Forschungszentrum Jülich



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

Metallverstärkung von Keramik in thermisch gespritzten Mehrschichtsystemen

Steffen Erich Brünings *Rolf Willi Steinbrech*

Jül-3788

Metallverstärkung von Keramik in thermisch gespritzten Mehrschichtsystemen

*Steffen Erich Brünings** *Rolf Willi Steinbrech*

* Dissertation

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3788
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3788
D 82 (Diss. RWTH Aachen, 2000)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Metallverstärkung von Keramik in thermisch gespritzten Mehrschichtsystemen

Steffen Erich Brünings*, Rolf Willi Steinbrech

Kurzfassung

Plasmagespritzte Oxidkeramiken mit poröser, rißbehafteter, lamellarer Mikrostruktur zeichnen sich gegenüber den dichten Materialvarianten durch hohe Bruchtoleranz und gutes Thermoschockverhalten aus. Ihre mechanische Belastbarkeit ist aber wegen der niedrigen Biegefestigkeit von 20 – 40 MPa stark eingeengt. Durch den Einbau einer thermisch gespritzten Edelstahlzwischenlage lassen sich Festigkeit und Dehnungstoleranz erheblich steigern (Faktor fünf). Der Verstärkungseffekt beruht dabei im wesentlichen auf der Druckvorspannung der Keramiklagen durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Keramik und Stahl. Eine Glühbehandlung erhöht die Eigenspannungen. In der vorliegenden Arbeit werden solche Plasmacermet-Multilagenstrukturen im Hinblick auf ihr thermoelastisches und thermomechanisches Verhalten detailliert untersucht und mit Hilfe von Eigenspannungsberechnungen modelliert.

Die Arbeit konzentriert sich auf drei Werkstoffkombinationen (Al_2O_3/NiCr 80 20/Al_2O_3, Spinell/CrAl 25 5/Spinell und Mg-ZrO_2/CrAl 25 5/Mg-ZrO_2), die alle von der Firma LWK-Plasmakeramik, Gummersbach, hergestellt werden. Charakterisiert werden als Funktion der Temperatur die Festigkeit der separierten Stahllagen und des Werkstoffverbundes sowie das elastische Verhalten der Keramiken und Stähle. Die thermoelastischen Kenngrößen gehen als wichtige Parameter in analytische, elastische Modellierungen der Eigenspannungen in den Multilagenstrukturen ein. Die Rechnungen, die für Rohrgeometrien ausgeführt werden, berücksichtigen neben der jeweiligen Werkstoffkombination auch den Anteil der Stahllage am Gesamtvolumen. Mikroskopische in situ Beobachtungen der Schädigungsvorgänge bei thermomechanischer Beanspruchung werden für ein Versagenskriterium herangezogen, das Schichtgeometrien definiert, die den Bruch der Keramikschichten gleichzeitig mit dem Versagen der Stahllage sicherstellen. Neben der analytischen Beschreibung der isothermen Spannungsverhältnisse in den Multilagenstrukturen kommen Finite Elemente Methoden zum Einsatz, um das Verhalten der Werkstoffverbunde unter Beanspruchung mit Temperaturgradienten zu ermitteln. Geometrische Konsequenzen für die Anordnung der Stahllage werden diskutiert.

*Dissertation

Metal-reinforcement of ceramic in thermal-sprayed multilayersystems

Steffen Erich Brünings*, Rolf Willi Steinbrech

Abstract

Plasma-sprayed oxide ceramics with porous, fractured, lamellar microstructure exhibit high crack tolerance and excellent thermal shock resistance compared to the sintered bulk materials. However, the extremely low bending strength of only about 20 – 40 MPa restricts their usage under higher external loads. By incorporating an intermediate thermal-sprayed steel layer the strength and the strain tolerance are improved by a factor of five. The reinforcement effect depends on the residual stresses in the ceramic layers due to the difference in thermal expansion coefficient between ceramic and steel. Annealing at high temperatures increases the residual stresses in the three-layered systems. In the present study these Plasmacermet-multilayerstructures are examined regarding their thermoelastic and thermomechanical behaviour, and the residual stresses in such systems are calculated.

The study concentrates on three material combinations (Al_2O_3/NiCr 80 20/Al_2O_3, Spinell/CrAl 25 5/Spinell und Mg-ZrO_2/CrAl 25 5/Mg-ZrO_2), which are supplied by the company LWK-Plasmakeramik, Gummersbach. The strength of separated steel layers and of the multilayersystems as well as the elastic behaviour of the ceramics and steels are studied as a function of temperature. The thermoelastic parameters enter into analytical elastic calculations of the residual stresses in the multilayerstructures. Different material combinations and steel contents are considered in the calculations for tubular geometries. Microscopical in situ observations of the damage mechanisms under thermomechanical stresses are used to define a failure criterion. This criterion enables to determine layer geometries for which the cracking of the ceramics takes place in the same time than the failure of the steel layers. Besides the analytical calculations of the isothermal stress distribution in multilayerstructures finite element methods are used to estimate the behaviour of the layered systems under external temperature gradients. Geometrical consequences for the steel layers are discussed.

*Ph.D. Thesis

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Thermisch gespritzte Keramik 2

1.2 Metallverstärkung thermisch gespritzter Keramik 3

1.3 Zielsetzung der Arbeit 5

2 Thermomechanisches Verhalten von Multilagenstrukturen 7

2.1 Eigenspannungen und Festigkeitsverhältnisse 7

2.2 Überlegungen zur Entstehung von Eigenspannungen 8

2.2.1 Plasma- und Flammspritzen auf einen Metallkern 8

2.2.2 Entfernen des Metallkerns 9

2.2.3 Wärmebehandlung 9

2.2.3.1 Aufheizphase 10

2.2.3.2 Haltezeit 10

2.2.3.3 Abkühlung 11

2.3 Werkstoffkombinationen 11

3 Grundlagen zu Herstellungsverfahren für Multilagenstrukturen 13

3.1 Thermische Spritzverfahren 13

3.2 Plasmaspritzen 14

3.3 Drahtflammspritzen 15

3.4 Eigenschaften und Aufbau von Spritzschichten 15

4 Versuchswerkstoffe 19

4.1 Mikrostruktur, Dichte und Porosität 19

4.2 Grenzflächen zwischen Keramik- und Metallschichten 23

4.3 Elastizitätsmodul, Festigkeit und thermisches Ausdehnungsverhalten 25

5 Experimente 27

5.1 Werkstoffcharakterisierung separierter Einzellagen 27

5.1.1 Fließgrenzenmessung der Stähle 27

5.1.1.1 Probekörper und Prüfbedingungen 27

5.1.1.2 Prüfeinrichtung 27

5.1.1.3 Auswerteverfahren ... 29
5.1.2 Korrosionsuntersuchung der Stahllagen ... 30
5.1.2.1 Probekörper ... 30
5.1.2.2 Prüfeinrichtung und Auswerteverfahren ... 31
5.1.3 Mechanische Tests der Keramiklagen ... 31
5.1.3.1 Probekörper ... 32
5.1.3.2 Prüfeinrichtung ... 32
5.1.3.3 Auswerteverfahren ... 34
5.2 Bruchcharakterisierung der Multilagenstrukturen ... 36
5.2.1 Ringstauchversuch zur Ermittlung von Festigkeit und Verformungsverhalten ... 36
5.2.1.1 Probekörper und Prüfbedingungen ... 36
5.2.1.2 Prüfeinrichtung ... 37
5.2.1.3 Auswerteverfahren ... 38
5.2.2 Beobachtung des mikroskopischen Schadensverlaufes im Ringstauchversuch ... 39
5.2.2.1 Probekörper und Prüfbedingungen ... 39
5.2.2.2 Prüfeinrichtung mit mikroskopischer in situ Beobachtung ... 39

6 Berechnungsverfahren für thermische Eigenspannungen ... 41
6.1 Eindimensionales Modell ... 41
6.2 Zweidimensionales Modell nach Szabó und Timoshenko ... 47
6.2.1 Spannungsgleichgewicht an einem rotationssymmetrischen Volumenelement ... 47
6.2.2 Dehnungs- und Spannungskomponenten ... 49
6.2.3 Erweiterung auf drei Schichten ... 51
6.3 Finite Elemente Analyse ... 53
6.3.1 Grundprinzip ... 53
6.3.2 Grundlagen der FEM-Rechnungen ... 54
6.3.3 Simulation des Einsatzverhaltens von Multilagenstrukturen ... 56

7 Ergebnisse und Diskussion ... 57
7.1 Eigenschaften der thermisch gespritzten Einzelschichten ... 57
7.1.1 Fließgrenze der Stähle ... 57

7.1.2 Korrosion der Stähle ... 59
7.1.3 Mechanische Eigenschaften der Keramiken ... 60
7.1.3.1 Härtemessung bei Raumtemperatur ... 60
7.1.3.2 Härtemessung bei hoher Temperatur ... 62
7.2 Bruchverhalten der Multilagenstrukturen ... 70
7.2.1 Festigkeit und Verformungsverhalten im Ringstauchversuch ... 70
7.2.1.1 Übergangstemperatur der Metallage ... 70
7.2.1.2 Bruchvorgänge in Multilagenstrukturen ... 71
7.2.1.2.1 Spontaner Bruch der Innenkeramik ... 73
7.2.1.2.2 Festigkeit der Multilagenstruktur-Ringproben ... 74
7.2.2 Mikroskopischer Schadensverlauf im Ringstauchversuch ... 79
7.3 Berechnung der thermischen Eigenspannungen ... 87
7.3.1 Eindimensionales Modell ... 87
7.3.2 Zweidimensionales Modell nach Szabó und Timoshenko ... 91
7.4 Finite Elemente Analyse ... 99
7.4.1 Isotrope Eigenspannungsanalyse ... 99
7.4.2 Temperaturgradienten ... 103
7.4.3 Orthotrope Eigenspannungsanalyse ... 105
7.4.4 Erzwungene Temperaturgradienten ... 108
7.5 Diskussion der Metallverstärkungseffekte in thermisch gespritzten, keramischen Mehrschichtsystemen ... 112

8 Zusammenfassung ... 115

9 Literaturverzeichnis ... 119

1 Einleitung

Keramik gewinnt als Grundwerkstoff und Beschichtungsmaterial für Anwendungen im Maschinenbau und der Energieumwandlungstechnik zunehmend an Bedeutung, wegen ihrer Sprödigkeit ist allerdings der breite Einsatz stark eingeschränkt. Die meisten keramischen Werkstoffe sind temperatur- und korrosionsbeständiger als Metalle, weisen aber hinsichtlich Duktilität und Temperaturwechselbeständigkeit erhebliche Nachteile auf [1]. Deshalb werden von der Forschung seit Beginn der 60er Jahre verstärkt Versuche unternommen, beide Materialklassen in Verbundwerkstoffen [2] zu kombinieren und Synergieeffekte zu schaffen, die über eine Zähigkeitsverbesserung durch Keramik-Keramik-Verstärkung hinausgehen. Die meisten modernen Verstärkungskonzepte von Keramiken beruhen auf der Einlagerung einer zweiten keramischen Phase. Beispiele sind das Einbringen von Fasern und Whiskern [3] oder Zirkonoxidpartikeln [4]. Whisker sind Haarkristalle aus z. B. Siliziumkarbid oder Siliziumnitrid [4] mit Dicken im µm-Bereich und Längen bis zu wenigen Millimetern [5]. Kurze und lange Fasern aus z. B. Kohlenstoff, Aluminiumoxid oder Siliziumkarbid und die nahezu gitterfehlerfreien einkristallinen Whisker zeichnen sich durch sehr hohe Festigkeiten und Elastizitätsmoduli in Längsrichtung aus [1, 5 - 7].

Alternativ wurden und werden Cermets entwickelt, in denen Keramiken in eine Metallmatrix eingebunden sind. Industriell wichtige Vertreter dieser Werkstoffverbunde sind Wolfram-Kobalt-Cermets mit einem Wolframkarbidanteil von 80 bis 95 % [8]. Diese Cermets sind sehr verschleißfest und werden daher z. B. zur Herstellung von Schneidwerkzeugen verwendet. Das Vorhandensein von Kobalt erhöht die Zähigkeit und Festigkeit dieses Werkstoffes deutlich [9]. Allerdings wird die Härte negativ beeinflußt, ebenso liegen Hochtemperaturfestigkeit und -härte niedriger.

Neuere Entwicklungen in den USA und in Deutschland auf dem Gebiet der Metall-Keramik-Kombination konzentrieren sich auf verschiedene Keramikmatrix-Verbundwerkstoffe. Erfolgversprechende Herstellungsmethoden solcher Verbundsysteme sind die Druckinfiltration einer Metallschmelze in eine offenporige Keramikmatrix [10 - 13], die Direktoxidation der Metallegierung [14 - 16] und die Einlagerung der metallischen Komponente in Form von Fasern, Partikeln [17 - 19] oder ganzen Lagen [20]. Als keramische bzw. intermetallische Matrixmaterialien dienten bislang Al_2O_3, B_4C, WC, TiAl, $MoSi_2$, NiAl und AlN und als metallische Einlagerungskomponenten Aluminium, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Molybdän und Wolfram.

1.1 Thermisch gespritzte Keramik

Neben den Keramik-Metall-Kombinationen sind Verbunde beider Werkstoffe in Form von Multilagensystemen insbesondere für die Auslegung von thermisch und korrosiv beanspruchten Komponenten von Interesse. Keramik-Metall-Multilagensysteme, in denen eine Metallage zwischen Keramikschichten angeordnet wird, nutzen die Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit der Keramik und erhöhen gleichzeitig durch die Metalleinlage die Festigkeit und Zähigkeit des Verbundes. Als ein aktuelles Beispiel für die Umsetzung dieses Verstärkungskonzeptes sind auch die Plasmacermets [27] anzusehen, die in der vorliegenden Arbeit charakterisiert werden. Die Herstellung dieser Multilagensysteme erfolgt über das wechselweise, thermische Spritzen von Schichten aus Oxidkeramik und aus hochtemperatur- und korrosionsbeständigem Edelstahl. Ziel ist es dabei, das gute Thermoschockverhalten von Plasmakeramiken [21 - 23] im Vergleich zu dicht gesinterter Keramik zu erhalten und den Werkstoffverbund durch die Edelstahllagen in seiner Festigkeit zu verbessern.

Ausgangspunkt für dieses von der Firma LWK-Plasmakeramik in Wiehl bei Gummersbach eingeführte Multilagenkonzept [27] bildeten die Erfahrungen von LWK bei der Produktion von Bauteilen aus unverstärkter Plasmakeramik. Durch Plasmaspritzen wurden in der Vergangenheit von LWK bereits keramische Rohre mit bis zu 6 m Länge und 1000 mm Durchmesser direkt auf Maß hergestellt (Abb. 1).

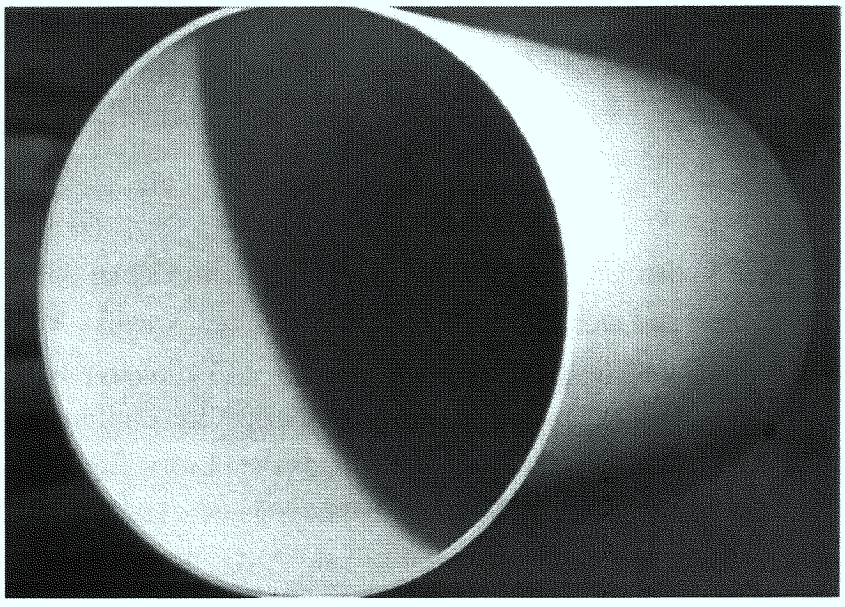


Abb. 1: Ofentrommel (Durchmesser 1 m), Einsatztemperatur bis 1500 °C [27]

Die plasmakeramischen Rohre besitzen aufgrund ihrer porösen Mikrostruktur einen niedrigen Elastizitätsmodul und eine geringe Festigkeit, sind aber dadurch zugleich auch thermoschockbeständiger als dicht gesinterte Keramiken [21 - 23]. Allerdings nimmt die Thermoschockbeständigkeit generell mit zunehmender Bauteilgröße ab [24 - 26]. Plasmakeramische Formkörper finden überall dort Anwendung, wo aufgrund hoher Temperaturen und starker Korrosion Stähle nicht mehr geeignet sind und wo viele gesinterte Keramiken wegen rascher Temperaturwechsel und hoher Temperaturgradienten versagen. Die Einsatzgebiete für Plasmakeramiken liegen z. B. bei elektrisch und thermisch isolierenden Schutzrohren für Laboröfen, Industrieöfen und Induktionserwärmungsanlagen, bei Rohren für Drehrohröfen, bei großdimensionierten Flamm- und Rauchgasführungsrohren in petrochemischen Großanlagen und Reaktoren sowie bei Ofenrollen für Glüh- und Beizlinien der Edelstahlindustrie (Abb. 2).

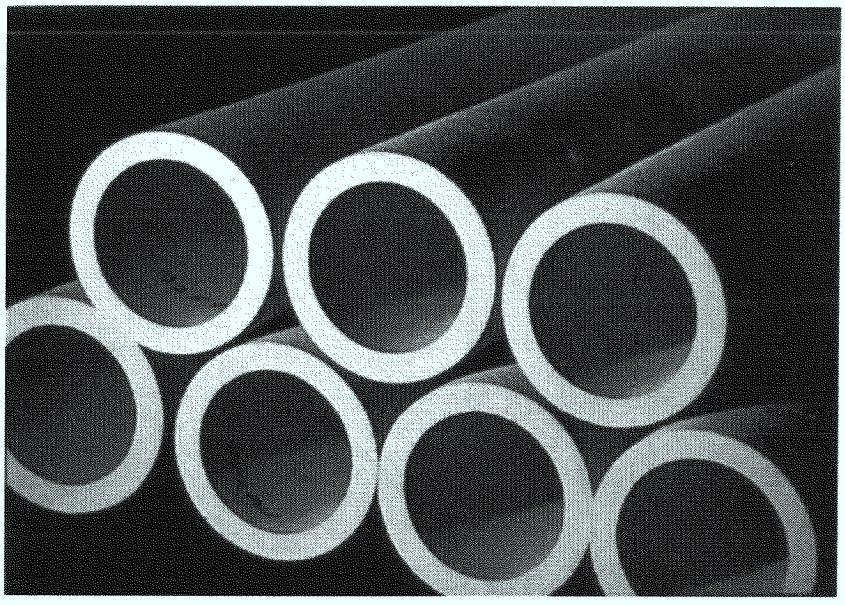


Abb. 2: Bandtragrollen für Durchlauföfen (Wandstärke 20 mm), Einsatztemperatur bis 1300 °C [27]

1.2 Metallverstärkung thermisch gespritzter Keramik

Der Verstärkungseffekt durch Einbau von Metallagen in Plasmakeramik wurde bei der Firma LWK-Plasmakeramik im Hinblick auf geeignete Werkstoffpaarungen untersucht. Dabei standen die Herstellbarkeit der Verbundwerkstoffe, sowie die Lage und die Anzahl der Stahlschichten zwischen den Keramiklagen im Vordergrund. Als keramische Komponenten der Multilagenstrukturen kamen Spinell, Mullit, Aluminiumoxid, kalzium- und magnesium-stabiliertes Zirkonoxid zum Einsatz, die sich alle gut zum Plasmaspritzen eigneten. Die

Stahlpartner im Verbund bildeten die beiden Heizleiterlegierungen NiCr 80 20 und CrAl 25 5. Beide Werkstoffe gelten als temperatur- und korrosionsbeständig [45].

