdose befestigt. Die Apparatur ist so klein, daß sie unter dem Mikroskop Platz findet. Die Längenänderung wird an dem dünnen planparallelen Stück der Zugprobe ermittelt. Unter dem Mikroskop sind die markanten Punkte mittels eines Fadenkreuzes eindeutig anfahrbar. Die dafür erforderliche Bewegung des Mikroskoptisches wird von einem sehr empfindlichen induktiven Wegaufnehmer erfaßt und mit einer Genauigkeit von  $1\text{ }\mu\text{m}$  digital dargestellt. Dadurch läßt sich zu jedem Belastungszustand die Länge  $l$  bestimmen, ohne Setzerscheinungen an der Einspannung berücksichtigen zu müssen. Weiterhin geht der Querschnitt der Meßstrecke, welcher mittels einer Mikrometerschraube mit einer Genauigkeit von  $1\text{ }\mu\text{m}$  vorgenommen wurde, in die Auswertung ein.

### 2.3.2.2. Ultraschallmethode

Zur Ermittlung der E-Moduli an keramischem Schichtmaterial wurde die Methode der Ultraschall-Oberflächenwellenmessung angewendet [43, 44]. Dabei wird die Abhängigkeit der Schallausbreitungsgeschwindigkeit von den Materialeigenschaften der Schicht  $E', v', \rho'$  und des Substrats  $E, v, \rho$  sowie von der Schichtdicke zur Wellenlänge  $d/\lambda$  ausgenutzt. Die Oberflächenwellengeschwindigkeiten bei verschiedenen Frequenzen werden gemessen. Mit Hilfe der linearen Regression wird dann die Unbekannte  $E'$  so angepaßt, daß die Abweichungen zwischen dem Meßergebnis und dem theoretischen Ergebnis minimal werden. Das Ergebnis stellt die mittlere Elastizität der Schicht dar, so daß bei anisotropem Materialverhalten offen bleibt, wie sich die Elastizität senkrecht bzw. parallel zur Schichtoberfläche aufteilt.

Diese Messungen wurden von Herrn Dr. Schneider am Institut für Werkstoffphysik und Schichttechnologie in Dresden durchgeführt.

### 2.3.3. Wärmedehnungsmessung

Die Wärmedehnungsmessungen wurden mit einem Hochtemperaturdilatometer 402 ES/3/410/D der Firma Netzsch [32] durchgeführt. Dabei wird der Probenkörper mit Halterung in einem Ofen einer Zone konstanter Temperatur ausgesetzt und die Summe der Dehnungen mit einem induktiven Wegaufnehmer gemessen. Um die Wärmedehnungen des Probenhalters von der der Probe trennen zu können, muß die Kalibrierung mittels einer Probe mit bekanntem Wärmedehnungsverhalten über den interessierenden Temperaturbereich aufgenommen werden. Danach arbeitet das Dilatometer vollautomatisch und dokumentiert Temperatur und Dilatation über eine Meßdatenerfassung. Zur Temperaturmessung der Probe wird ein PtRh10%-Pt-Thermoelement eingesetzt.

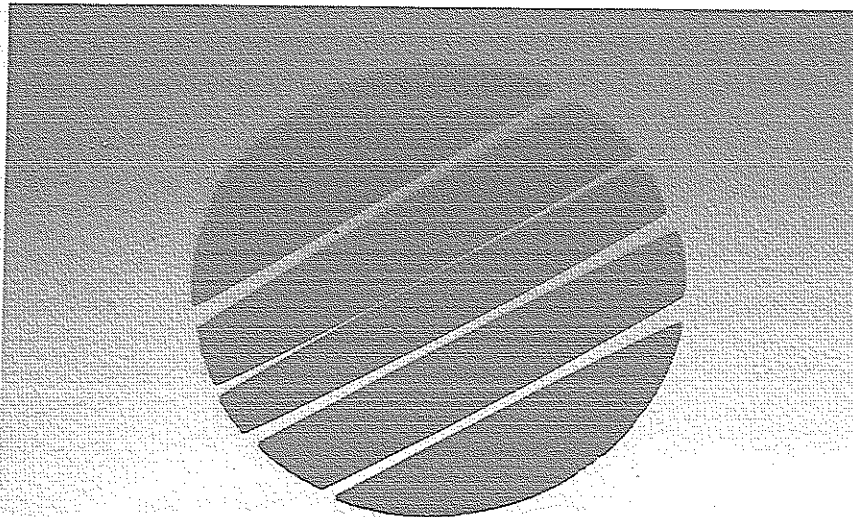


Bild 16: Beispiel abgelöster Schichten für die Wärmedehnungsmessung

Um an keramischen Schichten Wärmedehnungsmessungen durchführen zu können, mußten diese vom Substrat getrennt werden. Dazu wurden Schichten

auf Aluminiumsubstraten in Streifen von ca.  $5 \times 40 \text{ mm}^2$  zugeschnitten und anschließend auf chemischem Wege abgelöst.

Alle Messungen wurden im Vakuum bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $1200^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Diese Messungen wurden von Herrn Watermeyer, Zentralabteilung Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich (KFA), durchgeführt.

### 2.3.4. Porositätsbestimmung

Zur Porositätsermittlung in Spritzschichten wurden Querschliffe der Proben angefertigt. Dazu wurde der mitbeschichtete Ring der Probe (Bild 6) mit einem Diamantsägeblatt durchtrennt und zwei gegenüberliegende Probenstücke herausgesägt. Diese wurden in Phenolharz bei  $170^\circ\text{C}$  und einem Druck von 2 bar eingebettet, so daß Schleifkörper mit einem Durchmesser von 2 cm entstanden.

An der Schleifmaschine Abramin der Firma Struers wurden gleichzeitig 6 Schleifkörper mit einer Anpreßkraft von 100 N geschliffen. Dafür wurde nacheinander für jeweils 2 Minuten pro Blatt SiC-Papier der Körnung 500, 1000, 2000 und 5000 verwendet.

Anhand lichtmikroskopisch aufgenommener Bilder mit 200-facher Vergrößerung wurde ein repräsentativer Schichtbereich ausgesucht. Über ein Millimeterraster wurden die Poren ausgezählt. An dem Verhältnis der Porenfläche zu einer Gesamtfläche von mindestens  $400 \text{ mm}^2$  wurde die Porosität ermittelt.

Untersuchungen von Smith [49] ergaben, daß die quantitative Beurteilung der Porosität durch die Art des Schleifvorganges beeinflußt werden kann.

### 3. Simulation des Beschichtungsvorgangs

#### 3.1. Temperaturmodell

##### 3.1.1. Grundlagen

Die Probengeometrie in Bild 6 wurde so ausgewählt, daß als Modellansatz die eindimensionale instationäre Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Gl.(8)}$$

zur Berechnung der Temperaturverteilung im Substrat und in der Schicht herangezogen werden kann. Zur Lösung der Gleichung werden die erforderlichen thermischen Randbedingungen eingesetzt, die sich aus einem konvektiven Anteil und einem Strahlungsanteil zusammen setzen.

Die Konvektion beschreibt den Vorgang des Wärmetransports über ein Zwischenmedium. Hat ein strömendes Medium (z.B. Luft) am Ort 1 die Temperatur  $T_1$ , kann es seine gespeicherte Energie am Ort 2 mit der Temperatur  $T_2$  abgeben. Diese strömungsabhängigen Verhältnisse sollen über den phänomenologischen Ansatz

$$q_k = \alpha(T_1 - T_2) \quad \text{Gl.(9)}$$

beschrieben werden.

Der Wärmeaustausch zwischen zwei beliebig angeordneten Flächen 1 und 2 findet im Vakuum über den Strahlungsaustausch statt und wird durch die Gleichung

$$Q_s = \frac{\sigma \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varphi_{1-2}}{1 - (1 - \varepsilon_1)(1 - \varepsilon_2) \varphi_{1-2} \varphi_{2-1}} (T_1^4 - T_2^4) \quad \text{Gl.(10)}$$

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

$\varphi$  = Einstrahlzahl

$\varepsilon_1$  = Emissionsgrad der Fläche 1

$\varepsilon_2$  = Emissionsgrad der Fläche 2

beschrieben.

Die Emissionskoeffizienten  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  sind vom verwendeten Material und von der erfolgten Oberflächenbehandlung abhängig. Da alle Proben sandgestrahlt wurden, erhielten sie diffus strahlende Oberflächeneigenschaften mit einer Oberflächenvergrößerung, die in der Form

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \frac{A_{\text{Sand.}}}{A} \quad \text{Gl.(11)}$$

$\varepsilon$  = Emissionsgrad der polierten Oberfläche

berücksichtigt werden muß. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird auf diese Schreibweise im folgenden verzichtet.

Die Einstrahlzahl  $\varphi_{1-2}$  ist eine rein geometrische Größe und beschreibt, welcher Strahlungsanteil der Fläche 1 auf die Fläche 2 trifft. Die Einstrahlzahlen für übliche Flächenanordnungen können beispielsweise im VDI-Wärmeatlas [55] nachgeschlagen werden.

### 3.1.2. Thermische Randbedingungen

Die thermischen Randbedingungen auf der Probenvorderseite und der Probenrückseite werden in plasmaseitige und halterseitige Randbedingungen unterschieden. Die theoretisch möglichen Vereinfachungen werden in den folgenden Kapiteln erarbeitet.

Gleichmäßig strahlende Oberflächen sind nur bei sehr kleinen Proben möglich, die in einem großen, gleichmäßig strahlenden Hohlraum befinden sind.

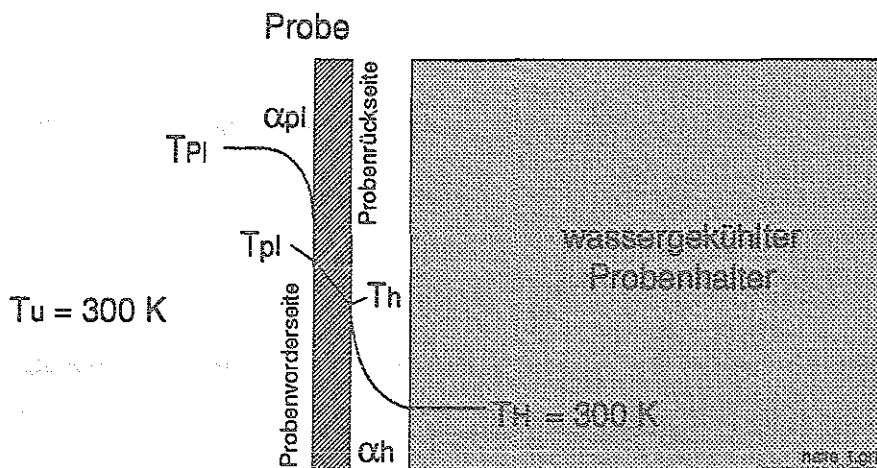


Bild 17: Bezeichnungen der thermischen Größen an der Probe

### 3.1.3. Plasmaseitige Randbedingungen

Die dem Plasma zugewandte Probenoberfläche ( $\text{pl}$ ) erfährt durch die Plasmafackel ( $\text{pl}$ ) eine konvektive Wärmeeinkopplung, welche durch die Gleichung

$$q_{\text{kpl}} = \alpha_{\text{pl}} (T_{\text{Pl}} - T_{\text{pl}}) \quad \text{Gl.(12)}$$

beschrieben werden kann. Der Strahlungsaustausch mit der Umgebung ( $\text{u}$ ) schreibt sich in der neuen Indizierung wie folgt:

$$q_{\text{spl}} = \frac{\sigma \varepsilon_{\text{pl}} \varepsilon_{\text{u}} \varphi_{\text{pl-u}}}{1 - (1 - \varepsilon_{\text{pl}})(1 - \varepsilon_{\text{u}}) \varphi_{\text{pl-u}} \varphi_{\text{u-pl}}} (T_{\text{u}}^4 - T_{\text{pl}}^4) \quad \text{Gl.(13)}$$

Berücksichtigt man die Reziprozitätsbeziehung  $\varphi_{\text{pl-u}} A_{\text{pl}} = \varphi_{\text{u-pl}} A_{\text{u}}$  und setzt voraus, daß die Probenoberfläche zur Umgebung  $A_{\text{pl}}/A_{\text{u}} \ll 1$  und  $\varepsilon_{\text{u}} = 1$  ist, vereinfacht sich Gleichung 13 mit  $\varphi_{\text{pl-u}} = 1$  zu

$$q_{\text{spl}} = \sigma \varepsilon_{\text{pl}} (T_{\text{u}}^4 - T_{\text{pl}}^4) \quad \text{Gl.(14)}$$

Zu erkennen ist, daß der Strahlungsaustausch nur noch vom Emissionsgrad  $\varepsilon_{\text{pl}}$  der plasmaseitigen Probenoberfläche abhängig ist.

### 3.1.4. Halterseitige Randbedingungen

Die konvektive Wärmeabgabe  $q_{kh}$  zwischen der halterseitig zugewandten Probenoberfläche (h) und der Halteroberfläche (H) läßt sich durch

$$q_{kh} = \alpha_h (T_h - T_H) \quad \text{Gl.(15)}$$

beschreiben. Auch hier kann die Reziprozitätsbeziehung eingesetzt werden und der Strahlungsaustausch zwischen Probe/Halter und Probe/Umgebung stellt sich wie folgt dar:

$$Q_{sh} = \frac{\sigma \varepsilon_h \varepsilon_H \varphi_{h-H}}{1 - (1 - \varepsilon_h)(1 - \varepsilon_H) \varphi_{h-H} \frac{A_h}{A_H}} (T_h^4 - T_H^4) + \frac{\sigma \varepsilon_h \varepsilon_u \varphi_{h-u}}{1 - (1 - \varepsilon_h)(1 - \varepsilon_u) \varphi_{h-u} \frac{A_h}{A_u}} (T_h^4 - T_u^4) \quad \text{Gl.(16)}$$

Die wassergekühlte Halteroberflächentemperatur  $T_H$  und die Umgebungstemperatur  $T_u$  können mit konstant 300 K angenommen werden. Der Strahlungsaustausch der Probe mit der Umgebung läßt sich wiederum mit  $A_h/A_u \ll 1$  wesentlich vereinfachen.

$$Q_{sh} = \left[ \frac{\varepsilon_h \varepsilon_H \varphi_{h-H}}{1 - (1 - \varepsilon_h)(1 - \varepsilon_H) \varphi_{h-H} \frac{A_h}{A_H}} + (\varepsilon_h \varepsilon_u \varphi_{h-u}) \right] \sigma (T_h^4 - T_u^4) \quad \text{Gl.(17)}$$

Die geometrische Anordnung der Probe zum Halter liefert nach einer Gleichung aus dem VDI-Wärmeatlas [55]

$$\varphi_{h-H} = \frac{1}{2R^2} (1 + 2R^2 - \sqrt{1 + 4R^2}) \quad \text{mit} \quad R = \frac{r}{a}, \quad \text{Gl.(18)}$$

wobei  $r = 30 \text{ mm}$  Radius der Probe und  $a = 1 \text{ mm}$  der Abstand der Probe zum Halter

darstellt, eine Einstrahlzahl von  $\varphi_{h-H} = 0,97$  und  $\varphi_{h-u} = 0,03$ , so daß der Wärmeaustausch der Probe mit der Umgebung vernachlässigt werden darf. Es ergibt sich damit zur Berechnung des Strahlungsaustausches zwischen Probe und Halterung

$$Q_{sh} = \left[ \frac{\varepsilon_h \varepsilon_H}{1 - (1 - \varepsilon_h)(1 - \varepsilon_H) \frac{A_h}{A_H}} \right] \sigma (T_h^4 - T_u^4) \quad \text{Gl.(19)}$$

## 3.2. Eigenspannungsmodelle

### 3.2.1. Grundlagen

Der in den folgenden Betrachtungen häufiger auftretende Begriff "Dehnung"

$$\varepsilon = \frac{(l - l_0)}{l_0} \quad \text{Gl.(20)}$$

stellt die auf die Ursprungslänge  $l_0$  bezogene makroskopische Längenänderung  $\Delta l = l - l_0$  eines Materials dar, welche auf Grund verschiedener Bedingungen wie Temperaturänderungen, äußere Laständerungen, Gitterumwandlungen usw. entstanden sein kann.

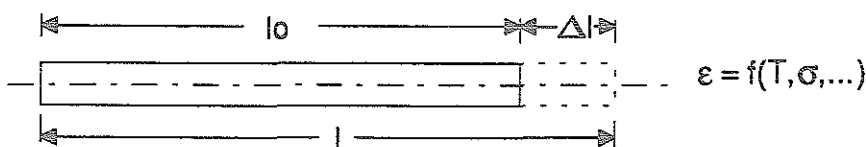


Bild 18: Dehnungen an einem Element

Dehnungen durch Temperaturänderungen sind reine Volumendehnungen und daher in allen drei Koordinatenrichtungen gleich groß. Sie erzeugen keine zusätzlichen Spannungen, sofern eine homogene (konstante) Temperaturverteilung im Material vorhanden ist und dieses nicht an der freien Wärmeausdehnung gehindert wird. Die sich einstellende Temperaturdehnung

$$\varepsilon^T = b(T - T_0) \quad \text{Gl.(21)}$$

wird über den linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $b$  und die sich einstellende Temperaturänderung des Materials berechnet. Der Temperaturbezugspunkt  $T_0$  bzw. die Ursprungslänge des Materials ist frei wählbar.

Der Zusammenhang zwischen Dehnung  $\varepsilon$  und Spannung  $\sigma$  läßt sich bei isotropem Werkstoffverhalten in der allgemeinen dreidimensionalen Form des Hook'schen Gesetzes über den E-Modul und die Querkontraktion wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu (\sigma_y + \sigma_z)] + b(T - T_0) \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu (\sigma_x + \sigma_z)] + b(T - T_0) \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu (\sigma_x + \sigma_y)] + b(T - T_0) \\ \gamma_{xy} &= \frac{2(1+\nu)}{E} \tau_{xy} \\ \gamma_{yz} &= \frac{2(1+\nu)}{E} \tau_{yz} \\ \gamma_{zx} &= \frac{2(1+\nu)}{E} \tau_{zx}\end{aligned}\quad \text{Gl.(22)}$$

Die Koordinatenrichtungen  $x, y, z$  und die Spannungsrichtungen sind in Bild 19 an einem Einheitswürfel dargestellt.

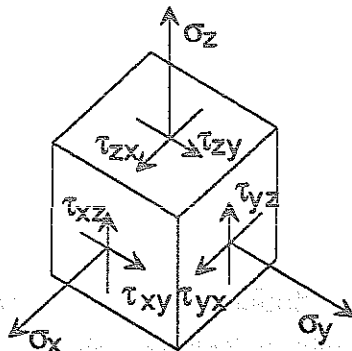


Bild 19: Einheitswürfel

Wird der zweidimensionale Spannungsfall, wie er für eine unendlich ausgedehnte Platte gültig ist, angesetzt, reduziert sich das Gleichungssystem mit  $\tau_{yz} = 0$ ,  $\tau_{zx} = 0$  und  $\sigma_z = 0$  auf die Beziehungen

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu \sigma_y] + b(T - T_0) \\
 \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu \sigma_x] + b(T - T_0) \\
 \varepsilon_z &= -\frac{2\nu}{E} \sigma_x + b(T - T_0) \\
 \gamma_{xy} &= \frac{2(1+\nu)}{E} \tau_{xy}
 \end{aligned}
 \tag{Gl.(23)}$$

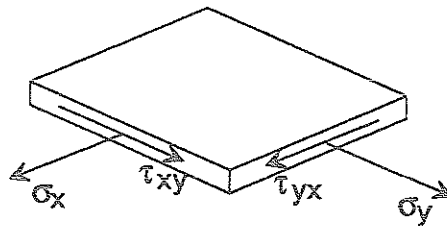


Bild 20: Spannungsrichtungen an ebener Platte

Für die vorliegende Probengeometrie wird angenommen, daß  $\sigma_x = \sigma_y$  gleich den Hauptspannungen  $\sigma_1 = \sigma_2$  sind. Damit treten keine Schubspannungen mehr auf, und es bleibt die Gleichung für den Spannungszustand in diesem Plattenelement übrig.

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= \frac{(1 - \nu)}{E} \sigma + b(T - T_0) \\
 \varepsilon &= \varepsilon^F + \varepsilon^T
 \end{aligned}
 \tag{Gl.(24)}$$

Unter der Annahme eines linearelastisch-idealplastischen Werkstoffverhaltens sowohl für den Substratwerkstoff als auch für den Schichtwerkstoff läßt sich der Eigenspannungszustand näherungsweise abschätzen. Die maximale elastische Dehngrenze  $\varepsilon_{\max}^F$  wird durch die Streckgrenze ( $R_p$ ) des Materials festgelegt. Dehnungen  $\varepsilon^F$ , die über  $\varepsilon_{\max}^F$  hinausgehen, werden durch Fließen, Kriechen, Relaxationen und Mikrorißbildung abgebaut. Die nicht elastischen Dehnungsanteile werden für jedes Substrat- und Schichtelement in der Bezugstemperatur  $T_0$  berücksichtigt.

$$T_0 = T - \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\max}^F}{b}
 \tag{Gl.(25)}$$

Verfestigungen, wie sie üblicherweise bei duktilen Werkstoffen oberhalb der Streckgrenze zu beobachten sind, bleiben hier unberücksichtigt.

Bei der Rechnung wird weiterhin angenommen, daß metallische Materialien sowohl im Zug- als auch im Druckzustand gleiche Streckgrenzen aufweisen. Bei keramischen Materialien wird im Druckbereich ein unendlich großer Spannungszustand zugelassen.

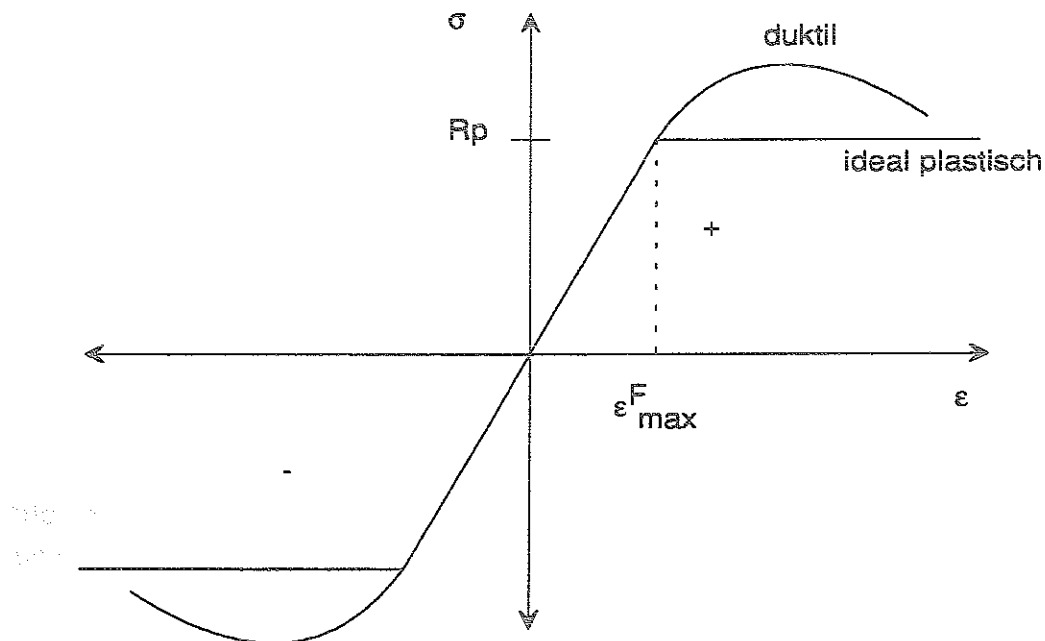


Bild 21: Darstellung des Dehnungs- und Spannungsverhaltens von idealplastischen und duktilen Werkstoffen

### 3.2.2. Spannungsmodell 1 (Kräfteansatz)

Wählt man für den Substrat- und Schichtaufbau parallel zur Oberfläche  $n$  sehr dünne Plattenelemente, lassen sich  $n$  Gleichungen für  $n+1$  Unbekannte aufstellen. Um der Haftfestigkeitsbedingung zu genügen, sollen alle Elemente zu jedem Zeitpunkt gleiche Gesamtlängen bzw. -dehnungen aufweisen.

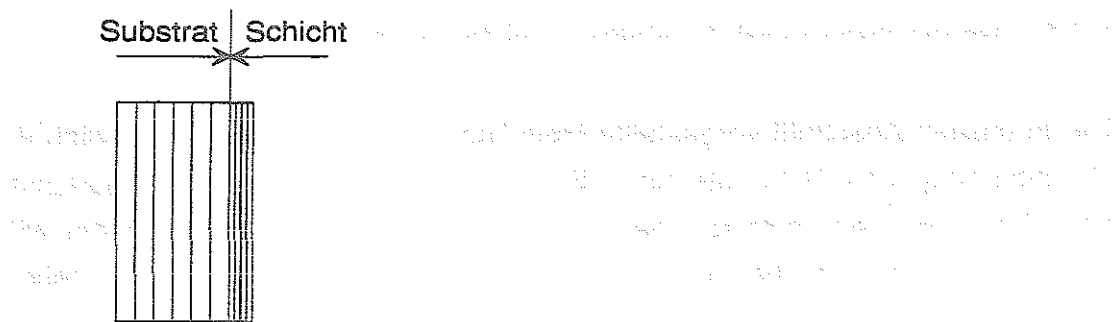


Bild 22: Elementeinteilung von Substrat und Schicht

Mit der zusätzlichen Bedingung, daß keine äußeren Kräfte an dem Schicht-Substrat-Verbund angreifen, muß die Summe aller Elementkräfte Null werden. Damit läßt sich das folgende Gleichungssystem aufstellen, welches als Lösung die Dehnungen  $\varepsilon^F_i$  enthält.

$$\begin{Bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 0 & -1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & c_1 & c_2 & \dots & c_n \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^F_1 \\ \varepsilon^F_2 \\ \vdots \\ \varepsilon^F_n \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \varepsilon^T_1 \\ \varepsilon^T_2 \\ \vdots \\ \varepsilon^T_n \\ 0 \end{Bmatrix}$$

mit

$$c_i = \frac{A_i E_i}{1 - \nu_i} \quad 1 \leq i \leq n \quad \text{Gl.(26)}$$

$n$  = Anzahl Elemente

$A_i$  = Querschnittsfläche

Beim Spritzprozeß wächst die Anzahl  $n$  um die Anzahl der schmelzflüssigen Elemente, die den Schichtaufbau simulieren. Jedes angekoppelte Element soll zum Zeitpunkt der Erstarrung keine Spannungen und die Schmelztemperatur  $T_m$  aufweisen, so daß sich die Bezugstemperatur  $T_0$  des Elements  $n$  nach Gleichung 24 wie folgt berechnen läßt.

$$T_{0n} = T_{mn} - \frac{\varepsilon}{b_n} \quad \text{Gl.(27)}$$

Bei diesem Modellansatz wird davon ausgegangen, daß nur spannungsüberlastete Elemente (Lamellen) relaxieren, ohne den Spannungszustand benachbarter Elemente zu beeinflussen.

### 3.2.3. Spannungsmodell 2 ( Kräfte- und Momenteansatz)

Der in diesem Abschnitt vorgestellte Modellansatz berücksichtigt zusätzlich die Durchbiegung des Substrats beim Beschichtungsprozeß. Die Durchbiegung wird durch den Temperaturgradienten in der Probe hervorgerufen. Daher wird dieser Modellansatz bei gekühlten Proben, bei Materialien mit hohem Wärmeausdehnungskoeffizienten, niedriger Wärmeleitfähigkeit und geringer Steifheit bessere Simulationsergebnisse liefern.

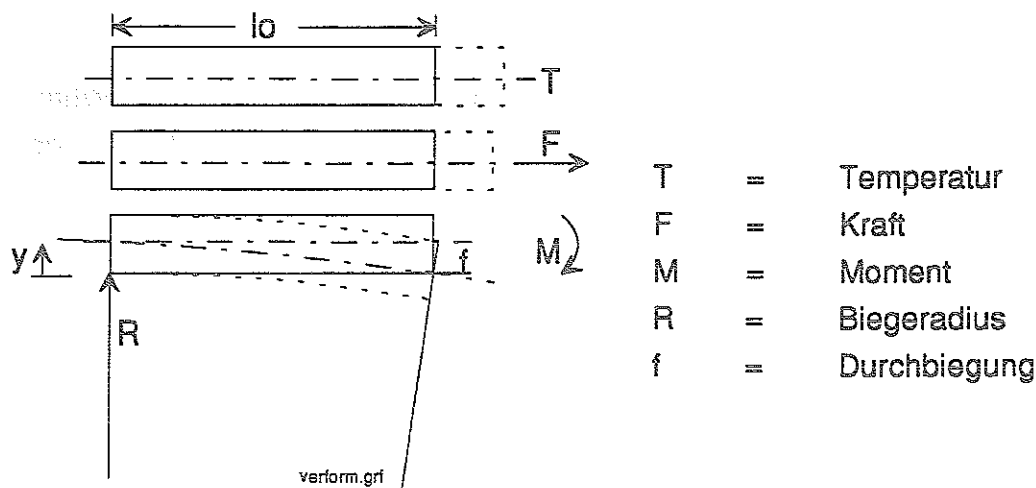


Bild 23: Verformungen durch Einzelbelastungen an einem Element

Nach Superposition der in Bild 23 dargestellten Einzelbelastungen können die Spannungen im Element wie folgt angegeben werden:

Spannungsfunktion: 
$$\sigma_i(y_i) = \frac{F_i}{A_i} + \frac{M_i}{I_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) \quad 1 \leq i \leq n \quad \text{Gl. (28)}$$

$0 < y_i \leq t_i$

$t_i$  = Dicke des Elements

$i$  = Laufindex bzw. Bezeichnung des Elements

$n$  = Anzahl der Schichten ( Elemente )

$I$  = Trägheitsmoment

Analog ergibt sich die Gesamtdehnung des Elements bei konstanter Elementtemperatur.

$$\text{Dehnungsfunktion: } \varepsilon_i(y_i) = \frac{F_i}{A_i E_i} + \frac{M_i}{I_i E_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) + b_i (T_i - T_{oi}) \quad 1 \leq i \leq n \quad \text{Gl. (29)}$$

Abbildung 24: Biegung eines Elementes

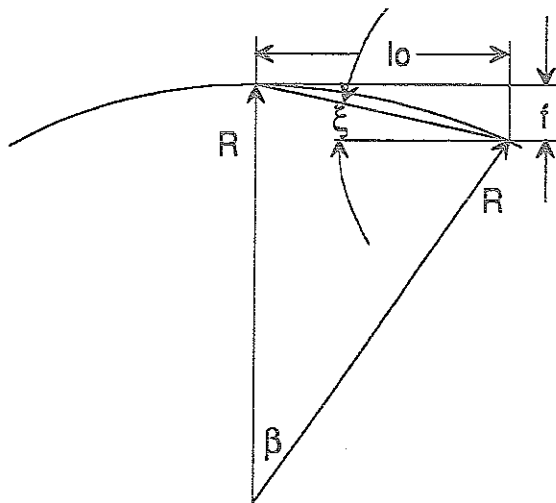
Skizze:

$$\varepsilon_i(y_i) = \varepsilon_i^F + \varepsilon_i^M(y_i) + \varepsilon_i^T$$

$$0 < y_i \leq t_i$$

Die Biegung eines Elementes mit konstantem Querschnitt ist gegeben durch:

$$f = \frac{M l_0^2}{2EI} \quad \text{Gl. (30)}$$



Es gilt:

$$2 \xi = \beta$$

Unter der Voraussetzung kleiner Winkel gilt:

$$f = l_0 \xi$$

$$R = \frac{l_0}{\beta}$$

und es ergibt sich:

$$f = \frac{l_0^2}{2R}$$

Bild 24: Durchbiegung und Winkelbeziehungen an einem Element

Setzt man Gleichung 30 und die Beziehungen aus Bild 24 in Gleichung 28 und Gleichung 29 ein, erhält man:

$$\sigma_i(y_i) = E_i \left[ \varepsilon_i^F + \frac{1}{R_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) \right] \quad \text{Gl. (31)}$$

$$\varepsilon_i(y_i) = \varepsilon_i^F + \frac{1}{R_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) + b_i (T_i - T_{oi}) \quad \text{Gl. (32)}$$

Für den zweidimensionalen Spannungsfall gilt wieder  $\sigma_x = \sigma_y$  und  $\sigma_z = 0$  und damit schreibt sich die Spannungs- und Dehnungsfunktion wie folgt:

$$\sigma_i(y_i) = \frac{E_i}{(1-\nu_i)} \left[ \varepsilon_i^F + \frac{1}{R_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) \right] \quad 0 < y_i \leq t_i \quad \text{Gl. (33)}$$

$$\varepsilon_i(y_i) = \varepsilon_i^F + \frac{1}{R_i} \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) + b_i (T_i - T_{oi}) \quad \text{Gl. (34)}$$

Will man zusätzlich Biegespannungsfreiheit im gekrümmten Elementzustand berücksichtigen wie es beim Erstarren eines Elements auf einer gekrümmten Oberfläche der Fall ist, muß der Spannungsansatz erweitert werden. Es stellt sich die Spannungs- und Dehnungsfunktion wie folgt dar:

Ansatzfunktion:

$$\sigma_i(y_i) = \frac{E_i}{(1-\nu_i)} \left[ \varepsilon_i^F + \left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{oi}} \right) \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) \right] \quad \text{Gl.(35).}$$

$$\varepsilon_i(y_i) = \varepsilon_i^F + \left( \frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_{oi}} \right) \left( y_i - \frac{t_i}{2} \right) + b_i(T_i - T_{oi}) \quad \text{Gl.(36)}$$

Der individuelle Biegeradius der Elemente  $R_i = R + \sum_{j=1}^{i-1} t_j$  kann unter der Voraussetzung, daß  $R \gg \sum_{j=1}^{i-1} t_j$  ist, in guter Näherung gleich  $R$  gesetzt werden.

Aus der Haftfestigkeitsbedingung

$$\sum_{i=1}^{n-1} [\varepsilon_i(y_i = t_i) = \varepsilon_{i+1}(y_{i+1} = 0)] \quad \text{Gl.(37)}$$

lassen sich durch Einsetzen der Ansatzfunktion  $n-1$  Gleichungen aufstellen.

$$\varepsilon_i^F - \varepsilon_{i+1}^F + \left[ \frac{t_i}{2} + \frac{t_{i+1}}{2} \right] \frac{1}{R} = \frac{t_i}{2R_{oi}} + \frac{t_{i+1}}{2R_{oi+1}} + b_{i+1}(T_{i+1} - T_{oi+1}) - b_i(T_i - T_{oi}) \quad \text{Gl.(38)}$$

Dies wurde exemplarisch am Beispiel des Elements  $i$  und  $i+1$  durchgeführt. Mit dem Kräftegleichgewicht

$$\sum_{i=1}^n F_i = 0 \quad \text{Gl.(39)}$$

ergibt sich nach Integration der folgender Gleichung

$$\sum_{i=1}^n \int_0^{t_i} \sigma_i(y_i) h_i dy_i = 0 \quad \text{mit der Annahme } h_i = h = \text{konst.} \quad \text{Gl.(40)}$$

die Gleichung

$$\frac{E_1 t_1}{(1-\nu_1)} \varepsilon^F_1 + \frac{E_2 t_2}{(1-\nu_2)} \varepsilon^F_2 + \dots + \frac{E_n t_n}{(1-\nu_n)} \varepsilon^F_n = 0 \quad \text{Gl.(41)}$$

und mit dem Momentengleichgewicht

$$\sum_{i=1}^n M_i + \sum_{i=1}^n F_i \left( \sum_{j=1}^i t_j - \frac{t_i}{2} \right) = 0 \quad \text{Gl.(42)}$$

erhält man nach Integration

$$\sum_{i=1}^n \int_{t_i}^0 \sigma_i(y_i) h_i y_i dy_i + \sum_{i=1}^n \int_{t_i}^0 \sigma_i(y_i) h_i dy_i \left( \sum_{j=1}^i t_j - \frac{t_i}{2} \right) = 0 \quad \text{Gl.(43)}$$

mit der Annahme  $h_i = h = \text{konst.}$

die Gleichung

$$\frac{E_1 t_1 \sum_{j=1}^1 t_j}{(1-\nu_1)} \varepsilon^F_1 + \dots + \frac{E_n t_n \sum_{j=1}^n t_j}{(1-\nu_n)} \varepsilon^F_n + \frac{1}{R} \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i^3}{12(1-\nu_i)} = + \sum_{i=1}^n \frac{E_i t_i^3}{12(1-\nu_i) R_{0i}} \quad \text{Gl.(44)}$$

Damit läßt sich das Gleichungssystem mit  $n$  unbekannten Dehnungen und dem unbekannten Biegeradius  $R$  lösen.

Während des Erstarrungszeitraums ( $T_n = T_{sn}$ ) gilt für jedes neue Element:

$$\sigma_n(y_n) = 0 \rightarrow \varepsilon^F_n = 0 \text{ und } \varepsilon^M_n = 0 \rightarrow \frac{1}{R} = \frac{1}{R_{0n}}$$

Aus diesen Startbedingungen ergibt sich die Bezugstemperatur des Elementes  $n$  nach der Haftfestigkeitsbedingung wie folgt:

$$T_{0n} = T_n - \frac{\left[ \varepsilon^F_{n-1} + \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_{0n-1}} \right) \frac{t_{n-1}}{2} \right] + b_{n-1} (T_{n-1} - T_{0n-1})}{b_n} \quad \text{Gl.(45)}$$

Wird in einem Element eine Spannungsüberlastung erkannt, wird diese durch Spannungsrelaxation abgebaut. Es wird dabei angenommen, daß zuerst die Biegespannungen auf  $\frac{1}{R_{0i}} = \frac{1}{R}$  relaxieren. Danach ergibt sich dann mit

$$\frac{(1-\nu)R_p}{E} = \varepsilon_{neu}^F \quad \text{Gl.(46)}$$

eine neue Bezugstemperatur nach folgender Gleichung:

$$T_{0neu} = T - \frac{[\varepsilon_{alt}^F - \varepsilon_{neu}^F] + b(T - T_{0alt})}{b} \quad \text{Gl.(47)}$$

Die Relaxationen der Spannungen werden so in den individuellen Konstanten  $\frac{1}{R_{0i}}$  und  $T_{0i}$  gespeichert.