Aus den Kombinationen der fünf Oxidkeramiken mit den beiden Edelstählen wurden von LWK drei Materialpaarungen ausgewählt: Spinell und magnesium-stabilisiertes Zirkonoxid mit dem ferritischen Stahl CrAl 25 5 und Aluminiumoxid mit dem austenitischen Stahl NiCr 80 20. Die anderen Kombinationen neigten zu Ablöseeffekten bei hohen Temperaturen, zu Spritzproblemen und zu Rissen in den Stahllagen, die zur Zerstörung der Multilagenstrukturen führten. Des weiteren erwies sich die Verwendung nur einer einzigen Metallschicht zwischen zwei Keramiklagen als mechanisch hinreichend. Die erzielten vorteilhaften mechanischen Auswirkungen der Metallverstärkung von Plasmakeramiken lassen sich mit Hilfe der schematischen Darstellung von Raumtemperaturergebnissen aus Ringstauchtests (Abb. 3) veranschaulichen.

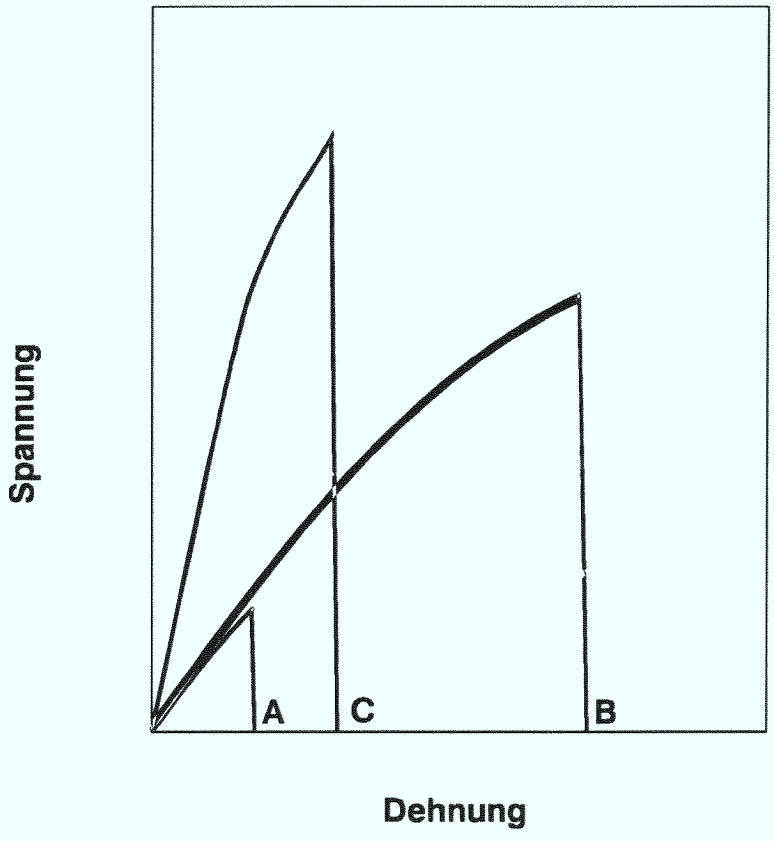


Abb. 3: Verformungsverhalten von Keramik-Metall-Verbundwerkstoffen im Ringstauchversuch bei Raumtemperatur

Kurve A repräsentiert eine unverstärkte Plasmakeramik, B eine Multilagenstruktur nach der Herstellung und C eine wärmebehandelte Multilagenstruktur. Zu erkennen ist die deutliche Erhöhung der Festigkeit sowie die Reduzierung des Sprödbruchverhaltens durch Einlagerung

einer Metallschicht (Kurve B). Bemerkenswert erscheint auch, daß durch eine Wärmebehandlung der Multilagenstruktur (Kurve C) deren Festigkeit weiter gesteigert werden kann, wobei allerdings die Dehnungstoleranz wieder vermindert wird.

Der Verstärkungseffekt der Keramik-Metall-Verbundsysteme ist eng mit der thermischen Fehlpassung der Lagen verbunden. Die Differenz im thermischen Ausdehnungsverhalten von Keramik und Metall führt beim Abkühlen eines Multilagenringes zu Druckeigenspannungen in der Plasmakeramik, welche einer äußeren mechanischen Zugbelastung entgegenwirken.

1.3 Zielsetzung der Arbeit

Aufbauend auf den bei LWK vorliegenden Erkenntnissen werden in der vorliegenden Arbeit die Verstärkungseffekte von Plasmakeramik-Edelstahl-Multilagenstrukturen vertieft untersucht, d. h. experimentell bezüglich des thermomechanischen Verhaltens analysiert und durch theoretische Eigenspannungsberechnungen modelliert. Das Probenmaterial für die Untersuchungen, thermisch gespritzte Dreischichtsysteme (innen und außen Keramik, dazwischen Stahl) in Rohr- und Ringgeometrie der Zusammensetzungen Spinell/CrAl 25 5/ Spinell, Mg-ZrO_2/CrAl 25 5/Mg-ZrO_2 und Al_2O_3/NiCr 80 20/Al_2O_3, stellte die Firma LWK-Plasmakeramik zur Verfügung. Im folgenden werden die dreilagigen Strukturen Spinell/ CrAl 25 5, Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 bzw. Al_2O_3/NiCr 80 20 genannt.

Die Experimente und Modellierungsaktivitäten werden in fünf Kapiteln beschrieben. Zur Einführung in das Metallverstärkungskonzept werden zunächst Überlegungen zur Entstehung der Eigenspannungen in den Multilagensystemen vorgestellt. Dabei wird auf die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses und der Wärmebehandlung eingegangen und die Auswirkungen auf die drei Werkstoffkombinationen betrachtet.

Eine allgemeine Beschreibung der thermischen Spritzverfahren (Plasma- und Flammspritzen) und der daraus resultierende Schichtaufbau schließt sich an. Anhand mikroskopischer Querschnittsaufnahmen der untersuchten Materialvarianten werden die Mikrostrukturen der einzelnen Lagen und die Morphologie der Grenzflächen diskutiert. Es folgt eine Zusammenstellung bereits verfügbarer thermomechanisch relevanter Materialeigenschaften wie Dichte, Gesamtporosität, Elastizitätsmodul, Festigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient. Die verfügbaren Werte reichen nicht aus für genauere theoretische Berechnungen. Deshalb ist es notwendig, weitere temperaturabhängige Werkstoffparameter experimentell zu bestimmen.

Der experimentelle Teil der Arbeit befaßt sich mit der Untersuchung des thermomechanischen Verhaltens der beteiligten Werkstoffe sowohl in separierter Form als auch im Multilagenverbund. Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von Festigkeit und Elastizitätsmodul der Stahllagen erfolgt in Vier-Punkt-Biege-Experimenten. Unter der Berücksichtigung des geplanten Hochtemperatureinsatzes der Mehrschichtsysteme (Kapitel 1.1) wird das Korrosionsverhalten der thermisch gespritzten Metalle untersucht. Da die mikrostrukturelle Anisotropie der Plasmakeramiken in den makroskopischen Messungen mittels Vier-Punkt-Biegung nicht erfaßt werden kann, wird das Temperaturverhalten von Elastizitätsmodul und Härte separierter Keramikschichten mit einem instrumentierten Mikrohärteprüfgerät bestimmt.

Um den Temperatureffekt auf die Metallverstärkung der Plasmakeramiken zu verstehen, wird die Festigkeit von Verbundringproben im Ringstauchversuch als Funktion der Temperatur bis 1200 °C ermittelt. Zusätzlich wird zur Aufklärung der Versagensmechanismen das Rißwachstum in Multilagenstrukturen bei Raumtemperatur und 900 °C mit Hilfe eines Hochtemperaturnahfeldteleskopes in situ beobachtet. Die Ringstauchexperimente ergeben auch die Übergangstemperatur, unterhalb der beim Abkühlung der Multilagenstruktur von hohen Temperaturen der Eigenspannungsaufbau einsetzt.

Die Eigenspannungen, die aufgrund des Unterschiedes im thermischen Ausdehnungsverhalten beim Abkühlen auf Raumtemperatur in den Plasmakeramik-Edelstahl-Multilagenstrukturen entstehen, werden mit zwei analytischen Modellen, die auf einem Kräfte- und einem Spannungsgleichgewicht basieren, in Abhängigkeit des Metallanteils berechnet. Dabei werden zunächst temperaturunabhängige, homogene und isotrope mechanische Materialeigenschaften vorausgesetzt. Um genauere Berechnungen zur Eigenspannungssituation und zu auftretenden Temperaturgradienten mit temperatur- und richtungsabhängigen Materialkennwerten durchführen zu können, wird das vom Spannungsgleichgewicht ausgehende Modell zusätzlich mit der Methode der Finiten Elemente simuliert. Zusätzlich werden für den Anwendungsbereich der Multilagenstrukturen im Drehrohrofen Temperaturgradienten und die daraus resultierenden Spannungen berechnet.

Ziel der Arbeit ist es, durch experimentelle Ergebnisse aus thermomechanischen Untersuchungen zum Verständnis des Verstärkungseffektes beizutragen und mit der Bereitstellung von Modellrechnungen die Grundlage für eine anwendungsorientierte Optimierung der Plasmakeramik-Edelstahl-Multilagenstrukturen zu schaffen.

2 Thermomechanisches Verhalten von Multilagenstrukturen

In diesem Kapitel werden Überlegungen zur Eigenspannungssituation und zu den Festigkeitsverhältnissen in Multilagen-Plasmacermets vorgestellt, die nachfolgend als Grundverständnis für den Verstärkungseffekt von Multilagenstrukturen benötigt werden.

2.1 Eigenspannungen und Festigkeitsverhältnisse

Die ersten mechanischen Voruntersuchungen bei Raumtemperatur, die von der Firma LWK-Plasmakeramik an Ringproben aus unverstärkter Plasmakeramik und Plasmacermets durchgeführt wurden (vergl. Abb. 3, Kapitel 1), führten zu drei wichtigen Erkenntnissen:

- Die Energieaufnahme bei der Verformung von ringförmigen Proben aus thermisch gespritzter Plasmakeramik ist im wesentlichen nicht materialabhängig. Signifikante Unterschiede zwischen Al_2O_3, Mullit, Spinell und Mg-ZrO_2 werden nicht beobachtet, obwohl die Keramiken nach Tab. 1 in ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften unterschiedlich sind.

Werkstoff	ϑ_s [°C]	α 10^{-6}[K^{-1}]	**E [GPa]**	σ_B [MPa]	**Benetzbarkeit durch Stahl**
Stahl:					
NiCr 80 20	1400	17	84	327	
CrAl 25 5	1500	15	44	207	
Keramik:					
Al_2O_3	2015	8	13	27	mäßig
Mullit	1920	5	16	29	mäßig
Spinell	2060	8-9	16	27	schlecht
Ca-ZrO_2	2700	11	7	24	schlecht
Mg-ZrO_2	2700	13,5	4	14	schlecht

Tab. 1: Mögliche Einflußparameter zum Verstärkungseffekt von Multilagen-Plasmacermets [27]

- Durch die Einlagerung flammgespritzter Stahllagen erhöht sich die Energieaufnahme. Ringförmige Proben aus Plasmacermet-Multilagenstrukturen können bei einem Metallanteil von 15 bis 20 % bis zum Versagen die 7 bis 20-fache Verformungsenergie der unverstärkten Plasmakeramik aufnehmen.

- Eine vierstündige Wärmebehandlung der Multilagenstruktur bei 1200 °C führt bei den Werkstoffkombinationen Al_2O_3/NiCr 80 20 und Spinell/NiCr 80 20 zu einer weiteren Zunahme der Verformungsenergie um einen Faktor 2, bei der Materialpaarung Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 aber zu einer Abnahme um 30 %.

2.2 Überlegungen zur Entstehung von Eigenspannungen

2.2.1 Plasma- und Flammspritzen auf einen Metallkern

Die Herstellung von Multilagen-Rohren erfolgt bei LWK-Plasmakeramik in drei Schritten (s. Abb. 4). Die innere Keramikschicht des Multilagen-Plasmacermets wird auf einen massiven Aluminium-Zylinder plasmagespritzt. Während des Abkühlens der Keramikschicht bilden sich darin Zugeigenspannungen aus, entsprechend werden im "kalten" Aluminium-Kern Druckspannungen erzeugt [28]. Auch in der nachfolgend auf die innere Keramikschicht flammgespritzte Metallage entstehen während der Abkühlphase Zugeigenspannungen. Schließlich werden auch in der äußeren plasmagespritzten Keramiklage beim Abkühlvorgang Zugeigenspannungen aufgebaut [29]. Wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist davon auszugehen, daß in der inneren und äußeren Keramiklage jeweils geringere Zugspannungen vorliegen als in der mittleren Stahllage.

Für die späteren Überlegungen zur Rißbildung in Grenzflächennähe erscheint auch wichtig, die Haftungsvorgänge beim Spritzen von Metall auf Keramik bzw. Keramik auf Metall einzubeziehen. Da plasmagespritzte, heiße Keramikpartikel besser in weiches Metall eindringen können als umgekehrt flammgespritzte Metalltröpfchen in harte Keramikschichten, ist von einer besseren Verzahnung der Lagen an der äußeren Grenzfläche Metall-Keramik auszugehen.

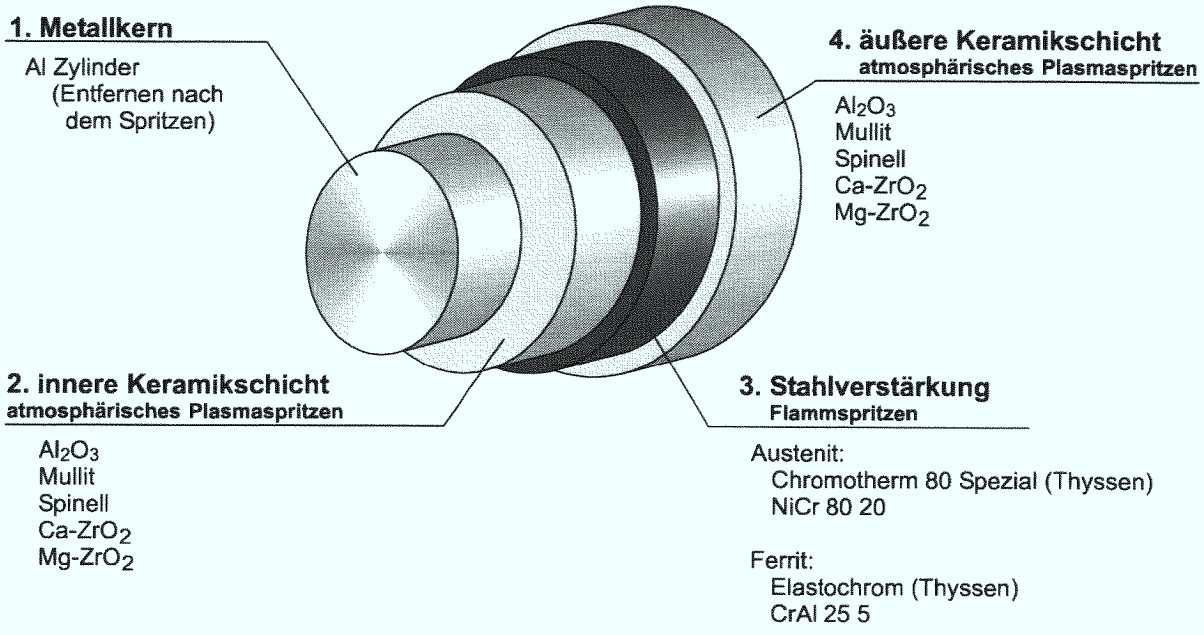


Abb. 4: Herstellung von Multilagen-Rohren durch thermische Spritzverfahren

2.2.2 Entfernen des Metallkernes

Beim Entfernen des Aluminium-Kernes kommt es zu einer Änderung und partiellen Umverteilung der Spannungen im dreilagigen Plasmacermet. Durch den größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Metalls bleiben Zugeigenspannungen in dieser zentralen Schicht erhalten, während in den beiden Keramikschichten Druckeigenspannungen entstehen. Gegenüber reiner Plasmakeramik bedeutet dies, daß eine höhere äußere Spannung an ringförmigen Multilagenproben angelegt werden muß, bevor ein Versagen der druckvorgespannten Keramiklagen eintritt. Zudem erhöht die um fast eine Größenordnung höhere Festigkeit der Metallage die Versagensspannung der Multilagenstruktur (s. Tab. 1).

2.2.3 Wärmebehandlung

Durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen deutlich oberhalb der jeweiligen Substrattemperatur beim Spritzen läßt sich der Eigenspannungseffekt in den drei Lagen noch erheblich steigern. Die Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten werden in diesem Fall von einem deutlich höheren Temperaturniveau aus wirksam. Allerdings gestaltet sich die Beschreibung der dabei ablaufenden mikrostrukturellen Vorgänge sehr viel komplizierter, da zusätzlich auch Ablöseeffekte an den Grenzflächen und mikrostrukturelle Änderungen

innerhalb der Schichten auftreten. Beispielsweise gewinnen Verdichten und Sintern [30] der gespritzten Keramik- und Metallgefüge, sowie Oxidationsvorgänge im Metall an Einfluß. Der Temperaturzyklus, dem alle Multilagenstrukturen unterzogen wurden, soll nachfolgend qualitativ diskutiert werden.

2.2.3.1 Aufheizphase

Grundsätzlich muß davon ausgegangen werden, daß während der Aufheizphase durch den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Stähle ($\alpha_{NiCr\,80\,20} \approx 17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, $\alpha_{CrAl\,25\,5} \approx 15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, Keramiken $\alpha < 11 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) eine Spannungsumkehr in den einzelnen Lagen der Multilagenstruktur eintritt (Tab. 1 und 2). Dies bedeutet: Mit zunehmender Temperatur werden die Druckeigenspannungen in den Keramiklagen zunächst abgebaut, bis nach einer bestimmten Temperaturerhöhung ein eigenspannungsfreier Zustand vorliegt. Mit weiterer Ausdehnung der Stahllage entstehen Zugspannungen in beiden Keramiklagen. Allerdings hängt die Größe der entstehenden Zugspannungen in den Keramikschichten auch von konkurrierenden Spannungsrelaxationseffekten und der Grenzflächenhaftung ab. Bleibt die Grenzfläche zwischen Keramik und Metall rißfrei, so können dennoch die Zugspannungen in der Keramik über quasi-duktile Vorgänge der Mikrorißbildung aber auch durch Verformungsvorgänge in der Metallage relaxieren. Bei schlechter Grenzflächenhaftung entstehen Ablöserisse in der Grenzfläche zwischen innerer Keramiklage und Metallage, wobei die innere Keramiklage durch weitgehende Zugspannungsfreiheit gekennzeichnet ist.

2.2.3.2 Haltezeit

Im letzten Stadium der Aufheizphase aber spätestens während der Haltezeit relaxieren alle Eigenspannungen der Multilagenstruktur [31]. Falls Grenzflächenrisse vorhanden sind, müssen diese durch die Relaxationsvorgänge in ihrer Öffnung nicht notwendigerweise reduziert werden. Zugleich treten in der Keramik und in der Metallage mikrostrukturelle Veränderungen auf, wie z. B. das Ausheilen von Defekten. Diese mikrostrukturellen Veränderungen führen zu einem dichteren Gefüge und stellen sich nach der späteren Abkühlung auf Raumtemperatur in Form erhöhter Elastizitätsmoduli und damit größerer Festigkeit dar.

2.2.3.3 Abkühlung

Die Abkühlung von der Glühtemperatur bewirkt die Ausbildung von Eigenspannungen unterschiedlichen Vorzeichens im Plasmacermet. Durch die stärkere Schrumpfung der Metallage entstehen in der inneren und äußeren Keramikschicht Druckspannungen (Abb. 5). Die innere Keramiklage wird unabhängig von der Grenzflächenfestigkeit vorgespannt, wohingegen die Druckeigenspannungen in der äußeren Keramik sehr stark vom Haftungsverhalten zur Metallage abhängen.

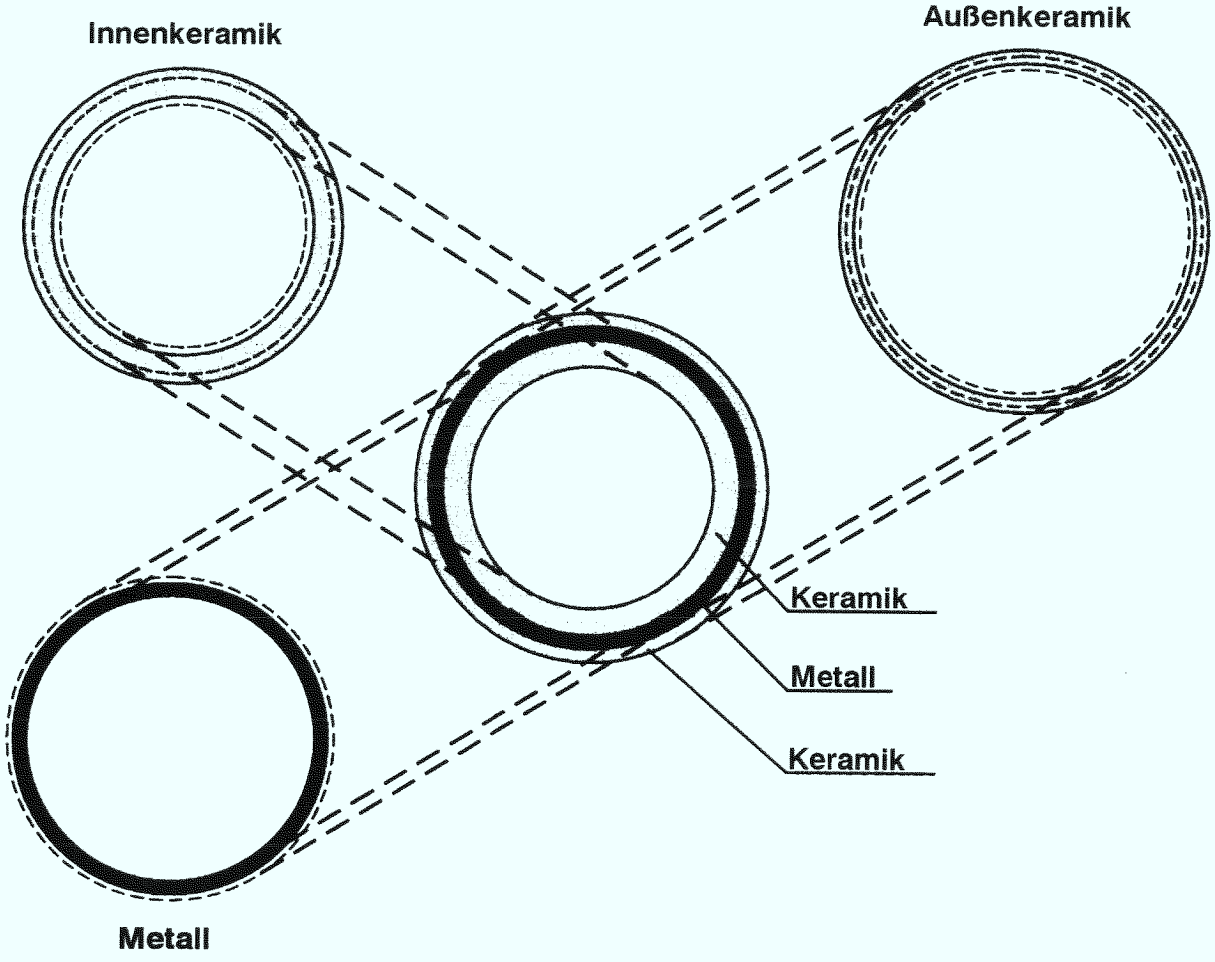


Abb. 5: Schematische Darstellung des Schrumpfverhaltens von separierten Einzelschichten (Metall, Innen- und Außenkeramik) und Multilagenringen (Dreischichtsystem)

2.3 Werkstoffkombinationen

Für die Entwicklung der Eigenspannungen beim Abkühlen von der Glühtemperatur sind die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Werkstoffe von

Interesse. Da α in der Reihenfolge Mg-ZrO_2, Spinell, Al_2O_3 abnimmt und im Falle von NiCr 80 20 höher liegt als für CrAl 25 5, sollten die größten Druckvorspannungen in Al_2O_3-Keramiklagen entstehen, die durch NiCr 80 20-Stahllagen verstärkt sind. Allerdings ist kein großer Unterschied zu erwarten, wenn Al_2O_3 ($\Delta\alpha = 9*10^{-6}/K$) durch Spinell ($\Delta\alpha = 6$ bis $7*10^{-6}/K$) ersetzt wird.

Auch hinsichtlich der Verdichtungsvorgänge in der Keramiklage durch Ausheilen von Defekten bei der Wärmebehandlung können keine signifikanten Unterschiede zwischen Al_2O_3 und Spinell wegen der etwa gleichen Schmelztemperaturen angenommen werden. Für die Auswahl von NiCr 80 20 gegenüber CrAl 25 5 spricht neben dem höheren α-Wert unter mechanischen Gesichtspunkten auch die höhere Festigkeit.

In Tabelle 2 sind die vorangestellten prinzipiellen Überlegungen zur Eigenspannungssituation noch einmal für die beiden Fälle guter und schlechter Grenzflächenhaftung gegenübergestellt.

Wärmebehandlung	**Verhalten/Eigenspannung**		
	Keramik innen	Metall	Keramik außen
Gute Haftung:			
Aufheizen	Zug/Rißwachstum	Ausdehnung/Druck	Zug/Rißwachstum
Haltezeit	Relaxation	Relaxation/ plast. Verformung	Relaxation
Abkühlung	Druck	Schrumpfung/Zug	Druck
Schlechte Haftung:			
Aufheizen	Spaltbildung (spannungsfreie Lage)	Ausdehnung/Druck	Zug/Rißwachstum
Haltezeit	Spalt bleibt	Relaxation/ plast. Verformung	Relaxation
Abkühlung	Druck/Spalt schließt wieder	Schrumpfung/Zug	Spaltbildung (spannungsfreie Lage)

Tab. 2: Verhalten und Eigenspannungen bei Wärmebehandlung

3 Grundlagen zu Herstellungsverfahren für Multilagenstrukturen

3.1 Thermische Spritzverfahren

Bei allen thermischen Spritzverfahren wird der zu spritzende Werkstoff als Draht oder Pulver durch eine Flamme teilweise oder ganz aufgeschmolzen und in Tropfenform mit hoher Geschwindigkeit auf die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils geschleudert. Die wichtigsten industriell angewendeten Verfahren sind das Flammspritzen, das Lichtbogenspritzen, das Detonations- oder Flammschockspritzen und das Plasmaspritzen [32].

Kurz nach der Jahrhundertwende entwickelte der Schweizer Ingenieur Schoop das Draht- und Pulverspritzen von Metallen [33]. Erste Erfolge konnten dadurch auf dem Gebiet des Korrosionsschutzes und der Instandsetzung verschlissener Maschinenteile erzielt werden, wobei die Haftung zwischen der Spritzschicht und dem Grundwerkstoff eine entscheidende Rolle spielte.

Das Verfahren nach Schoop wurde anschließend zum Lichtbogenspritzen weiterentwickelt, das die konstante Drahtzuführung, die Haftung auf dem Grundwerkstoff und den Aufbau der gespritzten Schichten deutlich verbesserte. Haftvermittlerschichten, die die Haftung zwischen Spritzschicht und Werkstück erhöhten, führten zum Flammspritzen mit einem metallischen Spritzdraht oder Metallen in Pulverform.

Bei besonderen Anforderungen an die Verschleißfestigkeit, die Korrosions- und Hitzebeständigkeit, das Isolationsvermögen, die Dichtheit und die Reinheit werden das Plasmaspritzen und das Detonationsspritzen angewandt [33]. Mit diesen beiden Verfahren können auch sehr hoch schmelzende Werkstoffe, wie z. B. Oxidkeramiken, mit Schmelztemperaturen weit über 2000 °C gespritzt werden. Heute ist das Ziel des thermischen Spritzens, Werkstücke zu beschichten, um deren spezielle Oberflächeneigenschaften zu verbessern. Die einzelnen Spritzverfahren werden z. B. von Smith und Novak [34], Eschnauer und Lugscheider [35] oder Lugscheider et al. [36] beschrieben.

Im folgenden werden das Plasma- und das Drahtflammspritzen detaillierter vorgestellt. Der daraus resultierende Schichtaufbau und die Schichteigenschaften werden beschrieben und der Einfluß der wichtigsten Spritzparameter diskutiert.

3.2 Plasmaspritzen

Beim Plasmaspritzen wird ein draht- oder pulverförmiger Werkstoff innerhalb oder außerhalb der Spritzpistole durch eine Plasmaflamme geschmolzen und auf das zu beschichtende Werkstück geschleudert [33]. Dabei wird zwischen der Wolframkatode und der Kupferanode, die beide wassergekühlt sind, ein Lichtbogen mit hoher Energiedichte erzeugt (s. Abb. 6) [32].

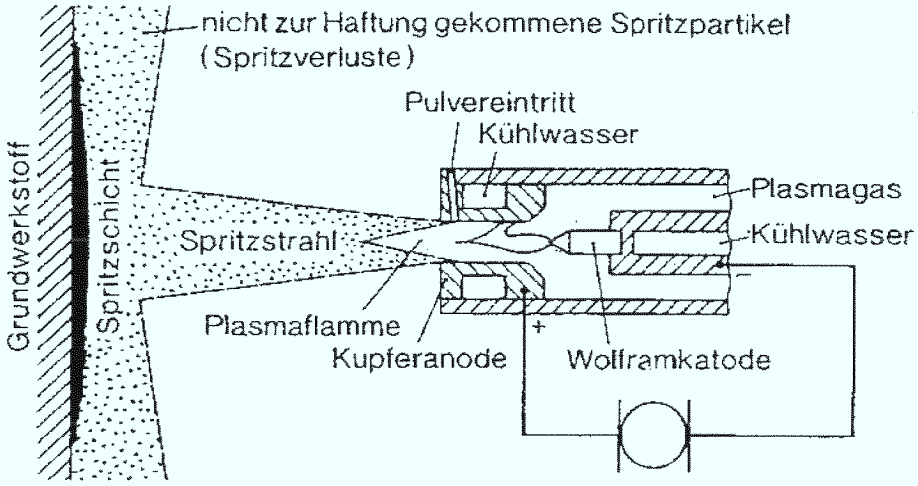


Abb. 6: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens [33]

Der Lichtbogen gibt Wärmeenergie an das Plasmagas (Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff oder ein Gemisch aus diesen Gasen) ab, welches dissoziiert oder ionisiert. Das Plasmagas entwickelt sehr hohe Temperaturen und Austrittsgeschwindigkeiten und gibt Wärmeenergie an den eingeführten pulverisierten Spritzwerkstoff ab, der Geschwindigkeiten von 400 – 500 m/s erreichen kann. Die Betriebstemperaturen beim Plasmaspritzen liegen üblicherweise zwischen 4000 und 20000 °C [33]. Dies ermöglicht das Spritzen von hochschmelzenden Werkstoffen, wie z. B. von Oxiden mit Schmelztemperaturen über 2000 °C, Karbiden und Boriden [37]. Bei diesen Spritztemperaturen bleibt das beschichtete Werkstück mit ca. 200 °C relativ kalt. Bei der Firma LWK-Plasmakeramik werden oxidkeramische Pulver über eine Düse in einen ca. 30000 °C heißen Plasmastrahl eines wasserstabilisierten Plasmabrenners eingeleitet [38]. Die Keramikpartikel werden auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und schmelzen im Plasmastrahl bei einer Verweildauer von einigen Millisekunden an ihrer Oberfläche an. Werden die Spritzparameter während des Plasmaspritzens konstant gehalten, so können plasmagespritzte Schichten mit annähernd gleichen Eigenschaften hergestellt werden [40].

3.3 Drahtflammspritzen

Beim Drahtflammspritzen wird der metallische Spritzdraht mit einer Brenngas-Sauerstoff-Flamme aufgeschmolzen und durch das Gasgemisch selbst oder durch zusätzliche Druckluft auf die Werkstückoberfläche geschleudert (Abb. 7) [33]. Typische Brenngase beim Flammspritzen sind Acetylen, Propan oder Wasserstoff.

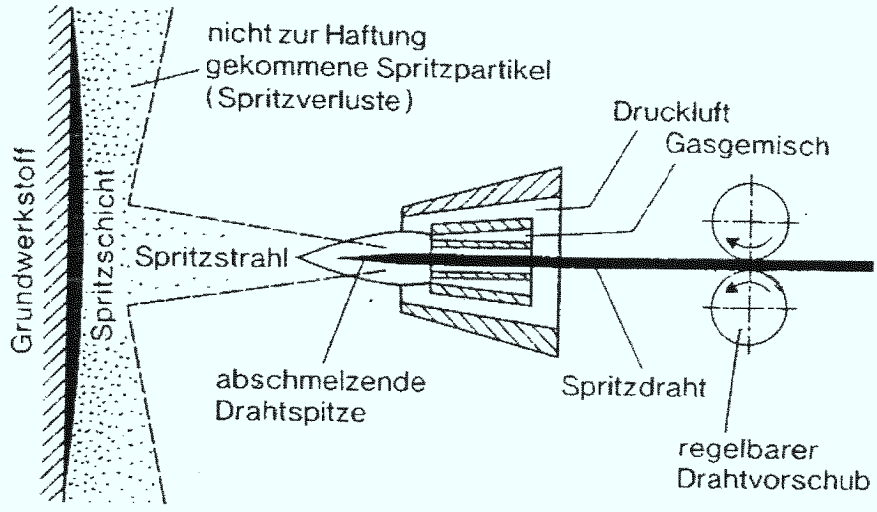


Abb. 7: Schematische Darstellung des Drahtflammspritzens [33]

Der Abstand zwischen der Spritzpistole und dem Werkstück beträgt in den meisten Fällen nur 100 bis 200 mm, dabei bleibt der Grundwerkstoff ähnlich wie beim Plasmaspritzprozeß kalt.

3.4 Eigenschaften und Aufbau von Spritzschichten

Die Eigenschaften der Spritzschichten resultieren aus dem zu spritzenden Werkstoff, den Spritzbedingungen mit deren Einflußgrößen, die auf die geschmolzenen Teilchen einwirken, und dem lagenweisen Aufbau der Spritzschichten. Die wichtigsten Plasmaspritzparameter [39] sind in Abbildung 8 dargestellt.

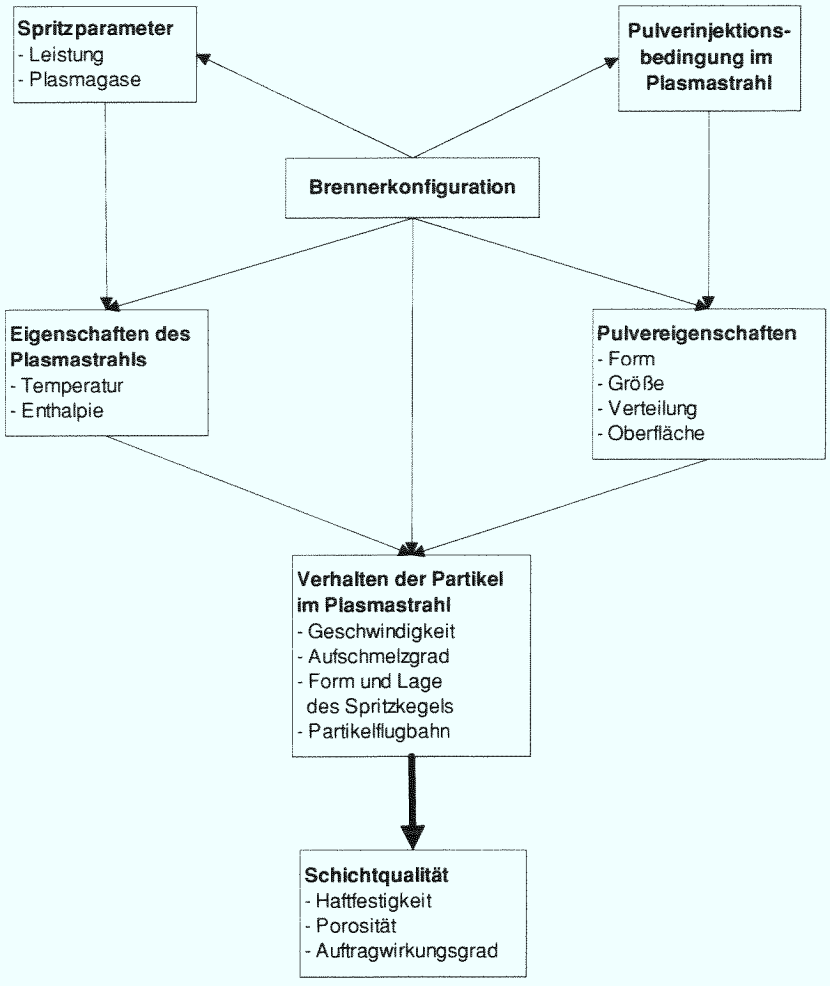


Abb. 8: Wechselwirkung der wichtigsten Spritzparameter nach Lugscheider [39]

Im Falle des Pulverspritzens von Oxidkeramiken werden die Partikel nur dann vollständig aufgeschmolzen, wenn die Wärmeenergie, die Korngröße und die Aufenthaltszeit der Körnchen in der heißen Plasmaflamme, welche Aufschmelzgrad und Porosität bestimmt, aufeinander abgestimmt sind [33]. Es ist daher wichtig, die Korngrößen möglichst klein und deren Toleranzen möglichst eng zu halten, damit alle Teilchen aufgeschmolzen werden und nicht, wie im Falle zu großer Körner, nur deren Oberfläche. Des weiteren kann der Spritzwerkstoff je nach Schmelzpunkt unter unterschiedlichen Winkeln und an verschiedenen Stellen in den Plasmastrahl eingebracht werden [37].

Eine sehr wichtige Größe für den Aufbau von Spritzschichten ist die Geschwindigkeit, mit der die Partikel auf die Werkstückoberfläche geschleudert werden [33]. Je höher diese kinetische Energie ist, desto besser können sich die Tropfen in die rauhe Oberfläche bereits teilweise aufgebauter Schichten einfügen und mit diesen mechanisch verklammern. Die Abbildungen 9 und 10 zeigen die Vorgänge bei der Entstehung und den Aufbau der Spritzschichten sowie die mechanische Verbindung der Spritzschicht mit dem Grundwerkstoff [33].