### 3.3. Programmtechnische Realisierung

Die Simulation des Beschichtungsprozesses wird auf dem Computer durchgeführt und basiert auf den getroffenen Modellannahmen. Hierfür wurden drei Programme entwickelt. Die Eingabe der Prozeß- und Materialdaten erfolgt unter der Benutzeroberfläche von Windows, ein weiteres Programm (Preprozessor) steuert ein kommerzielles Finite-Elemente-Programm (FEM) zur Lösung der Wärmeleitungsgleichung und das dritte Programm ermittelt die temperaturabhängigen Eigenspannungen. Alle drei Programme sind für die zu bearbeitende Problemstellung entwickelt und aufeinander abgestimmt, so daß automatisierte Berechnungen durchgeführt werden können.

#### 1. Die Eingabe

Sie beinhaltet alle zur Berechnung erforderlichen Angaben, wie zum Beispiel die thermischen Randbedingungen an der Probe in ihrer zeitlich wirksamen Abfolge, Geometrieangaben wie Substrat- und Schichtdicke, Anzahl der Beschichtungszyklen, Angaben zur Einteilung der Probe in Finite Elemente usw., sowie die Eingabe der Materialkenngrößen in eine Datenbank. Durch die grafisch orientierte Benutzeroberfläche werden logische Fehleingaben weitgehend vermieden.

In einer Datenbank können die zur Berechnung erforderlichen Materialeigenschaften temperaturabhängig eingegeben werden. Ihre Symbolik und Relevanz für die Berechnungsmodelle sind nachfolgend aufgeführt.

|                                           |                        |                          |
|-------------------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Wärmeleitfähigkeit [W / m / K]            | $\equiv \lambda$       | } = Temperaturberechnung |
| Spez. Dichte [kg / m <sup>3</sup> ]       | $\equiv \rho$          |                          |
| Spez. Wärmekapazität [J / kg / K]         | $\equiv c_p$           |                          |
| Emissionskoeffizient [ ]                  | $\equiv \varepsilon_s$ |                          |
| Streckgrenze [MPa]                        | $\equiv R_p$           | } = Spannungsberechnung  |
| Elastizitätsmodul [GPa]                   | $\equiv E$             |                          |
| Querdehnzahl [ ]                          | $\equiv \nu$           |                          |
| Wärmedehnungskoeffizient [ $10^{-6}$ / K] | $\equiv b$             |                          |

Die quantitative Darstellung der benutzten Materialeigenschaften ist temperaturabhängig im Anhang dargestellt.

## 2. Die Temperaturberechnung

Zur instationären, nichtlinearen Temperaturfeldberechnung wird ein kommerzielles FEM-Programm der Zentralabteilung für Technologie (ZAT) des Forschungszentrums Jülich eingesetzt. Die Ansteuerung erfolgt durch einen vorgeschalteten Preprocessor, der die Simulation des Schichtwachstums in Abhängigkeit der Eingabedaten durchführt. Er übernimmt die Netzgeneration, die Knotenelementzuordnung, die Materialdatenzuordnung etc. und speichert die relevanten Ergebnisse der FEM-Rechnung für jeden Zeitschritt ab.

Durch den hohen Wärmeeintrag schmelzflüssiger Partikel ins Substrat wurde es erforderlich, die Elemententeilung an der Substratoberfläche besonders fein auszuführen, um die Konvergenz der FEM-Rechnung sicherzustellen [20, 36, 51]. Weiterhin wird die Zeitschrittweite insbesondere nach dem ersten Kontakt des schmelzflüssigen, Partikels, besonders klein gewählt und dynamisch verwaltet. Dies ist nicht nur zur Verbesserung der Konvergenz sondern auch für die Besetzung der temperaturabhängigen Materialkenngrößen erforderlich. Da das FEM-Programm für jeden Zeitschritt mit den Materialkennwerten der vorhergehenden Temperaturverteilung rechnet, ist die Temperaturabhängigkeit der Materialkenngrößen bei den sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten nur bei hinreichend kleiner Zeiteinteilungen möglich.



#### **4. Verifikation des Temperaturmodells**

Die prinzipielle Vorgehensweise zur Ermittlung der Emissionsfaktoren und der thermischen Randbedingungen wird beispielhaft an einigen Materialien erläutert.

##### **4.1. Ermittlung der Emissionsfaktoren an sandgestrahlten Materialoberflächen**

Um die konvektive Wärmeabfuhr gegenüber der durch Strahlung bedingten gering zu halten, muß die Abkühlung der Probe bei möglichst geringem Druck erfolgen.

Die sandgestrahlte Probe wird bei einem betriebstechnisch minimal zulässigen Kammerdruck von 80 mbar mit der Plasmafackel aufgeheizt. Nach Abschalten der Plasmafackel kann die Kammer weiter abgepumpt und die Abkühlkinetik mittels Thermoelement aufgezeichnet werden.

Zur Ermittlung der Emissionsfaktoren der Probenoberflächen werden mit Hilfe des Simulationsprogramms Abkühlkinetiken der Probe mit unterschiedlichen Emissionsfaktoren durchgerechnet, wobei beide Probenseiten den gleichen Emissionsfaktor besitzen und die Umgebung einen Emissionsfaktor von  $\varepsilon_u = 1$  erhält. Anschließend werden die Simulationskurven mit der Meßkurve verglichen. Die am besten mit der Meßkurve übereinstimmende Simulationskurve liefert den gesuchten Emissionsfaktor  $\varepsilon_{pl} = \varepsilon_h$ .

Die Bilder 25 und 26 zeigen beispielhaft die Auswertung für die Substratmaterialien Kupfer und Aluminium.

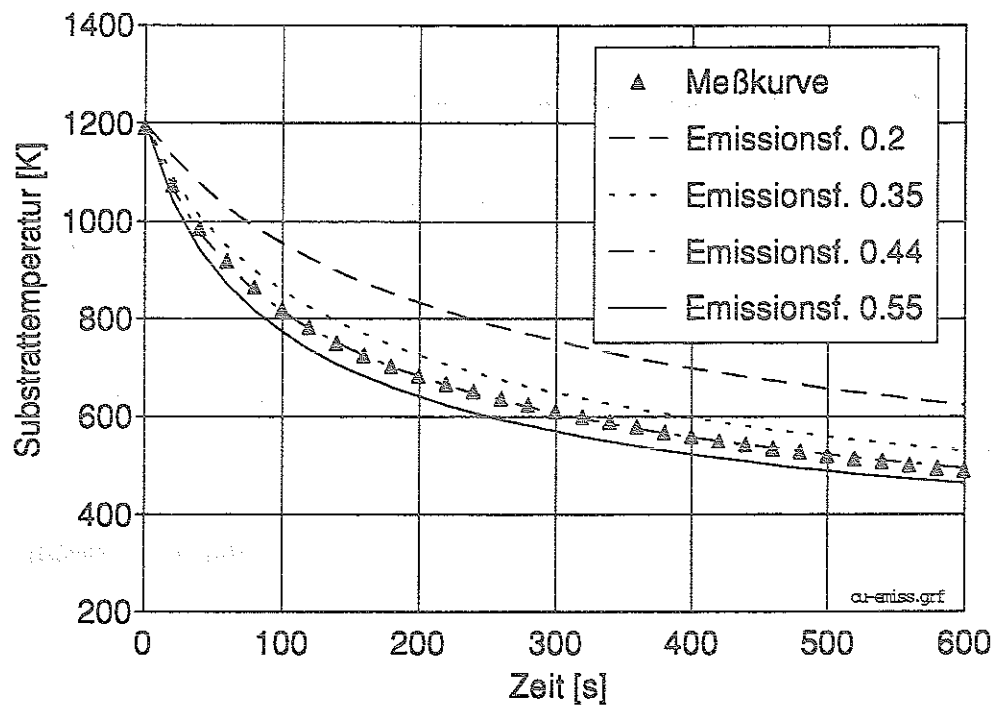


Bild 25: Ermittlung des Emissionsfaktors einer sandgestrahlten Kupferprobe

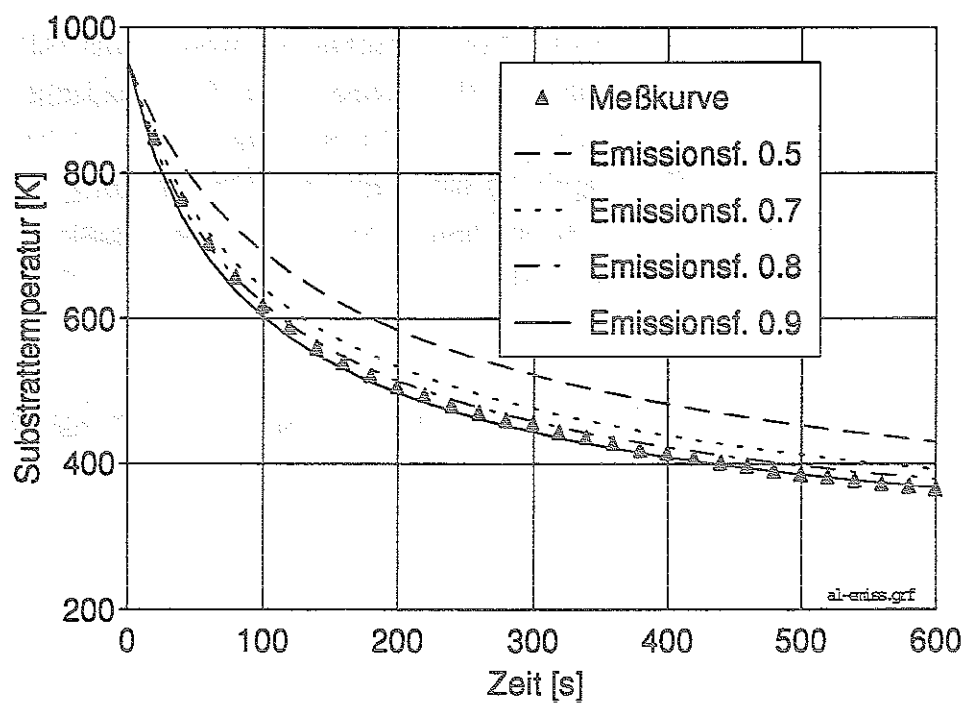


Bild 26: Ermittlung des Emissionsfaktors einer sandgestrahlten Aluminiumprobe

Anhand der Abkühlkinetiken im Vakuum wurden an den sandgestrahlten Substraten folgende tabellierten Emissionsfaktoren ermittelt:

| Material  | Emissionsfaktoren |
|-----------|-------------------|
| Aluminium | 0,8               |
| Kupfer    | 0,4               |
| Nickel    | 0,52              |
| Titan     | 0,71              |
| 316L      | 0,65              |

Tabelle 4: Emissionsfaktoren der sandgestrahlten Substratmaterialien

Die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe zeigt, daß die Abkühlung der Probe bei niedrigen Drücken über die Wärmestrahlung bzw. über die ermittelten Emissionskoeffizienten  $\epsilon$  von der Simulationsrechnung sehr gut wiedergegeben werden kann.

#### **4.2. Ermittlung der thermischen Randbedingungen für unterschiedliche Spritzparameter**

##### **4.2.1. Bestimmung der konvektiven Randbedingungen bei der Abkühlung**

Mit zunehmendem Druck und abnehmender Temperatur erfolgt der Wärmetransport vorwiegend über die freie Konvektion, wobei der Wärmeaustausch weitgehend unabhängig vom Probenmaterial ist.

Auch hier wurde auf eine Unterscheidung zwischen plasmaseitigem und halterseitigem Wärmeübergangskoeffizienten verzichtet. Ist der Betriebsdruck der Plasmaanlage eingestellt, kann wieder die Abkühlkinetik der Probe gemessen werden. Der Vergleich zwischen gemessener und simulierter Abkühlkinetik liefert bei Übereinstimmung der Temperaturkurven die

thermischen Randbedingungen  $\alpha_{pl} = \alpha_h$ . Dabei wurde davon ausgegangen, daß  $T_{Pl} = T_H = T_u = \text{konstant} = 300 \text{ K}$  ist.

Diese Vereinfachungen sind programmtechnisch nicht durchgeführt worden, so daß bei begründeter Annahme einer Beeinflussung des Spannungsergebnisses beliebig mehr Aufwand bei der Bestimmung der thermischen Randbedingungen betrieben werden kann.

In den Bildern 27, 28, 29 und 30 sind die bei einem Kammerdruck von 180 mbar gemessenen und simulierten Abkühlkinetiken von Nickel, Titan und Kupfer, Aluminium gegenübergestellt. Die Simulationskurven wurden mit einem Wärmeübergangskoeffizienten von 5 W/m<sup>2</sup>/K und 10 W/m<sup>2</sup>/K variiert.

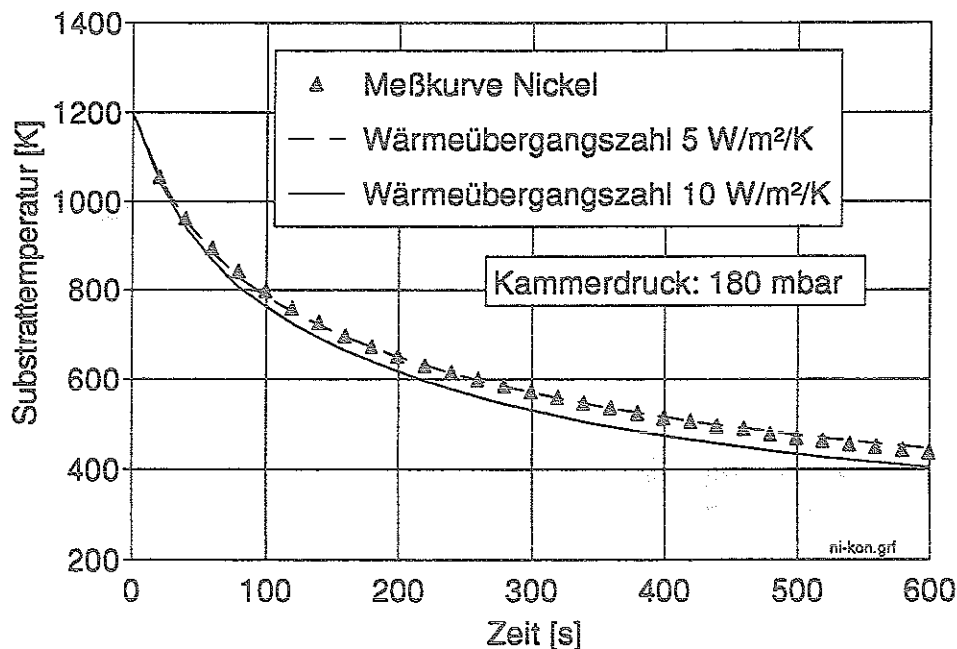


Bild 27: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Abkühlkinetiken von Nickel bei 180 mbar.

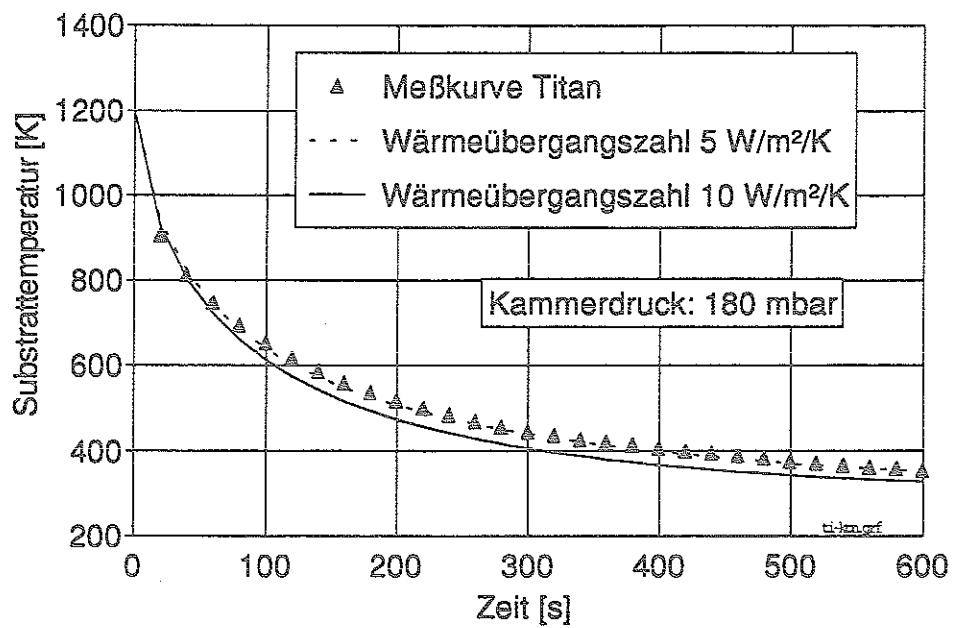


Bild 28: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Abkühlkinetiken von Titan bei 180 mbar

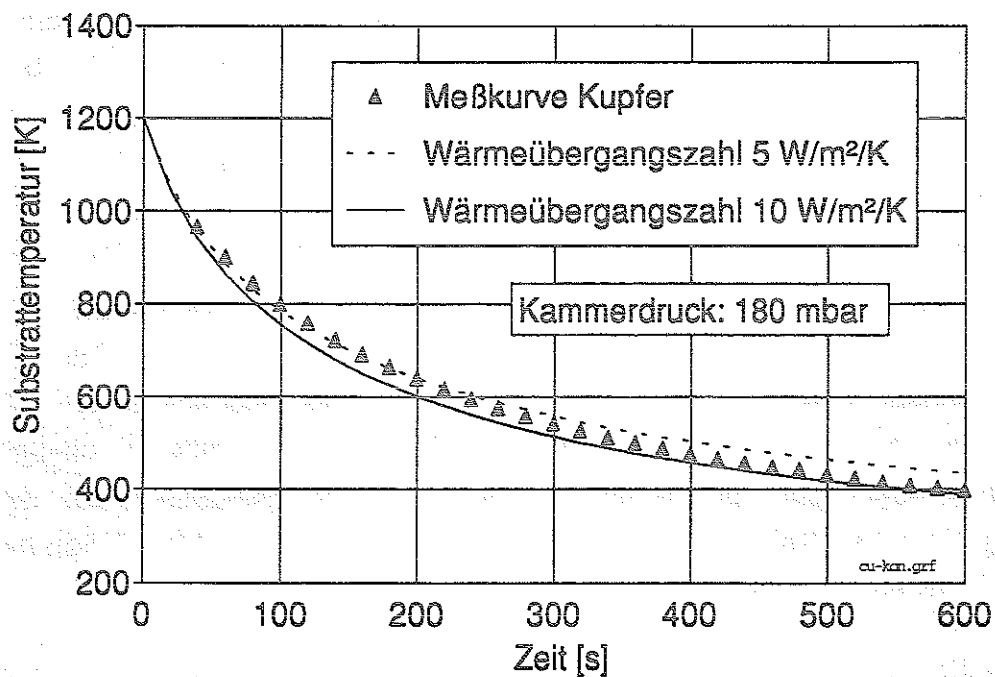


Bild 29: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Abkühlkinetiken von Kupfer bei 180 mbar

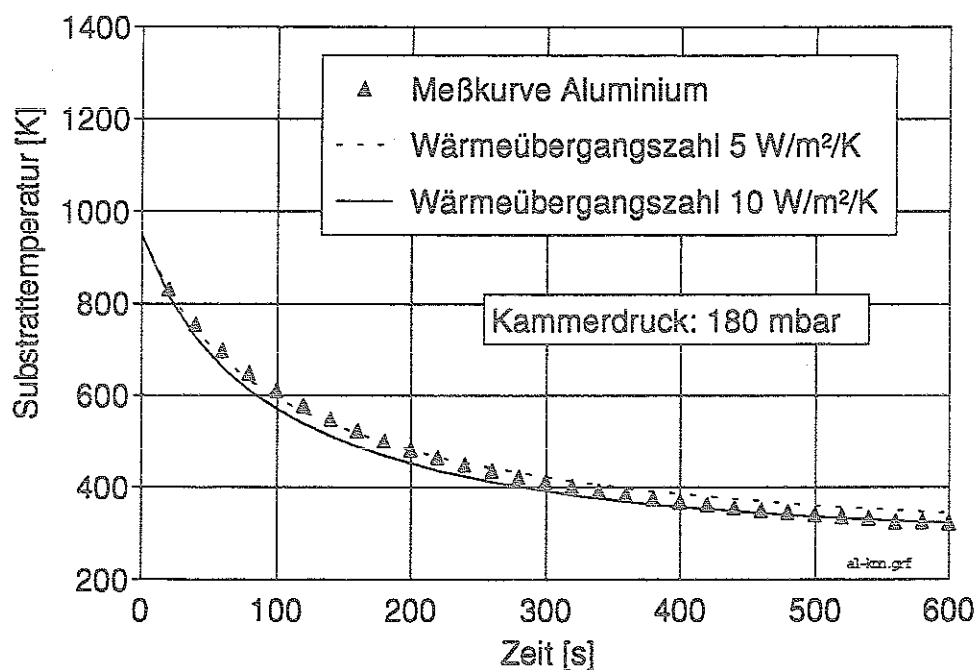


Bild 30: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Abkühlkinetiken von Aluminium bei 180 mbar

Die Abkühlkinetiken von Nickel und Titan lassen sich über die Simulationsrechnung hervorragend nachvollziehen. Kleinere Abweichungen treten bei Kupfer und Aluminium auf. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die umgebende Atmosphäre kurz nach dem Ausschalten der Plasmafackel noch von der theoretisch angenommenen konstanten Umgebungstemperatur von 300 K abweicht, so daß insbesondere zu frühen Zeiten die Probe eine geringere Wärmeabfuhr erfährt. Daß die Abweichungen besonders auf Aluminium und Kupfersubstraten zu sehen sind, liegt an unterschiedlich schneller Gasabkühlung in der Kammer oder an Abweichungen in den Materialkenngrößen. Dennoch lassen sich die Temperaturverläufe mit diesem einfachen Modellansatz gut erfassen. Die Wärmeübergangszahl bei der Abkühlung für einen Kammerdruck von 180 mbar wurde für alle Materialien mit  $\alpha_u = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$  und  $T_u = 300 \text{ K}$  bestimmt.

#### 4.2.2. Bestimmung der konvektiven Randbedingungen bei der Aufheizung

Der Wärmeeintrag der Plasmafackel wird vom Simulationsprogramm als rein konvektiv angenommen. Diese Annahme soll durch den Vergleich von gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken bestätigt werden. Variiert wird

bei der simulierten Aufheizung sowohl die Wärmeübergangszahl  $\alpha_{pl}$  als auch die Plasmatemperatur  $T_{pl}$ , um die Simulationskurven an die Meßkurven anzufitten. Für diese Simulationsrechnungen werden die vorher ermittelten Strahlungsanteile der Probenoberflächen sowie für die halterseitig zugewandte Probenseite die konvektiven Anteile berücksichtigt, die bei der Abkühlung bestimmt wurden.

Der Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken ist für die Spritzparameter von Kupfer in den Bildern 31 und 32 für unterschiedliche Substratmaterialien dargestellt.

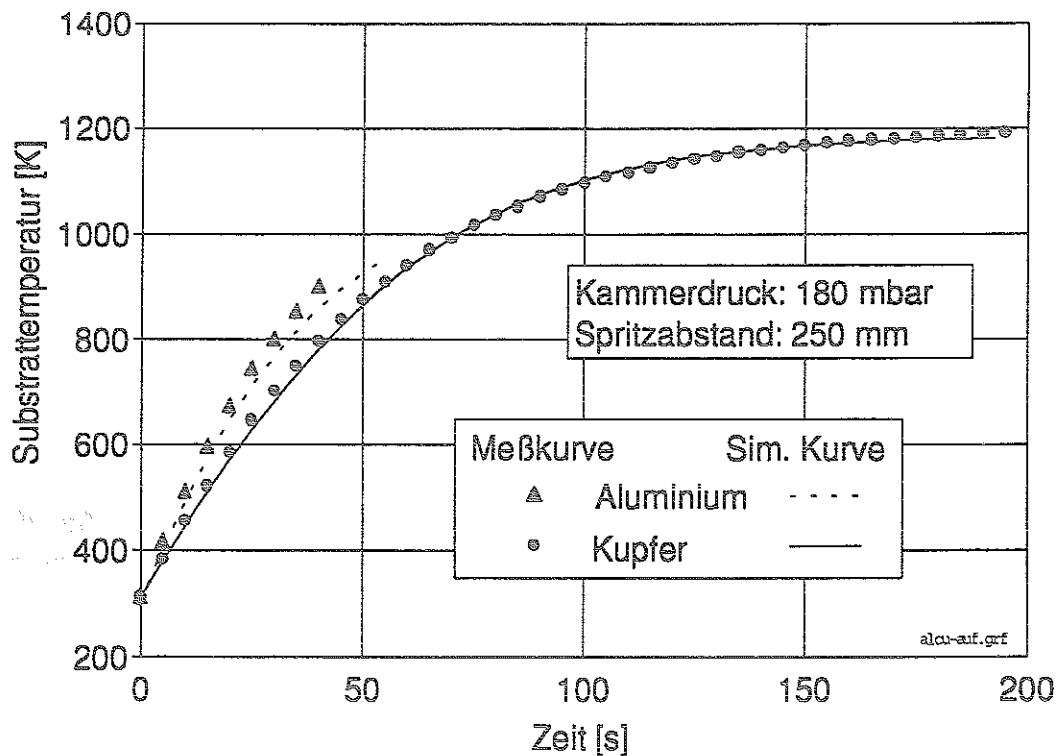


Bild 31: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken an 3 mm dicken Aluminium- und Kupfer-Substraten

Die gute Übereinstimmung zwischen Simulations- und Meßkurven bestätigt die Annahme, den Wärmeeintrag der Plasmafackel hinreichend genau über die Konvektion beschreiben zu können.

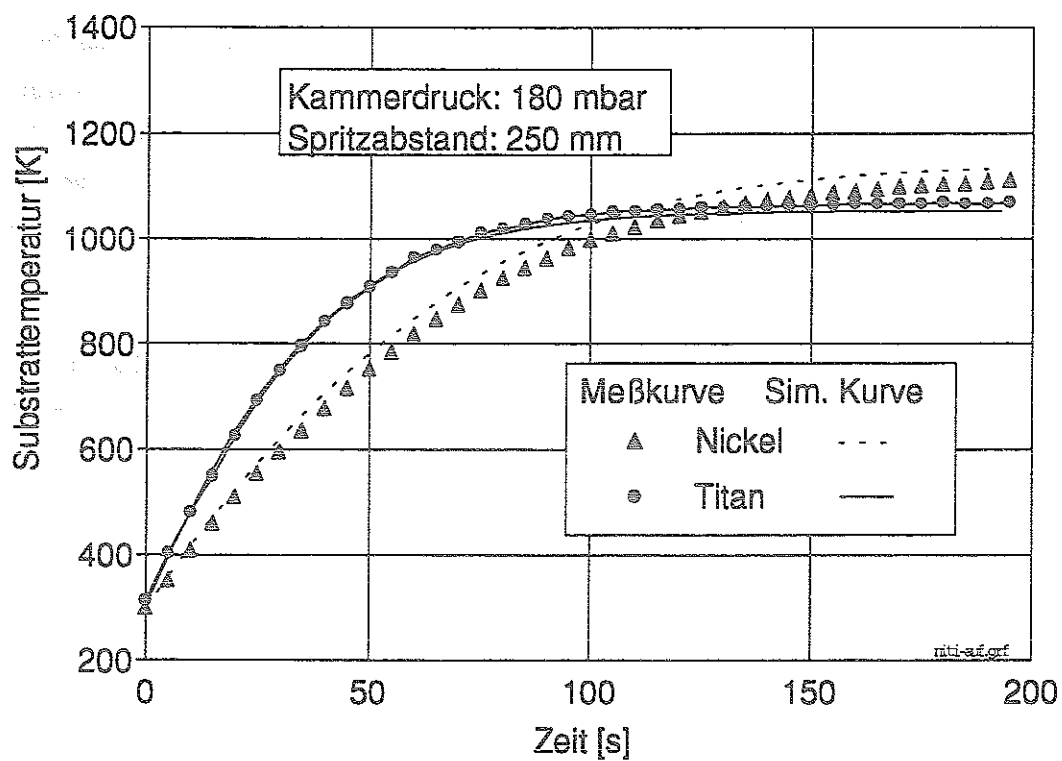


Bild 32: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken an 3 mm dicken Nickel- und Titan-Substraten

Mit diesem Verfahren wurden die konvektiven Randbedingungen für die Spritzparameter von Kupfer ermittelt und in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

| Parametereinstellungen für Beschichtungen mit Kupfer |               |                        |
|------------------------------------------------------|---------------|------------------------|
| Plasma- Gas:                                         | Argon         | 40 l/min               |
|                                                      | Wasserstoff   | 6,5 l/min              |
| Plasmaleistung                                       |               | 29 kW                  |
| Plasmastrom                                          |               | 500 A                  |
| Förder- Gas Argon                                    |               | 2,5 l/min              |
| Gegen-Gas Argon                                      |               | 2,5 l/min              |
| Teller-Drehzahl                                      |               | 20 U/min               |
| Rührer-Drehzahl                                      |               | 60 U/min               |
| Kammerdruck                                          |               | 180 mbar               |
| Thermische Randbedingungen                           |               |                        |
| Spritzabstand                                        |               | 250 mm                 |
| Wärmeübergangszahl                                   | $\alpha_u$    | 5 W/m <sup>2</sup> /K  |
|                                                      | $\alpha_{PI}$ | 44 W/m <sup>2</sup> /K |
| Temperatur                                           | $T_u$         | 300 K                  |
|                                                      | $T_{PI}$      | 3600 K                 |

Tabelle 5: Zusammenstellung der Spritzparameter für Kupfer und der ermittelten konvektiven Randbedingungen

Entsprechend wurden für die Spritzparameter des Zirkonoxids die konvektiven Randbedingungen ermittelt. Die gemessenen Aufheizkinetiken für die Materialien Titan, Aluminium und 316L sind in den Bildern 33, 34 und 35 bei den Spritzabständen 100 mm und 150 mm den Simulationsergebnissen gegenübergestellt.

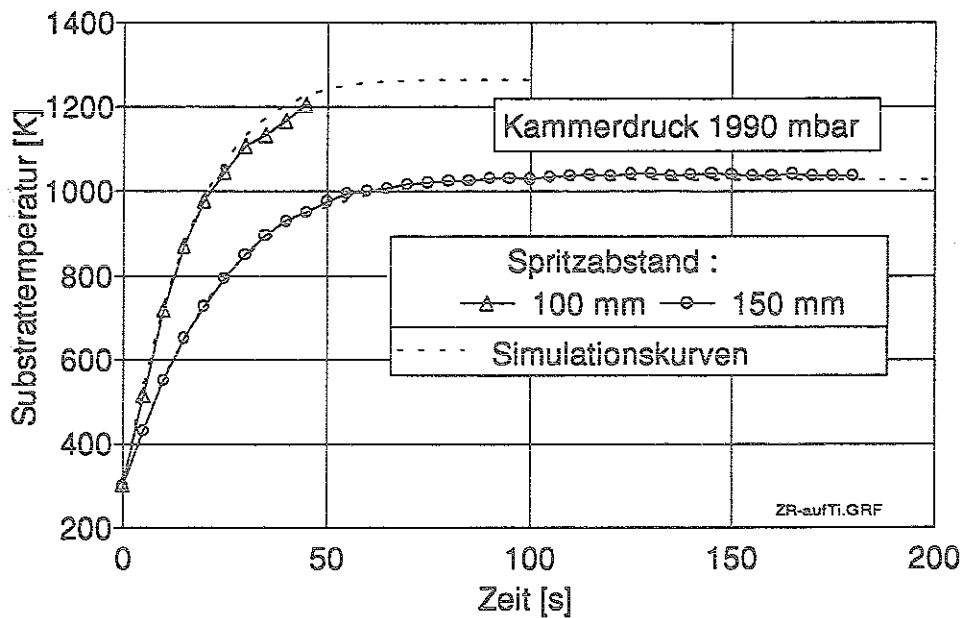


Bild 33: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken an 3 mm dicken Titan-Substraten abhängig vom Spritzabstand

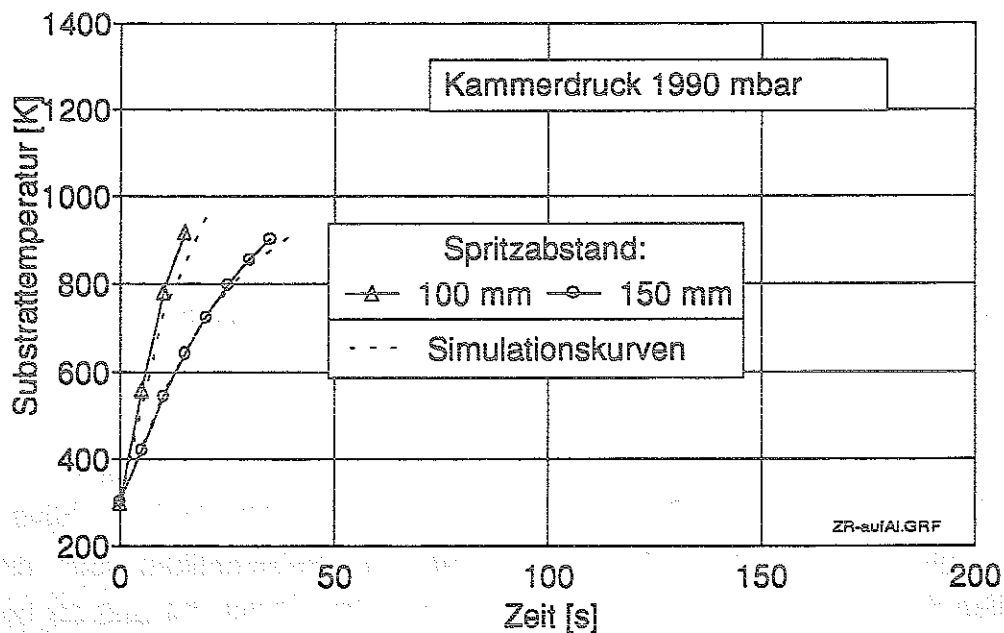


Bild 34: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken an 3 mm dicken Aluminium-Substraten abhängig vom Spritzabstand

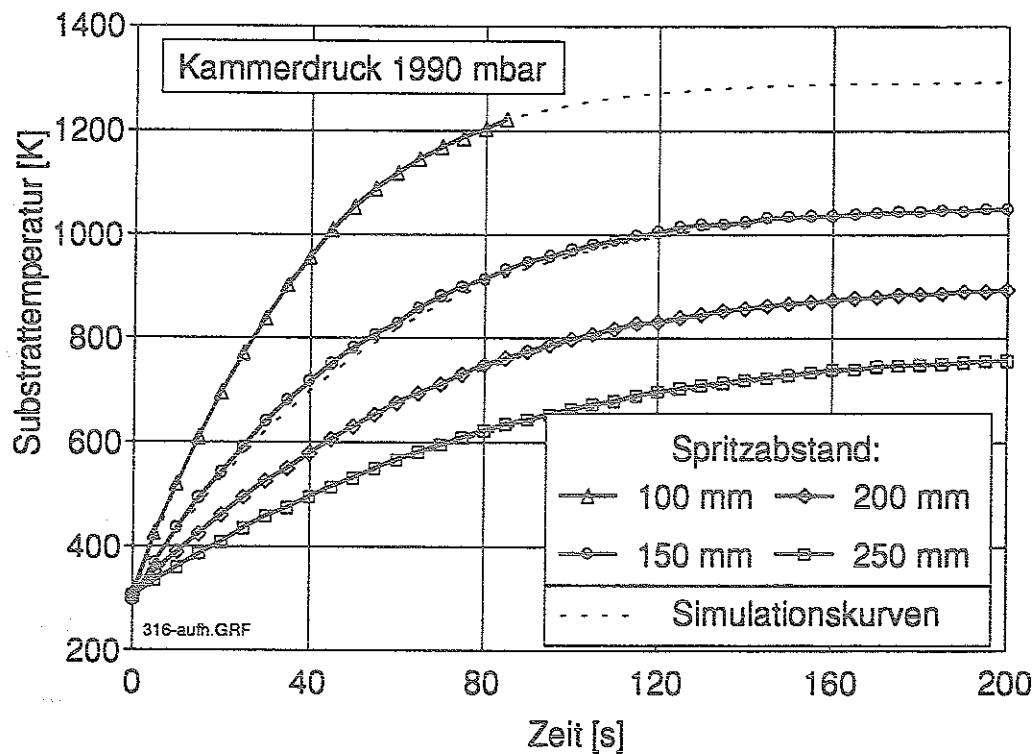


Bild 35: Vergleich zwischen gemessenen und simulierten Aufheizkinetiken an 4,2 mm dicken 316L-Substraten abhängig vom Spritzabstand

Die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe bestätigt die getroffenen Modellannahmen auch bei einem Druck von 1990 mbar. Weiterhin wurde gezeigt, daß die konvektiven Randbedingungen vom Substratmaterial weitgehend unabhängig sind und nur an einem Substratmaterial über wenige Aufheizkinetiken ermittelt werden können.

Da sich die Aufheizkinetiken mit den Spritzparametern des Borkarbid- von denen des Zirkonoxids nicht unterscheiden, lassen sich für beide die selben thermischen Randbedingungen angeben.

Die Parametereinstellungen zur Herstellung von Zirkonoxid- und Borkarbid-spritzschichten mit den für die Berechnung wichtigen konvektiven Randbedingungen sind in den Tabellen 6 und 7 aufgelistet.

| Parametereinstellungen für Beschichtungen mit Zirkonoxid |               |                         |
|----------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|
| Plasma- Gas:                                             | Argon         | 30 l/min                |
|                                                          | Wasserstoff   | 15 l/min                |
| Plasmaleistung                                           |               | 48 kW                   |
| Plasmastrom                                              |               | 600 A                   |
| Förder-Gas Argon                                         |               | 3 l/min                 |
| Gegen-Gas Argon                                          |               | 3 l/min                 |
| Teller-Drehzahl                                          |               | 20 U/min                |
| Rührer-Drehzahl                                          |               | 60 U/min                |
| Kammerdruck                                              |               | 1990 mbar               |
| Thermische Randbedingungen                               |               |                         |
| Spritzabstand                                            |               | 100 mm                  |
| Wärmeübergangszahl                                       | $\alpha_u$    | 15 W/m <sup>2</sup> /K  |
|                                                          | $\alpha_{PI}$ | 145 W/m <sup>2</sup> /K |
| Temperatur                                               | $T_u$         | 300 K                   |
|                                                          | $T_{PI}$      | 2850 K                  |
| Spritzabstand                                            |               | 150 mm                  |
| Wärmeübergangszahl                                       | $\alpha_u$    | 15 W/m <sup>2</sup> /K  |
|                                                          | $\alpha_{PI}$ | 140 W/m <sup>2</sup> /K |
| Temperatur                                               | $T_u$         | 300 K                   |
|                                                          | $T_{PI}$      | 1850 K                  |

Tabelle 6: Parameter zur Herstellung von Zirkonoxidschichten und konvektive Randbedingungen für die Spritzabstände 100 mm und 150 mm.

| Parametereinstellungen für Beschichtungen mit Borkarbid |               |                         |
|---------------------------------------------------------|---------------|-------------------------|
| Plasma- Gas:                                            | Argon         | 30 l/min                |
|                                                         | Wasserstoff   | 15 l/min                |
| Plasmaleistung                                          |               | 48 kW                   |
| Plasmastrom                                             |               | 600 A                   |
| Förder-Gas Argon                                        |               | 2,5 l/min               |
| Gegen-Gas Argon                                         |               | 2,5 l/min               |
| Teller-Drehzahl                                         |               | 20 U/min                |
| Rührer-Drehzahl                                         |               | 60 U/min                |
| Kammerdruck                                             |               | 1990 mbar               |
| Thermische Randbedingungen                              |               |                         |
| Spritzabstand                                           |               | 100 mm                  |
| Wärmeübergangszahl                                      | $\alpha_u$    | 15 W/m <sup>2</sup> /K  |
|                                                         | $\alpha_{PI}$ | 145 W/m <sup>2</sup> /K |
| Temperatur                                              | $T_u$         | 300 K                   |
|                                                         | $T_{PI}$      | 2850 K                  |

Tabelle 7: Parameter zur Herstellung von Borkarbidsschichten und konvektive Randbedingungen für den Spritzabstand 100 mm.

Der Einfluß unterschiedlicher Spritzabstände auf das Aufheizverhalten der Substratmaterialien bei einem Kammerdruck von 1990 mbar ist in Bild 35 dargestellt.

Für ein reproduzierbares Spritzergebnis ist daher die Einhaltung des Spritzabstandes entscheidend.

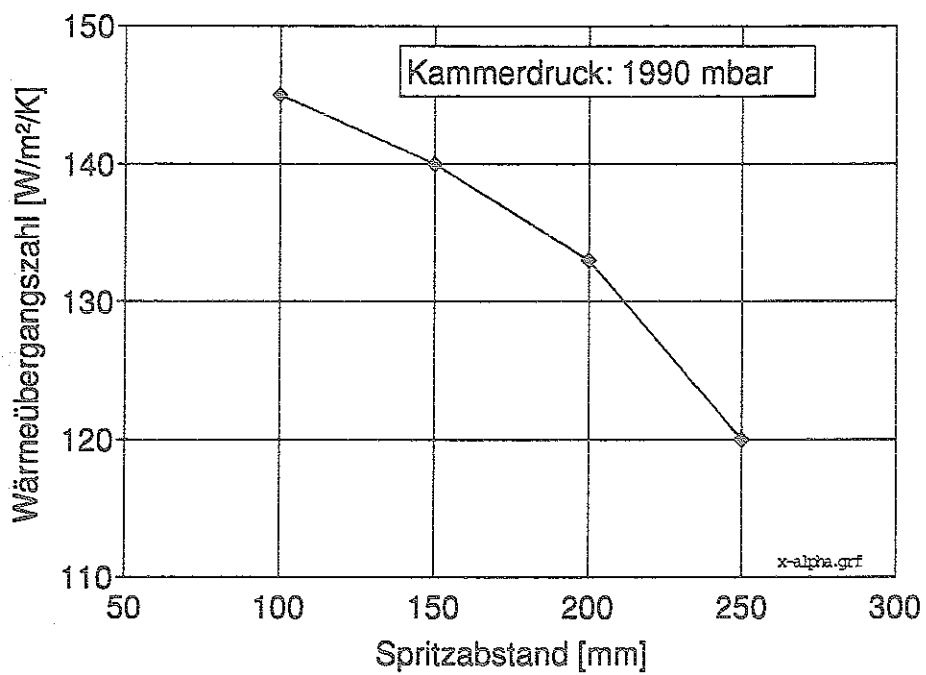


Bild 36: Experimentell ermittelte Wärmeübergangszahlen als Funktion des Spritzabstandes für Zirkonoxid- und Borkarbidsspritzparameter

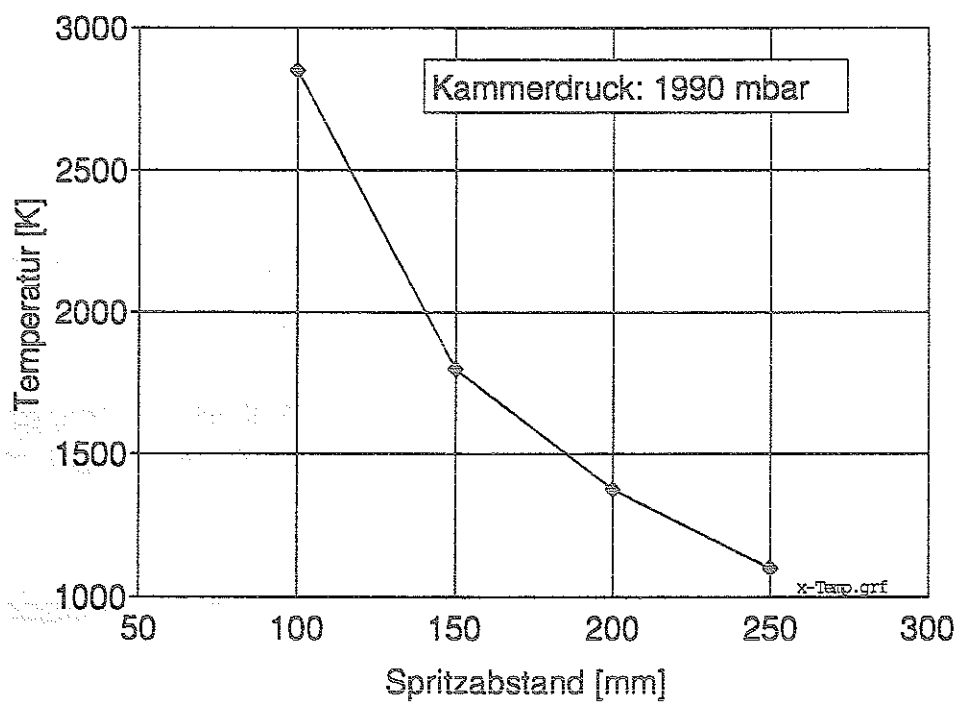


Bild 37: Experimentell ermittelte Plasmatemperaturen als Funktion des Spritzabstandes für Zirkonoxid- und Borkarbidsspritzparameter

Da die Temperaturentwicklung auch für die Simulationsrechnungen von Bedeutung sind, wurden die konvektiven Randbedingungen als Funktion des Spritzabstandes in den Bildern 36 und 37 dargestellt. Die Aufheizung des Substrats läßt sich damit nicht nur über die Anzahl der Mäanderübergänge sondern auch über den Spritzabstand simulieren.

Die experimentell ermittelten konvektiven Randbedingungen als Schnittstelle zwischen dem realen Prozeß und der Simulation sind ebenfalls den Bildern 36 und 37 als Funktion des Spritzabstandes zu entnehmen. Die Wärmeübergangszahlen und Plasmatemperaturen repräsentieren dabei Mittelwerte über die von der Mäanderbewegung überstrichene Fläche.

Die Auswirkungen aller Systemparameter, wie z.B. Druck, Plasmaleistung, Gaszusammensetzung etc., auf die konvektiven Randbedingungen lassen sich mit diesem Verfahren ermitteln. So können Spritzparameter bzw. Betriebszustände gefunden werden, die unempfindlich auf kleine Abweichungen der Systemparameter reagieren. Gleichzeitig lassen sich die konvektiven Randbedingungen zur Beurteilung der optimalen Parameterfindung einsetzen, was an folgendem Beispiel erläutert werden soll:

Wird die Aufheizung der Spritzpatikel auf ihrem Flug durch die Plasmafackel in erster Näherung über den konvektiven Ansatz

$$q = \alpha (T_{PI} - T_{Partikel})$$

$T_{PI}$  = Plasmatemperatur

$T_{Partikel}$  = Partikeltemperatur

$\alpha$  = Wärmeübergangskoeffizient

beschrieben, so ist z.B. die Plasmatemperatur für den Wärmetransport zum Partikel verantwortlich. Der zum Aufschmelzen eines Partikels optimale Spritzabstand kann aus Bild 37 entnommen werden, und ist gegeben, wenn die Plasmatemperatur gleich der Schmelztemperatur des Partikelmateri als ist. So ist die längste Aufenthaltszeit des Partikels im Plasma mit einem Wärmetransport zum Partikel eingestellt. Größere Spritzabstände bewirken auf dem weiteren Flug durch das Plasma wieder eine Abkühlung des Partikels, und kleinere Spritzabstände mit  $T_{PI} > T_{Partikel}$  verkürzen die nötige Aufenthaltszeit für den Wärmetransport zum Partikel.

## **5. Verifikation des Spannungsmodells**

Die Eigenspannungsergebnisse des Modellansatzes 2 sollen mit den gemessenen Eigenspannungen an gespritzten Proben verglichen und diskutiert werden. Die Eigenspannungen werden mit der Röntgenbeugung ermittelt und an einigen Proben den Ergebnissen der Bohrlochmethode gegenübergestellt. Da sich durch den lamellaren und porösen Schichtaufbau die makroskopischen Eigenschaften des Schichtmaterials im Vergleich zum massiven Material wesentlich verändern können, wurden zum Teil Wärmeexpansionsmessungen und E-Modul-Messungen an abgelösten Schichten durchgeführt.

### **5.1. Kupferschichten**

Auf den Substratmaterialien Aluminium, Kupfer, Nickel und Titan wurden 130  $\mu\text{m}$  dicke Kupferschichten nach beschriebenem Beschichtungsverfahren aufgebracht. Um den Einfluß der Substrattemperatur auf die Eigenspannungen beurteilen zu können, wurden die Substrattemperaturen während der Beschichtung auf 600 K, 800 K und 1000 K eingestellt. Die Temperaturen des Aluminiumsubstrats wurden wegen der geringen Schmelztemperatur mit 600 K, 700 K und 800 K variiert.

#### **5.1.1. Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen**

Die Eigenspannungsmessungen wurden mit Cu-K $\alpha$  Strahlung am Reflex der Netzebene (331) unter dem Bragg'schen Winkel  $2\theta_0 = 136.55^\circ$  durchgeführt. Die Eindringtiefe der Primärstrahlung kann unter der Verkipfung  $\sin^2\psi = 0.3$  mit  $t = 7.7 \mu\text{m}$  angegeben werden. Die röntgenografischen Elastizitätskonstanten der vermessenen Netzebene zur Berechnung der Eigenspannungen betragen für  $s_1 = -2,33 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  und für  $s_2 = 18,88 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$  [17]. Der relative Meßfehler wurde kleiner 10% abgeschätzt.

Die röntgenografischen Eigenspannungsmessergebnisse im Vergleich zu den Simulationsergebnissen sind in Bild 38 dargestellt.

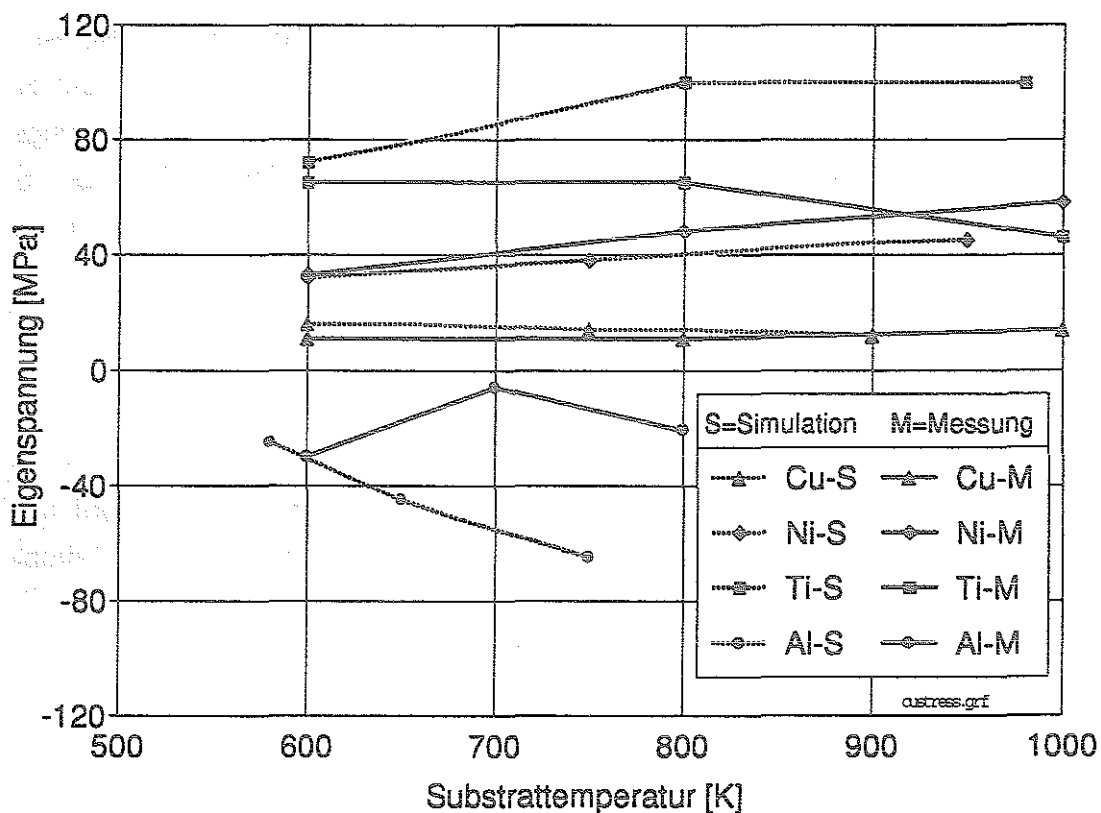


Bild 38: Vergleich gemessener und berechneter Eigenspannungen an Kupferschichten auf den Substratmaterialien Kupfer, Nickel, Titan und Aluminium

Eine Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Beschichtungstemperatur ist bei Kupferschichten nur sehr schwach ausgeprägt. Dies ist leicht zu begründen, wenn man sich den Verlauf der Streckgrenze (s. Anhang) über der Temperatur ansieht. Oberhalb von 600 K nimmt Kupfer keine Spannungen auf, so daß sämtliche Dehnungen plastisch erfolgen. An diesem Ergebnis wird deutlich, daß ohne die Nutzung temperaturabhängiger Größen wesentliche Einflüsse nicht erfaßt werden können.

Dem gegenüber zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Eigenspannungen vom verwendeten Substratmaterial, die unmittelbar mit den unterschiedlichen Wärmedehnungen zusammenhängt. Bei der Probenabkühlung auf Raumtemperatur wird der Kupferschicht auf Grund des wesentlich dickeren Substratmaterials dessen Wärmedehnung aufgezwungen, und mit zunehmender Wärmedehnungsdifferenz werden zwischen Substrat- und Schichtmaterial größere Eigenspannungen in der Schicht aufgebaut.

Diese Abhängigkeiten werden auch vom Simulationsprogramm erfaßt, wenn der Elastizitätsmodul der Schicht im Verhältnis zum massiven Material um den Faktor 6 erniedrigt wird. Die Abweichungen der simulierten Eigenspannungen zu den Meßwerten auf Titan- und Aluminiumsubstraten lassen sich auf die ausgeprägten Fließeigenschaften von Kupfer bei zunehmenden Spannungen bzw. Dehnungen zurückführen, welche in diesem Modellansatz nicht berücksichtigt wurden. Durch die Erniedrigung des Elastizitätsmoduls wurde die plastische Verformung lediglich linear berücksichtigt.

Zusätzlich zeigen sich in den Kupferspritzschichten auf Kupfersubstrat bei der Annahme gleicher Wärmedehnung geringe Zugspannungen. Dies wird auch von der Simulation erkannt, wodurch die Modellannahme maximaler Zugspannungen nach Erstarrung und Abkühlung der schmelzflüssigen Partikel auf die Substrattemperatur bestätigt wird.

### 5.1.2. Ergebnisse der Schichtcharakterisierung

Es war deshalb von Interesse, das elastische Verhalten einer Kupferspritzschicht zu messen. Hierfür wurden Kupferschichten auf ein poliertes Kupfersubstrat gespritzt, so daß sich die Schicht vom Substrat ablösen ließ. Die Kombination, Kupfer auf Kupfer zu spritzen, wurde gewählt, um Verfestigungen beim Abkühlen der Probe auf Grund unterschiedlicher Wärmedehnungen gering zu halten. Nach dem in Kapitel 2.3.2.1. beschriebenen Zugversuch wurde an abgelösten Kupferschichten das Spannungs-Dehnungs-Verhalten ermittelt. Bild 39 stellt das gemittelte Ergebnis mehrerer Schichten zwei handelsüblichen Kupferblechen gegenüber.

Eins der handelsüblichen Kupferbleche wurde vor dem Zugversuch im Vakuumofen zwei Stunden bei einer Temperatur von 1000 K rekristallisiert. Es zeigen sich gravierende Unterschiede im Spannungs-Dehnungs-Verlauf der drei Proben.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Bild 39 dargestellt. Die Kurve für die Kupferspritzschicht zeigt einen deutlich höheren Bruchdehnungswert als die beiden handelsüblichen Kupferbleche. Dies ist auf die geringere Verfestigung der Schicht zurückzuführen, da diese bei der Herstellung nicht durch einen hohen Druck verfestigt wurde. Die Kurve für das rekristallisierte Kupferblech zeigt einen deutlich höheren Bruchdehnungswert als das handelsübliche Kupferblech. Dies ist auf die geringere Verfestigung des Blechs zurückzuführen, da dieses bei der Herstellung nicht durch einen hohen Druck verfestigt wurde.

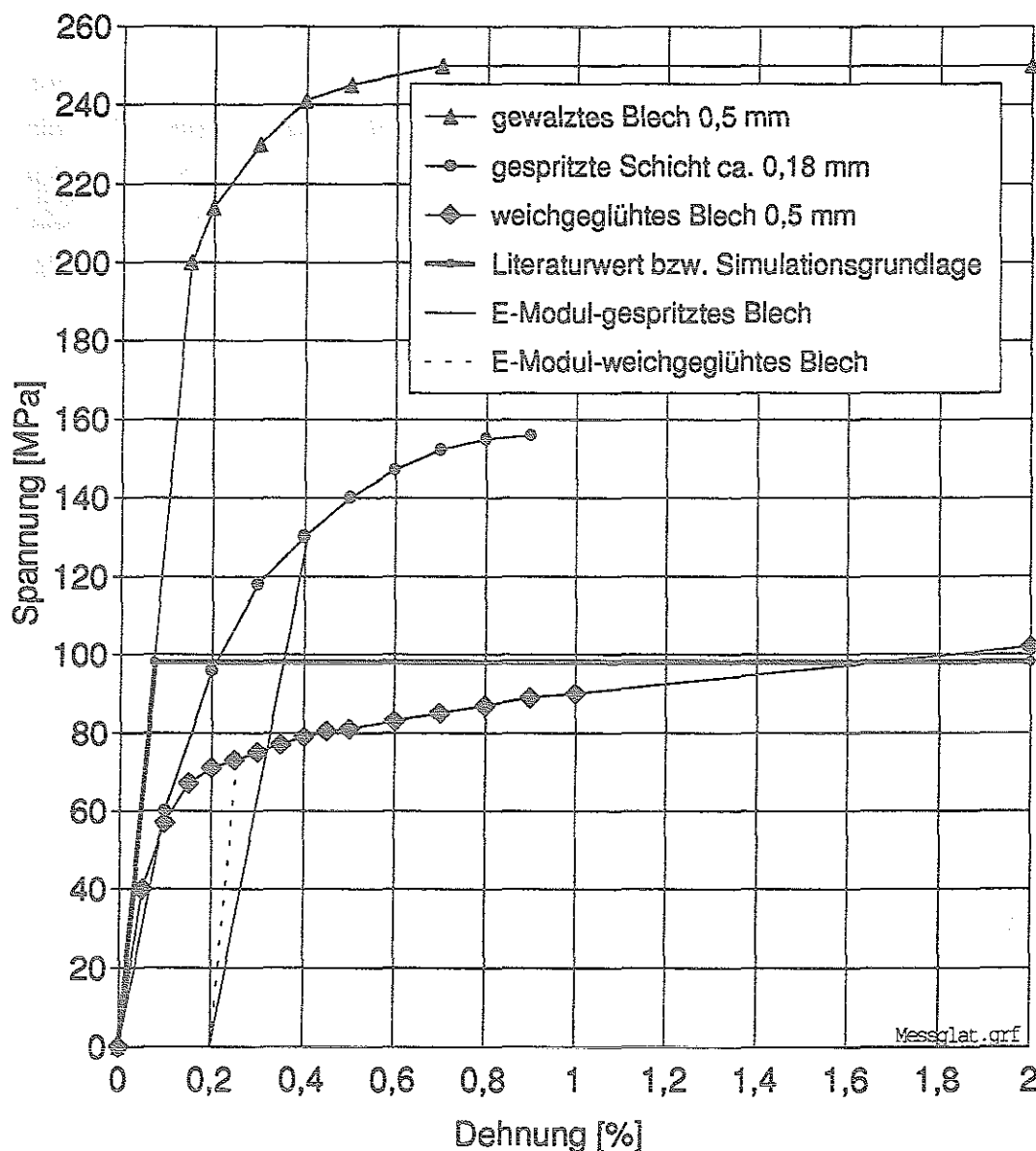


Bild 39: Spannungs-Dehnungs-Verhalten unterschiedlich behandelter Kupfermaterialien

Durch die Gegenüberstellung der unterschiedlich wärmebehandelten Materialien wird deutlich, daß die zeitlich wirksamen Temperaturen beim Plasmaspritzen das Substrat- und Schichtmaterial im Spannungs-Dehnungs-verhalten wesentlich verändern können. Der Elastizitätsmodul der Schicht ist um den Faktor 2 kleiner, als der an massivem Kupfer gemessene. Weiterhin zeigt die Spritzschicht ein weit geringeres Plastizitätsvermögen mit Spröbruchverhalten. Die Einführung der Zeit- und Dehnungsabhängigkeit insbesondere metallischer Spritzschichten wird nach ihrer meßtechnischen Ermittlung in Simulationsrechnungen zu besseren Übereinstimmungen führen.

Der Vergleich der Spritzschichteigenschaften mit dem des massiven Materials wurde auch durchgeführt, um systematische Fehler auf Grund der nicht genormten Meßeinrichtung zu relativieren. Durch die kleinen Abmessungen des Prüfkörpers sind die Fehler in den dargestellten Kurvenverläufen relativ groß. Inhomogenitäten wie z.B. Poren streuen die Meßergebnisse erheblich. Der zufällige Eingangsfehler [2] des Elastizitätsmoduls wurde mit der Gleichung

$$\Delta y_{\max} \leq \sum_{v=1}^n \left| \Delta x_v \frac{\partial f}{\partial x_v} \right| \quad \text{für} \quad y = f(x): \quad \Delta y_{\max} = f'(x) \Delta x \quad \text{abgeschätzt.}$$

$$E = \frac{F \cdot l}{a \cdot b \cdot dl}$$

F = Kraft

l = Ausgangslänge

a b = Querschnittsfläche

dl = l - l<sub>0</sub> = Längenänderung

Meßgrößen:

$$l = 5.944 \text{ mm}$$

$$a = 3.058 \text{ mm}$$

$$b = 0.178 \text{ mm}$$

$$dl = 0.007 \text{ mm}$$

$$F = 40 \text{ N}$$

Meßfehler:

$$\Delta l = 0.001 \text{ mm}$$

$$\Delta a = 0.001 \text{ mm}$$

$$\Delta b = 0.001 \text{ mm}$$

$$\Delta F = 1 \text{ N}$$

$$\Delta E \leq \frac{l}{a \cdot b \cdot dl} \cdot \Delta F + \frac{F}{a \cdot b \cdot dl} \cdot \Delta l + \frac{F \cdot l}{a \cdot b \cdot dl} \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) + \frac{F \cdot l}{a \cdot b \cdot dl^2} \cdot \Delta l$$

$$\frac{\Delta E}{E} \leq 17\%$$

## 5.2. Zirkonoxidschichten

Die Abhängigkeit der Eigenspannungen wurde auf den Substratmaterialien 316L und Titan für die Beschichtungstemperaturen 600 K, 800 K und 1000 K untersucht. Weiterhin wurden die Schichtporosität, der Elastizitätsmodul und die Wärmedehnung ermittelt.

### 5.2.1. Ergebnisse der Schichtcharakterisierung

#### 5.2.1.1. Porositäts- und Elastizitätsmessungen

Mit Poren durchsetzte Materialien weisen gegenüber dem massiven Material veränderte Eigenschaften auf. Die Änderung der Materialeigenschaften wurden u.a. von [34, 35] über Modellansätze beschrieben und ihre Gültigkeit für poröse Sintermaterialien nachgewiesen. Dabei kann durch die Ausrichtung der Poren auch anisotropes Werkstoffverhalten simuliert werden. Aus diesem Grunde wurde die Abhängigkeit der Porosität vom Spritzabstand und von der Substrattemperatur unter sonst konstanten Versuchsbedingungen untersucht. Ob die Porositätsmodelle für Sintermaterialien die Eigenschaftsänderungen in Plasmaspritzschichten hinreichend genau beschreiben können, muß noch durch eine größere Anzahl Meßergebnisse geprüft bzw. abgesichert werden.

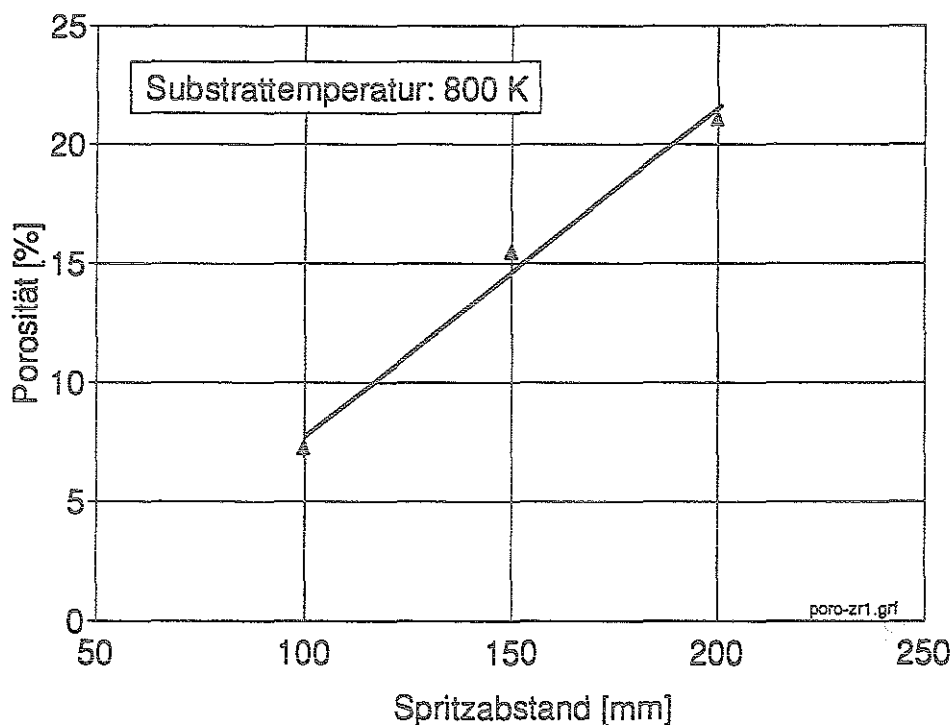


Bild 40: Abhängigkeit der Porosität vom Spritzabstand

Die Proben wurden durch das beschriebene Herstellungsverfahren bei einer Substrattemperatur von 800 K beschichtet. Eine Ausgleichsgerade über die

Meßpunkte soll in erster Näherung die Abhängigkeit der Porosität vom Spritzabstand (a) repräsentieren.

$$p(a)[\%] = 15 + 0,14 \left( \frac{a}{[\text{mm}]} - 150 \right) \quad 100 \text{ mm} < a < 200 \text{ mm} \quad \text{Gl. (48)}$$

Poren, Risse und Unebenheiten an der Substratoberfläche werden eher von schmelzflüssigen Spritzpartikeln ausgefüllt, so daß mit einem großen Anteil schmelzflüssiger Partikel die Porosität abnimmt. Anhand der in Bild 37 dargestellten Plasmatemperaturen ist zu erkennen, daß die Umgebungstemperatur für ein Spritzpartikel unterhalb der Schmelztemperatur von  $\text{ZrO}_2$  liegt und mit zunehmendem Abstand schnell abnimmt. Für ein schmelzflüssiges Partikel wirkt daher mit zunehmendem Abstand nicht nur eine größere Temperaturdifferenz, sondern auch eine längere Aufenthaltszeit abkühlend, so daß eine vorzeitige Erstarrung eintritt.

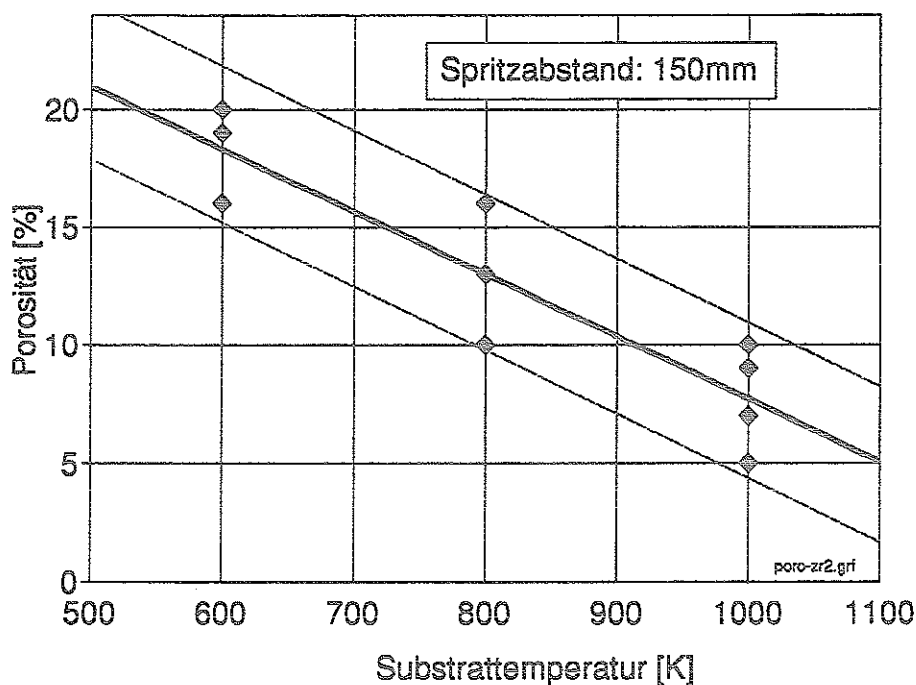


Bild 41: Abhängigkeit der Porosität über die Substrattemperatur

Um den Einfluß der Substrattemperatur (T) auf die Porosität beurteilen zu können, wurden Proben mit einem Spritzabstand von 150 mm bei Substrattemperatur von 600 K, 800 K und 1000 K beschichtet. Das Ergebnis der

Auswertung ist Bild 41 zu entnehmen. Für die Ausgleichsgerade ergibt sich folgende Gleichung:

$$p(T)[\%] = 13 - 0,026 \left( \frac{T}{[K]} - 800 \right) \quad 600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K} \quad \text{Gl.(49)}$$

Die Abnahme der Porosität mit steigender Substrattemperatur ist deutlich ausgeprägt. Nach dem Kontakt des schmelzflüssigen Partikels mit dem Substrat wird dessen Abkühlgeschwindigkeit von der Substratoberflächentemperatur bestimmt. Bei höherer Oberflächentemperatur des Substrats wird dem Partikel mehr Zeit zur Verformung gegeben, so daß auch größere Unebenheiten ausgefüllt werden können und dichtere Schichten entstehen.

Damit wird deutlich, daß die Suche nach geeigneten Spritzparametern über die Beurteilung der Schichtporosität ohne Angabe der Substrattemperatur nicht möglich ist.

Geht man davon aus, daß die von der Substrattemperatur abhängige Porositätsfunktion für alle Spritzabstände gleich ist, läßt sich eine vom Abstand  $a$  und von der Substrattemperatur  $T$  geschlossene Porositätsfunktion in der Form

$$p(a,T)[\%] = \left( 1 + \frac{0,14}{15} \left( \frac{a}{[\text{mm}]} - 150 \right) \right) \left( 13 - 0,026 \left( \frac{T}{[K]} - 800 \right) \right) \quad \text{Gl.(50)}$$

$$100 \text{ mm} < a < 200 \text{ mm}$$

$$600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$$

angeben. Mit dieser Gleichung und dem vorgestellten Simulationsprogramm zur Berechnung der Temperaturgeschichte eines Spritzprozesses ließe sich die Porosität der Schicht nur durch Angabe des Spritzabstandes berechnen. Die Beeinflussung der Temperaturgeschichte durch die veränderten Materialeigenschaften der porösen Schicht sind dann z.B. über Porositätsmodelle zu erfassen. Hieran wird deutlich, daß durch die Temperaturführung des Beschichtungsprozesses die Materialeigenschaften eingestellt werden können. Bei steigenden und sinkenden Beschichtungstemperaturen wird sich ein entsprechender Gradient im Porositätsverlauf und in den Materialeigenschaften der Schicht einstellen.

Da der Elastizitätsmodul eine wesentliche Einflußgröße bei der Eigenspannungsberechnung darstellt, wurde dieser mit dem aus Kapitel 2.3.2.2. beschriebenen Ultraschall-Verfahren an einigen Schichten überprüft.

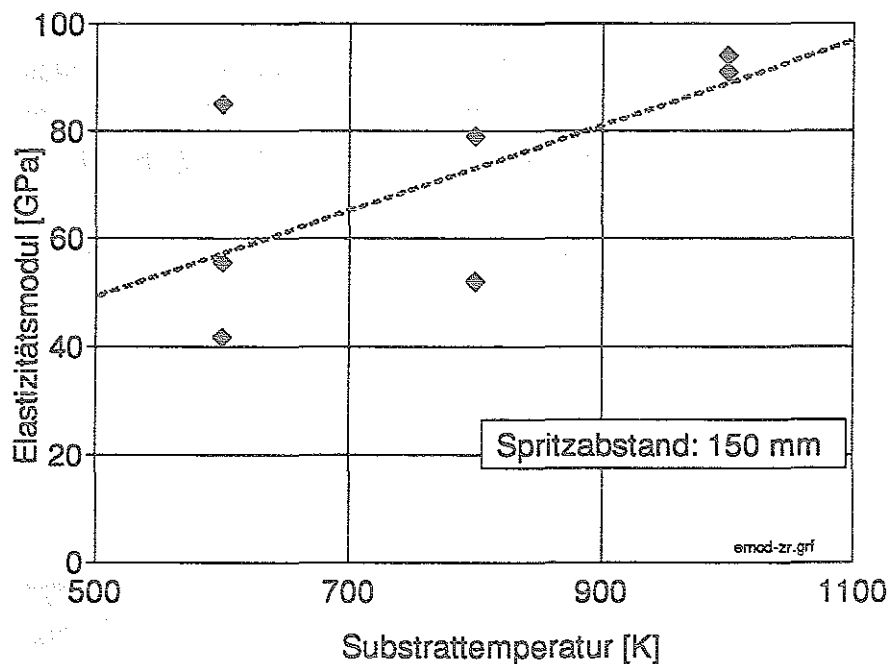


Bild 42: Gemessener Elastizitätsmodul an Zirkonoxidschichten

In Bild 42 sind die Meßwerte abhängig von der Substrattemperatur aufgetragen. Da große Abweichungen in den Meßwerten vorliegen, ist eine Aussage über den Verlauf des makroskopischen Elastizitätsmoduls über die Substrattemperatur relativ unsicher. Eine Ausgleichsgerade über die Meßwerte zeigt, daß mit zunehmender Substrattemperatur der Elastizitätsmodul zunimmt. Dieser Verlauf korreliert auch mit der Porositätsabnahme bei zunehmender Substrattemperatur.

Die quantitative Veränderung des über die Meßwerte gemittelten Elastizitätsmoduls von 72 GPa im Vergleich zum massiven Material ( $E=165$  GPa) ist hingegen sehr deutlich ausgeprägt.

Geht man davon aus, daß ursächlich die Porosität und kein anderer von der Substrattemperatur abhängiger Effekt für die Elastizitätszunahme

verantwortlich ist, kann der Elastizitätsmodul als Funktion der Porosität dargestellt werden.