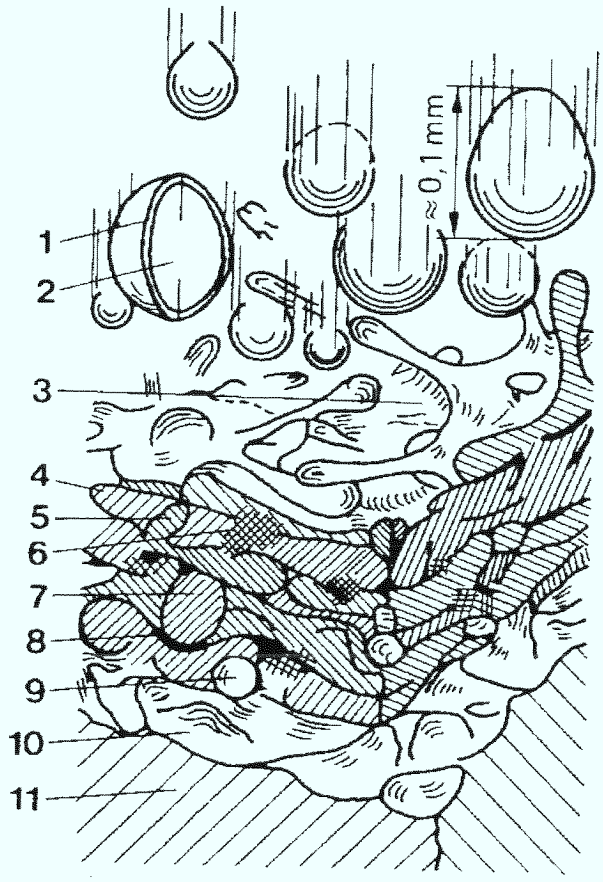


Abb. 9: Entstehung und Aufbau von Spritzschichten [33]

Die Ziffern in Abbildung 5 bedeuten:

1 Oxidschicht um ein Spritzteilchen, hauptsächlich bei Metallen durch die Reaktion mit dem Luftsauerstoff,

2 flüssiger Tropfen,

3 Auftreffen eines Partikels und teilweises Zerspritzen, dadurch entstehen fladenartige Gebilde, bei Pulverkorngrößen von 60 bis 120 µm ca. 10 µm dick in Spritzrichtung und 100 µm im Durchmesser [30],

4 Oxidschicht zwischen zwei aufeinanderliegenden Tropfen, bei Metallen,

5 mechanisch verankerte Lamellen,

6 teilweise Verschweißung mehrerer Partikel, bei Metallen,

7 eingeschlossenes, bereits vor dem Auftreffen auf die Schicht erstarrtes Teilchen,

8 Mikrohohlraum, offene Poren und feine Risse,

9 geschlossene Pore, entstanden durch eingeschlossene Gase,

10 aufgerauhte Oberfläche des Grundwerkstoffes, zur besseren mechanischen Verzahnung und Haftung mit der Spritzschicht,

11 Grundwerkstoff.

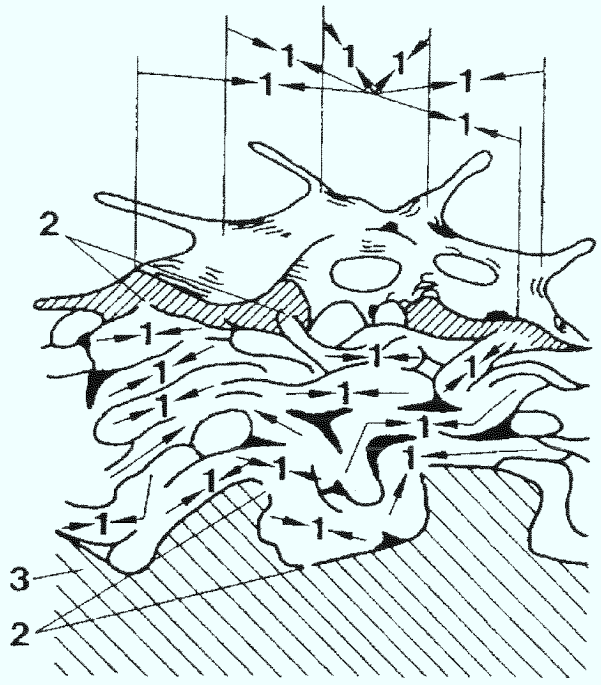


Abb. 10: Mechanische Verbindung der Spritzschicht mit dem Grundwerkstoff [33]

Hierin sind:

1 Zugspannungen durch Schrumpfen, da kalter Grundwerkstoff (3),

2 teilweise Verankerung zwischen gespritzter Schicht und Grundwerkstoff, z. B. beim Plasmaspritzen von Keramiklagen auf Metall, die hochschmelzende Keramik erweicht das "kältere" Metall,

3 Grundwerkstoff, ohne Schrumpfspannungen, da kaum Erwärmung durch die Beschichtung.

4 Versuchswerkstoffe

Anhand von metallographischen Schliffbildern werden zunächst die Gefüge der einzelnen Schichtwerkstoffe der von LWK-Plasmakeramik bezogenen Multilagen-Plasmacermets Spinell/CrAl 25 5, Al_2O_3/NiCr 80 20 und Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 vorgestellt. Angaben zur Porosität, zu thermoelastischen Parametern und zur Festigkeit schließen sich an.

4.1 Mikrostruktur, Dichte und Porosität

Plasmagespritzte Keramiken haben im Vergleich zu Sinterkeramiken eine typische Mikrostruktur, die durch lamellenförmige Morphologie, Risse und Poren gekennzeichnet ist (Kapitel 3.4). Die Abbildungen 11 bis 16 zeigen mikroskopische Querschnittsaufnahmen der in dieser Arbeit untersuchten keramischen Werkstoffe Mg-ZrO_2 (ZrO_2 + 23,5 MA-% MgO), Spinell (Al_2O_3 + 25,6 MA-% MgO) und Al_2O_3 (Al_2O_3 + 0,02 MA-% SiO_2) mit Korngrößen zwischen 60 und 120 µm (Abb. 11 bis 14) sowie der flammgespritzten Edelstahllagen NiCr 80 20 bzw. CrAl 25 5 (Abb. 15 und 16). Zum Vergleich der Mikrostruktur ist dieselbe Stelle einer Mg-ZrO_2-Schicht vor und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C in den Abbildungen 11 und 12 dargestellt. Die weißen Pfeile in den beiden Abbildungen kennzeichnen mikrostrukturelle Veränderungen durch die Wärmebehandlung.

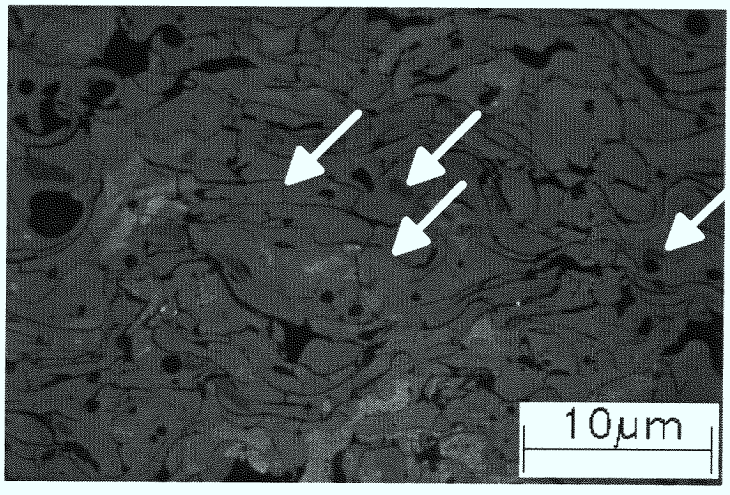


Abb. 11: Mikrostruktur einer gespritzten und unbehandelten Mg-ZrO_2-Schicht

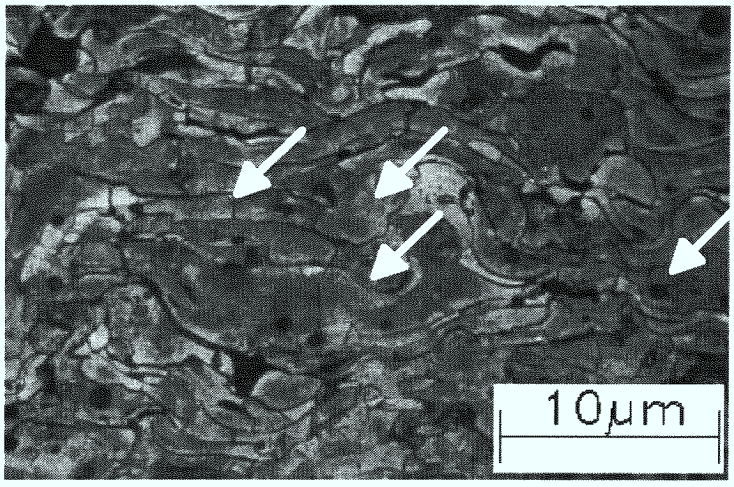


Abb. 12: Mikrostruktur einer bei 1200 °C 4 Stunden lang ausgelagerten Mg-ZrO_2-Schicht

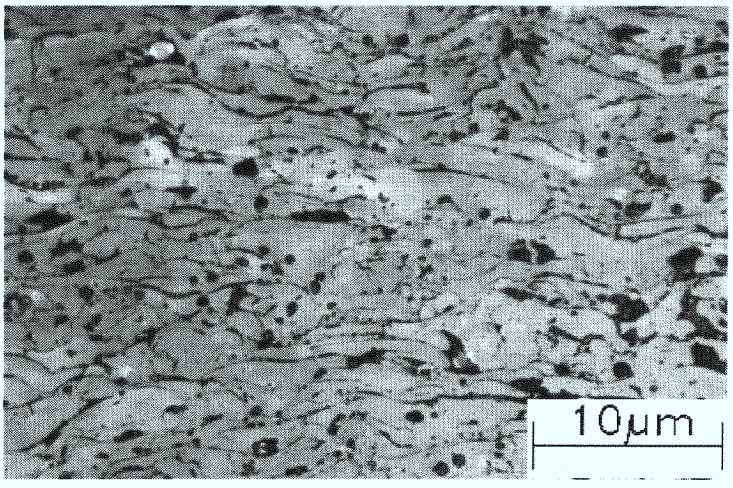


Abb. 13: Mikrostruktur einer bei 1200 °C 4 Stunden lang ausgelagerten Spinell-Schicht

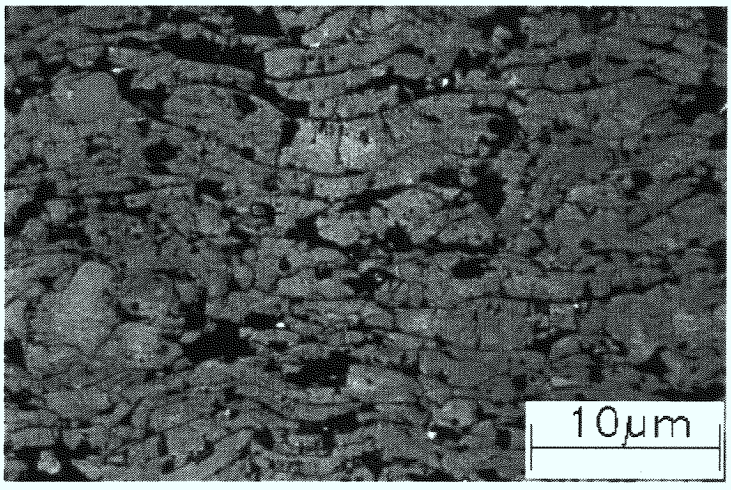


Abb. 14: Mikrostruktur einer bei 1200 °C 4 Stunden lang ausgelagerten Al_2O_3-Schicht

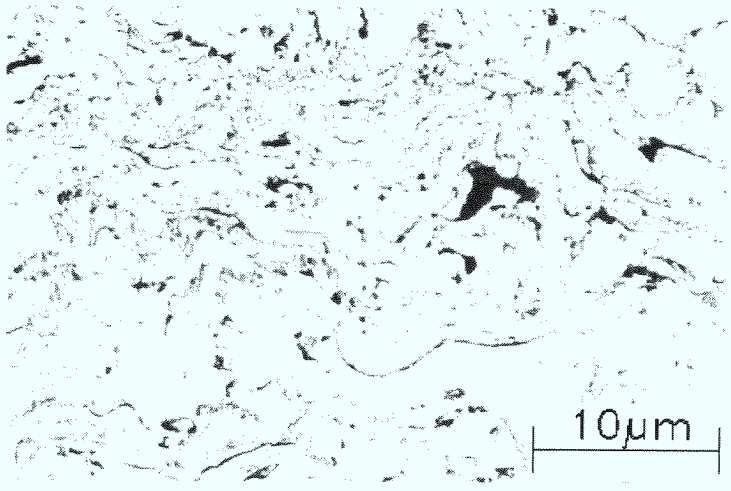


Abb. 15: Mikrostruktur einer bei 1200 °C 4 Stunden lang ausgelagerten NiCr 80 20-Schicht

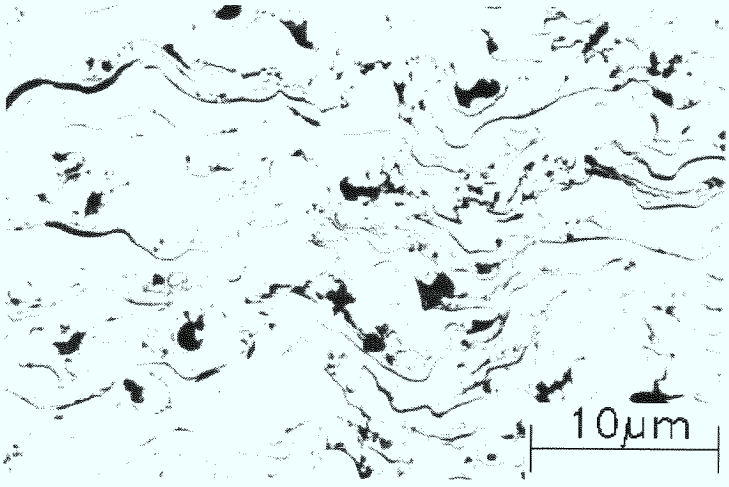


Abb. 16: Mikrostruktur einer bei 1200 °C 4 Stunden lang ausgelagerten CrAl 25 5-Schicht

In den Gefügeaufnahmen ist der für thermisch gespritzte Schichten typische lamellare Aufbau deutlich zu erkennen [41], der aus einer relativ lockeren Verbindung von fladenförmigen Teilchen besteht. Auch die hohe, verfahrensspezifische Porosität (Tab. 3), die aus vielen offenen und wenigen geschlossenen Poren sowie Rissen resultiert, ist sowohl in den keramischen als auch in den metallischen Schichten deutlich zu sehen [22, 43].

Zur Bestimmung der Gesamtporosität wurden zunächst die Dichten von Rohrsegmenten der gespritzten Materialien aus dem Gewicht g und dem Volumen V ermittelt ($\rho = g/V$ [g/cm³]). Aus dem Vergleich dieser Dichtewerte mit denjenigen für die entsprechenden dichtgesinterten Werkstoffe konnte die Gesamtporosität bestimmt werden. Sie variiert für die untersuchten Materialien zwischen 10 und 24 %. Die auf diese Art ermittelten Dichten und Porositäten der

Plasmakeramiken stimmen sehr gut mit den von anderen Autoren [22, 30, 42] bestimmten überein, die ebenfalls Werte zwischen 11 und 20 % angeben.

Nach vierstündiger Glühbehandlung bei 1200 °C sind nur wenige geschlossene Poren verschwunden und eng aneinanderliegende Lamellen teilweise zusammengewachsen (s. Pfeile in den Abbildungen 11 und 12). Das bedeutet: Zunächst wachsen durch Sinterung und Rekristallisation nur mechanisch verklammerte Lamellen und Gefügeelemente zu großen Gefügeeinheiten zusammen. Diese durch Diffusion hervorgerufene leichte Verringerung der Porosität und die damit verbundene Erhöhung der Dichte (Tab. 3) verbessert die mechanischen Eigenschaften, wie Festigkeit und Elastizitätsmodul, der keramischen und der metallischen Einzelschichten (Tab. 4) wie auch die des Werkstoffverbundes.

Werkstoff	Dichte des Kompakt-werkstoffes [g/cm³]	Dichte des gespritzten Werkstoffes [g/cm³]	Gesamtporosität des gespritzten Werkstoffes [%]
Keramik:			
Spinell / unbehandelt	3,58 [43]	3,12	12,9
Spinell / ausgelagert	3,58 [43]	3,23	9,8
Al_2O_3 / unbehandelt	3,99 [43]	3,21	19,5
Al_2O_3 / ausgelagert	3,99 [43]	3,36	15,8
Mg-ZrO_2 / unbehandelt	5,70 [44]	4,33	24,0
Mg-ZrO_2 / ausgelagert	5,70 [44]	4,61	19,2
Stahl:			
NiCr 80 20 / unbehandelt	8,30 [45]	7,26	12,6
NiCr 80 20 / ausgelagert	8,30 [45]	6,87	17,2
CrAl 25 5 / unbehandelt	7,10 [45]	6,22	12,4
CrAl 25 5 / ausgelagert	7,10 [45]	6,37	10,2

Tab. 3: Dichte gesinterter und gespritzter Werkstoffe sowie Gesamtporosität gespritzter Werkstoffe

Einzig der NiCr 80 20-Stahl zeigt ein entgegengesetztes Verhalten (s. Tab. 3). Die Dichte nimmt scheinbar ab und dementsprechend die Porosität zu. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß zwar im Inneren der Stahllage Defekte, wie Poren und Risse, durch Korrosionprodukte "ausheilen" aber die sich bildenden Cr_2O_3-Schichten [46] sehr porös sind.

Eine Dichtebestimmung an derselben Probe nach Entfernen des Cr_2O_3 ergab ρ = 7,34 g/cm³ und eine Porosität von 11,6 %, d. h. das Volumen der Stahllage mit Oxidschicht wächst stärker als ihr Gewicht.

4.2 Grenzflächen zwischen Keramik- und Metallschichten

Den Unterschied in den beiden Grenzflächen der Drei-Schicht-Multilagenstrukturen machen die Abbildungen 17, 18 und 19 deutlich (die untere Lage wurde zuerst, die obere zuletzt gespritzt).

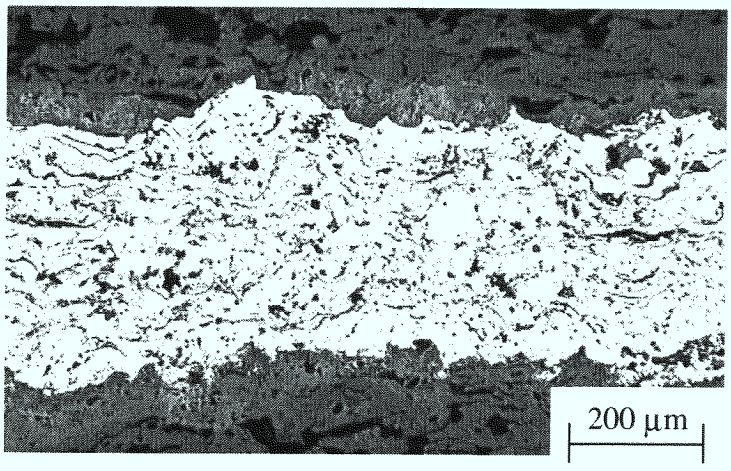


Abb. 17: Mikrostruktur der Grenzflächen von Mg-ZrO_2/CrAl 25 5

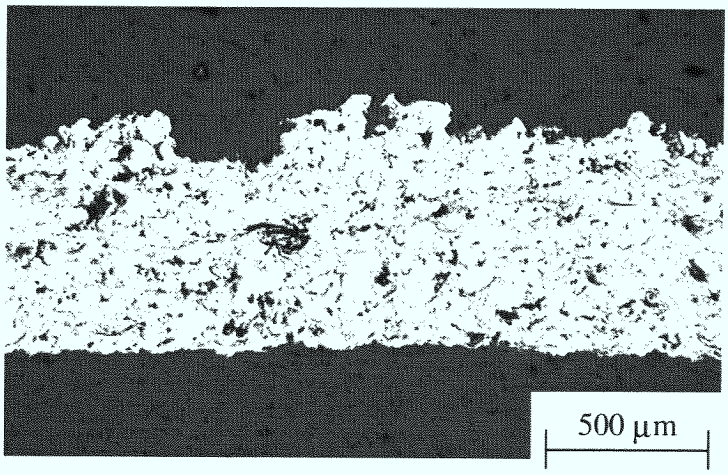


Abb. 18: Mikrostruktur der Grenzflächen von Spinell/CrAl 25 5

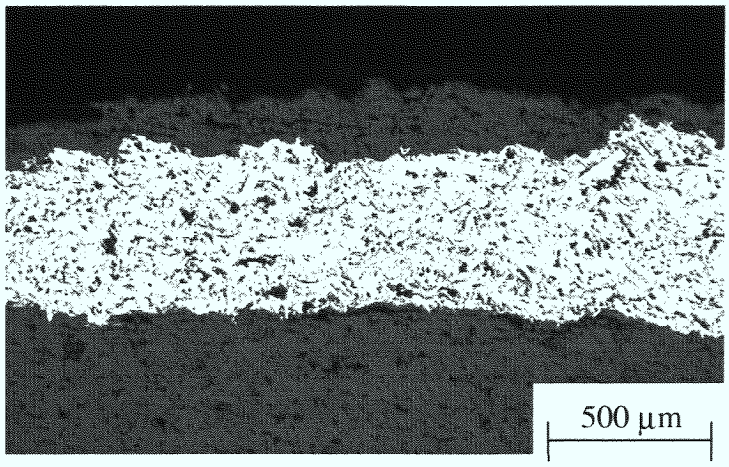


Abb. 19: Mikrostruktur der Grenzflächen von Al_2O_3/NiCr 80 20

Bei den Werkstoffpaarungen Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 ist die mechanische Verbindung der Stahlschicht mit der äußeren Keramiklage nach dem Spritzen und im ausgelagerten (1200 °C / 4h) Zustand sehr viel inniger als mit der inneren Keramiklage. Dies ist auf die unterschiedlichen Schmelztemperaturen der gespritzten Materialien zurückzuführen. Die Schmelztemperaturen der Heizleiterstähle NiCr 80 20 (ϑ_s = 1400 °C) und CrAl 25 5 (ϑ_s = 1500 °C) liegen deutlich niedriger als diejenigen der verwendeten Keramiken ($\vartheta_{s,Al2O3}$ = 2015 °C, $\vartheta_{s,Spinell}$ = 2060 °C, $\vartheta_{s,Mg\text{-}ZrO2}$ = 2700 °C). Aufgeschmolzene, plasmagespritzte Keramikteilchen mit sehr viel höherer Wärmeenergie können offensichtlich die Oberfläche der Stahllage so erweichen, daß eine gute Einbettung erfolgt. Dies führt zu einer topographisch rauhen äußeren Grenzfläche mit sehr guter mechanischer Verankerung bzw. Haftung. Die bei geringerer Temperatur flammgespritzten Stahltropfen können hingegen nicht in die innere Keramik eindringen, wodurch je nach Oberflächenrauheit der Innenkeramiklage eine glattere (Spinell und Al_2O_3, Abb. 18 und 19) oder rauhere (Mg-ZrO_2, Abb. 17) Grenzfläche entsteht.