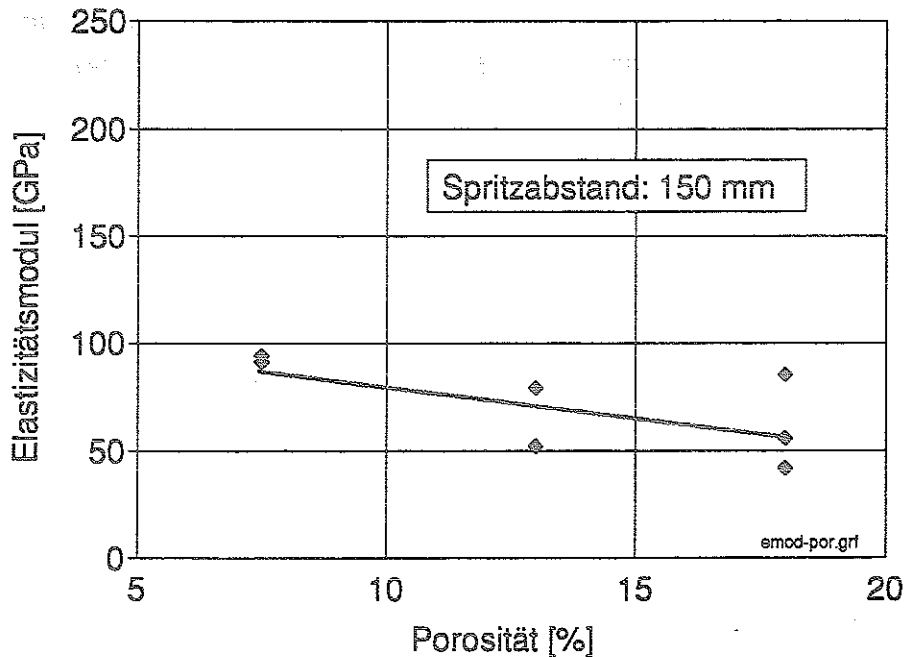


Bild 43: Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Porosität

Die Gleichung der Ausgleichsgerade ergibt:

$$E(p)[\text{GPa}] = 85 - 2,86 \left( \frac{p}{[\%]} - 7,5 \right) \quad 7 \% < p < 15 \% \quad \text{Gl. (51)}$$

Die Verifikation bzw. Eignung unterschiedlicher Porositätsmodelle zur Beschreibung veränderter Materialeigenschaften in Plasmaspritzschichten kann nun am Beispiel des Elastizitätsmoduls erfolgen. Lassen sich geeignete Porositätsmodelle finden, können zukünftig alle Materialkenngrößen aus der Datenbank mit der gefundenen Abhängigkeit der Porosität vom Spritzabstand und von der Substrattemperatur für poröse Materialien umgerechnet werden.

Die relativ großen Abweichungen der gemessenen makroskopischen Elastizitätswerte von bis zu 100% bei identisch hergestellten Proben zeigen gleichzeitig, daß ein Vergleich der quantitativen Spannungsmessergebnisse mit den aus mittleren Elastizitätswerten gewonnenen Simulationsergebnissen problematisch ist.

### 5.2.1.2. Wärmedehnungsmessungen

Da bei der Eigenspannungsberechnung die unterschiedlichen Wärmedehnungen der Materialien für die Spannungsentstehung mitverantwortlich sind, wurden diese mit den beschriebenen Verfahren in Kapitel 2.3.2. an den Schicht- und Substratmaterialien gemessen und in Bild 44 den Literaturangaben gegenübergestellt.

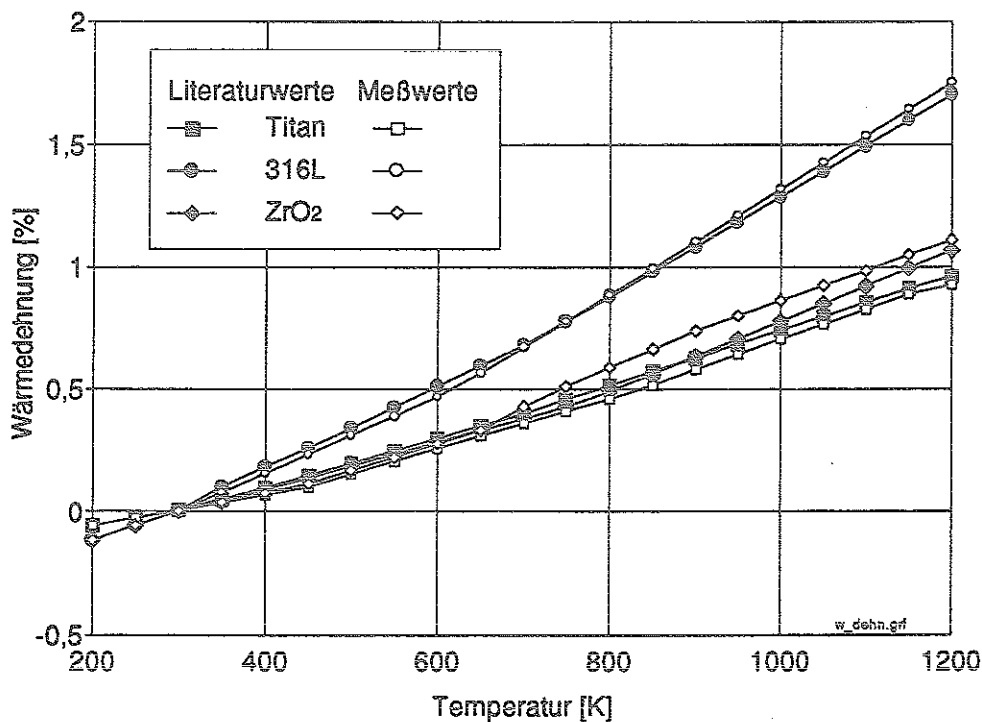


Bild 44: Vergleich gemessener Wärmedehnungen mit Datenbankmaterialien

Die gemessenen Wärmedehnungen an den Substratmaterialien 316L und Titan weichen nur unwesentlich von den Literaturangaben ab. Die Wärmedehnung der gespritzten ZrO<sub>2</sub>-Schicht hingegen weicht zwischen 800 K und 1000 K mit ca. 17 % gegenüber den Literaturangaben ab. Dies entspricht einer Wärmedehnungsdifferenz von ca. 0,1 %.

### 5.2.2. Reproduzierbarkeit der Eigenspannungen

Inwieweit lassen sich Spannungen in keramischen Plasmaspritzschichten bei identisch eingestellten Anlageparametern reproduzierbar herstellen und messen? Wie in den vorherigen Untersuchungen gezeigt werden konnte,

reagieren insbesondere Keramiken auf geringste Abweichungen in den Herstellungsbedingungen mit extremen mechanischen Eigenschaftsänderungen, so daß die Beantwortung dieser Frage für die Verifikation von Eigenspannungsmodellen von besonderer Bedeutung ist. Denn nur reproduzierbare Spritzschichteigenschaften lassen sich auch sinnvoll in Simulationsprogrammen berechnen.

Hierzu wurden fünf Proben auf einem 316L-Substrat nach dem beschriebenen Verfahren mit  $\text{ZrO}_2$  beschichtet. Mit identisch eingestellten Anlageparametern erhielten alle eine Schichtdicke von 90  $\mu\text{m}$ . Drei der Proben wurden bei einer Substrattemperatur von 600 K und zwei bei 1000 K beschichtet, so daß auch die Reproduzierbarkeit abhängig von der Substrattemperatur untersucht werden kann.

Die Eigenspannungen wurden mit dem röntgenografischen Spannungsmeßverfahren durchgeführt. In dichtem  $\text{ZrO}_2$  hat die  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung unter der Verkipfung ( $\sin^2\psi = 0.3$ ) eine Eindringtiefe von  $\tau = 6,9 \mu\text{m}$ . So ist die Bewertung der Meßergebnisse als Mittelwert über die Eindringtiefe zu verstehen. Ausgewertet wurde der Reflex (620) bei  $2\theta_0 = 144,49^\circ$ . Die Berechnung der Spannungen erfolgte mit den Voigt'schen Konstanten  $s_1 = -1,19 \cdot 10^{-6} \text{MPa}$  und  $s_2 = 10,62 \cdot 10^{-6} \text{MPa}$ , welche sich für  $\text{ZrO}_2 + 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$  aus theoretischen Berechnungen nach [5] ergeben. Die Ergebnisse der röntgenografischen Eigenspannungsmessung sind nach einer Fehlerabschätzung mit einem Meßfehler kleiner 10 % behaftet.

Die in Bild xx dargestellten Abweichungen bei einer Substrattemperatur von 600 K liegen nicht mehr im Fehlerband des Meßverfahrens und müssen daher im Fertigungsverfahren begründet liegen. Die Abweichungen bei höheren Temperaturen fallen geringer aus. Diese Ergebnisse stimmen mit der großen Streuung des Elastizitätsmoduls, (s. Bild 42) bei niedrigen Temperaturen überein, so daß auch im Eigenspannungsergebnis mit großen Streuungen gerechnet werden mußte.

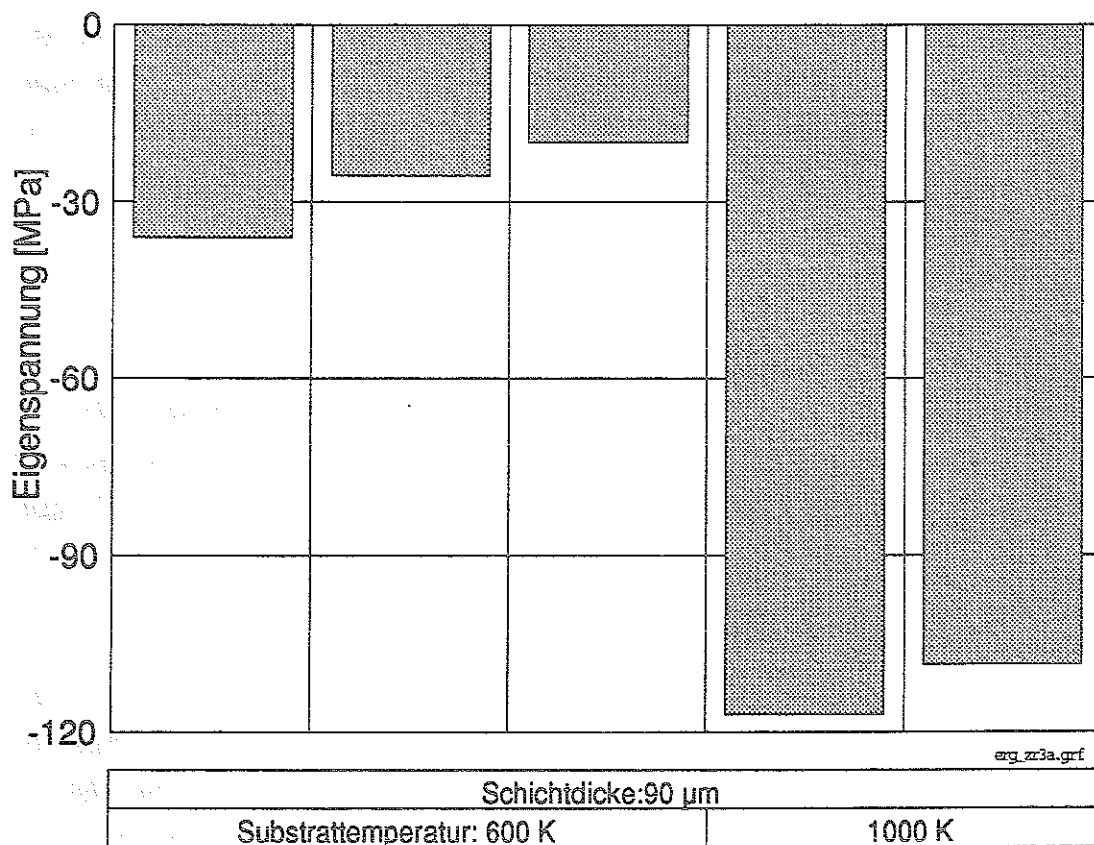


Bild 45: Reproduzierbarkeit von Eigenspannungen an Zirkonoxidschichten

Die Veränderung des Eigenspannungsmeßergebnisses durch die Substrattemperatur ist viel deutlicher ausgeprägt als die Meßwertstreuung identisch hergestellter Proben, so daß der Substrattemperatureinfluß über das röntgenografische Meßverfahren erfaßt werden kann.

### 5.2.3. Einfluß des Schleifens auf das Röntgenbeugungsverfahren

Die geringe Eindringtiefe des Röntgenstrahls ließ im Vorfeld der Untersuchungen vermuten, daß die Ergebnisse durch die relativ hohe Oberflächenrauheit von ca. 20 - 30  $\mu\text{m}$  zu absolut kleineren Spannungswerten verschoben werden.

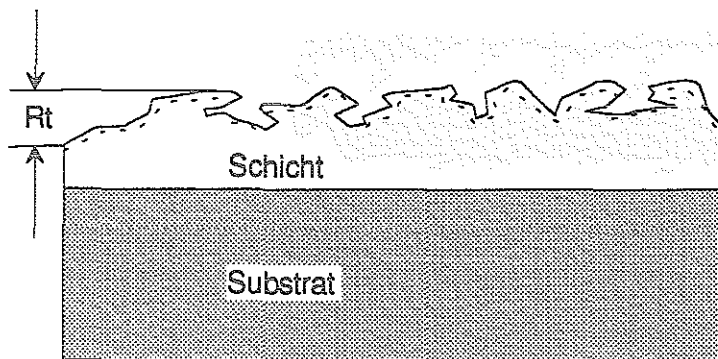


Bild 46: Qualitative Darstellung der Oberflächenrauheit einer Spritzschicht

Bild 46 zeigt schematisch einen Schnitt durch eine typische Oberflächenstruktur einer Spritzschicht. Die zur Reflexion kommenden Netzebenen liegen oberhalb der gestrichelt dargestellten Linie. Diese Materialbereiche haben keine Verbindung zum benachbarten Schichtmaterial, so daß die parallel zur Oberfläche auftretenden Dehnungen zu keiner äquivalenten Netzebenen-  
dehnung führen können. Die zur Reflexion kommenden Netzebenen sind daher weniger verspannt als die in der darunter liegenden durchgehenden Schicht. Damit müssen absolut kleinere Eigenspannungswerte angezeigt werden.

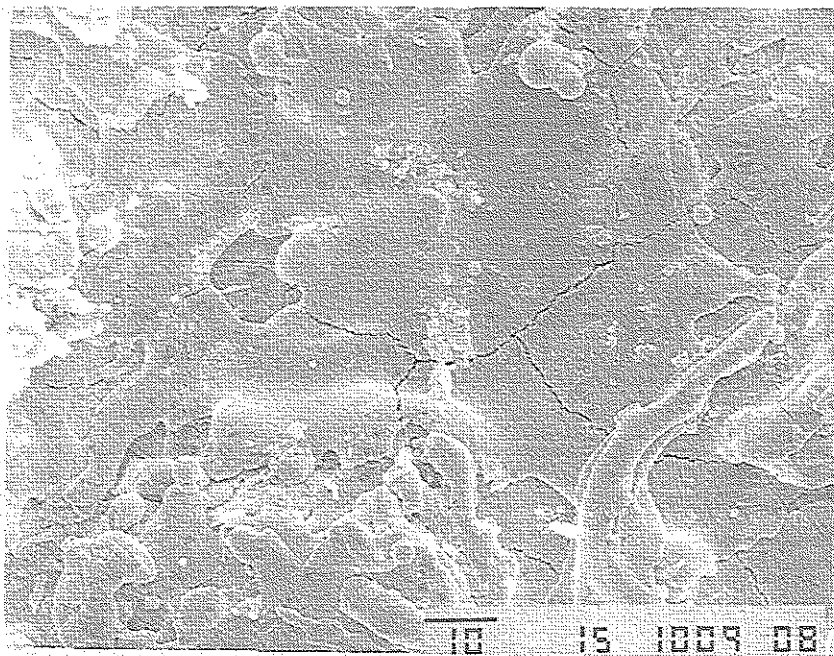


Bild 47: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Zirkonoxidspritzschicht

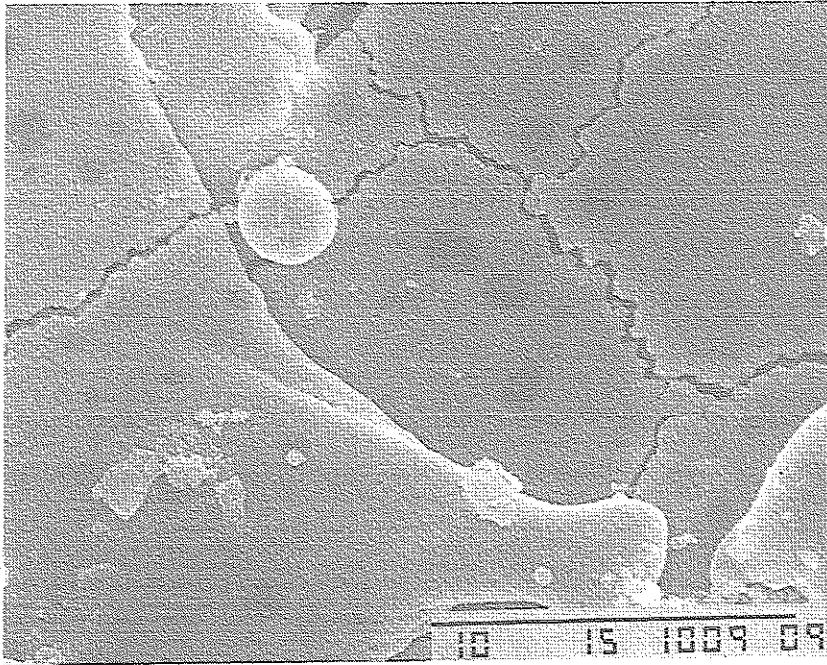


Bild 48: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Zirkonoxidspritzschicht

Die REM-Aufnahmen an einer  $\text{ZrO}_2$ -Schicht zeigen die ungeordnete Struktur der realen Spritzschichtoberfläche mit zum Großteil aufgeschmolzenen Spritzpartikeln. Hieran ist deutlich zu erkennen, daß einzelne Spritzpartikel relativ lose mit dem darunter liegenden Schichtmaterial verbunden sind, was die vorherigen Überlegungen zur Reduzierung des Spannungsmessergebnisses unterstreicht.

Da der Spannungsverlauf durch die Schicht interessiert und dies mit Hilfe des Röntgenverfahrens nur über deren Materialabtrag möglich wird, ist die Gegenüberstellung der Spannungen an gespritzten und polierten Oberflächen für die weitere Beurteilung sinnvoll.

Durch die Behandlung der Oberflächen läßt sich eine Veränderung des ursprünglichen Spannungszustandes in der Schicht nicht ausschließen. Es lassen sich grob drei Effekte diskutieren:

- Einbringen von Druckeigenspannungen durch den Schleifvorgang
- Erfassen stärker verspannter Netzebenen durch Oberflächenglättung
- Verändern des Eigenspannungszustands durch Schichtabtrag

Durch den Poliervorgang können Druckeigenspannungen in die Schichtoberfläche eingebaut werden, die den ursprünglichen Spannungszustand verändern können. Dieser Einfluß kann bei der Röntgenbeugungsmethode vernachlässigt werden, wenn die vom Röntgenstrahl erfaßten Volumina wesentlich größer sind, als die, die durch den Schleifvorgang verändert wurden. Der Schleifvorgang bewirkt auf das Meßergebnis sowohl in zug- als auch druckbelasteten Schichten eine Werteverchiebung mit negativem Vorzeichen. Um diesen Effekt so gering wie möglich und in allen Proben gleich zu halten, wurden alle Proben einheitlich nach folgendem Verfahren behandelt.

Mit Diamantscheiben in der Reihenfolge von 125  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  wurde der erforderliche Materialabtrag erreicht. Um den Eintrag von Spannungen durch das Schleifen möglichst klein zu halten, wurden die Proben mit 6  $\mu\text{m}$ - und 1  $\mu\text{m}$ -Diamantpasten mit einer Dauer von jeweils 15 Minuten poliert. Die Anpreßkraft wurde von Hand realisiert und lag unter 5 kN.

Durch den Poliervorgang wird die Oberflächenrauheit beseitigt, so daß der Röntgenstrahl die Netzebenen erfaßt, welche für das Kräftegleichgewicht in dem Schicht-Substrat-Verbund hauptsächlich verantwortlich sind und nicht durch vorher genannte Oberflächeneffekte überdeckt werden. Hier muß in Zug- sowie in Druckrichtung mit einer betragsmäßigen Vergrößerung des Meßwertes gerechnet werden.

Gleichzeitig kann nicht ausgeschlossen werden, daß tragende Materialbereiche durch den Poliervorgang abgetragen werden und sich ein neues Kräftegleichgewicht mit veränderten Eigenspannungen in der Schicht einstellt. Dieser Effekt ist bei dünnen Schichten größer, da das Verhältnis der abgetragenen rauhen Schichtdicke zur gesamten Schichtdicke größer ist als bei dicken Schichten. Das Eigenspannungsmeßverfahren wird hierdurch betragsmäßig größere Meßwerte liefern.

Zur Ermittlung des Eigenspannungsverlaufs durch die Schicht müssen größere Schichtstärken abgetragen werden, so daß zwei Einflüsse den ursprünglichen Eigenspannungsverlauf verändern können. Der erste Einfluß ist die Schwächung des Schichtquerschnitts, was den Ausführungen des Poliervorgangs entspricht. Der zweite Effekt ist, daß hierdurch Spannungsrelaxationen hervorgerufen werden können. Die Überlagerung beider Effekte

mit einem eventuell vorhandenen Spannungsgradienten wird dann das Meßergebnis darstellen.

Die Eigenspannungen an gespritzten und polierten Oberflächen unterschiedlicher Dicke sind in Bild 49 gegenübergestellt.

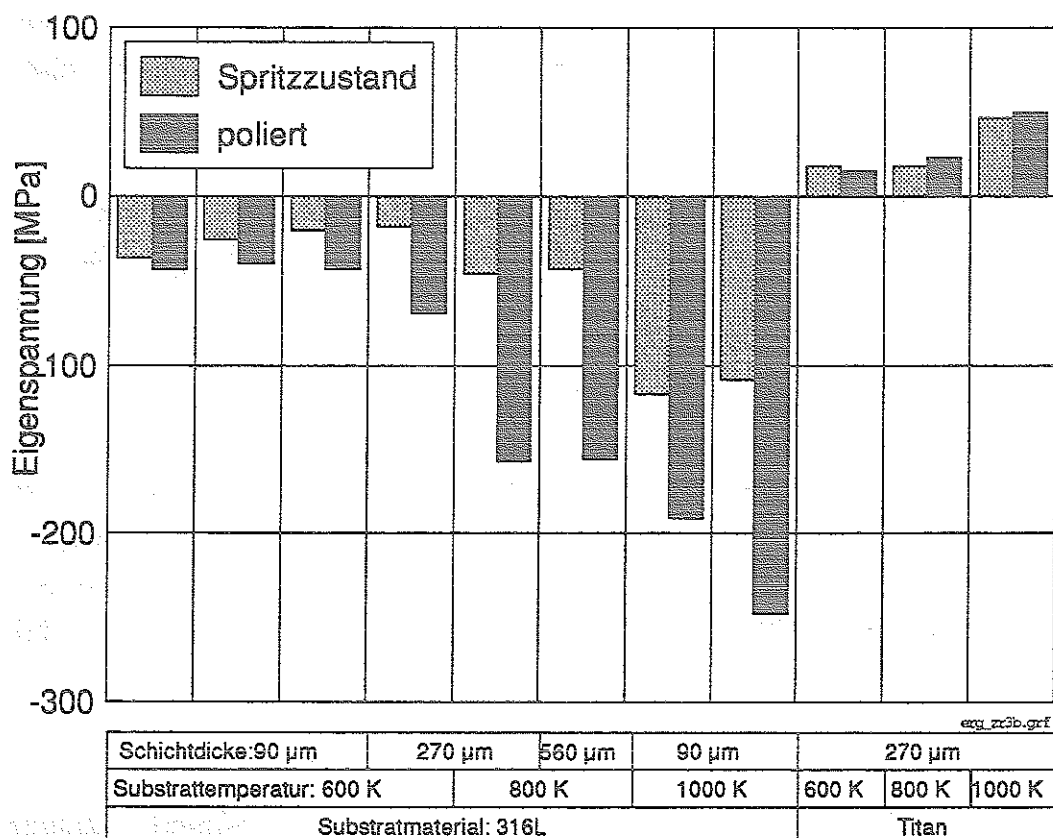


Bild 49: Röntgenografisch ermittelte Eigenspannungen in ZrO<sub>2</sub>- Schichten

An polierten Zirkonoxidschichten auf dem Substratmaterial 316L werden ca. doppelt so große Druckeigenspannungen gemessen, wie an den im Spritzzustand vermessenen Proben.

Wird die Veränderung der gemessenen Eigenspannungen vom Poliervorgang bestimmt, müßte er aber bei allen Schichten absolut gesehen den gleichen Effekt zeigen, was sich insbesondere bei geringen Eigenspannungen relativ stark auswirken muß. Die Gegenüberstellung der schon im vorhergehenden Kapitel behandelten Proben mit einer Schichtdicke von 90 µm zeigt, daß die betragsmäßige Veränderung des Eigenspannungszustandes klein und bei großen Eigenspannungen vernachlässigbar ist.

Sollte die Eigenspannungsveränderung durch den Materialverlust des Poliervorgangs bestimmt sein, müßte diese bei dünnen Schichten besonders groß ausfallen, was aber an den Meßergebnissen nicht zu beobachten ist. Die Beeinflussung der Eigenspannungen durch den Schichtabtrag wird auch in Kapitel 6.5. behandelt und unterstützt die hierzu getroffenen Aussagen.

Von den diskutierten Möglichkeiten wird daher der Hauptanteil der Druckeigenspannungsverdopplung dem Beseitigen der weniger eigenspannungsbehafteten rauhen Oberfläche zugeschrieben.

Der Einfluß des Poliervorgangs auf die Eigenspannungen einer zugbelasteten Schicht, wie sie auf Titansubstraten hergestellt wurden, ist bedeutend geringer. Von allen diskutierten Einflüssen kann nur der Schleifeffekt eine Verringerung der Eigenspannungen bewirken. Dies ist aber nicht zu beobachten, was den Ausführungen zu druckbelasteten Schichten entspricht. Schichten unter Zugeigenspannungen werden in ihrem Eigenspannungswert hauptsächlich durch ihre Streckgrenze begrenzt. Darüberhinausgehende Dehnungen werden von der Schicht mit Reißbildung und Spannungsabbau beantwortet, was die geringe Erhöhung der unter Zugeigenspannung stehenden Schichten erklärt.

#### 5.2.4. Vergleich der Röntgenbeugungs- und Bohrlochmeßergebnisse

Um die röntgenografischen Ergebnisse abzusichern, wurden zusätzlich Spannungsmessungen mit der Bohrlochmethode durchgeführt. Durch eine Bohrschrittiefe von 5 µm soll gleichzeitig der Schleifeinfluß auf die Röntgen-ergebnisse erfaßt werden.

Die röntgenografisch ermittelten Eigenspannungen basieren auf der Annahme eines rotationssymmetrischen Spannungszustands in der Mitte der Rundprobe. Daher wurden die von der Bohrlochmethode detektierten Dehnungen in x- und y- Richtung für den Vergleich gemittelt und über die Gleichung  $\sigma = E \varepsilon$  mit dem ermittelten makroskopischen Elastizitätsmodul  $E = 72 \text{ GPa}$  in Spannungen umgerechnet. Ein quantitativer Vergleich der Ergebnisse beider Verfahren läßt sich auf Grund der verfahrensbedingt unterschiedlich erfaßten Einflüsse nur in Sonderfällen realisieren. Diese Problematik wird auch im Zusammenhang mit der Definition von Eigenspannungen in [27] diskutiert. Aus diesem Grunde soll hier nur ein tendenzieller Vergleich durchgeführt werden.

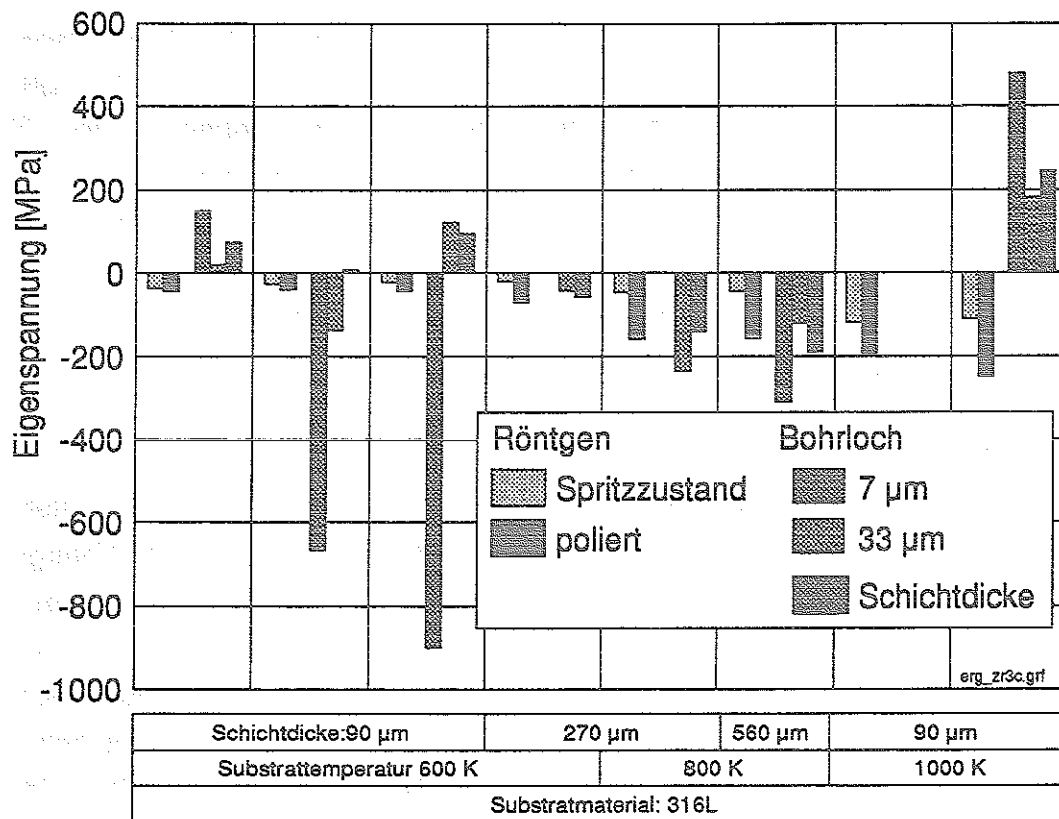


Bild 50: Eigenspannungsergebnisse der Röntgenmethode und der Bohrlochmethode im Vergleich

Die röntgenografischen Eigenspannungen stellen über die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von 7 µm gemittelte Werte dar, so daß für den Vergleich auch die Ergebnisse der Bohrlochmethode über diese Tiefe gemittelt wurden. Ergänzend wurden die Eigenspannungen auch über 33 µm und der gesamten Schichtdicke gemittelt in Bild 50 dargestellt. An einigen Proben konnte die hohe Auflösung von 7 µm mit der Bohrlochmethode nicht erreicht werden, so daß diese Ergebnisse in Bild 50 nicht enthalten sind.

Die Meßergebnisse beider Verfahren zeigen eine gute Übereinstimmung bei Schichtdicken von 270 µm und 560 µm. Die Bohrlochmeßergebnisse weichen bei dünnen Schichten sowohl bei einer Beschichtungstemperatur von 600 K als auch bei 1000 K gegenüber den Meßergebnissen der Röntgenbeugung stark ab und sind bei den drei identisch hergestellten Proben in sich widersprüchlich.

### 5.2.5. Vergleich der Röntgenbeugungs- und Simulationsergebnisse

Die schrittweise Annäherung der Simulationsergebnisse an die röntgenografisch ermittelten Meßergebnisse durch Einsetzen der gemessenen makroskopischen Materialeigenschaften wird am Beispiel einer 90 µm dicken ZrO<sub>2</sub>-Schicht auf einem 316L Substrat in Bild 51 verdeutlicht.

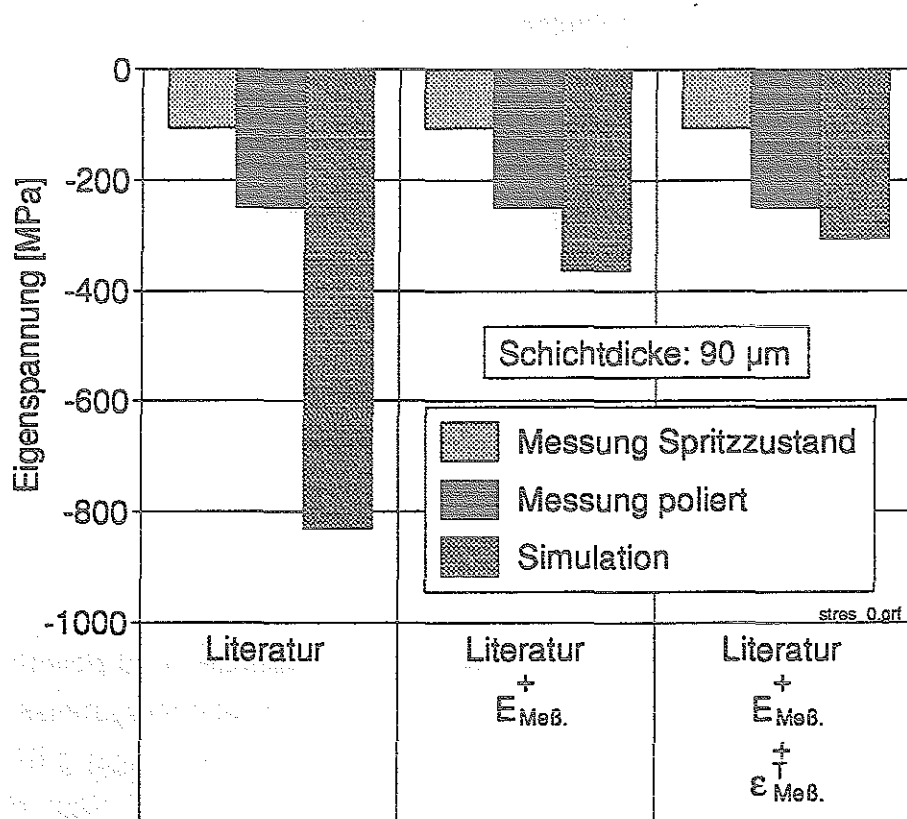


Bild 51: Verbesserung der Eigenspannungssimulation durch gemessene Materialeigenschaften

Ausgehend von den Materialeigenschaften aus der Literatur verbessert sich der Eigenspannungswert durch den Einsatz des gemessenen mittleren makroskopischen Elastizitätsmoduls der Spritzschicht von  $E_{Meß.} = 72$  GPa wesentlich. Eine weitere Verbesserung ist zu erreichen, wenn die gemessenen Wärmedehnungen  $\epsilon_{Meß.}$  des Substrat- und Schichtmaterials bei der Berechnung eingesetzt werden.

Die folgenden Simulationsergebnisse gründen daher auf den in Tabelle 8 zusammengefaßten thermischen Randbedingungen und den gemessenen

makroskopischen Materialeigenschaften. Die Spritzpartikeltemperatur  $T_c$  wurde für die Berechnung mit 2600 K angenommen.

| Spannungsmodell 2                      |                                                       |                        |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|
| Probenrückseite                        | Probenvorderseite<br>Heizen / Beschichten / Abkühlen  | Materialkennwerte      |
| $\epsilon_H = 1$                       | $\epsilon_{PL} = 1 / 1 / 1$                           | $E_{Meß.}$             |
| $T_H = 300 \text{ K}$                  | $T_{PL} = 2850 / 1850 / 300 \text{ K}$                | $T_c = 2600 \text{ K}$ |
| $\alpha_H = 15 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\alpha_{PL} = 145 / 140 / 15 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\epsilon_{Meß.}^T$    |

Tabelle 8: Standard-Parametersatz für Simulationsrechnungen an Zirkonoxidschichten

#### 5.2.5.1. Temperaturabhängigkeit der Eigenspannungen

In den Bildern 52 und 53 sind die Meßergebnisse an gespritzten und polierten Zirkonoxidschichten unterschiedlicher Dicke den Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Die berechneten Eigenspannungen sind geringfügig größer als die an polierten Schichten gemessenen. Der tendenzielle Verlauf der Eigenspannungen über die Substrattemperatur wird über die getroffenen Modell- und Materialeigenschaften gut erfaßt.

Die Eigenspannungen sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt. Die Meßergebnisse sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt. Die Meßergebnisse sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt.

Die Eigenspannungen sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt. Die Meßergebnisse sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt. Die Meßergebnisse sind in den Bildern 52 und 53 dargestellt.

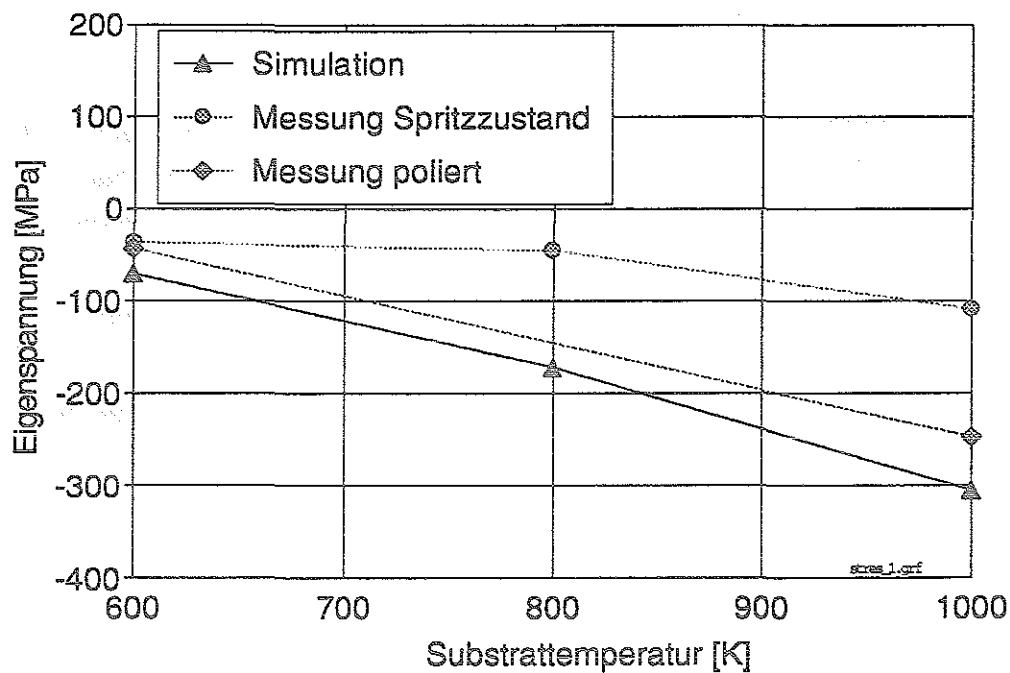


Bild 52: Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen an 90 µm dicken ZrO<sub>2</sub>-Schichten als Funktion der Substrattemperatur

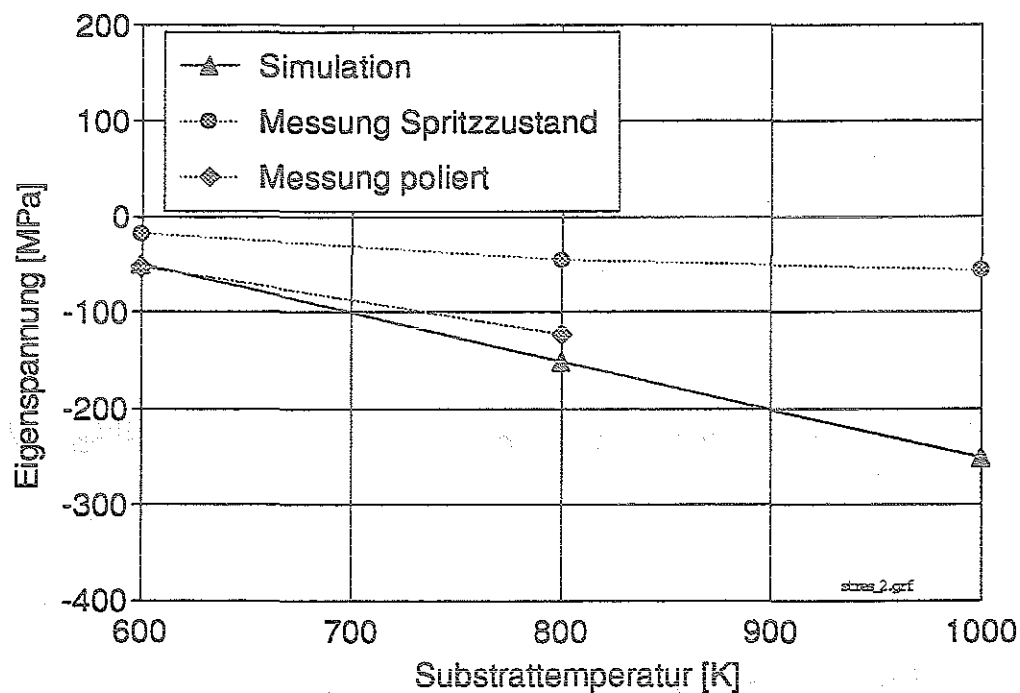


Bild 53: Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen an 270 µm dicken ZrO<sub>2</sub>-Schichten als Funktion der Substrattemperatur

### 5.2.5.2. Schichtdickenabhängigkeit der Eigenspannungen

Die Eigenspannungen sind in Abhängigkeit von der aufgetragenen Schichtdicke in Bild 54 dargestellt. Bei einer Beschichtungstemperatur von 1000 K wurden Zirkonoxidschichten mit einer Dicke von 90  $\mu\text{m}$ , 280  $\mu\text{m}$  und 560  $\mu\text{m}$  auf ein 316L-Substrat aufgetragen. Die Abhängigkeit der gemessenen Eigenspannungen von der Oberflächenrauheit ist durch den Vergleich mit Messungen nach Glättung der Oberfläche auch hier deutlich zu erkennen. Die Simulationsergebnisse zeigen, daß auch hier der Verlauf der gemessenen Eigenspannungen mit dem Ergebnis der Simulationsrechnungen sehr gut übereinstimmt.

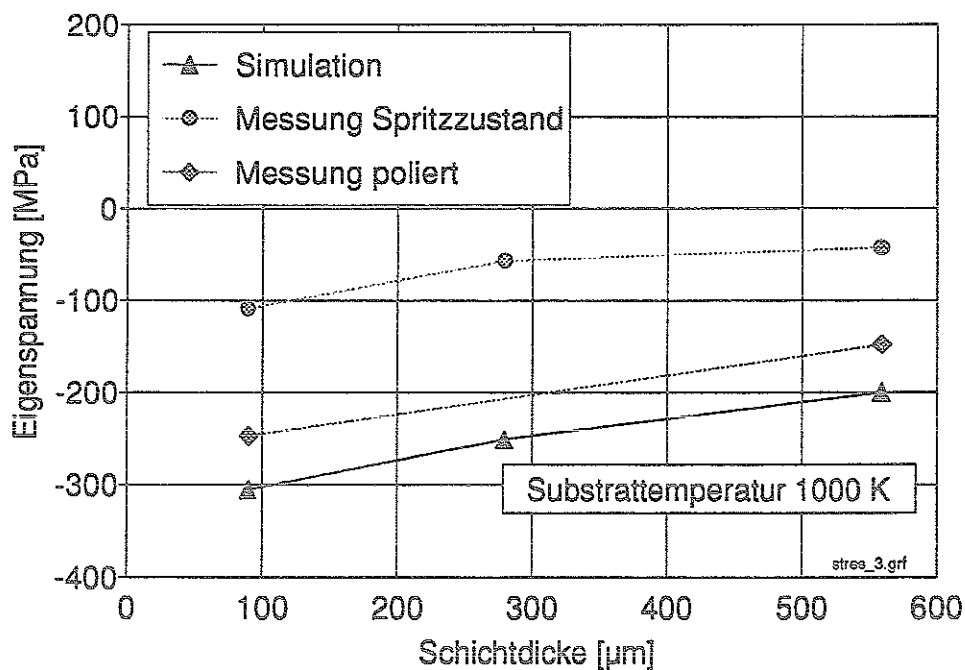


Bild 54: Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen an unterschiedlich dicken  $\text{ZrO}_2$ -Schichten

### 5.2.5.3. Schichtabtragsabhängigkeit der Eigenspannungen

Anhand der nachfolgenden Untersuchungen soll der Spannungsverlauf durch die Schicht ermittelt werden. Hierzu ist es erforderlich, bei Anwendung der

Röntgenbeugung die Schicht abzutragen. In den Eigenspannungsmessergebnissen sind die in Kapitel 5.2.3. diskutierten Einflüsse enthalten, wobei hier gleichzeitig der Einfluß des Materialverlusts und der eines Spannungsgradienten erfaßt wird.

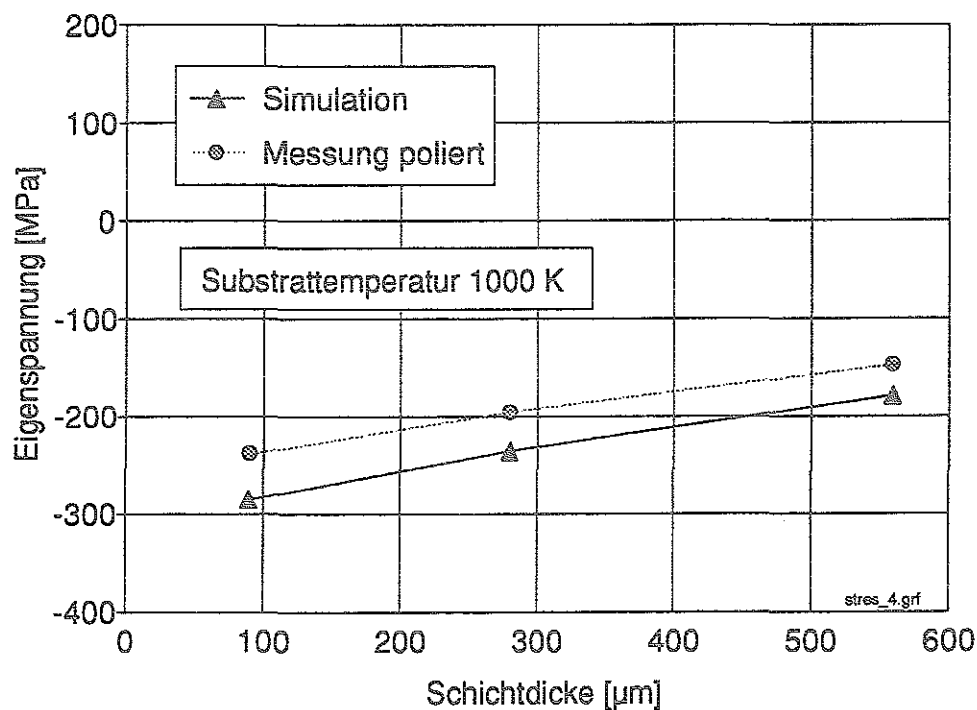


Bild 55: Änderung der Eigenspannungen nach diskretem Schichtabtrag im Vergleich mit Simulationsergebnissen

Vergleicht man die Eigenspannungen einer abgetragenen Schicht mit den Eigenspannungen an unterschiedlich dick hergestellten Schichten (Bild 54), ist eine Übereinstimmung im Meß- und Simulationsergebnis vorhanden. Dies ist auf die in beiden Fällen identische Temperaturführung während des Schichtaufbaus zurückzuführen. Das Verhältnis von Substratdicke zu Schichtdicke ist nach dem Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur für die Eigenspannungen im Substrat und der Schicht verantwortlich. Bei konstant bleibender Substratdicke entstehen in dünnen Schichten größere Spannungen als in dickeren Schichten, womit die Kurvenverläufe in den Bildern 54 und 55 plausibel werden. Zusätzlich kann z.B. ein zur vermessenen Oberfläche hin fallender Spannungsgradient in der Schicht nach deren Abtrag eine zusätzliche Spannungserhöhung im Meßergebnis bedeuten.

#### 5.2.5.4. Substratabhängigkeit der Eigenspannungen

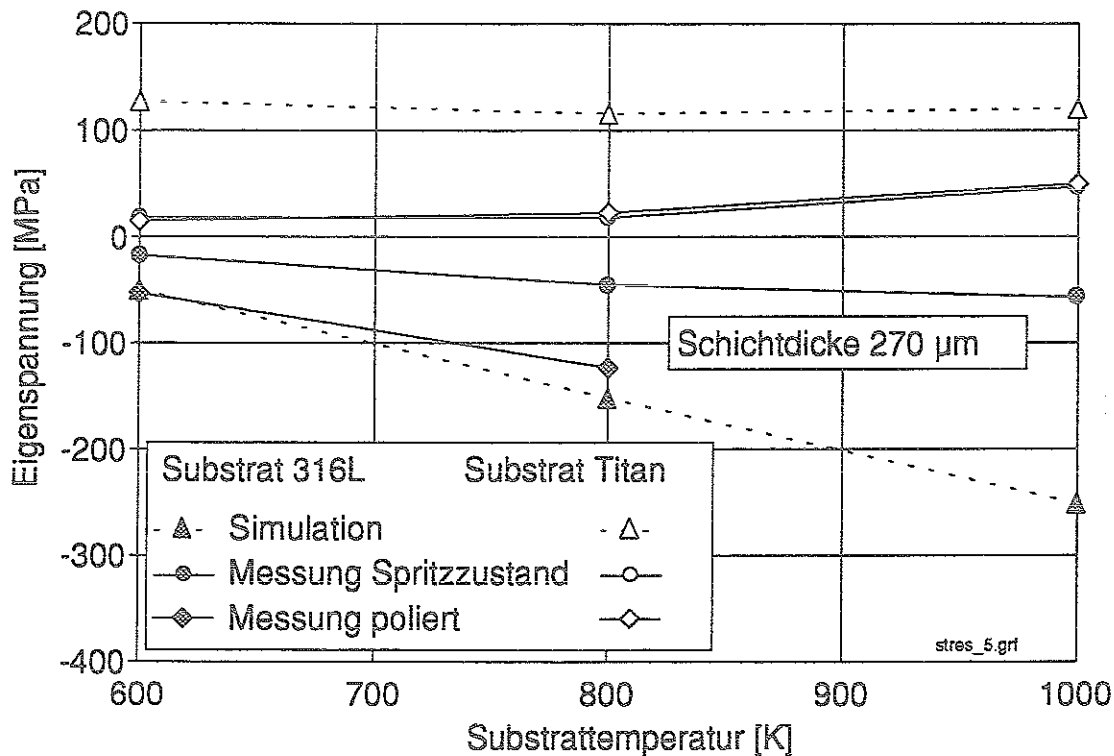


Bild 56: Gemessene und simulierte Eigenspannungen auf 316L- und Titan-Substraten

Die Meßergebnisse zeigen, daß Zugeigenspannungen nach dem Abkühlen der Probe in der Schicht entstehen, wenn das Substrat eine kleinere Wärmedehnung aufweist als das Schichtmaterial. Umgekehrt entstehen Druckeigenspannungen, wenn das Substratmaterial größere Wärmedehnungen aufweist. Die Simulationsergebnisse zeigen, daß die getroffenen Modellvorstellungen diesen Effekt gut erfassen können. Die quantitativen Abweichungen der Eigenspannungswerte zwischen Messung und Simulation in den zugbelasteten Proben wird von der Streckgrenze der Spritzschicht bestimmt. Da die Streckgrenze der Spritzschicht nicht als Meßwert vorliegt, wurde für die Simulation die Streckgrenze verwendet, die an dicht gesintertem  $\text{ZrO}_2$  gemessen wurde [39]. Daher liefert die Simulation für alle Beschichtungs-temperaturen eine konstante Eigenspannung von ca. 120 MPa. Die im Meßergebnis höheren Eigenspannungen mit zunehmender Beschichtungs-temperatur sind nicht nur mit der größeren Wärmedehnung der Schicht beim

Abkühlen auf Raumtemperatur zu begründen, sondern auch mit einer größeren Streckgrenze bei höheren Beschichtungstemperaturen durch die bessere Haftung einzelner Lamellen untereinander. Diese Vermutung korreliert auch mit den ermittelten Ergebnissen der Porositätszunahme bei niedrigeren Substrattemperaturen.

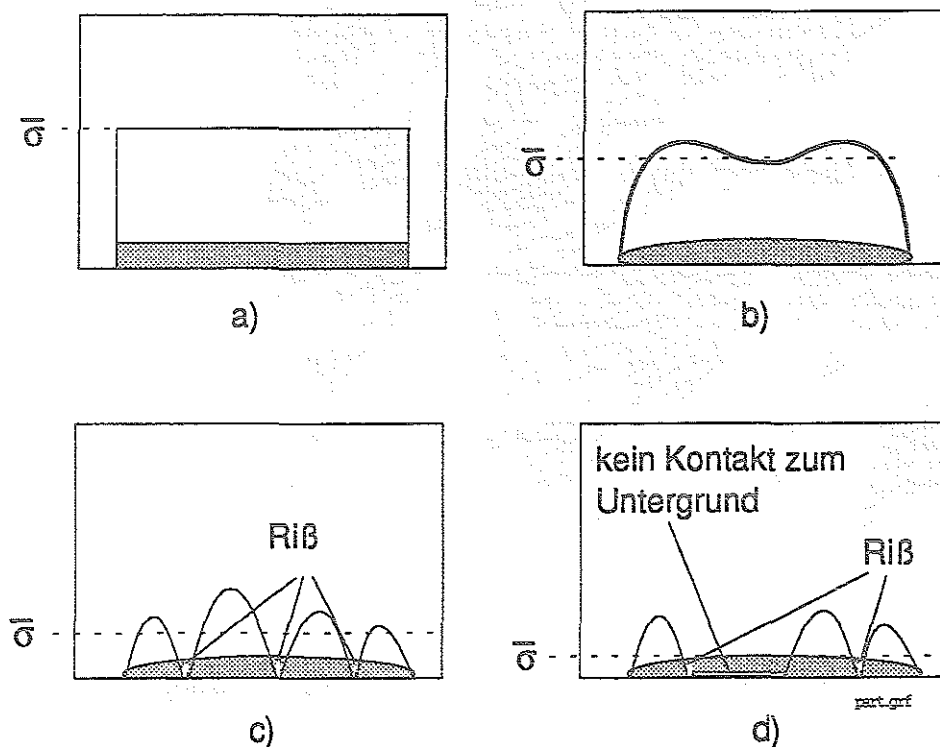


Bild 57: Eigenspannungen an a) idealem Partikel b) realem Partikel c) realem Partikel mit Rißbildung d) realem Partikel mit Rißbildung und schlechtem Kontakt zum Untergrund bei gleicher Dehnung

Durch das Abkühlen schmelzflüssiger Partikel auf die Substrattemperatur werden so große Zugspannungen erreicht, daß diese durch Rißbildung in den Partikeln abgebaut werden (Bild 57 c). Dadurch ergeben sich in den einzelnen Segmenten eines Spritzpartikels wesentlich geringere Eigenspannungen. Diese Segmentierung durch Rißbildung ist auch an REM-Aufnahmen in den Bildern 47 und 48 zu erkennen. Über das Röntgenbeugungsverfahren wird ein über mehrere Segmente gemittelter Spannungszustand  $\bar{\sigma}$  erfaßt, der daher erheblich kleiner ist, als er über die Simulationsrechnung berechnet wird. Hat das Partikel zum Untergrund nur teilweise Kontakt (Bild 57 d), bewirkt ein Riß die Entspannung großflächiger Bereiche. Dies führt dazu, daß die

Röntgenmessung einen noch größeren mittleren Spannungsabbau erfaßt. Die Rißbildung mit geringem Kontakt einzelner Lamellen untereinander wird durch die in Bild 58 dargestellte REM-Aufnahme an der Bruchfläche einer  $ZrO_2$ -Schicht deutlich.

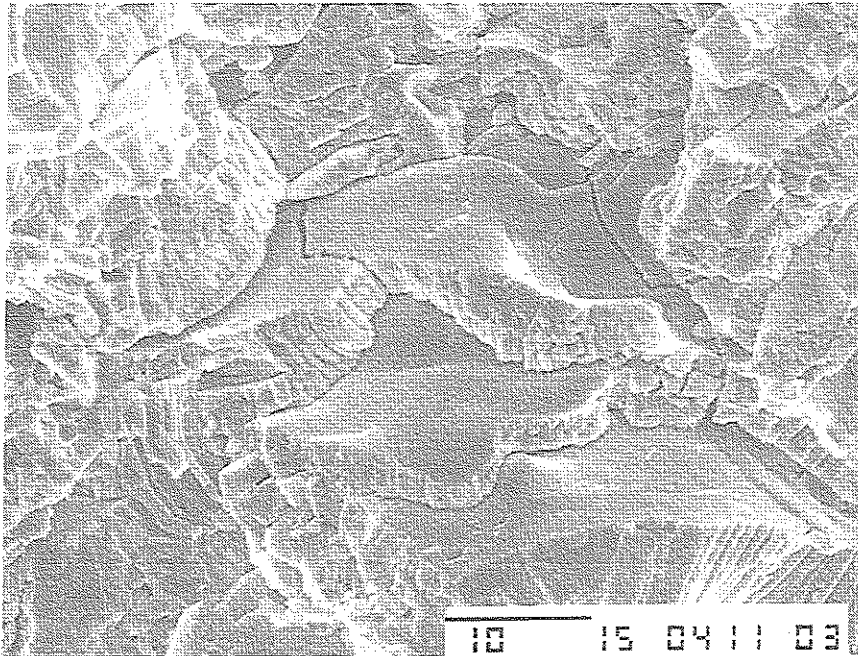


Bild 58: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Zirkonoxidspritzschicht

Weiterhin läßt sich an diesem Bild die Dicke einzelner Lamellen mit ca.  $6\text{ }\mu\text{m}$  ermitteln. Damit stammen die röntgenografischen Meßergebnisse aus ca. einer Lamellenlage, was die gegenüber der Simulationsrechnung geringeren Eigenspannungen erklärt.

Gleichzeitig sind die Abweichungen der Bohrlochergebnisse bei geringen Schichtdicken zu erklären. Durch die Schnittkräfte können einzelne Lamellen ihre Haftung zum Untergrund aufgeben, so daß eine kontinuierliche Übertragung der in tieferen Bereichen ausgelösten Dehnungen zu den Dehnungsmeßstreifen beeinträchtigt wird. Dieser Effekt ist von der Haftung einzelner Lamellen abhängig und daher schichtspezifisch. Die bei der Auswertung der Bohrlochergebnisse angewandte Kalibrierfunktion zur Ermittlung des Tiefenverlaufs müßte diesen Effekt daher berücksichtigen und für jede Schicht neu ermittelt werden.

### 5.3. Borkarbidsschichten

#### 5.3.1. Ergebnisse der Schichtcharakterisierung

##### 5.3.1.1. Porositäts- und Elastizitätsmessungen

In Anlehnung an die Ausführungen des Kapitels 5.2. wurden auch für Borkarbidsspritzschichten Untersuchungen zur Porositätsabhängigkeit vom Spritzabstand und der Substrattemperatur durchgeführt.

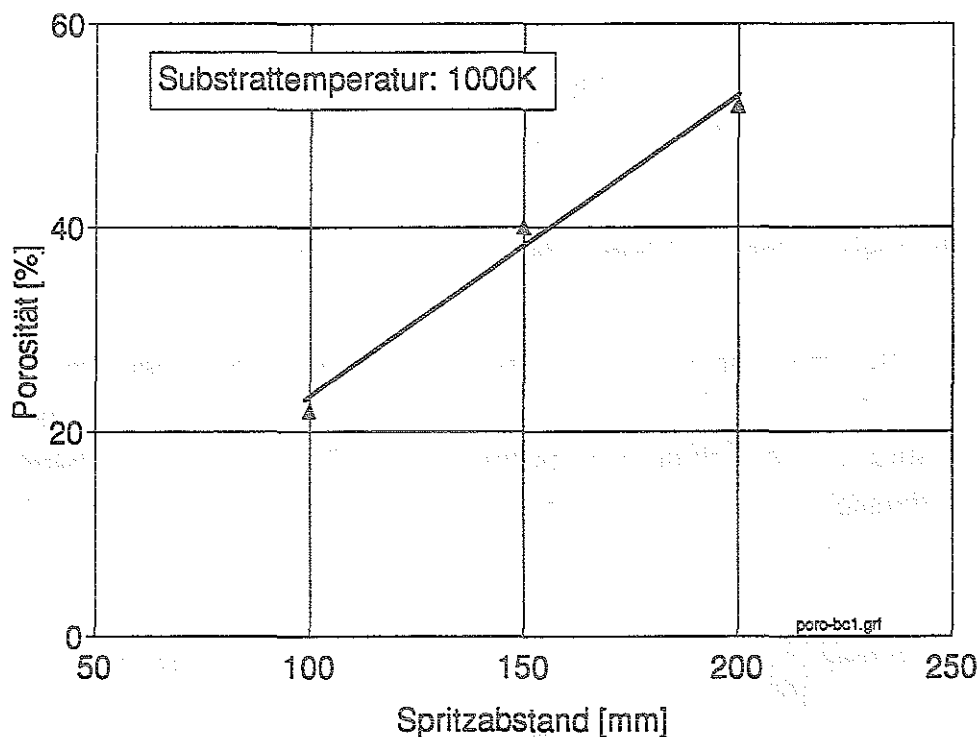


Bild 59: Abhängigkeit der Porosität vom Spritzabstand

Aus Bild 59 geht hervor, wie empfindlich die Porosität der Borkarbidsschicht vom Spritzabstand abhängt. Diese lässt sich linear über

$$p(a)[\%] = 23 + 0,3 \left( \frac{a}{[\text{mm}]} - 100 \right) \quad 100 \text{ mm} < a < 200 \text{ mm} \quad \text{Gl. (52)}$$

angeben.

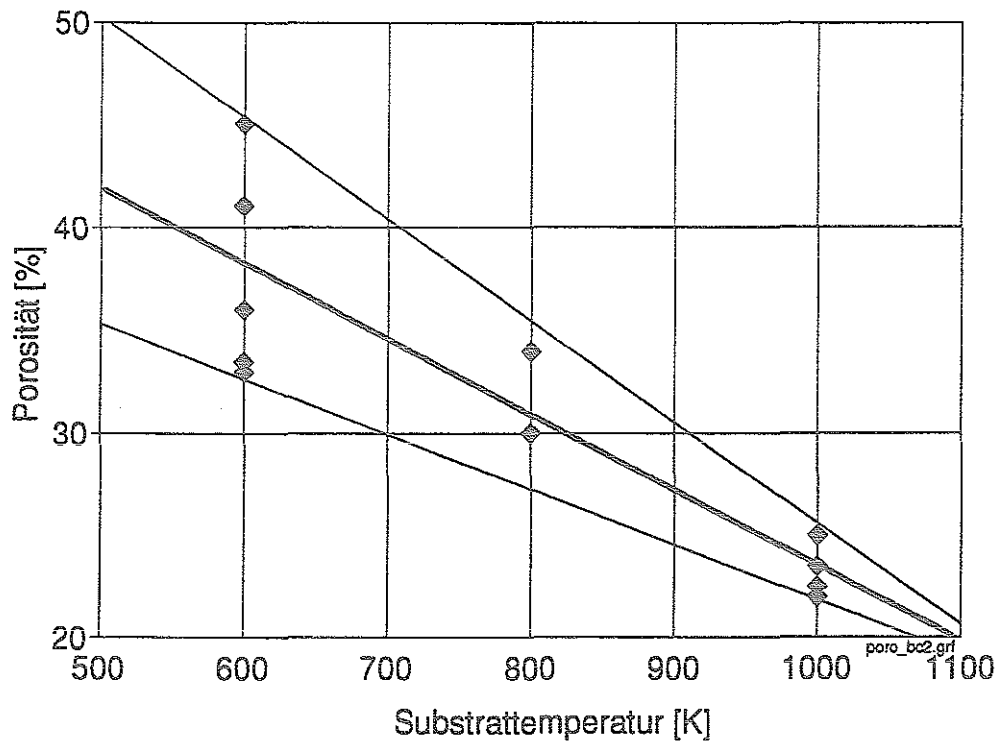


Bild 60: Abhängigkeit des Porositätsverlaufs über die Substrattemperatur

Über die Anzahl vorliegender Porositätsergebnisse läßt sich deutlich die Abnahme der Porosität mit Zunahme der Substrattemperatur erkennen. Gleichzeitig wird die Abnahme der Streuung mit Zunahme der Substrattemperatur deutlich. Die Ausgleichsgerade über die Meßpunkte wird nachfolgend angegeben.

$$p(T)[\%] = 24 - 0,035 \left( \frac{T}{[K]} - 1000 \right) \quad 600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K} \quad \text{Gl. (53)}$$

Geht man auch hier davon aus, daß die Porositätsabhängigkeit vom Spritzabstand unabhängig von der Substrattemperatur ist, kann die Porosität als Funktion des Spritzabstandes und der Substrattemperatur wie folgt angegeben werden:

$$p(a, T)[\%] = \left( 1 + 0,013 \left( \frac{a}{[\text{mm}]} - 100 \right) \right) \left( 24 - 0,035 \left( \frac{T}{[K]} - 1000 \right) \right) \quad \text{Gl. (54)}$$

$$100 \text{ mm} < a < 200 \text{ mm}$$

$$600 \text{ K} < T < 1000 \text{ K}$$

Im Vergleich zu den Zirkonoxidschichten, Bild 41, liegen die Porositäten etwa doppelt so hoch.

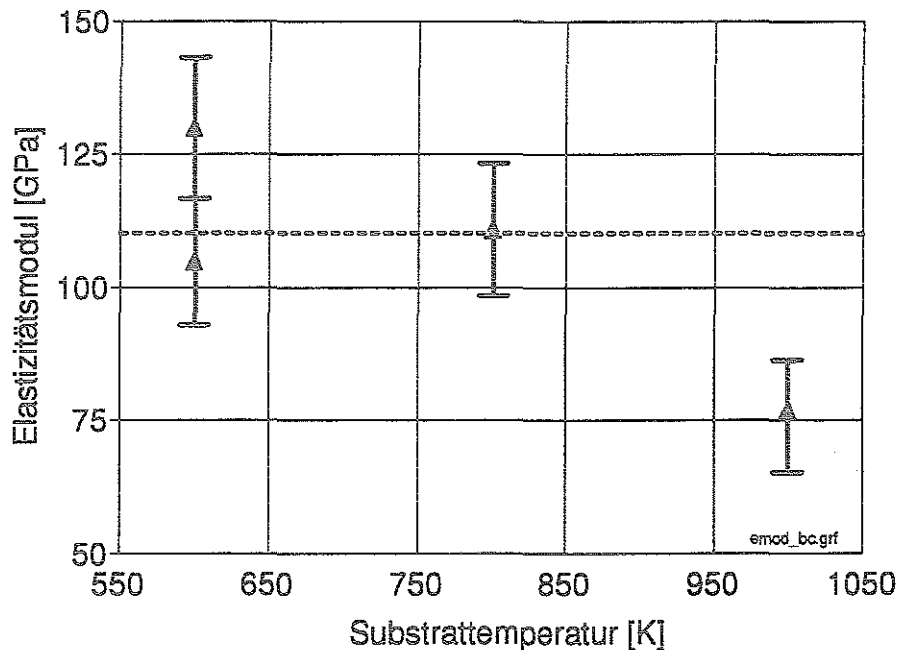


Bild 61: Gemessener Elastizitätsmodul an Borkarbidsschichten

Der Elastizitätsmodul von Borkarbidsschichten wurden mit der Ultraschallmethode bestimmt. Auf Grund der großen Schalldämpfung in B<sub>4</sub>C [43] konnte nur an Schichten unter 100 µm Dicke eine Elastizitätsbestimmung durchgeführt werden. Die bisher vorliegenden Meßergebnisse, zeigen in der Tendenz ein Absinken des Elastizitätsmoduls mit zunehmender Substrattemperatur. Gesichert ist durch diese Messungen jedoch die Aussage, daß der Elastizitätsmodul für plasmagespritzte Borkarbidsschichten mit ca. 110 GPa um den Faktor 4 kleiner ist als der des massiven B<sub>4</sub>C.

### 5.3.1.2. Wärmedehnungsmessungen

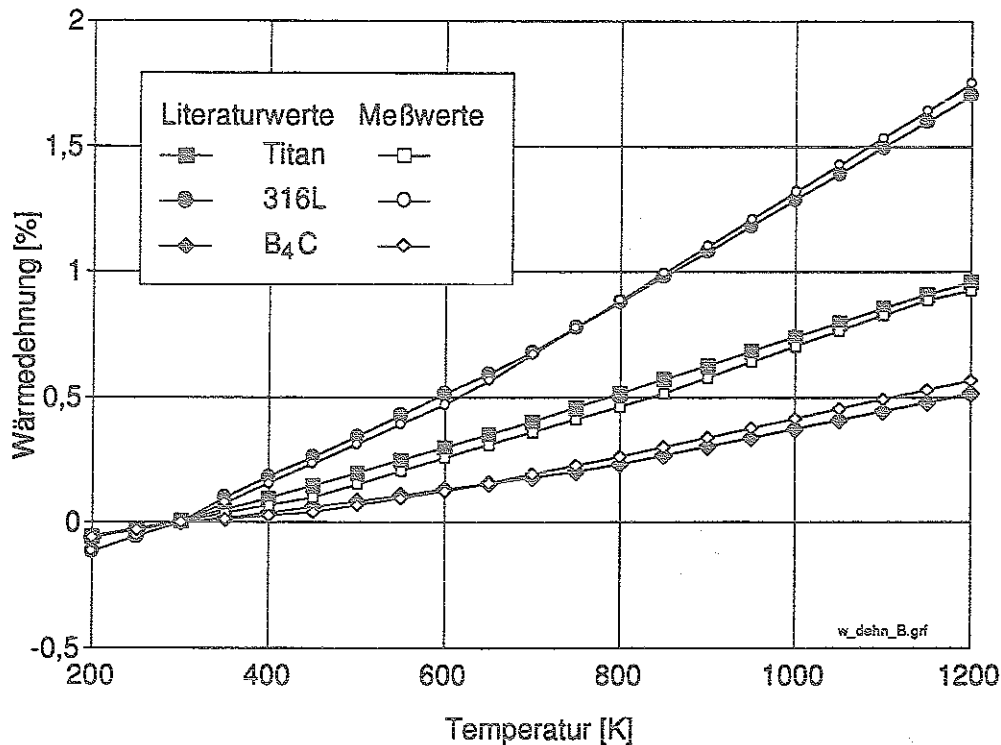


Bild 62: Vergleich gemessener Wärmeausdehnungen mit Datenbankmaterialien

Die Ergebnisse der Wärmedehnungsmessungen an Borkarbidsschichten zeigen keine nennenswerten Abweichungen zu den in der Literatur angegebenen Werten des massiven Materials, so daß Simulationsrechnungen mit den Literaturwerten durchgeführt wurden.

### 5.3.2. Vergleich gemessener und simulierter Eigenspannungen

Die röntgenografische Spannungsermittlung an Borkarbidsspritzschichten erfolgte vorerst mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung am Reflex (309) unter dem Winkel  $2\theta = 96,2^\circ$ . Die Eindringtiefe in dichtes B<sub>4</sub>C beträgt unter ( $\sin^2\psi = 0.3$ ) ca. 320  $\mu\text{m}$ . Da die röntgenografischen Elastizitätskonstanten für B<sub>4</sub>C in der Literatur nicht gefunden werden konnten, wurde der Elastizitätsmodul von 450 GPa und die Querdehnzahl von  $\nu = 0.207$  [30] für die Spannungsermittlung verwendet.

Auf Grund der hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, die in porösen B<sub>4</sub>C-Schichten über 1 mm betragen kann, wird die Bragg'sche-Bedingung verletzt, so daß der Drehpunkt des Goniometers ( $\vartheta$ -Achse) nicht mehr im Reflexionspunkt der Primärstrahlung liegt. In Bild 63 sind die Auswirkungen dargestellt. Die Peaklagenverschiebung wird in diesem Fall von der hohen Eindringtiefe bestimmt und nicht durch eine Netzebenenverspannung hervorgerufen. Dieser Effekt ist bei negativen  $\Psi$ -Verkippungen und kleinen Winkeln  $\vartheta_0$  besonders stark ausgeprägt. Die Auswertung der Meßergebnisse erbrachte grundsätzlich Zugeigenspannungen über 1 GPa. Eine nachträgliche Korrektur konnte nicht durchgeführt werden, da zum Teil durch die hohe Eindringtiefe der Röntgenstrahlung die Substratoberfläche erfaßt wurde und daher ein von der Schichtdicke abhängiger zufälliger Fehler in der Peaklagenverschiebung enthalten war.

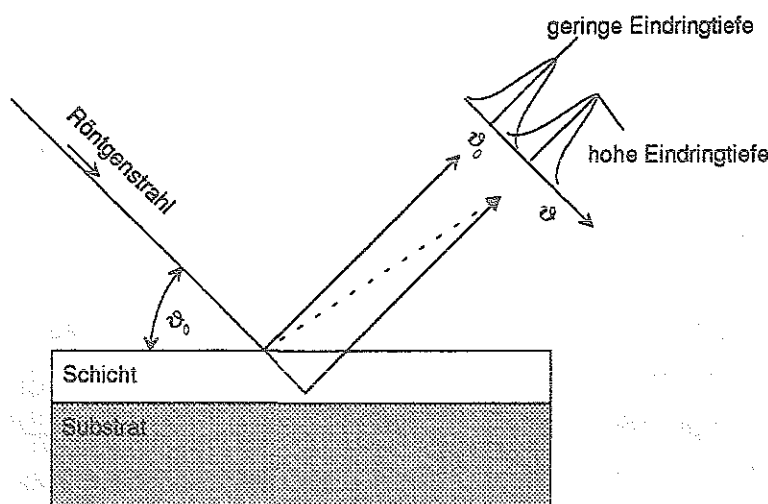


Bild 63: Meßfehler auf Grund hoher Eindringtiefen der Röntgenstrahlung

Es wurde deshalb dazu übergegangen, die Messungen mit einer Cr-Strahlung zu wiederholen, so daß die Eindringtiefe in porösen B<sub>4</sub>C-Schichten unter  $\sin^2\psi = 0.3$  dann nur ca. 220  $\mu\text{m}$  beträgt. Darüber hinaus kann die Peaklagenverschiebung bei einem Winkel von  $\vartheta_0 = 140^\circ$  in Rückstreugeometrie mit einer besseren Empfindlichkeit für die Netzebenenverspannung erfolgen.

Die geschilderte Problematik bleibt aber auf Grund der immer noch sehr großen Eindringtiefe, insbesondere für dünne Schichten, erhalten. Das angewandte Auswerteverfahren der  $\sin^2\psi$ -Methode setzt voraus, daß ein oberflächenparalleler, ebener Spannungszustand vorliegt. Dies ist bei der

großen Eindringtiefe nicht mehr der Fall. Weiterhin ist bisher der röntgenografische Elastizitätsmodul der vermessenen Netzebenenschar unbekannt.

Dies hat zur Konsequenz, daß die in Gleichung 7 eingehenden Größen nach einer Abschätzung des relativen Fehlers in den Elastizitätskonstanten  $s_2$  von 50 %, in der Steigung  $\frac{\partial \varphi, \psi}{\partial \sin^2 \psi}$  von 30% und der Peaklagenauswertung von

20% immer noch ein relativer Gesamtfehler im Eigenspannungsmeßwert von 100% vorhanden sein kann.

Dies hat zur Konsequenz, daß mit einem relativen Gesamtfehler im Eigenspannungsmeßwert von 100% gerechnet werden muß, wenn die in Gleichung 7 eingehenden Größen mit einem relativen Fehler in den Elastizitätskonstanten  $s_2$  von 50 %, in der Steigung  $\frac{\partial \varphi, \psi}{\partial \sin^2 \psi}$  von 30% und der

Peaklagenauswertung von 20% abgeschätzt werden.

Auf Grund der unsicheren röntgenografischen Meßergebnisse wurden noch einige Proben mit der Bohrlochmethode nachgemessen und für einen Vergleich mit den Simulationsergebnissen herangezogen.

Die in Kapitel 4.2. ermittelten thermischen Randbedingungen und die im Anhang angegebenen temperaturabhängigen Materialkennwerte wurden den Simulationsrechnungen zugrunde gelegt. Der bei 300 K ermittelte makroskopische Elastizitätsmodul von 110 GPa ist im Vergleich zum Literaturwert, der 450 GPa beträgt, um den Faktor 4 kleiner. Daher wurde die funktionale Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der Temperatur aus der Literatur übernommen, aber auf 110 GPa bei Raumtemperatur normiert.