Die Haftung von Metall auf Keramik an der inneren Grenzfläche ist hauptsächlich auf die Ausbildung von radialen Spannungen infolge der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe zurückzuführen ($\alpha_{Stahl} > \alpha_{Keramik}$). Die nach dem Spritzen bei Raumtemperatur vorliegende Druckvorspannung der inneren Keramikschicht durch Abkühlung von ca. 200 °C (Kapitel 3.2) wird nach der Glühbehandlung bei 1200 °C noch verstärkt, da das Verbundrohr von einem sehr viel höheren Temperaturniveau ausgehend abgekühlt wird.

4.3 Elastizitätsmodul, Festigkeit und thermisches Ausdehnungsverhalten

Plasmakeramiken zeigen ein quasiduktiles Verhalten, d. h. sie weichen mit zunehmender Belastung vom linearelastischen Verhalten ab. Nach Shi et al. [42] und Hu et al. [47] ist für plasmagespritzte Strukturen ein Verformungsverhalten charakteristisch, das auf Mikrorißbildung und stabiles Rißwachstum entlang der Korngrenzen zu Beginn der Belastung zurückzuführen ist [22]. In Tabelle 4 sind die Elastizitätsmoduli E, die Bruchfestigkeiten σ, die Dichten ρ und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten α der Plasmakeramiken nach Lutz [22] sowie der flammgespritzten Edelstähle aus unveröffentlichten Untersuchungen bei der Firma LWK-Plasmakeramik und nach Herstellerangaben [45] bei Raumtemperatur zusammengestellt. Dabei wurden die Elastizitätsmoduli und die Bruchfestigkeiten separierter Einzelschichten von LWK im Ringstauchversuch zwischen zwei parallelen Platten ermittelt.

Material	**gespritzt / unbehandelt**			**geglüht (1200 °C, 4 h)**			**α [10^{-6}/K]**
	E [GPa]	**σ [MPa]**	**ρ [g/cm³]**	**E [GPa]**	**σ [MPa]**	**ρ [g/cm³]**	**20-1000 °C**
Keramik:							
Spinell	16	26.7 ± 2.8	3,14	119	64,3 ± 4,7	3,21	7 – 9
Al_2O_3	13	27,2 ± 1,7	3,20	95	54,8 ± 4,1	3,41	7,4 – 9
Mg-ZrO_2	3,7	13,9 ± 0,2	4.37	69	50,1 ± 2,0	4,62	7 – 11
Stahl:							
NiCr 80 20	84	327 ± 2	7,28	148	585 ± 5	6,93	14 – 17
CrAl 25 5	44	207 ± 2	6,17	127	478 ± 17	6,33	11 – 15

Tab. 4: Materialdaten der Plasmakeramiken und der Edelstähle bei Raumtemperatur [22, 45]

Die im Vergleich zu Sinterkeramiken sehr geringen Elastizitätsmoduli und Festigkeiten der unbehandelten Plasmakeramiken nehmen nach dem Glühen bei 1200 °C zu, da die Dichte (Tab. 3) des Materials ansteigt. Auch die Materialdaten der metallischen Komponenten steigen nach der Glühbehandlung deutlich an, liegen aber weit unter den Werten für die kompakten Heizleiterstähle (650 – 900 MPa) [45].

Genauer als die Bestimmung eines gemittelten Elastizitätsmoduls aus dem diametralen Drücken von Ringen zwischen zwei parallelen Platten (Tab. 4) ist die Ultraschallmethode nach [48 bis 50], die die bereits in der Einleitung erwähnte Anisotropie der gespritzten Schichten erfaßt. Die zuvor beschriebene lamellare Gefügestruktur der hier verwendeten

Plasmakeramiken legt die Angabe der Elastizitätsmoduli in axialer, tangentialer und radialer Richtung nahe (Tab. 5).

Material	**Elastizitätsmodul [GPa]**		
	axial	**tangential**	**radial**
Spinell	40	40	6
Al_2O_3	50	50	17
Mg-ZrO_2	13	13	3

Tab. 5: Elastizitätsmoduli aus Ultraschallmessungen [50]

5 Experimente

Neben den bereits bekannten, in Kapitel 4 vorgestellten Werkstoffparametern der Multilagenstrukturen bei Raumtemperatur ist für die später folgenden theoretischen Modelle insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften von Bedeutung. Nachfolgend werden die eingesetzten Untersuchungs- und Auswertemethoden zur Ermittlung dieser Materialkennwerte beschrieben.

5.1 Werkstoffcharakterisierung separierter Einzellagen

5.1.1 Fließgrenzenmessung der Stähle

Mittels Vier-Punkt-Biegung sollten die Temperaturgänge der Elastizitätsmoduli und der Festigkeiten der Stahllagen ermittelt werden.

5.1.1.1 Probekörper und Prüfbedingungen

Zur Probenherstellung wurden beide Metallagen (NiCr 80 20 und CrAl 25 5) aus Plasmacermet-Ringen herausgetrennt. Aus der freistehenden Stahllage wurden Biegeproben (50 mm x 2,5 mm x 4 mm) herausgearbeitet, deren Oberflächen geschliffen und an den Kanten entgratet.

Die Belastung der Biegeproben erfolgte quer zur axialen Richtung bei Raumtemperatur nach dem Spritzprozeß und nach einer Wärmebehandlung (4 Stunden bei 1200 °C) und zwischen 400 und 1000 °C in 200 °C-Schritten.

5.1.1.2 Prüfeinrichtung

Alle Vier-Punkt-Biegeversuche wurden mit einer beheizbaren keramischen Vier-Punkt-Biegevorrichtung in einer elektromechanischen Hochtemperaturprüfmaschine der Firma Instron durchgeführt (Abb. 20 und 21). Die Probe lag auf zwei parallelen Auflagern auf und wurde durch einen Stempel mit ebenfalls zwei parallelen Auflagern belastet. Dadurch erfuhr die Probe eine reine Biegebeanspruchung ohne Querkräfte und deren Oberfläche nahezu

konstante Dehnung und Spannung zwischen den beiden inneren Auflagern. Die Durchbiegung wurde durch einen in die Vier-Punkt-Biegevorrichtung integrierten, induktiven Wegaufnehmer mit einem Meßbereich von ± 1 mm ermittelt.

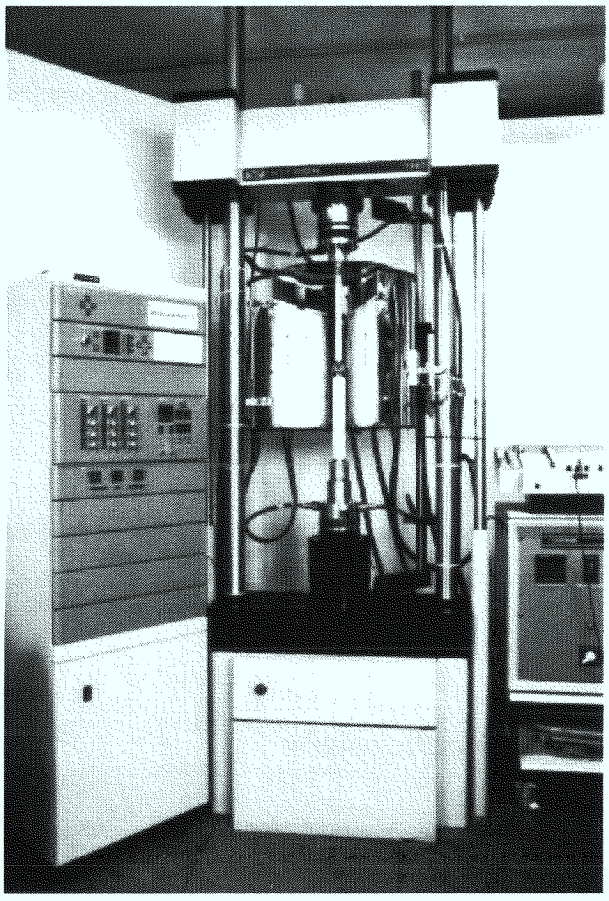


Abb. 20: Elektromechanische Hochtemperaturprüfmaschine

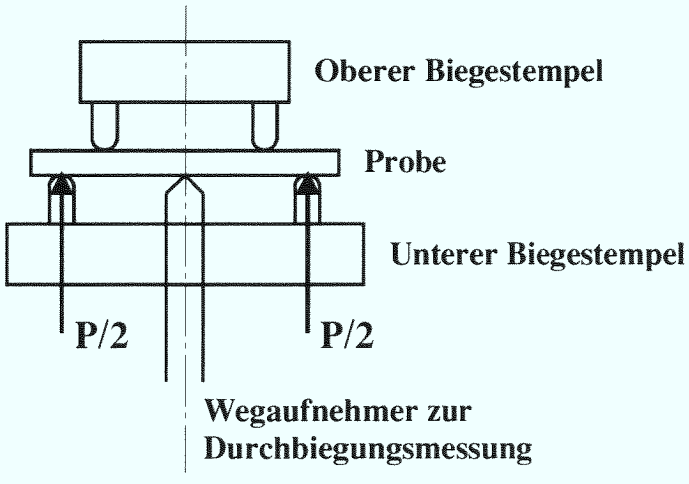


Abb. 21: Vier-Punkt-Biegevorrichtung

Die Prüftemperatur wurde über ein im Ofen befindliches Thermoelement eingestellt und überwacht. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 8 °C/min. Eine kalibrierte Kraftmeßdose mit einem Nennbereich von 1000 N diente zur Messung der Biegekraft. Die Probenbelastung erfolgte weggesteuert mit einer Geschwindigkeit von ≈ 0,1 mm/min.

Die Biegeproben wurden zunächst mit einer geringen Vorlast von ca. 5 N beaufschlagt. Nach dem Erreichen der Prüftemperatur und einer anschließenden Temperaturausgleichszeit von 30 Minuten wurden die Biegeproben belastet. Dabei wurde die Last kontinuierlich bis zum Probenbruch bzw. Meßbereichsende des induktiven Wegaufnehmers gesteigert. Die Meßwerterfassung der Kraft- und Durchbiegungswerte erfolgte mit einem XY-Schreiber.

5.1.1.3 Auswerteverfahren

Aus den gemessenen nichtlinearen Kraft-Durchbiegungskurven konnten der Elastizitätsmodul und die Streckgrenze ermittelt werden. Dabei galt folgender Zusammenhang für die Bestimmung des Tangenten- bzw. Sekanten-Elastizitätsmoduls $E_{0,2}$, der aus den Last-Durchbiegungs-Werten bei 0,2 % Dehnung bestimmt wurde [nach 51]:

$$E = \frac{P \cdot (L - l)}{8 \cdot b \cdot h^3 \cdot f} \cdot \left[3 \cdot L^2 - (L - l)^2\right] \qquad (1)$$

wobei P die Prüfkraft in N, L der äußere Auflagerabstand in mm, l der innere Auflagerabstand in mm, b die Probenbreite in mm, h die Probenhöhe in mm und f die Durchbiegung in mm waren.

Die Auswertung des Sekanten-Elastizitätsmoduls $E_{0,2}$ liefert kleinere Zahlenwerte als der Tangenten-Elastizitätsmodul, der über die Anfangssteigung der Meßkurve bestimmt wird (Abb. 22).

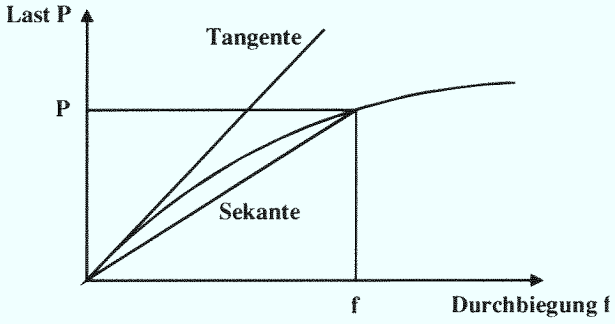


Abb. 22: Vergleich zwischen Sekanten- und Tangenten-Elastizitätsmodul

Die Formel zur Ermittlung der Fließgrenze lautete [52]:

$$\sigma = \frac{3 \cdot (L - l) \cdot P_{fließ}}{2 \cdot b \cdot h^2} \qquad (2)$$

mit der Prüfkraft $P_{fließ}$ bei 0,4 % Dehnung.

5.1.2 Korrosionsuntersuchung der Stahllagen

Eine wesentliche Voraussetzung für den Hochtemperatureinsatz von Multilagen-Komponenten ist die Korrosionsbeständigkeit der Stahllage. Die Heizleiterstähle NiCr 80 20 und CrAl 25 5 gelten durch die Bildung von schützenden Chrom- bzw. Aluminiumoxid-Schichten als hochtemperaturstabil [46].

5.1.2.1 Probekörper

Die Oxidationskinetik der flammgespritzten Heizleiterstähle erfolgte exemplarisch an jeweils zwei stäbchenförmigen Proben (50 mm x 2,5 mm x 4 mm), die aus Multilagenringen ausgearbeitet worden waren. Diese Stäbchen wurden wie die Biegeproben geschliffen und an den Kanten entgratet.

5.1.2.2 Prüfeinrichtung und Auswerteverfahren

Die zyklische Oxidation erfolgte bei 1200 °C an Luft in einem widerstandsbeheizten Hochtemperaturofen. Als Maß für das Korrosionsverhalten wurde die Gewichtsänderung als Funktion der Zeit ermittelt. Dazu wurden die Proben in bestimmten zeitlichen Abständen aus dem heißen Glühofen entnommen und einer schnellen Luftabkühlung unterzogen. Entsprechend lag auch ein schneller Aufheizvorgang bei der Wiedereinbringung in den heißen Glühofen vor. Jede Gewichtsermittlung stellte somit zugleich eine thermozyklische Beanspruchung der Probe dar.

5.1.3 Mechanische Tests der Keramiklagen

Ein Nachteil der vorangestellten makroskopischen mechanischen Messungen ist darin zu sehen, daß mit der Probennahme in Form von größeren Biegestäbchen nicht die Anisotropie der gespritzten Plasmakeramiken erfaßt werden kann. Als Alternative wurde daher die Mikrohärteprüfung verwendet, die aufgrund der hohen lateralen Auflösung mikromechanische Messungen parallel und senkrecht zur Spritzrichtung an kleinen Probekörpern gestattet. Härtemessungen werden seit über 100 Jahren erfolgreich zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften der verschiedensten Materialien, wie duktiler Metalle und spröder Keramiken, eingesetzt. Herkömmliche Mikrohärteuntersuchungen beruhen auf der Vermessung des bleibenden Eindrucks eines Druckstempels auf der Materialoberfläche nach der Entlastung [53]. Die Härte (Vickersgeometrie) ergibt sich dabei als der Quotient aus dem Produkt von Maximalkraft und einer Konstanten (1,854) und dem Quadrat der Eindruckdiagonalen ($H = 1{,}854 * P_{max}/d^2$). In den letzten Jahren wurde diese Methode weiter entwickelt, um aus gemessenen Last-Eindringtiefen-Kurven den Elastizitätsmodul des zu untersuchenden Materials zu ermitteln [58 - 60] (s. auch Kapitel 5.1.3.3).

Die Untersuchungen wurden wegen des Bedarfs von Hochtemperaturdaten an einem instrumentierten Hochtemperatur-Härteprüfgerät der Case Western Reserve University in Cleveland, Ohio, USA durchgeführt. Das instrumentierte Prüfverfahren wurde insbesondere gewählt, um gleichzeitig Werte für die Härte und den Elastizitätsmodul zu generieren [54]. Im folgenden wird das Hochtemperatur-Härteprüfverfahren, das auf dem Prinzip der Prüfkraft-Eindringtiefen-Messung [55, 56] beruht, näher beschrieben.

5.1.3.1 Probekörper

Bei 1200 °C ausgelagerte Ringe aus unverstärkter Oxidkeramik ϕ_i = 85 mm, ϕ_a = 90 mm aus Al_2O_3, Spinell und Mg-ZrO_2 dienten als Ausgangsmaterial für quaderförmige Prüfkörper der Abmessungen 6 x 3 x 1,5 mm³ mit planparallelen Oberflächen. Die Proben für die Messungen in axialer Richtung mit den Abmessungen 6 x 2,5 x 4 mm³ waren entsprechend dem Innendurchmesser ϕ_i der Ausgangsringe leicht gebogen. Die jeweils für Härteeindrücke vorgesehenen Oberflächen wurden mit 1 µm Diamantpaste endpoliert.

5.1.3.2 Prüfeinrichtung

Abbildung 23 zeigt eine schematische Darstellung des Härteprüfgerätes. Die Proben werden auf einen XY-Tisch mit zwei Schrauben festgespannt und in einen widerstandsbeheizten Ofen gebracht. Dieser Ofen ist mit zwei Thermoelementen ausgestattet, eines dient der Temperaturkontrolle in der Nähe der Ofenwand und das zweite mißt direkt unter der Probe die Probentemperatur. Temperaturstabilität von ≈ 0,05 °C wird über die sich selbstregelnde Temperaturkontrolle eingestellt. Der Vickers-Diamant-Indenter ist auf einem Edelstahlstab, der teilweise in den Ofen ragt, befestigt. Zur Lastaufbringung wird eine elektromagnetische Lastspule verwendet. Die Last wird mit einer außerhalb des Ofens befindlichen Lastzelle mit einer Auflösung von ca. 10^{-3} N gemessen. Mit einer Genauigkeit von etwa 50 nm läßt sich die Verschiebung des Indenters über einen elektronischen Wegaufnehmer erfassen. Bei Temperaturen über 200 °C wird eine leicht reduzierende Atmosphäre aus 5 % H_2 und 95 % Ar in den Ofen geleitet, um ein Oxidieren der Diamantspitze an Luft zu vermeiden und einer dadurch bedingten Verfälschung der Ergebnisse zuvorzukommen. Der gesamte Aufbau steht auf einem vibrationsisolierten Tisch. Die Experimente erfolgen computergesteuert unter Zuhilfenahme einer Datenerfassungskarte mit entsprechender PC-Software [57]. Aufgenommen werden Last-Eindringtiefen-Kurven.