Die den Simulationsergebnissen zugrunde liegenden Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

| Spannungsmodell 2                      |                                                       |                        |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------|
| Probenrückseite                        | Probenvorderseite<br>Heizen / Beschichten / Abkühlen  | Materialkennwerte      |
| $\epsilon_H = 1$                       | $\epsilon_{PL} = 1 / 1 / 1$                           | $E_{Meß}$              |
| $T_H = 300 \text{ K}$                  | $T_{PL} = 2850 / 2850 / 300 \text{ K}$                | $T_c = 2600 \text{ K}$ |
| $\alpha_S = 15 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\alpha_{PL} = 145 / 145 / 15 \text{ W/m}^2/\text{K}$ |                        |

Tabelle 9: Standard-Parametersatz für Simulationsrechnungen an Borkarbidsschichten

### 5.3.2.1. Vergleich der Bohrloch- und Simulationsergebnisse

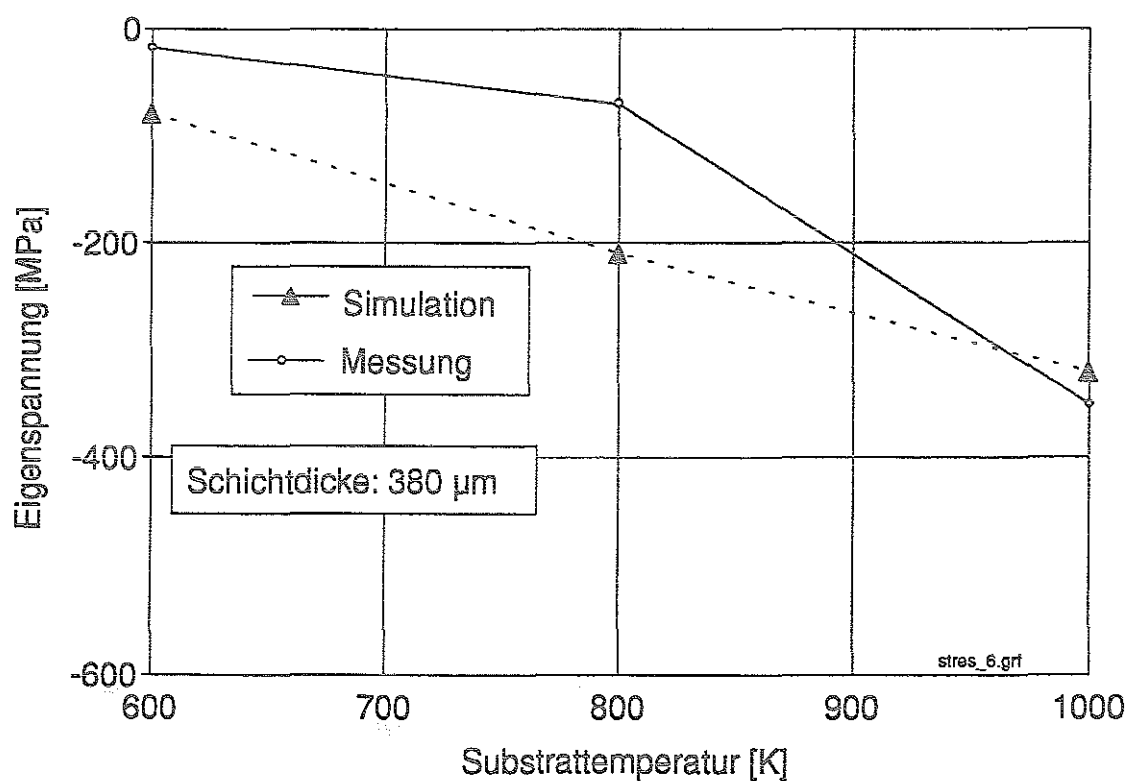


Bild 64: Eigenspannungsabhängigkeit von der Substrattemperatur im Vergleich zwischen Bohrlochmeß- und Simulationsergebnissen

Die gemessenen Dehnungen der Bohrlochmethode wurden über die Schichtdicke gemittelt und mit dem gemessenen Elastizitätsmodul über die Gleichung  $\sigma = E \varepsilon$  in Eigenspannungen umgerechnet. Die Proben wurden auf einem Titansubstrat mit einer Schichtdicke von 380  $\mu\text{m}$  hergestellt.

Die simulierten und gemessenen Eigenspannungen zeigen von der Substrattemperatur abhängig fallende Kurvenverläufe. Diese Tendenz wird auch im Vergleich mit der Röntgenmethode auf dem 316L-Substrat in Bild 65 wiedergegeben. Die quantitativ höheren Meß- und Simulationswerte sind auf Grund der in Bild 62 dargestellten unterschiedlichen Wärmeausdehnungen der Substratmaterialien entstanden.

### 5.3.2.2. Vergleich der Röntgenbeugungs- und Simulationsergebnisse

Die Ergebnisse der röntgenografischen Eigenspannungsmeßwerte an Proben mit einer Schichtdicke von 380  $\mu\text{m}$  auf einem 316L-Substrat sind in Bild 65 dargestellt.

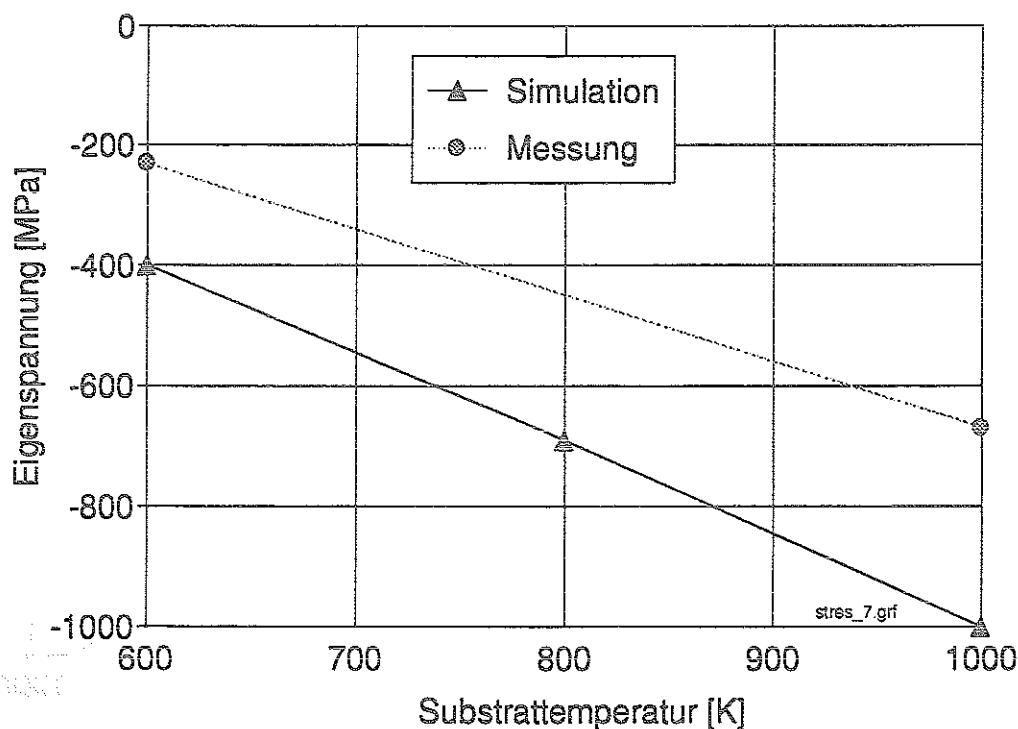


Bild 65: Vergleich der gemessenen- und simulierten Eigenspannungen einer 380  $\mu\text{m}$  dicken Borkarbidsschicht auf einem 316L-Substrat in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Der Vergleich zeigt, daß die Tendenz der temperaturabhängigen Eigenspannungen auch bei Borkarbidsschichten vom Simulationsprogramm erfaßt werden kann. Der quantitative Vergleich der Eigenspannungen zu den Ergebnissen der Zirkonoxidschichten zeigt, daß auch hier das Simulationsergebnis größer ist, als das Meßergebnis. Eine mögliche Begründung der Diskrepanz zwischen Messung und Simulation ist auch hier die anhand der Bilder 57 a-d diskutierte Ribbildung in einzelnen Lamellen, welche auch an den REM-Aufnahmen 66 und 67 einer B<sub>4</sub>C-Schichtoberfläche zu erkennen ist.

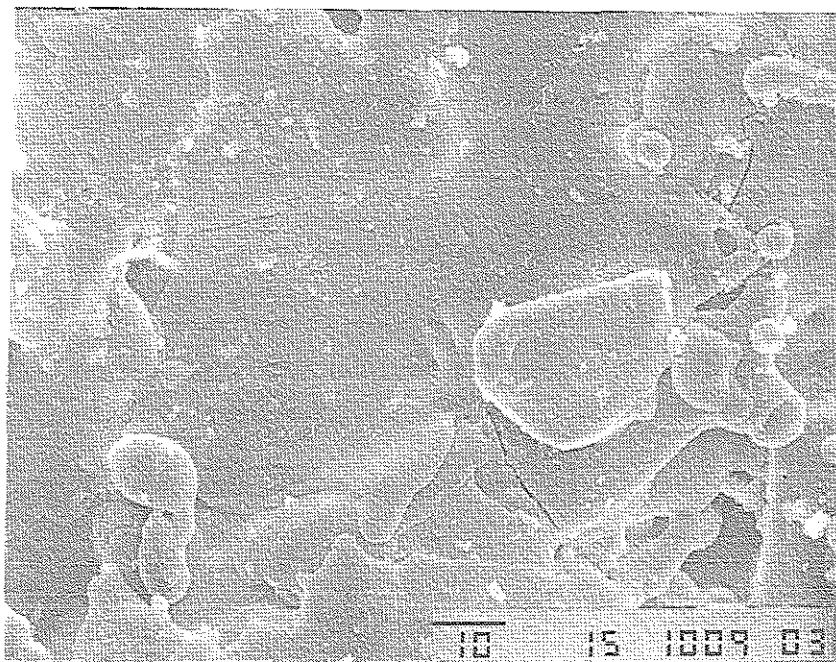


Bild 66: REM-Aufnahme einer B<sub>4</sub>C-Spritzschichtoberfläche

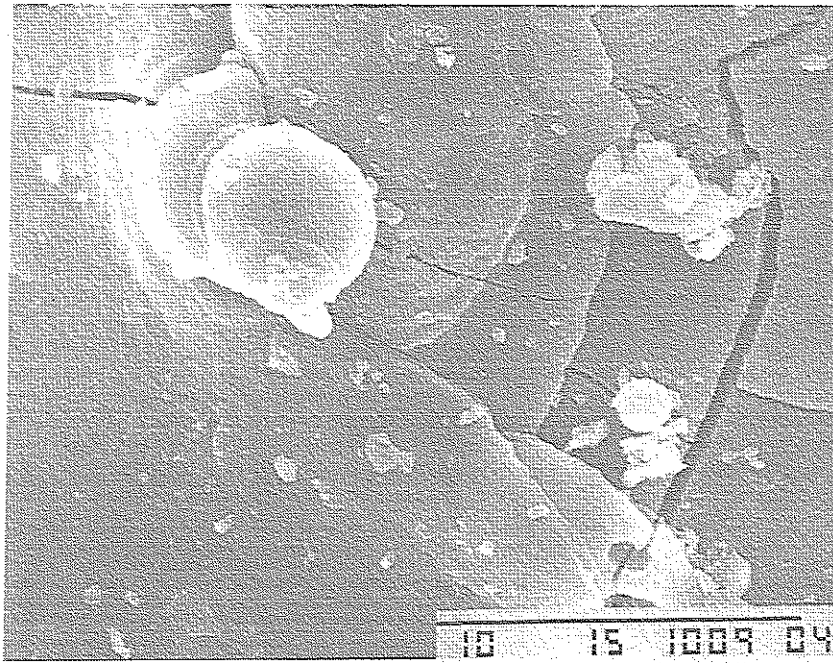


Bild 67: REM-Aufnahme einer B<sub>4</sub>C-Spritzschichtoberfläche

## 6. Simulationsstudien

### **6.1. Eigenspannungsbeeinflussung durch Partikelanzahl**

Der Schichtaufbau lässt sich mit Hilfe des Simulationsprogramms realitätsnah einstellen. Betrachtet man Bild 68, lässt sich der lamellare Aufbau der Zirkonoxidschicht sehr gut erkennen. Die einzelnen Spritzpartikel weisen eine Dicke von ca. 3 - 8  $\mu\text{m}$  auf. Eine Zirkonoxidschicht mit einer Dicke von 90  $\mu\text{m}$  lässt sich in 5 Spritzzyklen herstellen. Dabei wird pro Zyklus eine Schicht von 18  $\mu\text{m}$  aufgebaut. Es werden daher im Mittel ca. 3 Partikel pro Zyklus mit einer Dicke von 6  $\mu\text{m}$  die Schicht aufbauen. Die Unterschiede, welche sich im Temperatur- und Spannungsverlauf ergeben, wenn der Schichtaufbau über ein oder drei Partikel pro Spritzzyklus simuliert wird, sollen über Simulationsrechnungen dargelegt werden. Als Beispiel für die folgenden Betrachtungen sollen die Simulationsergebnisse für die Beschichtung eines 316L-Substrats bei 1000 K mit Zirkonoxid dienen.

### 6.1.1. Temperaturverlauf des Beschichtungsvorgangs

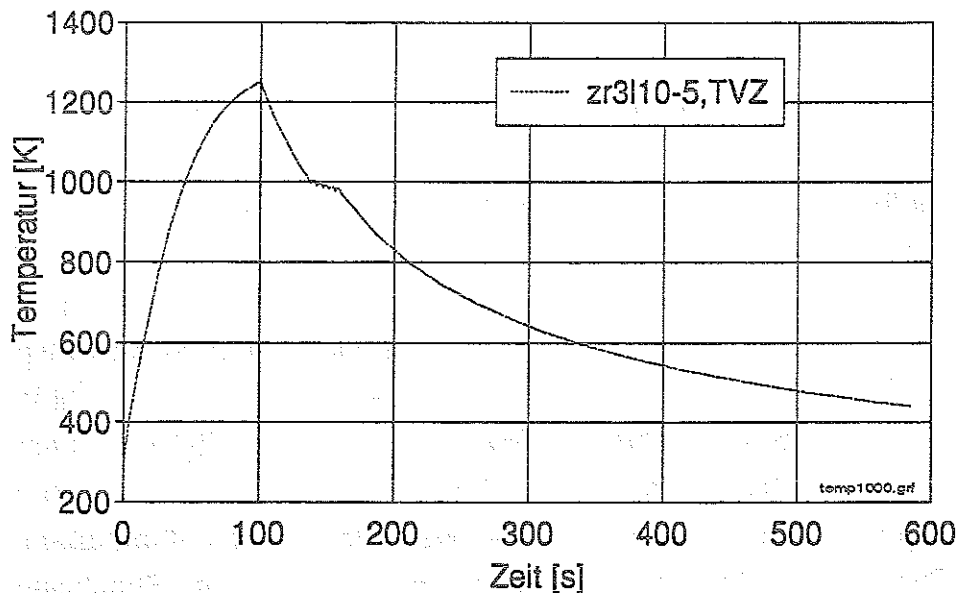


Bild 69: Berechneter Temperaturverlauf in der Mitte eines 316L-Substrats bei einer Beschichtungstemperatur von 1000 K

Der Meßort des Thermoelements liegt in der Substratmitte, so daß der reale Temperaturverlauf des kompletten Beschichtungsprozesses dem in Bild 69 dargestellten Verlauf entspricht. Die Änderung der Substratoberflächentemperatur beim Auftreffen eines schmelzflüssigen Partikels läßt sich mit einem Thermoelement auf Grund der Trägheit und der schlechten Ortsauflösung nicht messen. Simulationsrechnungen können diese Informationslücke unter der Voraussetzung exakter Modellannahmen schließen.

Der eigentliche Spritzprozeß mit der Temperaturerhöhung der Substratoberfläche durch schmelzflüssige Partikel wird als detaillierter Ausschnitt des betreffenden Zeitabschnitts in den folgenden Bildern dargestellt.

In Bild 74 ist der simulierte zeitliche Temperaturverlauf der Substratoberfläche dargestellt, welcher sich für den Aufbau der Schicht über ein Partikel pro Spritzzyklus ergibt. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt die Temperaturerhöhung der Substratoberfläche ab. Der Temperaturverlauf 2/10 mm tiefer im Substrat ist in Bild 75 dargestellt. Hier wird eine wesentlich geringere Temperaturerhöhung festgestellt.

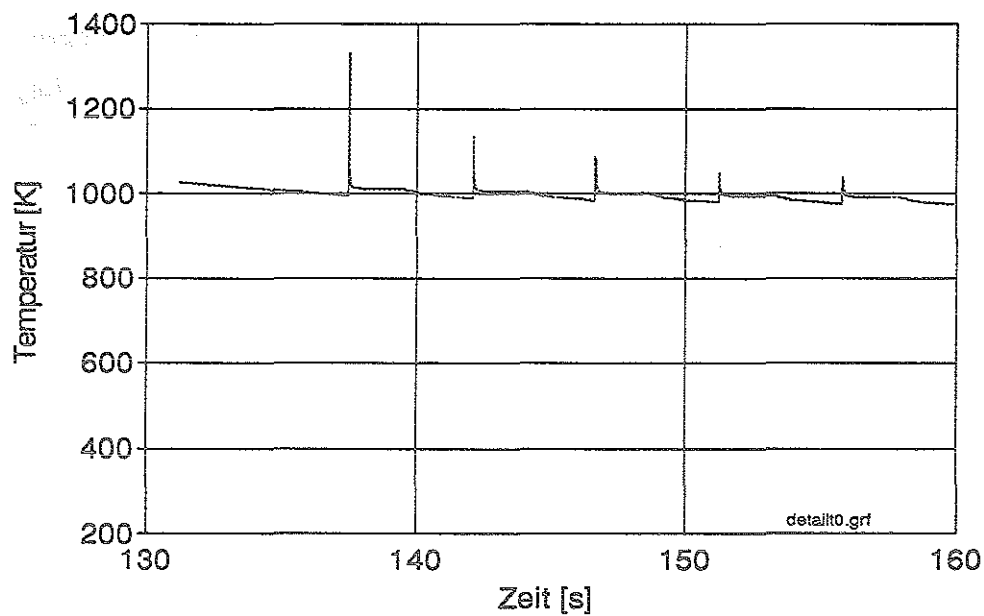


Bild 70: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs der Substratoberfläche bei einem Partikel pro Spritzzyklus

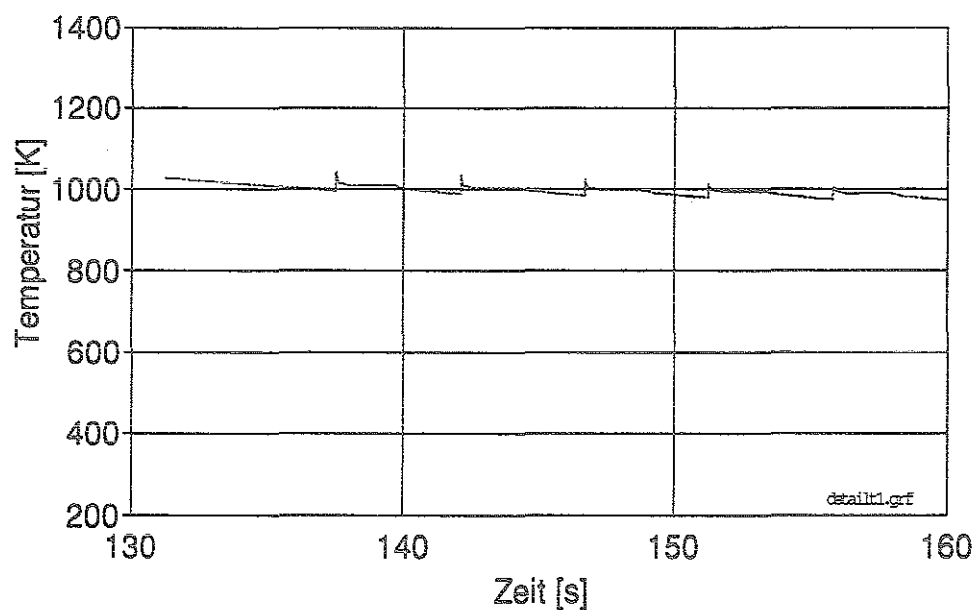


Bild 71: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs im Substrat 2/10 mm vor der Substratoberfläche bei einem Partikel pro Spritzzyklus

In den folgenden Bildern ist der zeitlich simulierte Temperaturverlauf dargestellt, wenn der Schichtaufbau mit drei Partikeln pro Spritzzyklus erfolgt. Die drei Temperaturpeaks pro Spritzzyklus zeigen, in welcher zeitlichen Folge die Partikel auf die Oberfläche treffen.

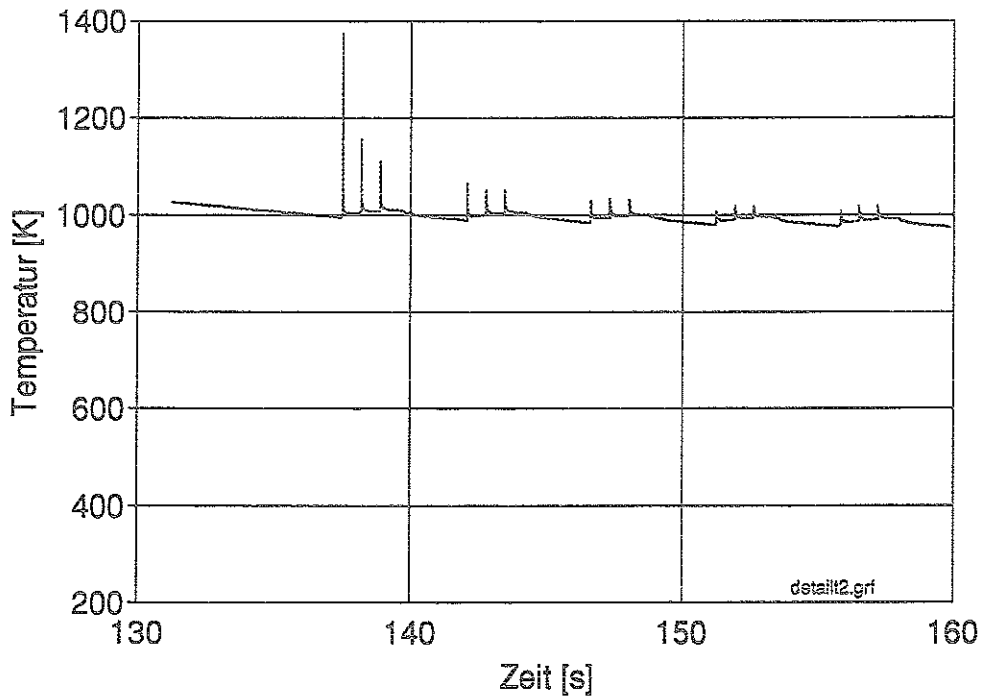


Bild 72: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs der Substratoberfläche bei drei Partikeln pro Spritzzyklus

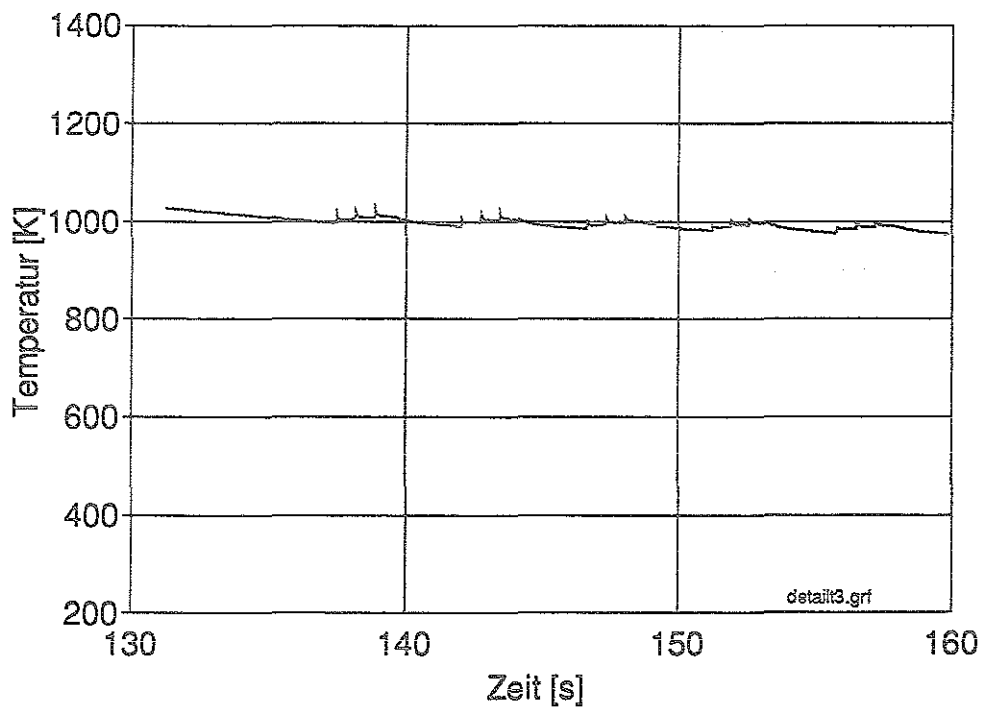


Bild 73: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs im Substrat 2/10 mm vor der Substratoberfläche bei drei Partikeln pro Spritzzyklus

Zu erkennen ist, daß 2/10 mm vor der Substratoberfläche nur noch eine sehr geringe Temperaturerhöhung stattfindet. Durch die mit zunehmender Schichtdicke fallende Temperatur wird die Isolationswirkung der Schicht wiedergegeben.

Die unterschiedlichen Temperaturverläufe bei der Simulation eines Partikels und der Simulation von drei Partikeln pro Spritzzyklus über die Substratdicke, sind in den Bildern 74 und 75 zu verschiedenen Zeiten dargestellt.

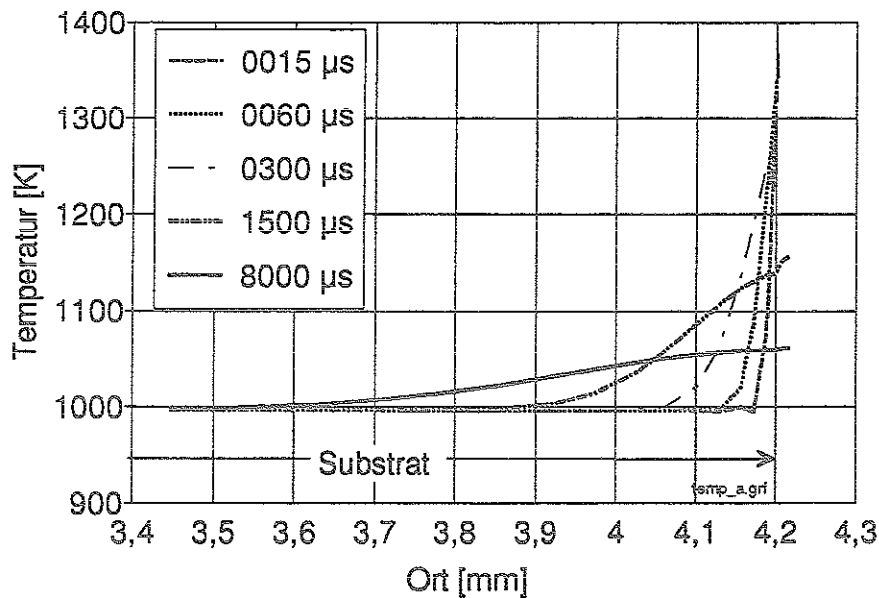


Bild 74: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs im Substrat nach dem Kontakt des ersten Partikels (1 Partikel)

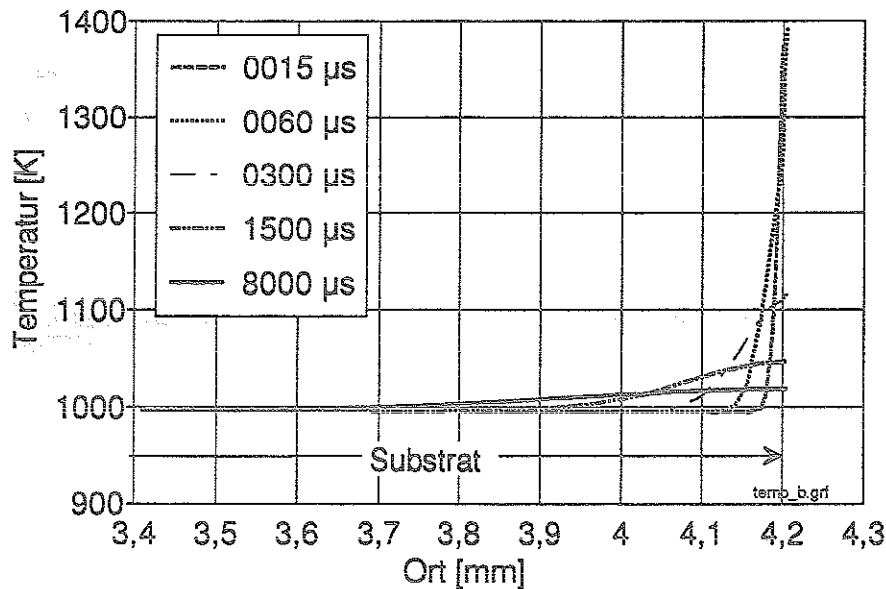


Bild 75: Detail des simulierten zeitlichen Temperaturverlaufs im Substrat nach dem Kontakt des ersten Partikels (3 Partikel)

Anhand der Darstellungen in den Bildern 74 und 75 wird deutlich, daß durch Erhöhen der Partikelanzahl pro Spritzzyklus bzw. Senken der thermischen Partikelmasse die temperaturbeeinflusste Zone der Substratoberfläche deutlich

geringer ausfällt. Durch die extrem hohen Abkühlgeschwindigkeiten der Partikel treffen erst neue Partikel wieder auf dieselbe Stelle, wenn das vorhergehende vollständig auf die Substrattemperatur heruntergekühlt ist.

Die thermischen Vorgänge des Beschichtungsprozesses lassen sich durch die Auswahl realistischer Partikelgrößen simulieren und damit gut an die realen Versuchsbedingungen anpassen. Das Temperaturverhalten oberflächennaher Materialbereiche läßt sich damit gut in Spannungsberechnungen berücksichtigen.

### 6.1.2. Spannungsverlauf nach der Abkühlung

Durch die Simulation des Schichtaufbaus über drei Partikel und einem Partikel pro Spritzzyklus wird der Spannungsverlauf, wie in Bild 76 dargestellt ist beeinflusst.

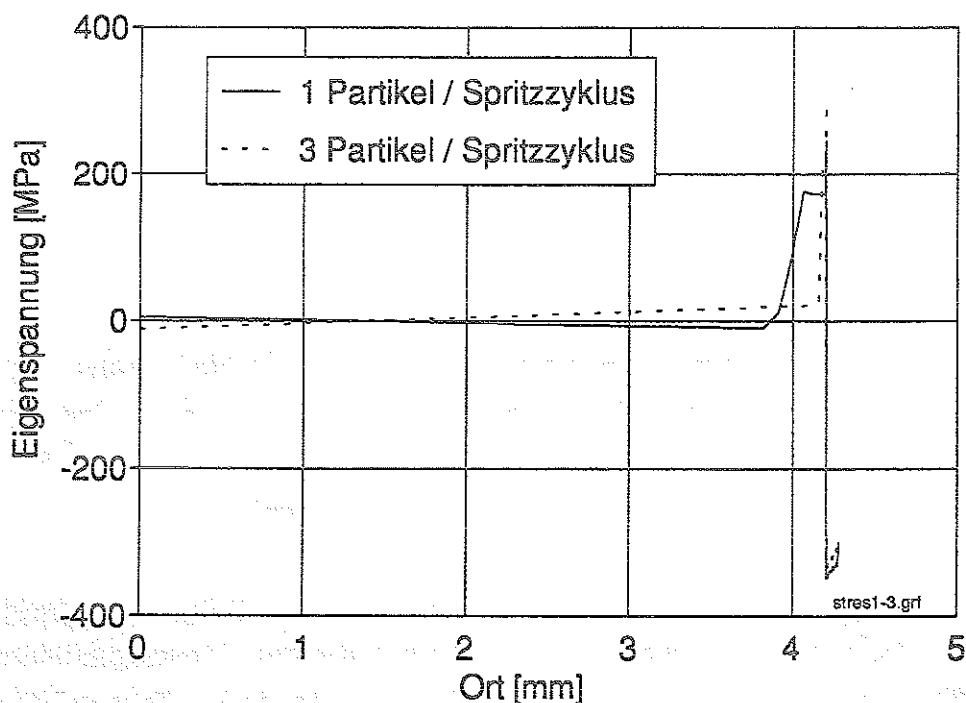


Bild 76: Spannungsverlauf durch Substrat und Coating nach der Abkühlung auf Raumtemperatur

Die Simulationsrechnung zeigt deutlich, daß durch drei Partikel pro Spritzzyklus die nahe am Interface liegenden Materialbereiche des Substrats

weniger von Spannungsrelaxationen betroffen sind. Der simulierte Spannungsverlauf durch das Substrat wird dadurch leicht verändert.

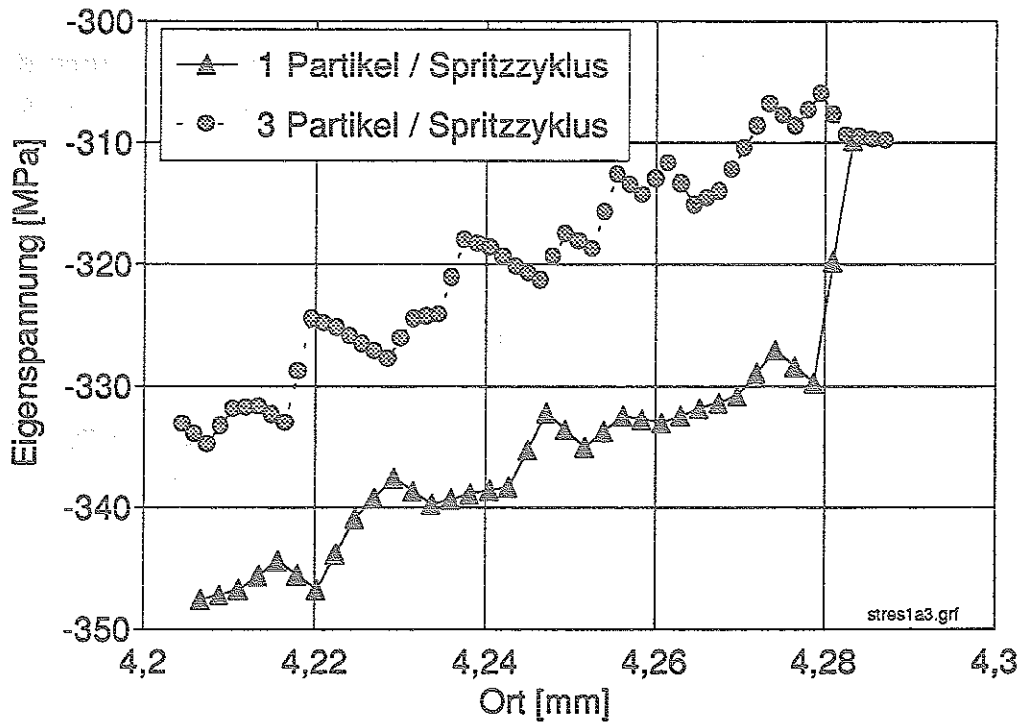


Bild 77: Unterschied des simulierten Spannungsverlaufs bei einem und drei Partikeln pro Spritzzyklus

Die Variation des Schichtaufbaus durch unterschiedliche Partikelanzahlen pro Spritzzyklus zeigt, daß im wesentlichen der Spannungsverlauf des Substrates beeinflusst wird. Die simulierten Schichteigenstressungen werden dagegen weder in ihrem Verlauf noch in ihrem quantitativen Wert beeinflusst.

Durch die dynamische Zeiteinteilung kann das Simulationsprogramm sowohl detaillierte zeitkritische Temperaturänderungen wie die der Partikelabkühlung erfassen als auch langsam ablaufende Temperaturänderungen über größere Zeitschrittweiten aufzeichnen. Dadurch kann die gesamte Temperaturgeschichte aufgezeichnet und gleichzeitig die Rechenzeiten und die Anzahl der Datensätze erniedrigt werden.

## 6.2. Eigenspannungsbeeinflussung durch unterschiedliche thermische Randbedingungen

Um die Auswirkungen von Schwankungen in den thermischen Randbedingungen durch das Betriebsverhalten der Plasmaanlage auf das Eigenspannungsverhalten der Schicht zu überprüfen, wurden Simulationsrechnungen mit veränderten thermischen Randbedingungen auf der Probenvorder- und rückseite durchgeführt.

Die Wärmeübergangszahlen wurden abweichend von der Standardauswertung (s. Tab. 8) so verändert, daß sich unterschiedliche Temperaturgradienten in der Probe einstellen, ohne den quantitativen zeitlichen Temperaturverlauf in der Probenmitte gravierend zu verändern. In Tabelle 10 sind die Randbedingungen aufgeführt, die einen größeren Temperaturgradienten bewirken. Tabelle 11 enthält die Randbedingungen, die einen kleineren Gradienten bewirken.

| Probenrückseite                        | Probenvorderseite<br>Heizen / Beschichten / Abkühlen | Materialkennwerte         |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\epsilon_H = 1$                       | $\epsilon_{PL} = 1 / 1 / 1$                          | $\epsilon_{Me\beta.}$     |
| $T_H = 300 \text{ K}$                  | $T_{PL} = 2850 / 1850 / 300 \text{ K}$               | $T_c = 2600$              |
| $\alpha_H = 25 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\alpha_{PL} = 155 / 150 / 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\epsilon_{T_{Me\beta.}}$ |

Tabelle 10: Berechnungsgrößen für Zirkonoxidschichten mit größerem Temperaturgradienten

Der größte Temperaturgradient zwischen Probenvorderseite und Probenrückseite stellt sich in der ersten Aufheizphase ein und beträgt bis zu 50 K. Der Unterschied im Temperaturgradienten zwischen den in Tabelle 10 und 11 aufgeführten Berechnungsgrößen beträgt weniger als 5 K.

| Probenrückseite                       | Probenvorderseite<br>Heizen / Beschichten / Abkühlen  | Materialkennwerte            |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------|
| $\varepsilon_H = 1$                   | $\varepsilon_{PL} = 1 / 1 / 1$                        | $\varepsilon_{Me\beta.}$     |
| $T_H = 300 \text{ K}$                 | $T_{PL} = 2850 / 1850 / 300 \text{ K}$                | $T_c = 2600$                 |
| $\alpha_H = 5 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\alpha_{PL} = 140 / 135 / 25 \text{ W/m}^2/\text{K}$ | $\varepsilon_{T_{Me\beta.}}$ |

Tabelle 11: Berechnungsgrößen für Zirkonoxidschichten mit kleinerem Temperaturgradienten

Bild 78 zeigt die simulierte Temperaturgeschichte und Bild 79 den simulierten Spannungsverlauf mit den Standard-Randbedingungen, wie sie sich für die drei Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K für ein 316L-Substrat mit einer Zirkonoxidschicht von 270  $\mu\text{m}$  einstellen.

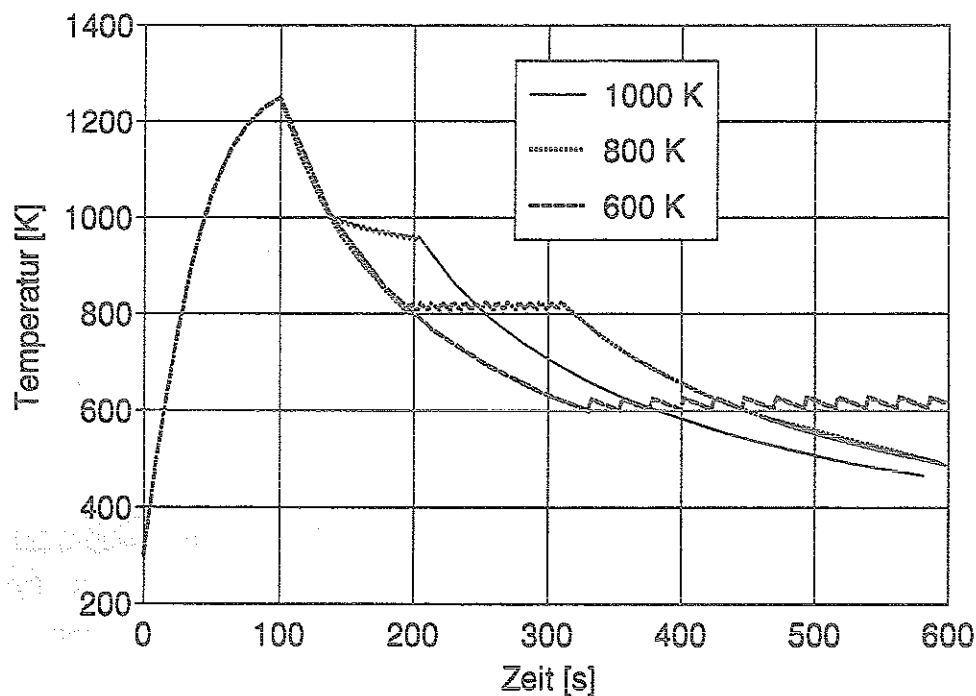


Bild 78: Simulierter Temperaturverlauf in der Substratmitte

Da durch die veränderten thermischen Randbedingungen keine wesentlichen Veränderungen im zeitlichen Temperaturverlauf und keine Abweichungen im

Eigenspannungsergebnis der Schicht festgestellt werden konnten, wurde auf deren Darstellung verzichtet.

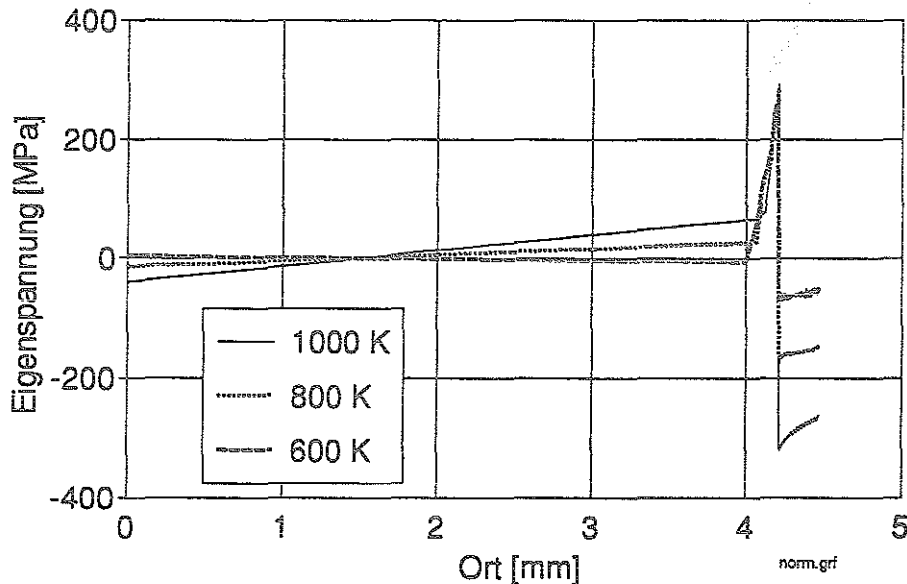


Bild 79: Spannungsverlauf in Substrat und Schicht nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur

Der Temperaturgradient hat auf Grund veränderter thermischer Randbedingungen für das Ergebnis der Simulationsrechnungen keine Bedeutung. Der absolute Temperaturwert hingegen zeigt nach der Abkühlung einen deutlichen Einfluß auf die Eigenspannungen, was in Kapitel 5.2.5.1. auch durch die Meßergebnisse belegt werden konnte.

### 6.3. Eigenspannungsbeeinflussung durch unterschiedliche Coating-Starttemperaturen

Die Temperatur der anfliegenden Partikel ist unbekannt und statistisch unterschiedlich verteilt. Bei der Standardauswertung wurde von einer mittleren Temperatur mit 2600 K ausgegangen. Der Einfluß der Partikeltemperaturen auf die Eigenspannungssimulation wird in den folgenden Bildern dargestellt. Dazu wurden Simulationsrechnungen mit Partikeltemperaturen von 2900 K und 2400 K durchgeführt und jeweils den Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K gegenübergestellt. Es wird auch hier eine Zirkonoxidschicht von 280 µm auf ein 316L-Substrat aufgebracht.

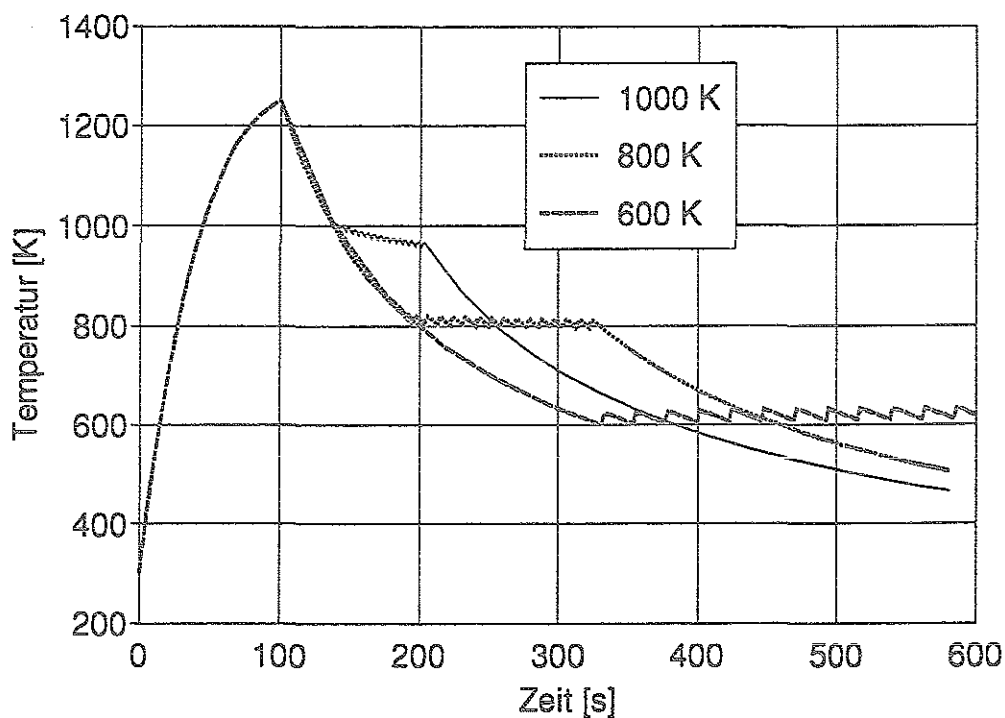


Bild 80: Temperaturverläufe in der Probenmitte für die Beschichtungs-temperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einer Partikeltemperatur von 2900 K

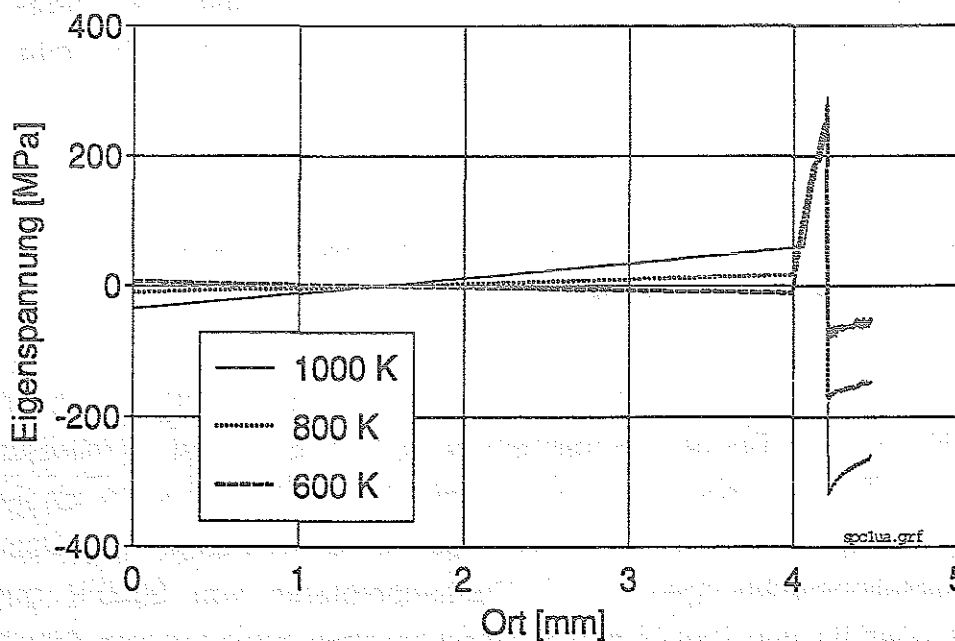


Bild 81: Spannungsverläufe für die Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einer Partikeltemperatur von 2900 K

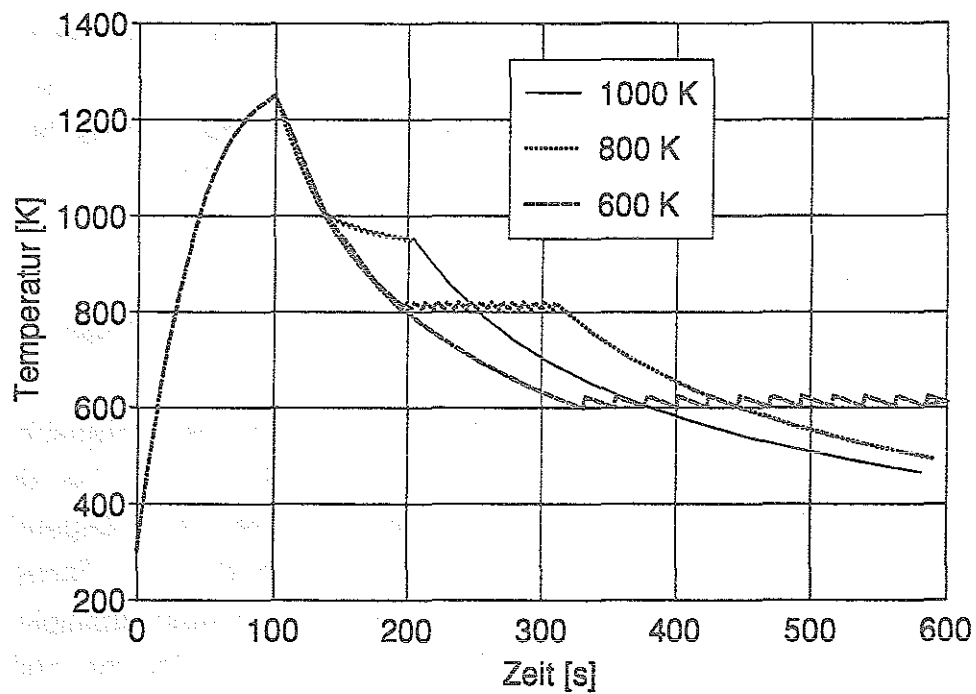


Bild 82: Temperaturverläufe in der Probenmitte für die Beschichtungs-temperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einer Partikel-temperatur von 2400 K

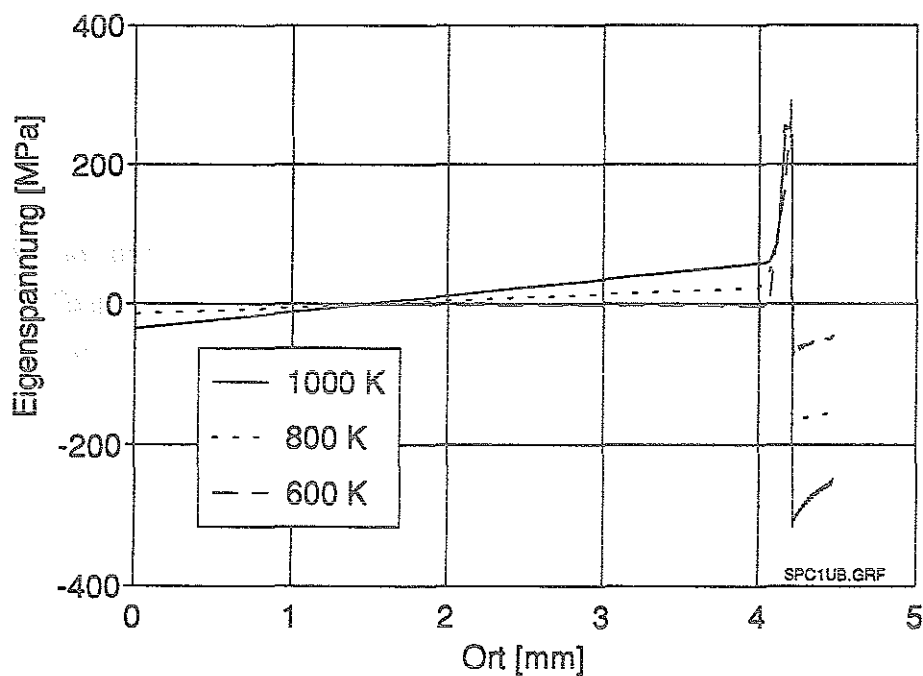


Bild 83: Spannungsverläufe für die Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einer Partikeltemperatur von 2400 K

Die Schichteigenspannungen werden durch die unterkühlten und überhitzten Partikeltemperaturen nur unwesentlich beeinflusst. Es zeigt sich aber eine wesentlich größere Beeinflussung der Eigenspannungen in den oberflächennahen Materialbereichen des Substrats, was auf die größere Wärmeinkopplung durch die schmelzflüssigen Spritzpartikel zurückzuführen ist.

#### 6.4. Eigenspannungsbeeinflussung durch Materialkenngrößen

Die Zirkonoxid- und Borkarbidsschichten weisen einen erheblichen Porenanteil auf. Um die dadurch bedingte Änderung der Materialkenngrößen bei der Temperaturberechnung berücksichtigen zu können, wurden folgende Abschätzungen gemacht. Die Änderung der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität ist direkt proportional zum Porenanteil. Die Wärmeleitfähigkeit dagegen ist eine gerichtete Größe und erfährt bei lamellarem Schichtaufbau und punktuellen Wärmebrücken eine wesentlich größere Änderung. Bei der Bestimmung dieser Größe gehen daher wesentlich die Porenform und Ausrichtung, sowie die Anzahl der Wärmebrücken ein. Bei einem Porositätsanteil von 10 % wird für die Wärmeleitfähigkeit ein Faktor zwischen 0.9 und 0.2 abgeschätzt. Der Faktor für die Dichte und die spezifische Wärmekapazität wird mit 0.9 angenommen.

Die Temperaturleitfähigkeit  $\frac{\lambda}{\rho c_p}$  kann daher mit einem Faktor zwischen 1.11 und 0.24 behaftet sein.

Um den Einfluß der Porosität auf die Eigenspannungsberechnung besser beurteilen zu können, wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, in denen die Temperaturleitfähigkeit der Schicht mit dem Faktor 0.2 versehen wurden.

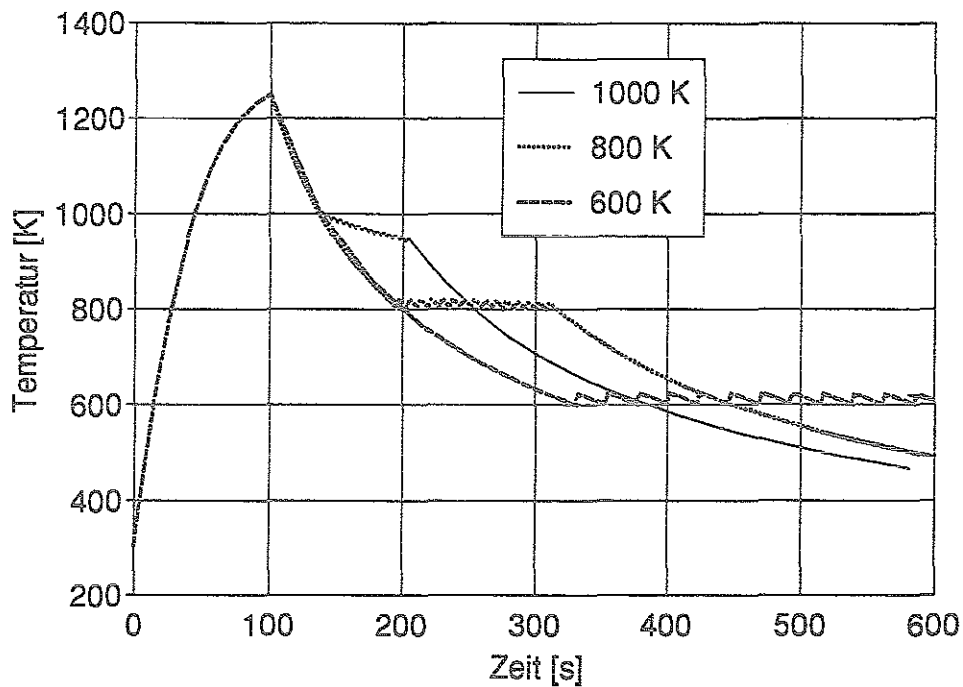


Bild 84: Temperaturverläufe in der Probenmitte für die Beschichtungs-temperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K

Bild 85 zeigt, daß die quantitativen Schichteigenspannungen weitgehend unverändert bleiben. Es zeigt sich aber ein geringfügig anderer Spannungsverlauf durch die Schicht. Demnach kann auch durch die veränderte Temperaturleitfähigkeit keine wesentliche Eigenspannungsveränderung herbeigeführt werden.

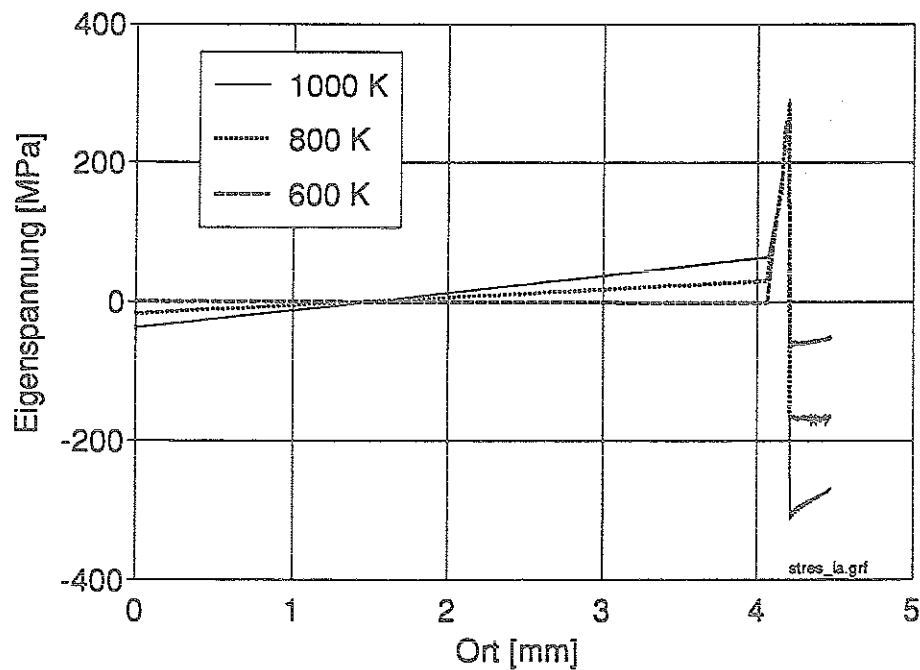


Bild 85: Spannungsverläufe für die Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit um den Faktor 0.5 verkleinerter Temperaturleitfähigkeit der Schicht

Zur Beurteilung der Eigenspannungsabhängigkeit vom Elastizitätsmodul der Spritzschicht werden die aus der Literatur bekannten Elastizitätswerte in der Simulation um den Faktor 2 und den Faktor 5 verkleinert und in den Bildern 86 und 87 gegenübergestellt.

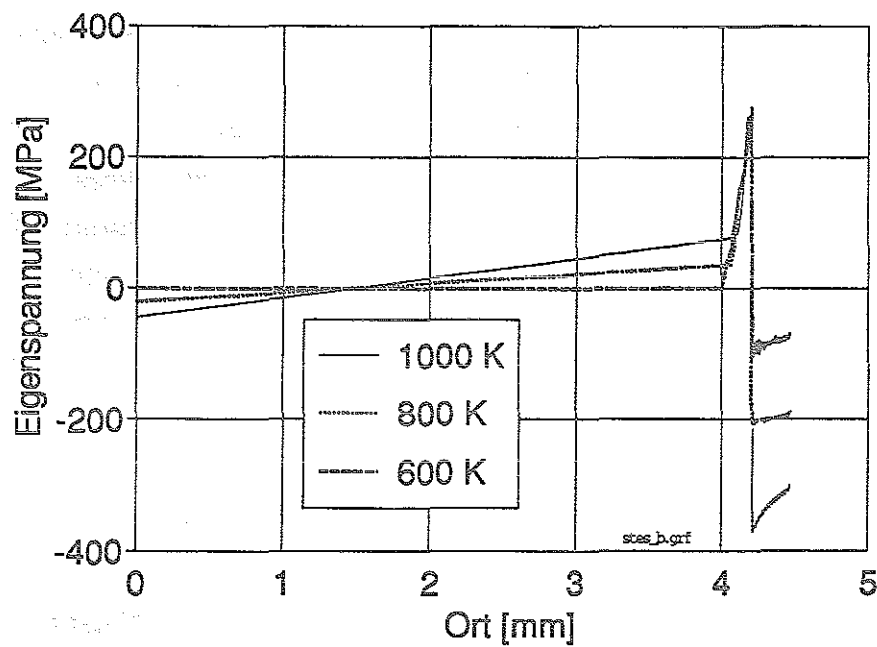


Bild 86: Spannungsverläufe für die Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einem Elastizitätsmodul der Schicht von  $E/2$

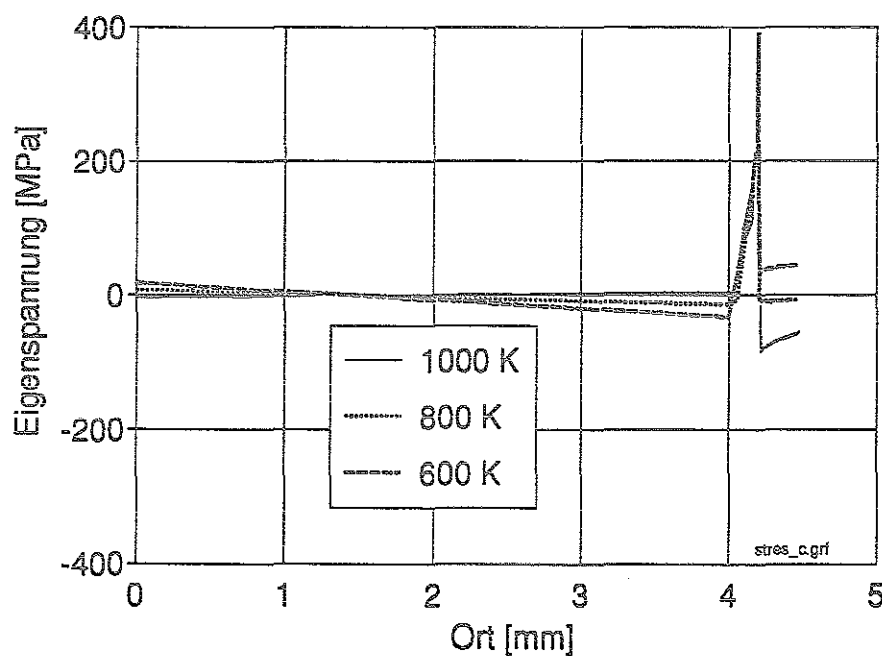


Bild 87: Spannungsverläufe für die Beschichtungstemperaturen von 600 K, 800 K und 1000 K mit einem Elastizitätsmodul der Schicht von  $E/5$

Da beim Abkühlen der Probe die auftretenden Dehnungen in der Schicht wesentlich von der Wärmedehnung des Substrates bestimmt werden und damit feststehen geht die Änderung des Elastizitätsmoduls direkt linear in die Eigenspannungsberechnungen ein. Die Halbierung des makroskopischen Elastizitätsmoduls der Schicht hat in erster Näherung auch eine Halbierung der Schichteigenspannungen zu Folge. Da der Elastizitätsmodul an Spritzschichten nur 20% des massiven Materials betragen kann und erheblichen Schwankungen unterliegt ist seine meßtechnische Ermittlung für Simulationsrechnungen von entscheidender Bedeutung.

### 6.5. Eigenspannungsbeeinflussung durch Schichtabtrag

Die Eigenspannungsänderung durch den Schichtabtrag ist eine beeinflussende Komponente zur Beurteilung des Eigenspannungsverlaufes über die Röntgenbeugung. Die Änderung des Eigenspannungsverlaufes durch den Schichtabtrag wurde deshalb simuliert und in den folgenden Bildern dargestellt.

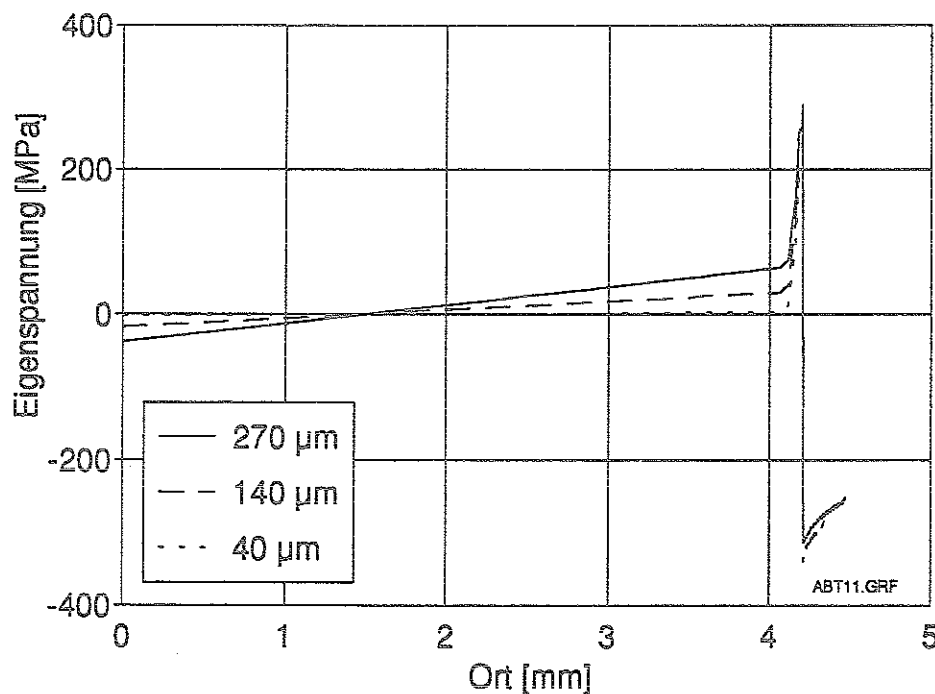


Bild 88: Spannungsverläufe nach Schichtabtrag bei einer Beschichtungs-temperatur von 1000 K und einer Ausgangsschichtdicke von 270 µm

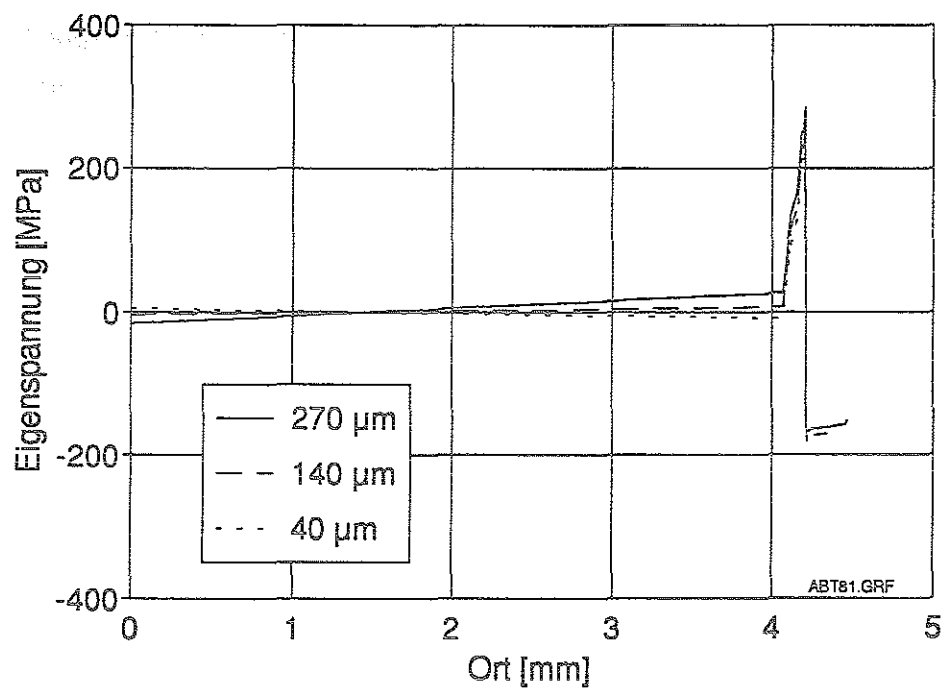


Bild 89: Spannungsverläufe nach Schichtabtrag bei einer Beschichtungstemperatur von 800 K und einer Ausgangsschichtdicke von 270 µm

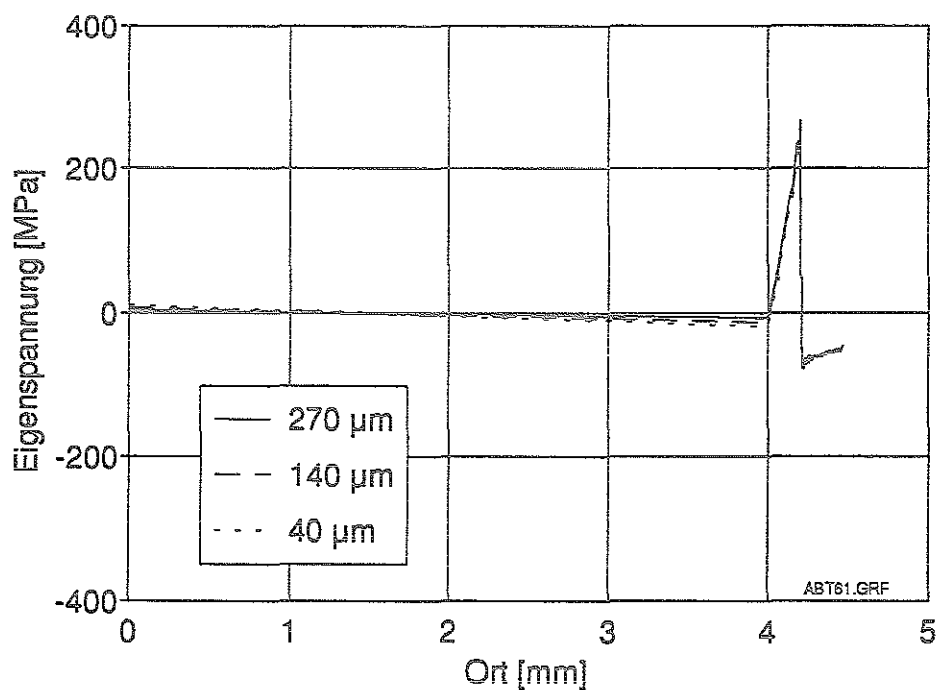


Bild 90: Spannungsverläufe nach Schichtabtrag bei einer Beschichtungstemperatur von 600 K und einer Ausgangsschichtdicke von 270 µm

Durch den Materialverlust wird ein neues Kräftegleichgewicht in dem Schicht-Substrat-Verbund hergestellt. Es wird an diesem Beispiel deutlich, daß durch die Halbierung der ursprünglichen Schichtdicke der simulierte Spannungsverlauf in der Schicht um ca. 5 % größer wird.

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

Mit dem entwickelten Probenhalter und der robotergesteuerten Plasmaflammenbewegung konnten reproduzierbare Aufheiz-, Kühl- und Spritzbedingungen erreicht werden. Mittels On-line-Darstellung der Substrattemperatur läßt sich die Temperaturführung der Probe während der Beschichtung beliebig einstellen und steuern, um spritzprozeßinduzierte Eigenspannungen in unterschiedlichsten Materialien herzustellen und zu untersuchen. Die Ergebnisse der Schichtcharakterisierung, wie Elastizitätsbestimmung, Spannungsermittlung etc., können damit reproduziert und vorhergesagt werden. Damit steht ein Beschichtungsstandard zu Verfügung, mit dem grundlegende Untersuchungen an Spritzschichten durchgeführt werden können.

Parallel zu diesem Beschichtungsverfahren wurde die Simulation des Spritzprozesses entwickelt.

Die gemessene Temperaturentwicklung in der Probe konnte mit den getroffenen Modellannahmen exakt simuliert werden. Da die konvektiven Randbedingungen  $\alpha_{pl}$  und  $T_{pl}$  vom Substratmaterial unabhängig sind, wurden diese an einem Modellwerkstoff als Funktion des Spritzabstandes für die Spritzparameter von Zirkonoxid und Borkarbid ermittelt. Mit diesem Verfahren lassen sich die konvektiven Randbedingungen als Funktion aller Systemparameter feststellen und für die Simulation einsetzen. Darüber hinaus kann die Darstellung der konvektiven Randbedingungen über die Systemparameter zur Beurteilung bzw. Auffindung von Spritzparametern herangezogen werden.

Die Charakterisierung der makroskopischen Spritzschichteigenschaften wurde durchgeführt, um ihre Abhängigkeit von unterschiedlichen Systemgrößen zu verstehen und für die Simulation einsetzen zu können. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Schichtporosität nicht nur vom Spritzabstand, sondern auch von der Substrattemperatur beeinflusst wird. Daß sich die makroskopischen Eigenschaften durch Poren verändern, ist an gesinterten Materialien festgestellt und über Porositätsmodelle beschrieben worden. In erster Näherung wird dies auch in Plasmaspritzschichten zutreffen. Welchen Einfluß der lamellare Schichtaufbau auf die Eigenschaftsänderungen hat, muß erst an weiteren Meßergebnissen geprüft werden. Es wurde gezeigt, daß über die Substrattemperatur nicht nur die Wärmedehnung eingestellt wird, sondern auch die Materialeigenschaften der Spritzschicht.

Daher sollte ein Vergleich gespritzter Schichten über die Porosität, beispielsweise zur Ermittlung von geeigneten Spritzparametern, nur unter Einhaltung bekannter und konstanter Substrattemperaturen erfolgen.

Wärmedehnungsmessungen an Spritzschichten wiesen gegenüber dem massiven Material keine nennenswerten Abweichungen auf. Hingegen wurde der Elastizitätsmodul von Spritzschichten bis zu einem Faktor 6 niedriger gemessen. Da dieser Kennwert einen sehr großen Einfluß auf die Eigenspannungen hat, sind solche Untersuchungen grundsätzlich für alle Schichtmaterialien erforderlich und sollten auch temperaturabhängig bestimmt werden. Weiterhin sind alle für die Simulation erforderlichen Materialeigenschaften auf ihre quantitative Änderung hin zu überprüfen und gegebenenfalls in die Rechnung zu übernehmen.

Durch die relativ große Streuung der Meßergebnisse wurde weiterhin deutlich, daß exakte Übereinstimmungen einzelner Meßergebnisse mit Simulationsrechnungen nicht erreicht werden können.

Die Schwierigkeiten bei der quantitativen Beurteilung von Eigenspannungsmessergebnissen in Plasmaspritzschichten über die Röntgenbeugungsmethode und die Bohrlochmethode wurden dargelegt und die Meßergebnisse auch mit Simulationsergebnissen verglichen. Durch die lamellar aufgebaute Schichtstruktur mit relativ großer Oberflächenrauheit sind die Meßergebnisse der Bohrlochmethode sowie der Röntgenbeugung mit Fehlern behaftet und zum Teil widersprüchlich.