Die Proben wurden mit einer Belastungs- und Entlastungsrate von 0,75 N/s belastet, wobei die Verweilzeit bei der Maximalkraft 4 Sekunden betrug. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeiten der Elastizitätsmoduli und der Härten wurden die Proben zunächst auf etwa 740 °C aufgeheizt. Je 10 Eindrücke mit 5 N Last erfolgten nach einer Temperaturausgleichszeit von 30 bis 45 Minuten. Anschließend wurde die Temperatur in Schritten von etwa 95 °C bis auf Raumtemperatur abgesenkt und die Proben bei jedem Temperaturschritt nach verringerten Ausgleichszeiten von 20 Minuten belastet.

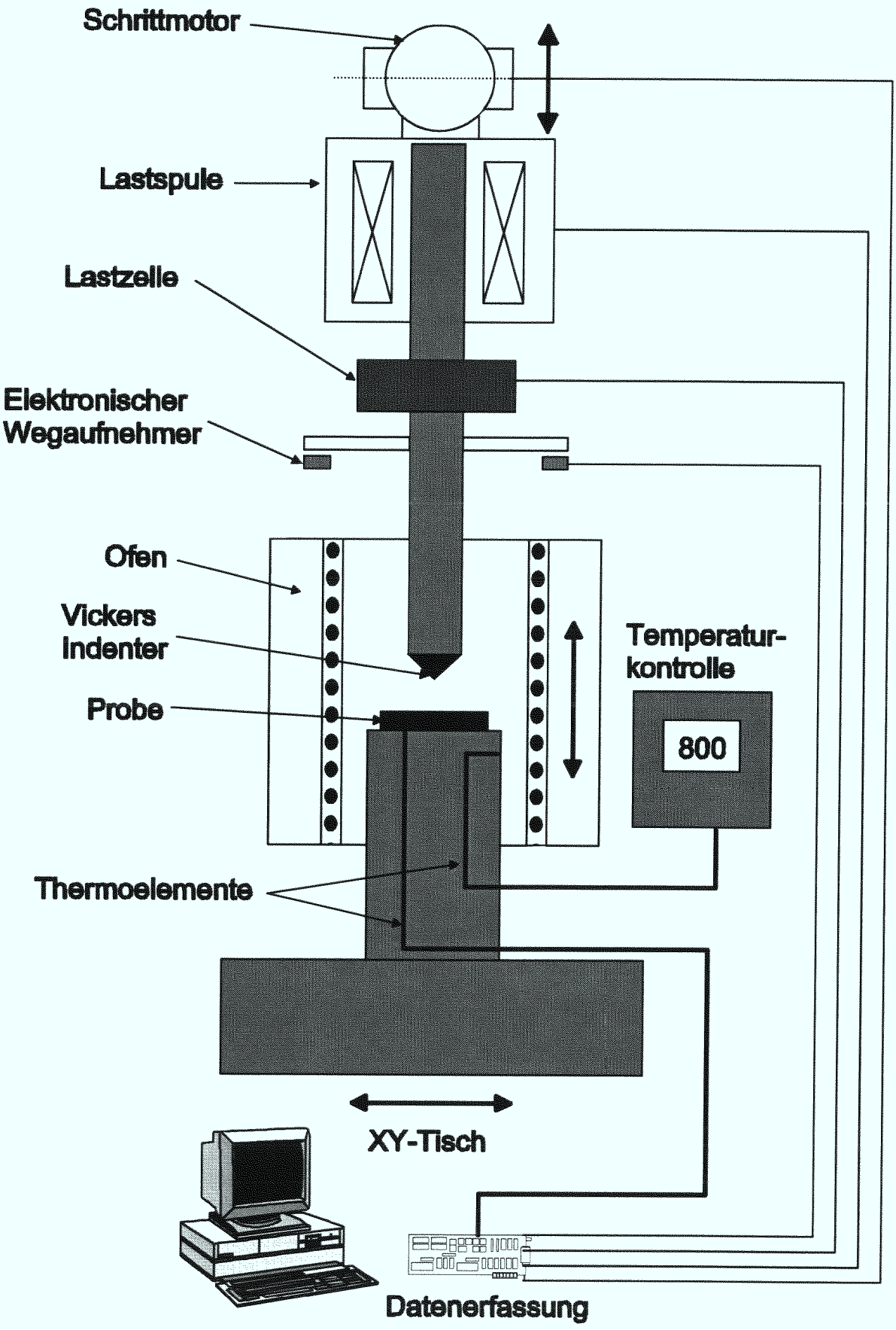


Abb. 23: Schematische Darstellung des Härteprüfgerätes

5.1.3.3 Auswerteverfahren

Bei der Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften eines Materials mit einem instrumentierten Härteprüfgerät wird die Prüfkraft als Funktion der Eindringtiefe gemessen. Abb. 24 zeigt eine typische Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurve für ein elastoplastisches Material.

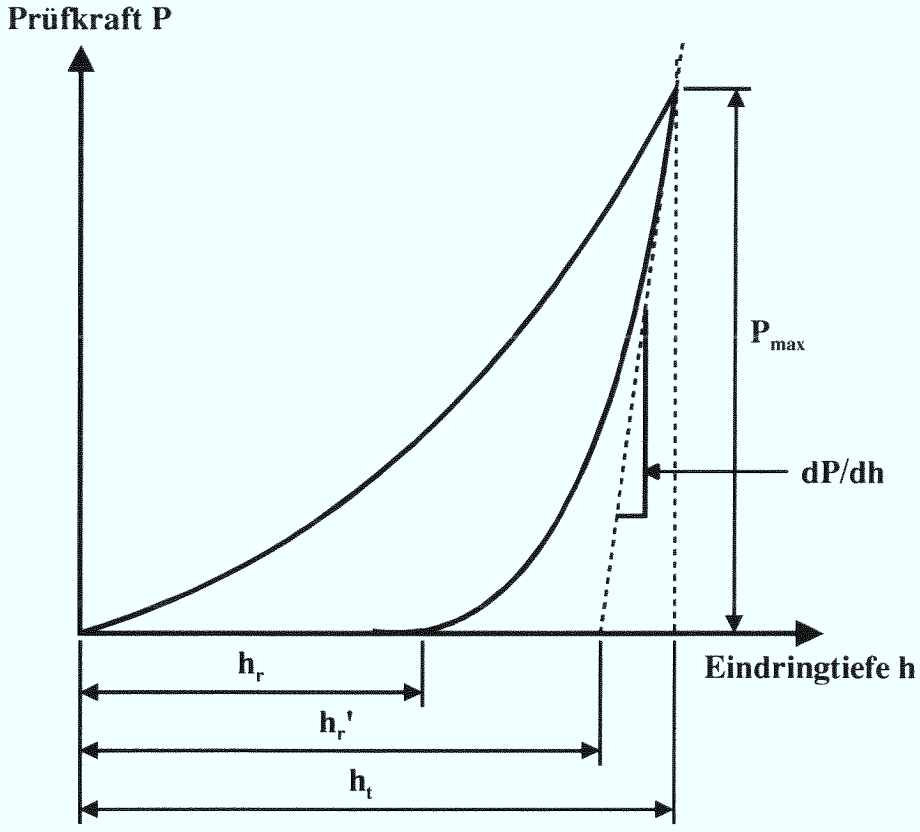


Abb. 24: Schematische Darstellung einer Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurve

Die Prüfkraft wird bis auf den Maximalwert P_{max} kontinuierlich erhöht und nach einer Haltezeit von 4 Sekunden wieder auf Null zurückgefahren. Dabei steigt die Eindringtiefe auf die maximale Tiefe h_t und nimmt nach der Entlastung den bleibenden Wert h_r an. Würde nun aus der Resteindringtiefe h_r unter Zugrundelegung der Vickerspyramidengeometrie mit quadratischer Grundfläche und einem Öffnungswinkel von 136° die Härte des Materials ermittelt, so läge der Wert zu hoch, da die Rückfederung des Materials aus sowohl elastischen als auch plastischen Anteilen besteht [58]. Zur Bestimmung des plastischen Anteils der Eindringtiefe h_r' wird angenommen, daß die elastische Rückfederung am Anfang der Entlastung nur durch die Relaxation des Materials aus der Umgebung des Eindrucks erfolgt [55, 59]. Dabei wird der Verlauf der Indenter-Eindringkurve gleichgesetzt mit demjenigen für das Eindringen eines flachen Zylinders in ein isotropes elastisches Material (Abb. 25) [58, 59, 60].

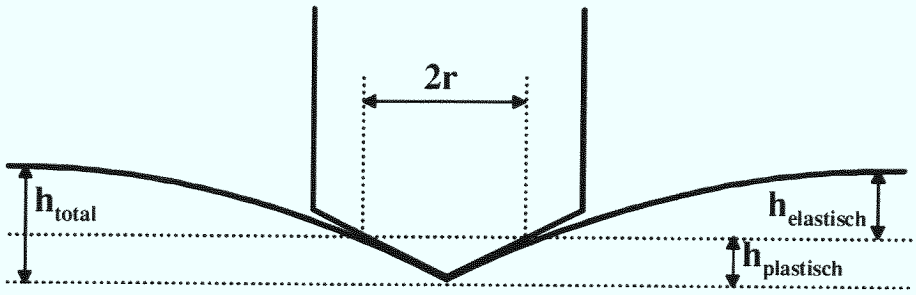


Abb. 25: Schematische Darstellung zum Auswerteverfahren nach [58, 59, 60]

Es wird angenommen, daß sich bei der Entlastung der plastische Anteil des Eindruckes nicht mehr verändert und nur die elastische Verformung zurückfedert. In diesem Fall ergibt sich für die Entlastungskurve eine Gerade, die vom Punkt der maximalen Prüfkraft ausgeht und als Tangente an der gemessenen Entlastungskurve anliegt. Aus der Steigung dP/dh dieser Tangente, der plastischen Tiefe h_r' und dem halben Öffnungswinkel der Diamantpyramide (68°) läßt sich ein Gesamtelastizitätsmodul E_{ges} ermitteln, der über eine Mischungsformel in den der Probe E_{probe} und den des Diamantindenters E_{ind} separiert werden kann [58].

$$\frac{E_{ges}}{1-\nu_{ges}^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4 \cdot \tan 68° \cdot h_r'} \cdot \frac{dP}{dh} \tag{3}$$

$$\frac{1-\nu_{ges}^2}{E_{ges}} = \frac{1-\nu_{probe}^2}{E_{probe}} + \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \tag{4}$$

In den beiden Formeln sind die entsprechenden Querkontraktionen ν enthalten. Die Härte H war der Quotient aus der maximalen Eindringlast P_{max} und der aus der plastischen Tiefe h_r' berechneten Kontaktfläche zwischen Indenter und Probe [58, 61].

$$H = \frac{P_{max}}{26{,}43 \cdot h_r'^{\,2}} \tag{5}$$

Bei der Probenvorbereitung konnte es vorkommen, daß Proben nicht planparallel geschliffen und leicht gebogen waren. Diese Ungenauigkeiten führten zu einem falschen Startpunkt der Messungen. Zur Bestimmung des Nullpunktes der Messungen wurden daher in Anlehnung an Sakai et al. [62] die Prüfkraft-Eindringtiefen-Kurven linearisiert, indem die Quadratwurzel der Last über die Tiefe aufgetragen wurde. Sakai et al. benutzt diese Linearisierung, um die elastische Nachgiebigkeit des Meßgerätes, die häufig zu falschen Eindringtiefenmessungen

führt, zu eliminieren. Die Steigung der Belastungskurve wird zur Bestimmung der Meyer's-Härte [62] und die Steigung der Entlastungskurve mit der bleibenden Eindringtiefe zur Ermittlung des Elastizitätsmoduls der Proben verwendet. Aus den Schnittpunkten der entstandenen Geraden mit der Eindringtiefen-Achse wurde eine Fehltiefe Δh zwischen dem experimentell ermittelten und dem tatsächlichen Nullpunkt berechnet. Um diesen Betrag Δh wurden alle Eindringtiefen korrigiert.

5.2 Bruchcharakterisierung der Multilagenstrukturen

Das Verformungsverhalten der Plasmacermets im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 1200 °C wurde durch Druckbelastung von ringförmigen Proben untersucht. Gemessen wurden Last-Stauchungs-Kurven der Ringe, woraus sich die Probenfestigkeit ergab. Mit einem Hochtemperaturnahfeldteleskop war es möglich, die Bruchvorgänge in der Multilagenstruktur bis zu hohen Temperaturen in situ mit mikroskopischer Auflösung zu beobachten.

5.2.1 Ringstauchversuch zur Ermittlung von Festigkeit und Verformungsverhalten

5.2.1.1 Probekörper und Prüfbedingungen

Für die Versuche unter kombinierter thermischer und mechanischer Beanspruchung wurden gespritzte Multilagen-Plasmacermet-Rohre (Innendurchmesser ϕ_i = 104 mm, Außendurchmesser ϕ_a = 118 mm) aus Spinell/CrAl 25 5 mit 10, 20, 30 und 40 Vol-% Stahllage und Al_2O_3/NiCr 80 20 mit 30 Vol-% Metallanteil ausgewählt. Mit einer Diamant-Bandsäge wurden aus den Verbundrohren 10 bis 12 mm breite Ringproben ausgeschnitten.

Die jeweils gewählten Prüftemperaturen für die beiden Multilagenstruktur-Varianten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

MLS-Variante	Metall-anteil [Vol-%]	Prüftemperatur [°C]							
		RT	300	500	600	700	900	1000	1200
Spinell/CrAl 25 5	10		x	x		x		x	
	20		x	x		x		x	
	30	x	x	x	x	x	x	x	x
	40	x	x	x	x	x	x	x	x
Al_2O_3/NiCr 80 20	30	x	x	x	x	x	x	x	x

Tab. 6: Versuchsmatrix der Ringstauchversuche

5.2.1.2 Prüfeinrichtung

Die Ringproben wurden in einer Instron-Hochtemperatur-Prüfmaschine zwischen zwei parallelen Platten (Abb. 26) mit 5 N vorbelastet und unter Kraftregelung mit 8 °C/min bis 1200 °C aufgeheizt. Nach einer Stunde Haltezeit erfolgte wiederum mit 8 °C/min die Abkühlung auf die vorgesehene Prüftemperatur. Nach Ablauf einer einstündigen Ausgleichszeit wurde die Belastung der Ringe kontinuierlich gesteigert und die Last-Stauchungs-Kurve aufgezeichnet. Die Proben für die Messungen bei Raumtemperatur wurden zuvor ohne Vorlast in einem anderen Ofen mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 8 °C/min eine Stunde bei 1200 °C ausgelagert.

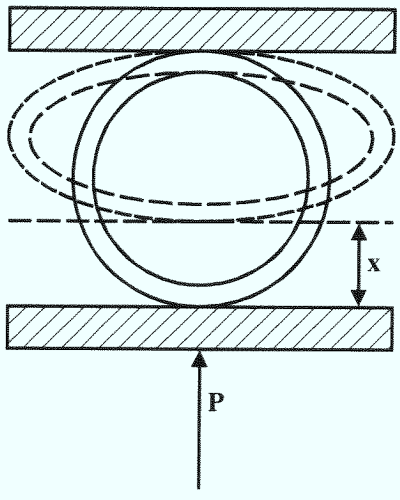


Abb. 26: Ringstauchversuch zwischen zwei parallelen Platten

Die radiale Belastung, die insbesondere bei hohen Prüftemperaturen eine starke Verformung der Ringproben (Abb. 26) bewirkte, erfolgte bis zum Probenbruch bzw. Meßbereichsende des Stauchungstasters.

Zur Ermittlung der Stauchung war ein induktiver Wegaufnehmer mit einem Nennbereich von ± 5 mm außerhalb des widerstandsbeheizten Hochtemperaturofens angebracht. Die Kraftmeßdose mit einem Nennbereich von 1000 N befand sich am Ende des oberen keramischen Krafteinleitungsstempels. Die radiale Ringbelastung erfolgte weggesteuert mit einer Geschwindigkeit von ≈ 1 mm/min.

5.2.1.3 Auswerteverfahren

Aus den vorliegenden Last-Stauchungs-Kurven wurde die Ringspannung unter Zuhilfenahme der Formeln von S. Timoshenko [63] berechnet:

$$\sigma = \frac{\mathbf{P}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{e})\cdot\left(\frac{\mathbf{d}}{2}-\mathbf{e}\right)}{\pi\cdot\mathbf{b}\cdot\mathbf{d}\cdot\mathbf{e}\cdot\left(\mathbf{r}-\frac{\mathbf{d}}{2}\right)}, \tag{6}$$

wobei e die Verschiebung der neutralen Faser berücksichtigte:

$$\mathbf{e} = \mathbf{r} - \mathbf{d}\cdot\left[\ln\left(\frac{\mathbf{r}+\frac{\mathbf{d}}{2}}{\mathbf{r}-\frac{\mathbf{d}}{2}}\right)\right]^{-1}. \tag{7}$$

In die Gleichungen gehen die Ringbreite b, die Gesamtschichtdicke d, der mittlere Ringradius r und die Belastung P ein.

5.2.2 Beobachtung des mikroskopischen Schadensverlaufes im Ringstauchversuch

5.2.2.1 Probekörper und Prüfbedingungen

Ringe der Materialpaarungen Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 mit einem Metallvolumenanteil von ca. 30 %, Ringbreite 25 mm, Innendurchmesser 85 mm und Außendurchmesser 91 mm wurden, wie bei den Ringstauchversuchen, mittels einer Diamant-Bandsäge von langen, 4 h bei 1200 °C geglühten Multilagenrohren abgeschnitten, an einer Stirnfläche geschliffen und mit 1 µm Diamantpaste poliert. Auf die polierten Flächen wurde ein feines Liniengitter aus Platin aufgedampft, das sowohl die beiden Keramikschichten als auch die Stahllage überdeckte, um Relativverschiebungen zwischen den einzelnen Lagen sichtbar machen zu können (Abb. 27). Als Maske für die Platingitter dienten feine Kupfernetze mit 400 Linien/inch, einer Linienbreite von 20 µm und dem Abstand zwischen den Linien von 40 µm.

Für die beiden Materialvarianten wurden Ringstauchexperimente (s. Kapitel 5.2.1.2 und Abb. 26) bei Raumtemperatur und 900 °C durchgeführt.

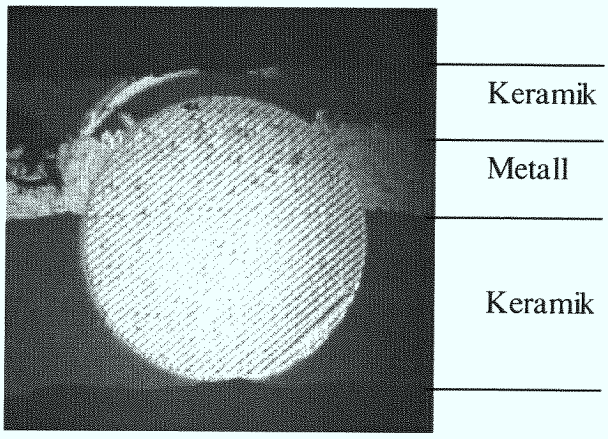


Abb. 27: Platingitter nach dem Aufdampfen auf eine Multilagenstruktur (Querschliff, s. auch Abb. 28)

5.2.2.2 Prüfeinrichtung mit mikroskopischer in situ Beobachtung

Bei Raumtemperatur wurden die Proben mit einer Vorlast von ca. 5 N zwischen zwei parallelen Platten (Abb. 26) in einer Instron-Hochtemperatur-Prüfmaschine eingespannt und die Last kontinuierlich bis zum Probenbruch gesteigert. Bei den Hochtemperatur-Messungen

wurden die Ringe ebenfalls mit 5 N vorbelastet und unter Kraftregelung mit einer Geschwindigkeit von 8 °C/min auf 900 °C aufgeheizt. Nach einer Temperaturausgleichszeit von einer Stunde erfolgte die Probenbelastung kontinuierlich bis zum Ende des Stauchungsmeßbereiches (4400 µm) bei gleichzeitiger in situ Beobachtung der Schädigungsabläufe (Abb. 28).