Die quantitative Meßwertänderung bei kleinen Eindringtiefen der Röntgenstrahlung, nach dem Abtrag der rauhen Schichtoberfläche, wurde am Beispiel von  $\text{ZrO}_2$ -Schichten gezeigt. Durch die Segmentierung der Spritzschicht mit nur zum Teil haftenden Spritzpartikeln ist die Information der Spritzschichteigenspannungen als Mittelwert spannungsfreier und spannungsbehafteter Materialbereiche zu verstehen und daher wesentlich von den Spritzparametern abhängig.

Die Simulation errechnet daher im Vergleich zu den Ergebnissen der Röntgenbeugung größere Eigenspannungen. Die tendenzielle Übereinstimmung zwischen Meß- und Simulationsergebnis unterschiedlich beeinflusster

Eigenspannungen zeigt, daß die wesentlichen Mechanismen in den Modellannahmen enthalten sind. Die simulierten Eigenspannungen konnten durch die gemessenen makroskopischen Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul und Wärmeausdehnung, insbesondere durch den Elastizitätsmodul verbessert werden. Ein vordringliches Ziel zur Verbesserung von Eigenspannungsrechnungen ist es daher, die Spritzschichteigenschaften in Abhängigkeit unterschiedlicher Betriebsbedingungen zu charakterisieren. Mit statistisch abgesicherten Werten können dann Modelle zur Beschreibung der Eigenschaftsänderungen entwickelt werden.

Durch Simulationsstudien wurde die Beeinflussung der Eigenspannungen durch die Materialeigenschaften der Spritzschichten untersucht. Die veränderte Temperaturleitfähigkeit und auch die Spritzpartikeltemperatur nahmen wenig Einfluß auf die simulierten Schichteigenspannungen.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] Balting, U.  
Untersuchung plasmagespritzter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht-Substrat-  
Verbundsysteme mit Hilfe der Simulation  
Düsseldorf, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1990
  
- [2] Bartsch, H.-J.  
Taschenbuch Mathematischer Formeln  
Frankfurt, Verlag Harri Deutsch, 1978
  
- [3] Benjamin, D. (Hrsg.)  
Properties and selection  
9. Aufl.-Metals-Park: American Society for Metals, 1979  
(Metals handbook; 2)
  
- [4] Berndt, Ch. C. ; Herman, H.  
Anisotropic Thermal Expansion Effects in Plasma-Sprayed  $\text{ZrO}_2$ -8%-  
 $\text{Y}_2\text{O}_3$  Coatings  
Ceramic Engineering and Science Proceedings, Columbus Vol. 4 1983  
No. 9-10
  
- [5] Bing, K.  
Universität Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkunde I, persönliche Mitteilung,  
1992
  
- [6] Brandes, E. A.  
Smithells metals reference book  
6. Aufl., London, Butterwoth, 1983
  
- [7] Datenzusammenstellung der Firma  
Good Fellow GmbH  
Katalog 1990/91

- [8] Datenzusammenstellung der Firma  
International Nickel Limited  
London, Riddle & Co. Ltd., 1966, Publikationsnr. 2980
  
- [9] Dies, K.  
Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik  
Berlin, Springer-Verlag, 1967
  
- [10] Dubbel  
Taschenbuch für den Maschinenbau  
14. Auflage, Berlin, Springer-Verlag, 1981, S. 213
  
- [11] Eigenmann, B. ; Scholtes, B. ; Macherauch, E.  
Residual stress state of brazed Ceramic/Metal Compounds, determined  
by analytical methods and x-ray residual stress measurements  
Journal of the American Ceramic Society, 73 (5) 1144-49 (1990)
  
- [12] Elsing, R. ; Knotek, O.  
Untersuchungen zum lamellaren Aufbau von Plasmaspritzschichten.  
Metall 39 (1985), 12, S. 1145 ff
  
- [13] Elsing, R. ; Knotek, O. ; Balting, U.  
Anwendung der Methode Simulation in der Werkstofftechnik  
Metall 43 (1989) 3, S. 235 ff
  
- [14] Gill, S. C. ; Clyne, T. W.  
Stress Distributions and Material Response in Thermal Spraying of  
Metallic and Ceramic Deposits  
Metallurgical Transactions 21B (April 1990), S. 377-385
  
- [15] Haibach  
Betriebsfestigkeit, Verfahren und Daten zur Bauteilberechnung  
Düsseldorf, VDI Verlag, 1989

- [16] Hauk, V.; E. Macherauch  
Eigenspannungen und Lastspannungen  
München, HTM Carl Hanser Verlag, 1982
- [17] Hauk, V. ; Macherauch, E.  
Härterei-Technische Mitteilungen  
München, HTM Carl Hanser Verlag, 1982, S. 1-19
- [18] Herman, H.  
Plasmagespritzte Beschichtungen  
Spektrum der Wissenschaft, November 1988
- [19] Jäger, D. ; Stöver, D. ; Schiump, W.  
High Pressure Plasma Spraying in Controlled Atmosphere Up to Two Bar  
Proceedings of the national thermal spray conference, Orlando, Florida, USA, May 1992
- [20] Klein, B.  
Grundlagen und Anwendungen der Finite-Elemente-Methode  
Braunschweig, Vieweg, 1990
- [21] Knotek, O. ; Elsing, R. ; Heintz, H.-R.  
Measurement of the coefficients of thermal expansion of plasma sprayed coatings  
Proceedings of the national thermal spray conference, Orlando, ASM, 1987
- [22] König, G.  
Stand der Technik auf dem Gebiet der Eigenspannungsmessung  
Staatliche Materialprüfungsanstalt (MPA), Universität Stuttgart
- [23] Krischner, H.  
Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse  
Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1980, S. 15 ff

- [24] Kuroda, S. ; Fukushima, T. ; Kitaharu, S.  
Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of  
thermally sprayed coatings  
Journal of thermal spray technology, Vol.1 (4) December 1992, S. 325-  
332
- [25] Lugscheider, E. ; Jokiel, P.  
Plasmaspritzen, Verfahren, Anwendungen, Entwicklungen  
Metall 47 (1993) 3
- [26] Lutz, E.H.  
DKG-Technische Keramische Werkstoffe  
Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst John von Freyend GmbH,  
Plasmakeramik, 1989
- [27] Macherauch E. ; Scholtes B.  
Die Bedeutung von Eigenspannungen und die Problematik ihrer  
Erfassung  
Deutscher Verband für Materialprüfung e.V. 1987, DVM, S. 267
- [28] Macherauch E. ; Wohlfahrt, H. ; Wolfstieg, U.  
Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen  
HTM 28 (1973) 3, S. 201-211
- [29] Matejka, D. ; Benko, B.  
Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials  
John Wiley & Sons, Chichester, 1989
- [30] Moses, A.J.  
The Practicing Scientist's Handbook  
New York, Van Nostrand Publishing Comp., 1978, S. 878 ff
- [31] Neff, H.  
Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse  
München, Oldenburg, 1959

- [32] NETZSCH-Gerätebau GmbH  
Betriebsanleitung für Elektronisches Dilatometer 402 E für hohe Temperaturen
- [33] Olsen, G. H. ; Ettenberg, M.  
Calculated stresses in multilayered heteroepitaxial structures  
Journal of applied physics, Vol. 48 (6), June 1977
- [34] Ondracek, G.  
Werkstoffkunde  
2. Auflage, Sindelfingen, Expert Verlag, 1986
- [35] Ondracek, G.  
Zur Beziehung zwischen Gefügestruktur und thermomechanischen Eigenschaften bei zweiphasigen Werkstoffen und porösen Sinterwerkstoffen  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, KfK 4205, März 1987
- [36] Pammer, Z.  
A mesh Refinement Method for Transient Heat Conduction Problems Solved by Finite Elements  
Int. Journ. Numer. Methods in Engn., Vol. 15 1980, S. 495-505
- [37] Pantucek P. ; Grubisic V.  
Thermochemische Ermüdung keramischer Wärmedämmschichten (CTBC) Eigenspannungseinfluß und Versagensmechanismus  
Sonderdruck aus "Werkstoffprüfung 1987", Hrsg. Deutscher Verband für Materialprüfung, Berlin 1987, S. 205-216
- [38] Pantucek P.  
Entwicklung und Einsatz rechnergestützter Eigenspannungsermittlung an beschichteten Sondermaterialien mit der Bohrlochmethode  
VDI-Bericht Nr. 679, 1988, S. 203-219

- [39] Parker, E. R.  
Materials Data Book for engineers and scientists  
New-York, Mc GRAW-HILL BOOK COMPANY, 1967
- [40] Pestel, E. ; Wittenburg, J.  
Technische Mechanik, Band 2: Festigkeitslehre  
Mannheim, Bibliographisches Institut, 1981
- [41] Richter W.  
Numerische Lösung partieller Differenzialgleichungen mit der Finite-  
Elemente-Methode  
Braunschweig, Vieweg, 1986
- [42] Rohrbach, Ch.  
Handbuch für experimentelle Spannungsanalyse  
Düsseldorf, VDI-Verlag GmbH, 1989
- [43] Schneider, D. ; Schwarz, T. ; Buchkremer, H.P. ; Stöver, D.  
Non-destructive characterization of plasma-sprayed coatings by  
ultrasonic surface waves  
Thin Solid Films, 224 (1993) S. 177-183
- [44] Schneider, D. ; Schwarz, T. ; Schultrich, B.  
Determination of elastic modulus and thickness of surface layers by  
ultrasonic surface waves  
Thin Solid Films, 219 (1992) S. 92-102
- [45] Schütz, H. G.  
Untersuchungen von Eigenschaften plasmagespritzter Oxidkeramiken  
auf metallischen Grundwerkstoffen  
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jül-2487, D 82 (Diss. RWTH-  
Aachen)

- [46] Schultze, W.  
DKG-Technische Keramische Werkstoffe  
Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst John von Freyend GmbH,  
Grundwerk, 1989
- [47] Schwetz, K. A.  
DKG-Technische Keramische Werkstoffe  
Köln, Deutscher Wirtschaftsdienst John von Freyend GmbH, Borcarbid,  
1989
- [48] Smith, M. F. ; McGuffin, D. T. ; Henfling, J. A. ; Lenling, W. J.  
A Comparison of Techniques for the Metallographic Preparation of  
Thermal Sprayed Samples  
Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 2 (3) September 1993  
S. 287-294
- [49] Smith, R.W.  
Reactive Plasma Spray Forming for Advanced Materials Synthesis  
pmi, vol.25, no.1, 1993
- [50] Stelzer, J. F.  
Physical Properties algorithmus, Stoffwertalgorithmen  
München, Karl Thiernig AG, 1984
- [51] Stelzer, J.F.  
Time Step and Mesh Width in Transient Temperature Analysis with  
Finite Elements  
Numerical Methods in Thermal Problems, ed. Lewis, R.W., Morgan and  
Schrefler, Pineridge Press, Swansea, 1981
- [52] Szieslo, Waldems  
Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten  
VDI-Z, 125 (1983) 21

- [53] Toulouhian, Y.S. (Hrsg.).  
Thermophysical properties of matter the TPRC Data Series,  
IFI/Plenum, New York-Washington, 1970
  
- [54] Trapaga, G. ; Szekely, J.  
Mathematical Modelling of the Isothermal Impingement of Liquid  
Droplets in Spraying Processes  
Metallurgical Transactions B, Volume 22B, December 1991, S. 901-914
  
- [55] VDI-Wärmeatlas  
Berechnungsblätter für den Wärmeübergang  
Düsseldorf, VDI-Verlag, 1984

## 9. Anhang

In der folgenden Tabelle sind die Literaturquellen der benutzten Materialkennwerte angegeben.

|           | Aluminium | Kupfer | Nickel | Titan | 316L | ZrO <sub>2</sub> | B <sub>4</sub> C |
|-----------|-----------|--------|--------|-------|------|------------------|------------------|
| cp        | 53        | 53     | 53     | 53    | 8    | 39               | 39               |
| $\lambda$ | 53        | 53     | 53     | 53    | 8    | 39               | 39               |
| $\rho$    | 3         | 3      | 3      | 3     | 8    | 39               | 39               |
| $\alpha$  | 53        | 53     | 53     | 53    | 8    | 39               | 39               |
| Rp        | 50        | 50     | 6      | 50    | 8    | 39               | 39               |
| E         | 50        | 50     | 50     | 50    | 8    | 39               | 39               |
| v         | 7         | 7      | 7      | 7     | 8    | 39               | 39               |

Tabelle 12: Literaturquellen der Materialkenngrößen

Die quantitativen temperaturabhängigen Materialkennwerte, welche die Grundlage der Simulationsrechnungen darstellen, sind auf den folgenden Seiten für eine Beurteilung grafisch gegenübergestellt.

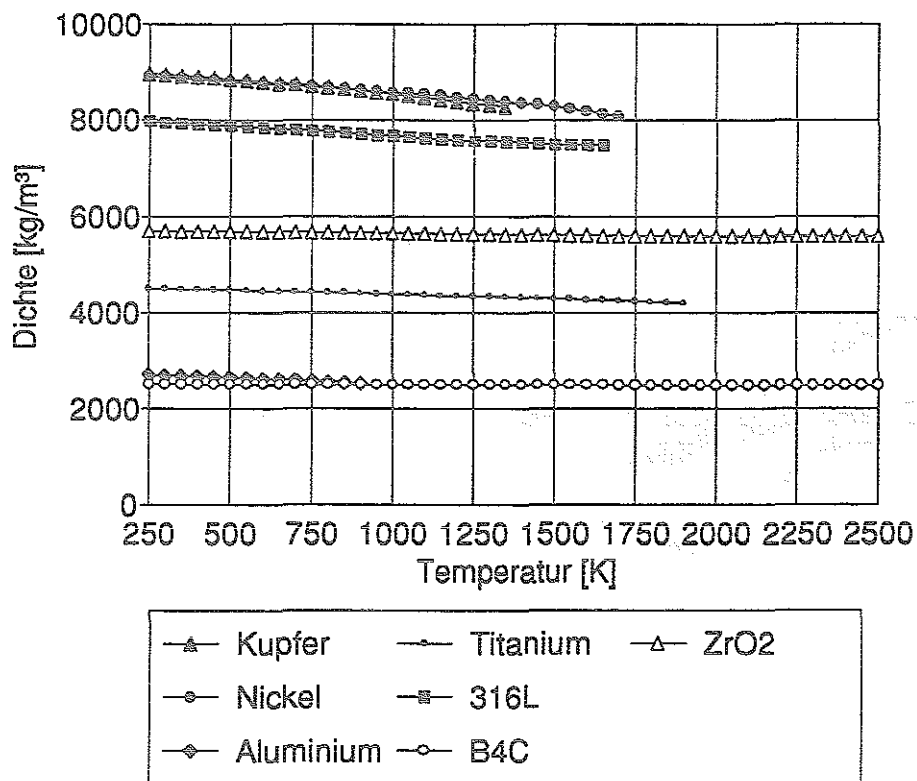


Bild 91: Dichte

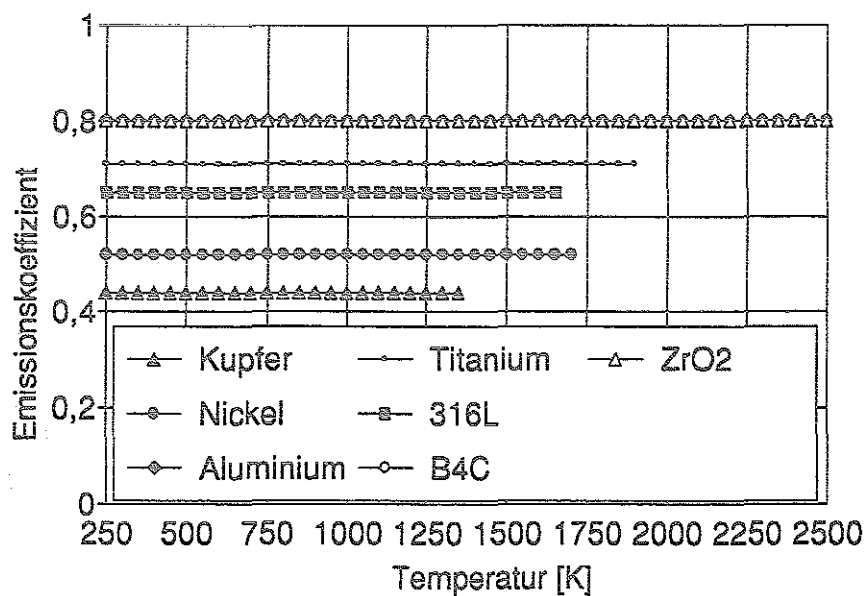


Bild 92: Emissionskoeffizient

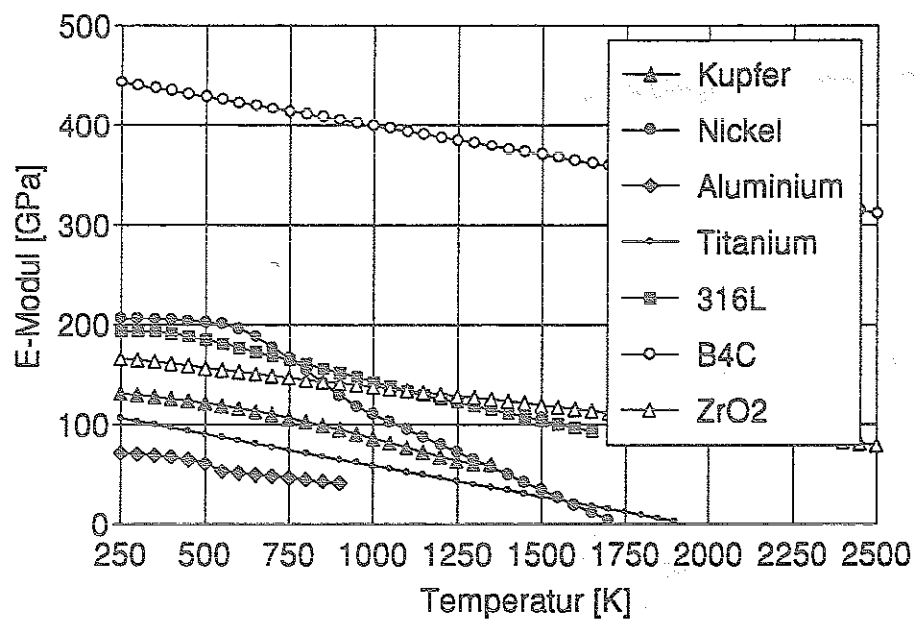


Bild 93: Elastizitätsmodul

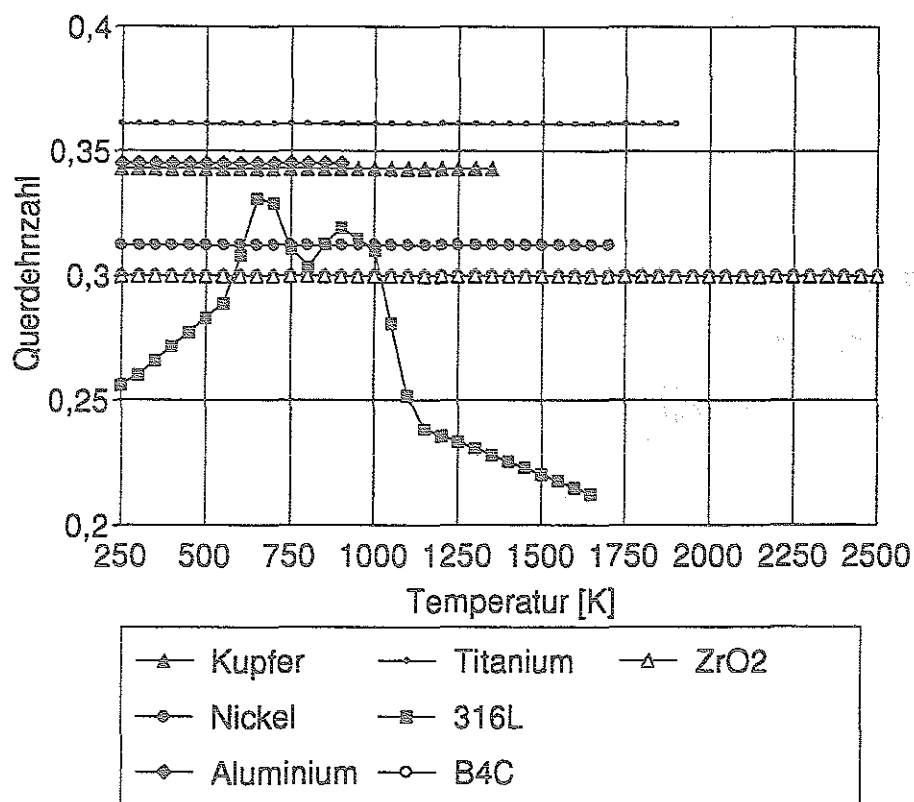


Bild 94: Querdehnzahl

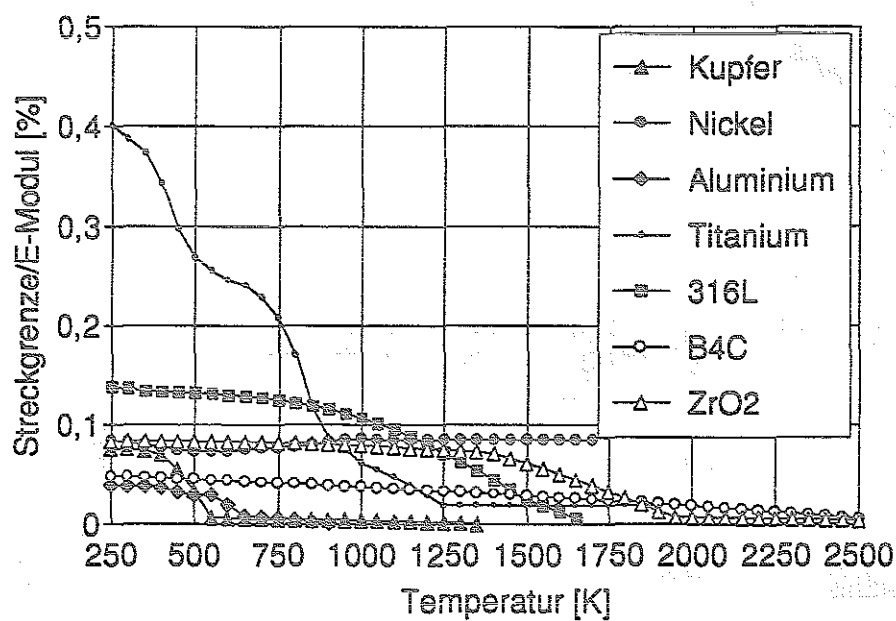


Bild 95: Streckgrenze/Elastizitätsmodul

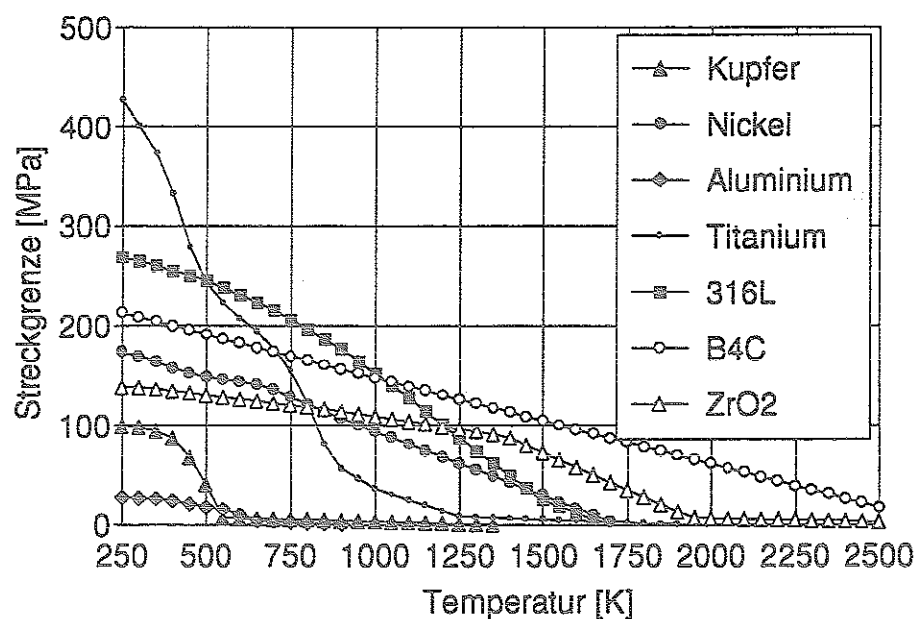


Bild 96: Streckgrenze

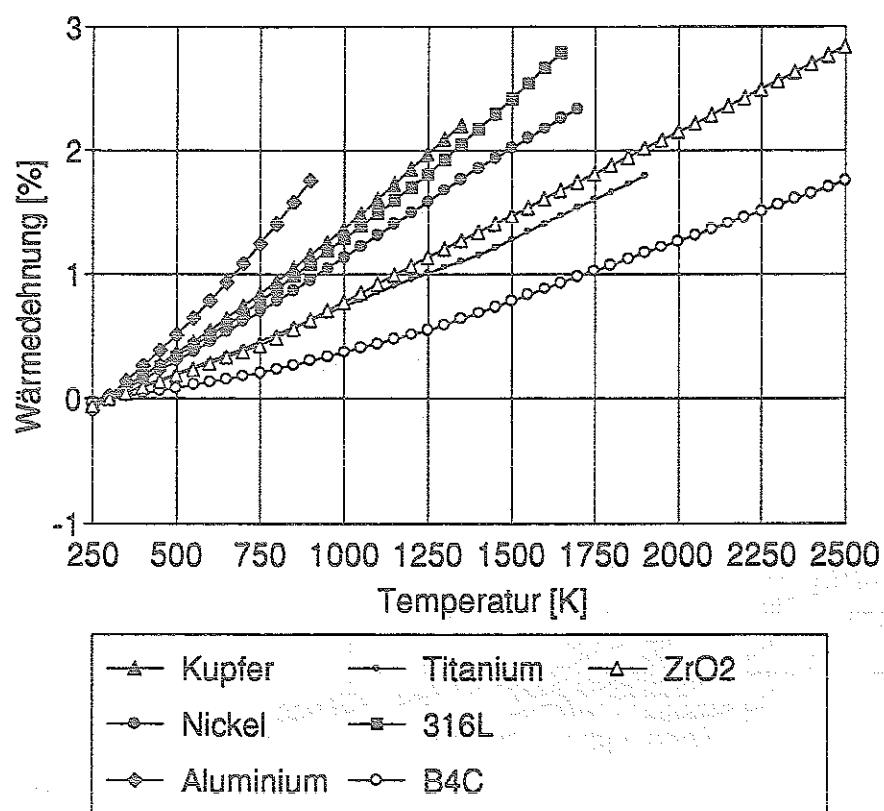


Bild 97: Wärmedehnung

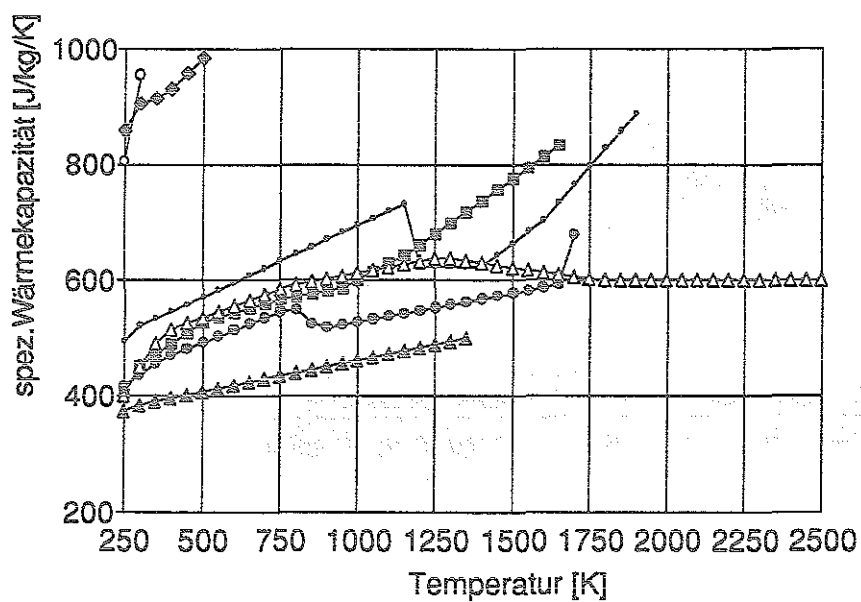
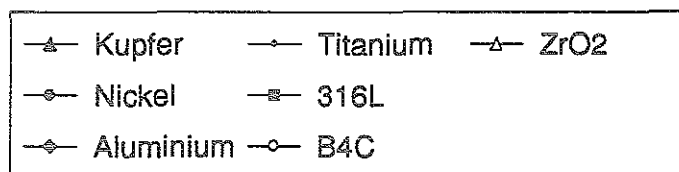
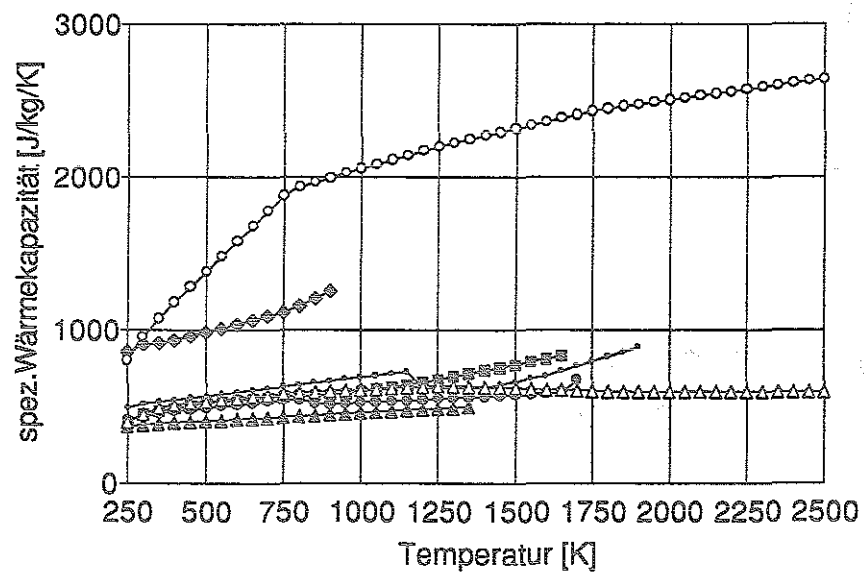


Bild 98: spezifische Wärmekapazität

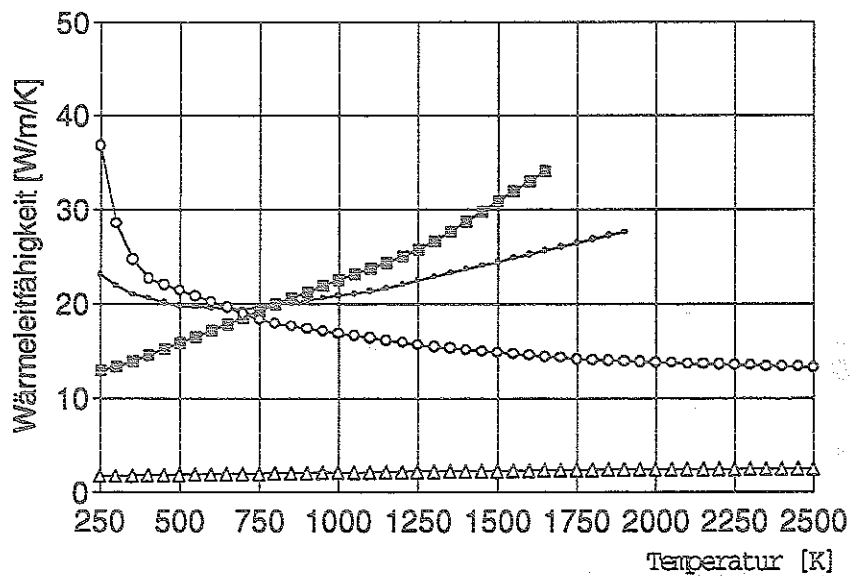
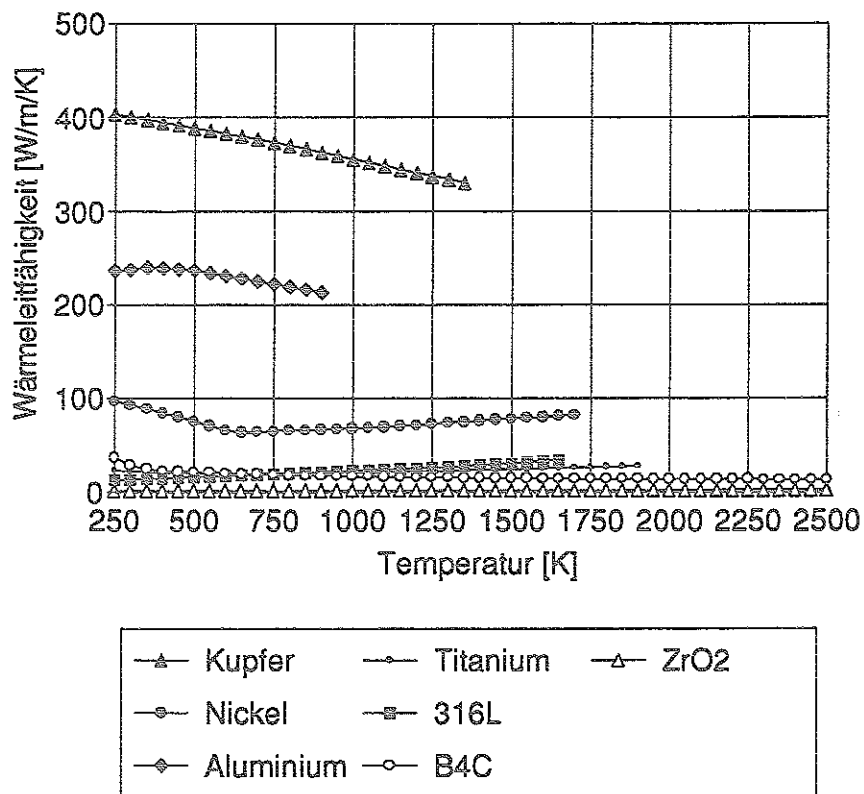


Bild 99: Wärmeleitfähigkeit

**10. Formelzeichen**

|                 |   |                                                 |
|-----------------|---|-------------------------------------------------|
| $T$             | = | Temperatur                                      |
| $T_0$           | = | Bezugstemperatur                                |
| $T_m$           | = | Schmelztemperatur                               |
| $T_c$           | = | Spritzpartikeltemperatur                        |
| $T$             | = | plasmaseitige Substrattemperatur                |
| $T$             | = | halterseitige Substrattemperatur                |
| $T_H$           | = | Temperatur Halter                               |
| $T_{PL}$        | = | Temperatur Plasmaflamme                         |
| $T_u$           | = | Temperatur Umgebung                             |
| $q$             | = | spez. Wärmefluß                                 |
| $t$             | = | Zeit                                            |
| $\sigma$        | = | Spannung                                        |
| $\sigma$        | = | Stefan-Boltzman-Konstante                       |
| $F$             | = | Kraft                                           |
| $A$             | = | Fläche                                          |
| $A_0$           | = | Bezugsfläche bei Spannungsfreiheit              |
| $M$             | = | Biegemoment                                     |
| $f$             | = | Durchbiegung                                    |
| $R$             | = | Biegeradius                                     |
| $\varepsilon_1$ | = | Emissionsgrad der Fläche 1                      |
| $\varphi_{12}$  | = | Einstrahlzahl der Fläche 1 auf Fläche 2         |
| $\varepsilon$   | = | Dehnung                                         |
| $\varepsilon_R$ | = | Dehnungen auf Grund von Relaxationen            |
| $\varepsilon_F$ | = | Dehnungen auf Grund von Spannungen              |
| $\varepsilon_T$ | = | Dehnungen auf Grund von Temperaturdifferenzen   |
| $R_p$           | = | maximaler Spannungswert des Hook'schen Bereichs |
| $x, y, z$       | = | Koordinatenrichtungen                           |
| $\Delta l$      | = | Längenänderung                                  |
| $l_0$           | = | Ursprungslänge                                  |
| $\gamma$        | = | Scherwinkel                                     |
| $\tau$          | = | Schubspannung                                   |
| $G$             | = | Gleitmodul                                      |
| $E$             | = | Elastizitätsmodul                               |
| $\nu$           | = | Querkontraktionszahl                            |
| $\alpha$        | = | Wärmeübergangskoeffizient                       |

|           |   |                                  |
|-----------|---|----------------------------------|
| i         | = | Elementindex                     |
| n         | = | Elementanzahl                    |
| $\rho$    | = | spez. Dichte                     |
| $\lambda$ | = | Wärmeleitfähigkeit               |
| $c_p$     | = | spez. Wärmekapazität             |
| a         | = | Temperaturleitfähigkeit          |
| s         | = | Strahlungsindex                  |
| k         | = | Konvektionsindex                 |
| b         | = | lin. Wärmeausdehnungskoeffizient |
| I         | = | Trägheitsmoment                  |

### Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstoffe der Energietechnik 2 des Forschungszentrums Jülich GmbH.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Hecker für die interessante Themenstellung, sowie die fachliche Betreuung der Arbeit mit zahlreichen wertvollen Diskussionen und seine stets erfrischenden und aufbauenden Anregungen. Herrn Prof. Dr. E. El-Magd danke ich für die Übernahme des Korreferates und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. D. Stöver und Herrn Dr. W. Malléner gilt mein Dank für ihre wissenschaftliche Betreuung und ihr beständiges Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Probenherstellung möchte ich den Herren Adamietz und Dipl. Ing. Romes danken.

Die zahlreichen röntgenografischen Eigenspannungsmessungen wurden von Herrn Dr. Fischer und die Eigendehnungsmessungen mit der Bohrlochmethode von Herrn Dr. Pantucek durchgeführt. Bei beiden Herren bedanke ich mich für ihren Einsatz und die fachlichen Diskussionen der meßtechnischen Probleme.

Den Herren Dr. Schneider und Watermayer danke ich für die Ermittlung der Elastizitätsmoduli und der Wärmedehnungen.

Allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern des IWE-2, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen, möchte ich ebenfalls hier meinen Dank aussprechen.

[illegible]

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

Page 1 of 1

**JÜL-2957**  
**August 1994**  
ISSN 0944-2952