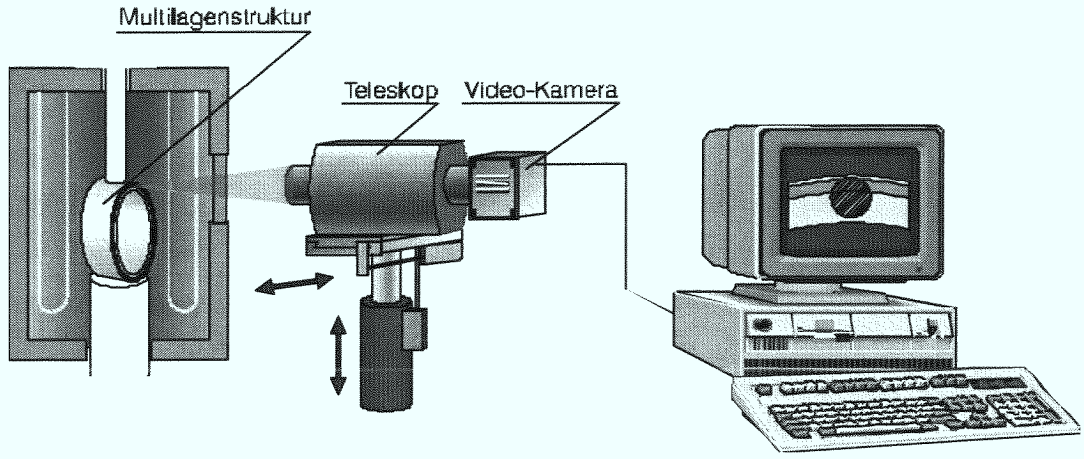


Abb. 28: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Ringstauchexperimente mit mikroskopischer Beobachtung

Zur Ermittlung der Stauchung diente wiederum ein induktiver Wegaufnehmer mit einem Nennbereich von ± 5 mm außerhalb des Hochtemperaturofens. Die Kraftmeßdose mit dem Nennbereich 1000 N befand sich am Ende des oberen keramischen Stempels. Die Ringstauchung erfolgte weggesteuert in 100 µm-Schritten.

Grundsätzlich treten beim Ringstauchversuch hohe Zugspannungen an zwei geometrisch ausgewiesenen Orten auf. Einerseits ist dies die Ringinnenseite im Bereich der Druckstempel und andererseits die Ringaußenseite in den beiden 90° Positionen zur Krafteinleitung. Aus experimentellen Gründen, das Beobachtungsfenster im Hochtemperaturofen hatte einen Durchmesser von ca. 6 cm, wurde nur die Schädigung der Ringprobe im Bereich des oberen Druckstempels in situ verfolgt (Abb. 28).

6 Berechnungsverfahren für thermische Eigenspannungen

Ausgangspunkt für die Berechnung der thermischen Eigenspannungen bildet der spannungsfreie Zustand einer Multilagenstruktur bei hohen Temperaturen, wie er sich während einer Glühbehandlung bei 1200 °C auf Grund des Relaxationsvermögens der Stahllage einstellt. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall- und Keramiklagen entstehen in dem Multilagenwerkstoffverbund beim Abkühlen auf Raumtemperatur Eigenspannungen. Qualitativ sind diese Eigenspannungen bereits in Kapitel 2 beschrieben.

Im folgenden werden ein einfaches, eindimensionales analytisches Modell bei Kräftegleichgewicht in jeder Richtung und eine zweidimensionale Berechnung nach Szabó [64] und Timoshenko [65] bei Spannungsgleichgewicht an einem rotationssymmetrischen Volumenelement zur qualitativen Ermittlung der Eigenspannungen in einem unendlich ausgedehnten Hohlzylinder in Radial-, Tangential- und Axial-Richtung vorgestellt. Das auf dem Spannungsgleichgewicht basierende Modell wird mit entsprechenden Randbedingungen auf eine Multilagenstruktur, bestehend aus drei Schichten, erweitert.

Den analytischen Modellen liegen homogene und isotrope mechanische Eigenschaften der Komponenten, eine ideale Haftung der Einzelschichten in den Grenzflächen und stationäre äußere Bedingungen zugrunde. Der Spannungs- und Verzerrungszustand wird durch die lineare Elastizitätstheorie beschrieben.

6.1 Eindimensionales Modell

Beim Abkühlen von der Glühtemperatur bei 1200 °C entstehen in einer Multilagenstruktur unterhalb der Übergangstemperatur vom verformungsreichen zum verformungsarmen Verhalten der Metallage Eigenspannungen, die durch unterschiedliche Kontraktion aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen und Keramiken hervorgerufen werden. Ohne Wechselwirkung zwischen den Schichten wollen sich die Stahllagen ($\alpha_M > \alpha_K$) sehr viel stärker zusammenziehen als die Keramikschichten. Diese Kontraktionsprozesse bewirken daher im Verbund Zugspannungen in der Metallage (M) sowie Druckspannungen in der inneren (IK) und der äußeren (AK) Keramiklage sowohl in tangentialer (Tan) als auch in axialer (Ax) Richtung. In radialer (Rad) Richtung herrschen Druckspannungen am inneren Interface und Zugspannungen am äußeren Interface. Dabei wird gute Grenzflächenhaftung zwischen den einzelnen Schichten vorausgesetzt.

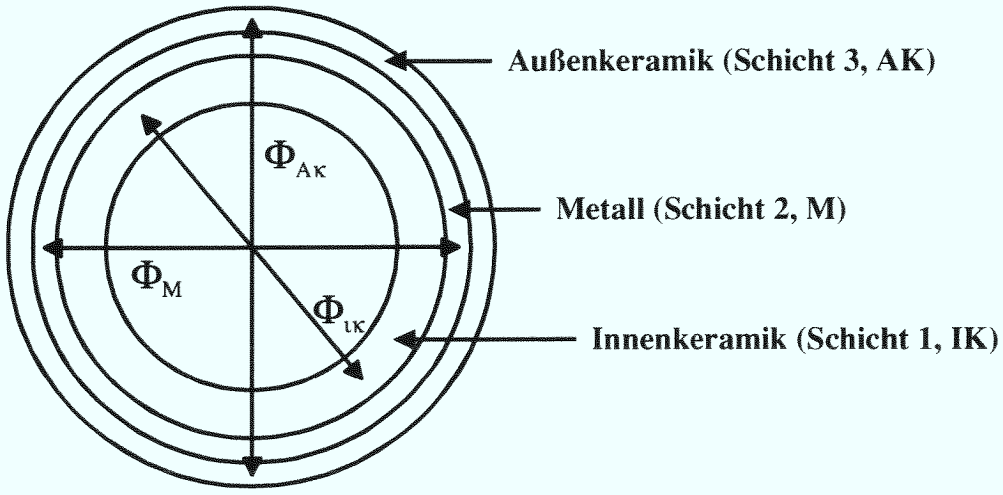


Abb. 29: Kontraktion der Einzelschichten einer Multilagenstruktur ohne Wechselwirkung

Zur quantitativen Ermittlung der Eigenspannungen in Tangential-, Axial- und Radialrichtung der Multilagenstruktur kann von Kräftegleichgewichten ausgegangen werden, die in den drei Richtungen separat aufgestellt werden. Allgemein gilt:

$$\mathbf{P_M = P_{IK} + P_{AK}} \cdot \tag{8}$$

Wegen der unterschiedlichen Lagenquerschnitte:

$$\mathbf{A_{IK,Tan} = d_{IK} \cdot l}$$
$$\mathbf{A_{M,Tan} = d_M \cdot l}$$
$$\mathbf{A_{AK,Tan} = d_{AK} \cdot l}$$

$$\mathbf{A_{IK,Ax} = d_{IK} \cdot \pi \cdot \phi_{IK}}$$
$$\mathbf{A_{M,Ax} = d_M \cdot \pi \cdot \phi_M}$$
$$\mathbf{A_{AK,Ax} = d_{AK} \cdot \pi \cdot \phi_{AK}}$$

$$\mathbf{A_{IK,Rad} = \pi \cdot \phi_{IK} \cdot l}$$
$$\mathbf{A_{M,Rad} = \pi \cdot \phi_M \cdot l}$$
$$\mathbf{A_{AK,Rad} = \pi \cdot \phi_{AK} \cdot l}$$

ergeben sich unterschiedliche Spannungen:

$$\sigma = \frac{\mathbf{P}}{\mathbf{A}} \qquad \text{(allgemein).}$$

In den Gleichungen bedeuten A die Querschnittsflächen der einzelnen Lagen in den entsprechenden Richtungen, E die Elastizitätsmoduli der Keramiken E_K und des Stahls E_M. Ferner sind die Rohrlängen l und die Rohrlängenänderungen Δl, die mittleren Durchmesser ϕ und deren Änderungen $\Delta\phi$ und die Schichtdicken d enthalten.

Gleichung (8) kann also für alle drei Richtungen allgemein geschrieben werden:

$$\sigma_M \cdot A_M = \sigma_{IK} \cdot A_{IK} + \sigma_{AK} \cdot A_{AK} \cdot \tag{9}$$

Nach dem Hooke'schen Gesetz besteht zwischen der Spannung und der Dehnung der Zusammenhang:

$$\sigma = E \cdot \frac{\Delta l}{l}.$$

Danach gilt in tangentialer, axialer und radialer Richtung:

$$\sigma_{IK,Tan} = E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{IK}}{\phi_{IK}}, \tag{10a}$$

$$\sigma_{M,Tan} = E_M \cdot \frac{\Delta\phi_M}{\phi_M}, \tag{10b}$$

$$\sigma_{AK,Tan} = E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{AK}}{\phi_{AK}}, \tag{10c}$$

$$\sigma_{IK,Ax} = E_K \cdot \frac{\Delta l_{IK}}{l_{IK}}, \tag{10d}$$

$$\sigma_{M,Ax} = E_M \cdot \frac{\Delta l_M}{l_M}, \tag{10e}$$

$$\sigma_{AK,Ax} = E_K \cdot \frac{\Delta l_{AK}}{l_{AK}}, \tag{10f}$$

$$\sigma_{IK,Rad} = E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{IK}}{\phi_{IK}}, \tag{10g}$$

$$\sigma_{M,Rad} = E_M \cdot \frac{\Delta\phi_M}{\phi_M}, \tag{10h}$$

$$\sigma_{AK,Rad} = E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{AK}}{\phi_{AK}}. \tag{10i}$$

Hiermit ergeben sich die Eigenspannungen in der Metallage in Tangentialrichtung aus Gl. (9), (10a) und (10c), in Axialrichtung aus Gl. (9), (10d) und (10f) und in Radialrichtung aus GL. (9), (10g) und (10i):

$$\sigma_{M,Tan} = E_K \cdot \frac{d_{IK} \cdot \Delta\phi_{IK}}{d_M \cdot \phi_{IK}} + E_K \cdot \frac{d_{AK} \cdot \Delta\phi_{AK}}{d_M \cdot \phi_{AK}}, \tag{11a}$$

$$\sigma_{M,Ax} = E_K \cdot \frac{\Delta l_{IK} \cdot d_{IK} \cdot \phi_{IK}}{l_{IK} \cdot d_M \cdot \phi_M} + E_K \cdot \frac{\Delta l_{AK} \cdot d_{AK} \cdot \phi_{AK}}{l_{AK} \cdot d_M \cdot \phi_M}, \tag{11b}$$

$$\sigma_{M,Rad} = E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{IK}}{\phi_M} + E_K \cdot \frac{\Delta\phi_{AK}}{\phi_M}. \tag{11c}$$

Mit $\Delta l_{IK} = \Delta l_{AK} = \Delta l_K$ bzw. $\Delta\phi_{IK} = \Delta\phi_{AK} = \Delta\phi_K$ und $\Delta l_{ges} = \Delta l_M + \Delta l_K = \Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot l$ bzw. $\Delta\phi_{ges} = \Delta\phi_M + \Delta\phi_K = \Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot \phi$ erhält man:

$$\sigma_{M,Tan} = E_K \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot \phi_{IK} - \Delta\phi_M}{\phi_{IK}} \cdot \frac{d_{IK}}{d_M} + E_K \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot \phi_{AK} - \Delta\phi_M}{\phi_{AK}} \cdot \frac{d_{AK}}{d_M}, \tag{12a}$$

$$\sigma_{M,Ax} = E_K \cdot \frac{d_{IK} \cdot \phi_{IK}}{d_M \cdot \phi_M} \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot l_{IK} - \Delta l_M}{l_{IK}} + E_K \cdot \frac{d_{AK} \cdot \phi_{AK}}{d_M \cdot \phi_M} \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot l_{AK} - \Delta l_M}{l_{AK}}, \tag{12b}$$

$$\sigma_{M,Rad} = E_K \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot \phi_{IK} - \Delta\phi_M}{\phi_M} + E_K \cdot \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot \phi_{AK} - \Delta\phi_M}{\phi_M}, \tag{12c}$$

wobei $\Delta\alpha_{K,M}$ die Differenz im thermischen Ausdehnungsverhalten zwischen den keramischen und den metallischen Komponenten beschreibt. Wird in Gl. (12a), (12b) und (12c) Δl_M bzw. $\Delta\phi_M$ nach Gl. (10b), (10e) und (10h) eingesetzt, so folgt:

$$\sigma_{M,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} \cdot (d_{IK} + d_{AK})}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} + E_K \cdot \phi_M \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{AK} + d_{AK} \cdot \phi_{IK})}, \tag{13a}$$

$$\sigma_{M,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{IK} + d_{AK} \cdot \phi_{AK})}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_M + E_K \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{IK} + d_{AK} \cdot \phi_{AK})}, \tag{13b}$$

$$\sigma_{M,Rad} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot (\phi_{IK} + \phi_{AK})}{\phi_M \cdot (E_M + 2 \cdot E_K)}. \tag{13c}$$

Entsprechende Überlegungen führen zu den Eigenspannungen in der Innenkeramik:

$$\sigma_{IK,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_K \cdot [E_M \cdot d_M \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} + E_K \cdot d_{AK} \cdot \phi_M \cdot (\phi_{IK} - \phi_{AK})]}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} + E_K \cdot \phi_M \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{AK} + d_{AK} \cdot \phi_{IK})}, \tag{14a}$$

$$\sigma_{IK,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M \cdot \phi_M}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_M + E_K \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{IK} + d_{AK} \cdot \phi_{AK})}, \tag{14b}$$

$$\sigma_{IK,Rad} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_K \cdot [E_M \cdot \phi_{IK} + E_K \cdot (\phi_{IK} - \phi_{AK})]}{\phi_{IK} \cdot (E_M + 2 \cdot E_K)}, \tag{14c}$$

und der Außenkeramik:

$$\sigma_{AK,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_K \cdot [E_M \cdot d_M \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} - E_K \cdot d_{IK} \cdot \phi_M \cdot (\phi_{IK} - \phi_{AK})]}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_{IK} \cdot \phi_{AK} + E_K \cdot \phi_M \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{AK} + d_{AK} \cdot \phi_{IK})}, \tag{15a}$$

$$\sigma_{AK,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M \cdot \phi_M}{E_M \cdot d_M \cdot \phi_M + E_K \cdot (d_{IK} \cdot \phi_{IK} + d_{AK} \cdot \phi_{AK})}, \tag{15b}$$

$$\sigma_{AK,Rad} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_K \cdot \left[E_M \cdot \phi_{AK} - E_K \cdot \left(\phi_{IK} - \phi_{AK}\right)\right]}{\phi_{AK} \cdot \left(E_M + 2 \cdot E_K\right)}. \tag{15c}$$

Die Multilagenstruktur wird bei der Kontraktion dann nicht zerstört, wenn $\sigma_M < \sigma_{f,M}$ ist ($\sigma_{f,M}$ = Festigkeit der Metallage).

Unter der Annahme eines unendlich ausgedehnten Rohres, d.h. es gilt $\phi_{IK} \approx \phi_M \approx \phi_{AK}$, vereinfachen sich die Gleichungen (13a), (13b), (13c), (14a), (14b), (14c), (15a), (15b) und (15c) zu:

Metall:

$$\sigma_{M,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}, \tag{16a}$$

$$\sigma_{M,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}, \tag{16b}$$

$$\sigma_{M,Rad} = \frac{2 \cdot \Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K}{E_M + 2 \cdot E_K}, \tag{16c}$$

Innenkeramik:

$$\sigma_{IK,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}, \tag{17a}$$

$$\sigma_{IK,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot \left(d_{IK} + d_{AK}\right)}, \tag{17b}$$

$$\sigma_{IK,Rad} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K}{E_M + 2 \cdot E_K}, \tag{17c}$$

Außenkeramik:

$$\sigma_{AK,Tan} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot (d_{IK} + d_{AK})}, \tag{18a}$$

$$\sigma_{AK,Ax} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K \cdot d_M}{E_M \cdot d_M + E_K \cdot (d_{IK} + d_{AK})}, \tag{18b}$$

$$\sigma_{AK,Rad} = \frac{\Delta\alpha_{K,M} \cdot \Delta T \cdot E_M \cdot E_K}{E_M + 2 \cdot E_K}. \tag{18c}$$

Durch die vorgenommene Vereinfachung sind die Eigenspannungen unabhängig von den mittleren Schichtdurchmessern. Das Eigenspannungsproblem ist mit dem einer ebenen Platte zu vergleichen. Es ergeben sich gleich große Tangential- und Axialeigenspannungen jeweils in den Keramik- und Metallagen. Auch die Radialeigenspannungen in der inneren und äußeren Keramikschicht sind identisch. Der Eigenspannungsverlauf in radialer Richtung, der Spannungsspitzen in den beiden Grenzflächen zwischen Keramik und Metall ergeben sollte, kann allerdings mit diesem Modell nicht exakt wiedergegeben werden. Daher wird ein weiteres Modell erarbeitet, bei dem die Möglichkeit besteht, Randbedingungen des Spannungsverlaufes zu berücksichtigen. Dieses Modell basiert auf dem Spannungsgleichgewicht an einem rotationssymmetrischen Volumenelement.

6.2 Zweidimensionales Modell nach Szabó und Timoshenko

6.2.1 Spannungsgleichgewicht an einem rotationssymmetrischen Volumenelement

Zur Verdeutlichung des dreiaxialen Spannungszustandes soll Abb. 30 dienen. Hierin sind σ_r, σ_φ und σ_z die Hauptspannungen und $\tau_{r\varphi} = \tau_{\varphi r}$, $\tau_{rz} = \tau_{zr}$ und $\tau_{\varphi z} = \tau_{z\varphi}$ die Schubspannungen. Es wird angenommen, daß keine zusätzlichen äußeren Belastungen und Volumenkräfte vorhanden sind.

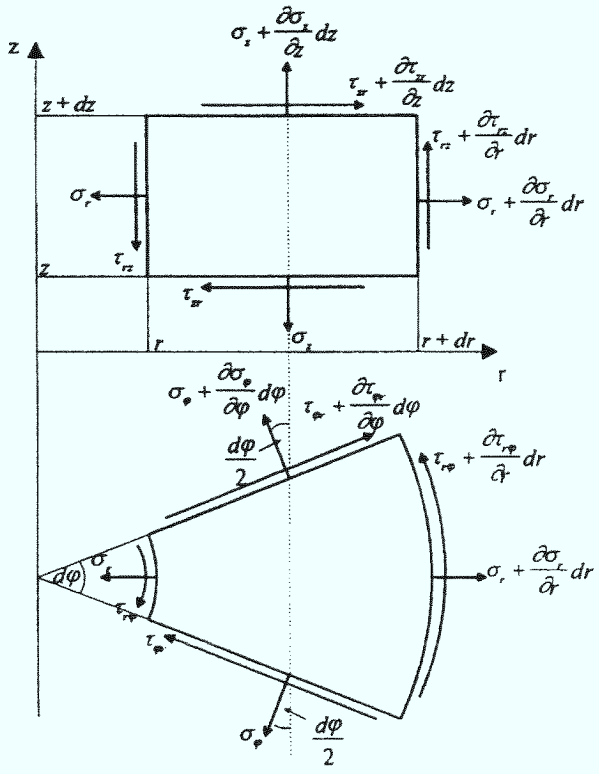


Abb. 30: Spannungszustand in einem rotationssymmetrischen Volumenelement [64]

Bei einem Volumenelement, das sich im Gleichgewicht befindet, müssen die Summen der Kräfte in allen drei Achsrichtungen gleich Null sein. Dies bedeutet für die r-Richtung:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\varphi}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \tau_{r\varphi}}{\partial \varphi} = 0 .$$

Entsprechend gilt in φ-Richtung:

$$\frac{\partial \tau_{r\varphi}}{\partial r} + \frac{2 \cdot \tau_{r\varphi}}{r} + \frac{\partial \tau_{\varphi z}}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \sigma_\varphi}{\partial \varphi} = 0$$

und in z-Richtung:

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\tau_{rz}}{r} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \tau_{\varphi z}}{\partial \varphi} = 0 .$$

Unter der Voraussetzung eines sehr langen Rohres, das nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur immer noch rotationssymmetrisch zur z-Achse ist, entfallen in der Mitte des Hohlzylinders alle Spannungskomponenten in φ- und z-Richtung und die Ableitungen nach φ

und z werden Null. Die drei ursprünglichen Gleichgewichtsbedingungen werden auf eine einzige einfache Beziehung in r-Richtung reduziert:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\varphi}{r} = 0. \tag{19}$$

6.2.2 Dehnungs- und Spannungskomponenten

Im folgenden seien σ_r, σ_φ und σ_z die Hauptspannungen in einem Hohlzylinder und u, v und w die Verschiebungen in r-, φ- und z-Richtung. Unter der Annahme, daß das Rohr nach der Verformung seine ursprüngliche Gestalt beibehält, ist die Verschiebung v gleich Null und u nur eine Funktion von Radius r. Nach dem Hooke'schen Gesetz gelten dann folgende Beziehungen für die entsprechenden Hauptdehnungen:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_r &= \frac{1}{E}\left[\sigma_r - \nu \cdot (\sigma_\varphi + \sigma_z)\right] + \alpha \cdot T(r) = \frac{\partial u}{\partial r}, \\
\varepsilon_\varphi &= \frac{1}{E}\left[\sigma_\varphi - \nu \cdot (\sigma_r + \sigma_z)\right] + \alpha \cdot T(r) = \frac{u}{r}, \\
\varepsilon_z &= \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \nu \cdot (\sigma_r + \sigma_\varphi)\right] + \alpha \cdot T(r) = \frac{\partial w}{\partial z},
\end{aligned} \tag{20}$$

wobei E der Elastizitätsmodul, ν die Poissonzahl, α der thermische Ausdehnungskoeffizient und T(r) der Temperaturgradient in der Rohrwand sind.

Die Verschiebungskomponente in z-Richtung w soll zur Vereinfachung nur von der Koordinate z abhängen, da z. B. beim Abkühlen nur an den Zylinderenden ungleichmäßige Verformungen auftreten. Daher gilt: $\varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = A = \text{const.} \Rightarrow w(z) = A \cdot z + A_1$, wobei die Konstante A_1 eine translatorische Verschiebung des gesamten Rohres beschreibt und damit vernachlässigt werden kann.

Aus den Gleichungen (20) folgt für die Hauptspannungen:

$$\sigma_r = \frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}\left[(1-\nu)\cdot\frac{du}{dr}+\nu\cdot\left(A+\frac{u}{r}\right)-(1+\nu)\cdot\alpha\cdot T(r)\right],$$
$$\sigma_\varphi = \frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}\left[(1-\nu)\cdot\frac{u}{r}+\nu\cdot\left(\frac{du}{dr}+A\right)-(1+\nu)\cdot\alpha\cdot T(r)\right], \qquad (21)$$
$$\sigma_z = \frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}\left[(1-\nu)\cdot A+\nu\cdot\left(\frac{du}{dr}+\frac{u}{r}\right)-(1+\nu)\cdot\alpha\cdot T(r)\right].$$

Die Substitution von Gleichung (21) in die Gleichgewichtsbedingung Gleichung (19) ergibt:

$$\frac{d^2u}{dr^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{du}{dr}-\frac{u}{r^2}=\frac{d}{dr}\left[\frac{1}{r}\cdot\frac{d}{dr}(r\cdot u)\right]=\frac{1+\nu}{1-\nu}\cdot\alpha\cdot\frac{dT}{dr}$$

und die Lösung dieser Differentialgleichung liefert die Verschiebungsgleichung mit den beiden Konstanten C_1 und C_2 in radialer Richtung:

$$u(r)=\frac{1+\nu}{1-\nu}\alpha\cdot\frac{1}{r}\cdot\int_{r_i}^{r} r\cdot T(r)\cdot dr+C_1\cdot r+\frac{C_2}{r}. \qquad (22)$$

Mit der Annahme $T \neq T(r)$, d. h. Voraussetzung einer sehr langsamen Abkühlung, und unter Verwendung von Gleichung (22) in Gleichung (21) folgt:

$$u(r)=\frac{1+\nu}{1-\nu}\cdot\alpha\cdot T\cdot\frac{(r^2-r_i^2)}{2r}+C_1\cdot r+\frac{C_2}{r}, \qquad (23)$$

$$\sigma_r(r)=-\frac{\alpha\cdot E\cdot T}{1-\nu}\cdot\frac{(r^2-r_i^2)}{2r^2}+\frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}\left[C_1+\nu\cdot A-(1-2\nu)\cdot\frac{C_2}{r^2}\right], \qquad (24)$$

$$\sigma_\varphi(r)=-\frac{\alpha\cdot E\cdot T}{1-\nu}\left[1-\frac{(r^2-r_i^2)}{2r^2}\right]+\frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}\left[C_1+\nu\cdot A+(1-2\nu)\cdot\frac{C_2}{r^2}\right], \qquad (25)$$

$$\sigma_z(r)=-\frac{\alpha\cdot E\cdot T}{1-\nu}+\frac{E}{(1+\nu)\cdot(1-2\nu)}[(1-\nu)\cdot A+2\nu\cdot C_1]. \qquad (26)$$

Darin ist r_i der Innenradius der Schicht.

6.2.3 Erweiterung auf drei Schichten

Die Erweiterung des Eigenspannungsproblems auf ein Rohr mit drei verschiedenen Schichten führt zu folgendem Gleichungssystem, wobei der Index j jeweils für eine der drei Schichten steht:

$$u^j(r)=\frac{1+\nu^j}{1-\nu^j}\cdot\alpha^j\cdot T\cdot\frac{\left(r^2-r_i^{j2}\right)}{2r}+C_1^j\cdot r+\frac{C_2^j}{r}, \tag{23'}$$

$$\sigma_r^j(r)=-\frac{\alpha^j\cdot E^j\cdot T}{1-\nu^j}\cdot\frac{\left(r^2-r_i^{j2}\right)}{2r^2}+\frac{E^j}{\left(1+\nu^j\right)\cdot\left(1-2\nu^j\right)}\left[C_1^j+\nu^j\cdot A-\left(1-2\nu^j\right)\cdot\frac{C_2^j}{r^2}\right], \tag{24'}$$

$$\sigma_\varphi^j(r)=-\frac{\alpha^j\cdot E^j\cdot T}{1-\nu^j}\left[1-\frac{\left(r^2-r_i^{j2}\right)}{2r^2}\right]+\frac{E^j}{\left(1+\nu^j\right)\cdot\left(1-2\nu^j\right)}\left[C_1^j+\nu^j\cdot A+\left(1-2\nu^j\right)\cdot\frac{C_2^j}{r^2}\right], \tag{25'}$$

$$\sigma_z^j(r)=-\frac{\alpha^j\cdot E^j\cdot T}{1-\nu^j}+\frac{E^j}{\left(1+\nu^j\right)\cdot\left(1-2\nu^j\right)}\left[\left(1-\nu^j\right)\cdot A+2\nu^j\cdot C_1^j\right]. \tag{26'}$$

Für jede der drei Lagen der Multilagenstruktur sind die Konstanten C_1 und C_2 unterschiedlich, während die Konstante A für alle Schichten gleich ist, da die Dehnungen in axialer Richtung ε_z über den gesamten Rohrquerschnitt konstant angenommen wurde.

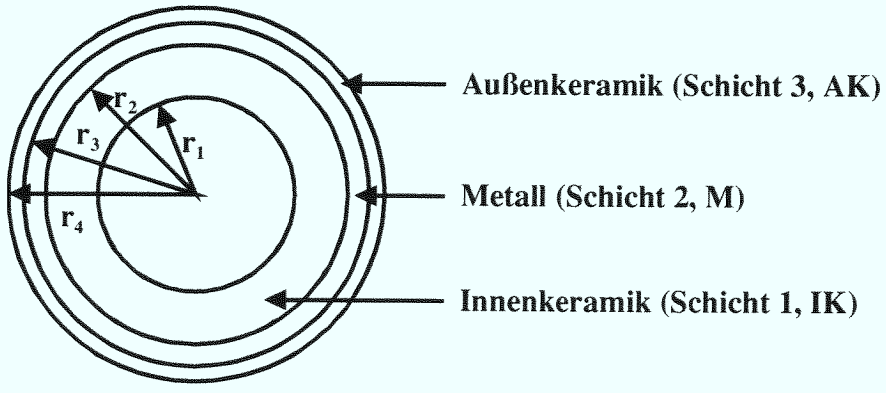


Abb. 31: Multilagenstruktur bestehend aus drei Schichten

Die Randbedingungen zur Bestimmung der Integrationskonstanten C_1, C_2 und A für eine aus drei Schichten bestehende Multilagenstruktur, wie in Abb. 31 dargestellt, lauten:

1 Die Radialspannungen an den freien Oberflächen des Systems sind Null (2 Gleichungen):

$$\sigma_{r,IK}(r_1) = 0,$$

$$\sigma_{r,AK}(r_4) = 0.$$

2 Die Radialspannungen in der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Schichten sind gleich (2 Gleichungen):

$$\sigma_{r,IK}(r_2) = \sigma_{r,M}(r_2),$$

$$\sigma_{r,M}(r_3) = \sigma_{r,AK}(r_3).$$

3 Die Radialverschiebungen in der Grenzfläche zwischen zwei benachbarten Schichten sind gleich (2 Gleichungen):

$$u_{IK}(r_2) = u_M(r_2),$$

$$u_M(r_3) = u_{AK}(r_3).$$

4 Die resultierende Axialkraft in der Rohrwand ist im Falle freier Zylinderenden gleich Null (1 Gleichung):

$$\sum \int_{(F)} \sigma_z \cdot dF = 2\pi \cdot \sum \int_{r_i}^{r} \sigma_z \cdot r \cdot dr = 0.$$

Mit dem hier für die Berechnung der Eigenspannungen in einer Multilagenstruktur herangezogenen linear-elastischen Ansatz erhält man für dreilagige Probleme ein Gleichungssystem mit sieben Unbekannten, das z. B. unter Zuhilfenahme des Gauss'schen Eliminationsverfahrens aufgelöst werden kann. Die dadurch erhaltenen Konstanten können in die Gleichungen (23'), (24'), (25') und (26') eingesetzt und somit die Eigenspannungen bestimmt werden, die auf Grund des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens der Metall- und Keramiklagen an jeder beliebigen Stelle r in den einzelnen Schichten entstehen.

Um weiterführende Berechnungen zum Eigenspannungsaufbau und zu auftretenden Temperaturgradienten in diesen Dreischichtsystemen durchführen zu können, wurde das zweidimensionale Modell auch mit der Methode der Finiten Elemente simuliert.

6.3 Finite Elemente Analyse

Bei der Methode der Finiten Elemente (FEM) handelt es sich um ein numerisches Rechenverfahren, das auf der Basis der Matrizenalgebra beruht [66]. Im Gegensatz zu den analytischen Rechenverfahren, die auf den Differentialgleichungen der Elastomechanik bzw. auf Empirie aufbauen, ist die FEM in der Lage, selbst kompliziert geformte Bauteile hinsichtlich ihrer Beanspruchungen und Verformungen mathematisch zu berechnen. Dabei stehen zwei Methoden zur Auswahl. Bei der Verschiebungsmethode werden Verschiebungen und bei der Kraftmethode Spannungen als Unbekannte eingeführt [67]. Von den genannten Lösungsansätzen hat sich für mechanische Problemstellungen die Verschiebungsmethode durchgesetzt.

Der wesentliche Gedanke der FEM besteht darin, das zu berechnende System, auch Struktur genannt, in einzelne endliche Teile zu zerlegen und diese über Knotenpunkte zu verbinden. Wichtigste Grundelemente aller Strukturen sind Stab-, Balken-, Schalen-, Platten- und Volumenelemente.

Die maßgebenden stetigen Veränderlichen des Problems werden dann durch ihre Werte in den Knotenpunkten dargestellt, d. h. stetige Funktionen werden durch ein System von endlich vielen Knotenparametern ersetzt. Durch das Einbringen von Randbedingungen erhält man aus den Lösungen der einzelnen Elemente eine Näherungslösung für das idealisierte Gesamtbauteil [68].

6.3.1 Grundprinzip

Ausgangspunkt für die FEM-Rechnung ist bei mechanischen Fragestellungen die Elastizitätstheorie. Die Ermittlung der Lösung basiert auf folgenden Grundprinzipien.

- Gleichgewichtsbedingung: Das Gleichgewicht eines Körpers mit dem Prinzip der virtuellen Verschiebung besagt, daß für beliebige, kompatible, kleine, virtuelle auf den Körper einwirkende Verschiebungen, die die wesentlichen Randbedingungen befriedigen, die gesamte innere virtuelle Arbeit gleich der gesamten äußeren virtuellen Arbeit ist [69],

- Kinematische Kompatibilität: Verträglichkeit der wirkenden Dehnungen im Element mit der Knotenpunktverschiebung (Verzerrungs-Verschiebungs-Beziehung),

- Stoffgesetz (Materialgesetz): Zusammenhang zwischen den inneren Kräften und den entsprechenden Verformungen (z. B. das Hooke'sche Gesetz).

Allgemein kann das Rechenschema in vier Abschnitte unterteilt werden. Im ersten Abschnitt werden die Elementeigenschaften der FEM bestimmt. Dazu gehören die jeweilige Abmessung der Elemente, die Kennwerte des eingesetzten Werkstoffs, die aufgebrachte Belastung und die einzuhaltenden Randbedingungen. Im weiteren Verlauf werden die Elementsteifigkeitsmatrizen und die Kraftkomponenten ermittelt. Im dritten Abschnitt werden die einzelnen Gleichungen durch Addition zu einer globalen Matrix (Gesamtsteifigkeitsmatrix) zusammengefaßt. Das Produkt aus der Gesamtsteifigkeitsmatrix und dem Knotenpunktverschiebungsvektor steht im Gleichgewicht mit dem Knotenpunktkraftvektor. Somit besteht die Möglichkeit, bei strukturmechanischen Problemstellungen durch Elastizitätsbeziehungen den Zusammenhang zwischen den inneren Kräften und den entsprechenden Verformungen zu definieren.

6.3.2 Grundlagen der FEM-Rechnungen

Die Berechnungen der beim Abkühlen entstehenden Temperaturgradienten und Spannungsverläufe wurden mit dem FEM-Programm ABAQUS 5.6 [70, 71] durchgeführt. Es wurden zweidimensionale Netze mit Quad8-Elementen generiert. Diese Elemente sind rechteckig und axialsymmetrisch mit acht Knotenpunkten, die sich auf den Ecken und den Seitenhalbierenden befinden. Wegen der Symmetrie in Axialrichtung wurden nur halbe Rohre modelliert. Allen FEM-Modellen lagen homogene Eigenschaften der einzelnen Lagen einer Multilagenstruktur und ideale Haftung an glatten Grenzflächen zugrunde.

Neben den oben angeführten Voraussetzungen wurden für die Eigenspannungsermittlung die folgenden Randbedingungen gewählt:

- Rohrmitte fest eingespannt in Axialrichtung,
- linear-elastischer Spannungsaufbau,
- keine äußeren Belastungen,
- Spannungsaufbau erst unterhalb einer kritischen Temperatur (T_C = 770 °C),
- konstante Temperatur über den Querschnitt.

Die zusätzlichen Randbedingungen für die Bestimmung des Temperaturgradienten waren:

- Abkühlung von 1200 °C,
- kein Wärmetransport über die Symmetrieebene (Rohrmitte) möglich,
- konstante Abkühlgeschwindigkeit von 8 °C/min über die Innen- und Außenwände sowie an den Stirnflächen der Rohre.

Für einen isotropen Materialzustand nimmt das Hooke'sche Gesetz die Form

$$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{33}\\ \gamma_{12}\\ \gamma_{13}\\ \gamma_{23}\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}1/E & -\nu/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0\\ -\nu/E & 1/E & -\nu/E & 0 & 0 & 0\\ -\nu/E & -\nu/E & 1/E & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1/G & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{12}\\ \sigma_{13}\\ \sigma_{23}\end{bmatrix} \tag{27}$$

und für einen orthotropen Materialzustand mit richtungsabhängigen Konstanten die Form

$$\begin{pmatrix}\varepsilon_{11}\\ \varepsilon_{22}\\ \varepsilon_{33}\\ \gamma_{12}\\ \gamma_{13}\\ \gamma_{23}\end{pmatrix}=\begin{bmatrix}1/E_1 & -\nu_{21}/E_2 & -\nu_{31}/E_3 & 0 & 0 & 0\\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_2 & -\nu_{32}/E_3 & 0 & 0 & 0\\ -\nu_{13}/E_1 & -\nu_{23}/E_2 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{23}\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}\sigma_{11}\\ \sigma_{22}\\ \sigma_{33}\\ \sigma_{12}\\ \sigma_{13}\\ \sigma_{23}\end{bmatrix} \tag{28}$$

an, wobei G_{ij} die Schubmoduli, E_i die Elastizitätsmoduli und ν_{ij} die Querkontraktionszahlen sind. Dabei können die Schubmoduli über die Beziehung:

$$G=\frac{E}{2\cdot(1-\nu)} \tag{29}$$

aus den entsprechenden Elastizitätsmoduli und Querkontraktionszahlen bestimmt werden.

6.3.3 Simulation des Einsatzverhaltens von Multilagenstrukturen

Die vereinfachte Simulation der Temperaturgradienten mit Wärmeabgabe über die Innen- und Außenwände sowie die Stirnflächen der Rohre ist untypisch für den Einsatz der Multilagenstrukturen bei hohen Temperaturen. Auch spielen die Eigenspannungen nach den Überlegungen in Kapitel 2 bei der Hochtemperatur-Anwendung keine Rolle mehr. Als Beispiel für ein Anwendungsgebiet der dreilagigen Systeme wurde der Drehrohrofenprozeß zur Wärmebehandlung von Materialien gewählt. Bei diesem Prozeß wird stetig kaltes Material in das Mehrlagenrohr eingebracht, während an dessen Außenseite eine konstante Ofentemperatur anliegt. Dies bedeutet, die Innenkeramik ist einem permanenten Thermoschock ausgesetzt.

Die Berechnungen mit erzwungenen Temperaturgradienten wurden durch das Einbringen eines kalten Kupferzylinders in ein Multilagen-Rohr von 1100 °C simuliert. Derartige Versuche wurden vorher bei der Firma LWK-Plasmakeramik durchgeführt. Dabei sollte die Wärme aus dem Rohr nur über dessen innere Oberfläche durch Strahlung auf den Kupferblock abgegeben werden und die Temperatur an der äußeren Oberfläche und im Bereich der Stirnflächen konstant 1100 °C betragen. Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der Multilagenstruktur und dem Kupferzylinder wurde aus den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen bei LWK mit 54 W/m²K errechnet.

7 Ergebnisse und Diskussion

Die experimentellen Ergebnisse der thermomechanischen Einzelschicht- und Multilagenstruktur-Untersuchungen und die darauf basierenden analytischen Berechnungen der Eigenspannungen und Temperaturgradienten werden vorgestellt und diskutiert.

7.1 Eigenschaften der thermisch gespritzten Einzelschichten

7.1.1 Fließgrenze der Stähle

Die im Vier-Punkt-Biegeversuch an Proben aus NiCr 80 20 und CrAl 25 5 bestimmten temperaturabhängigen Sekanten-Elastizitätsmoduli sowie deren Fließgrenzen sind in den Abbildungen 32 und 33 dargestellt. Bei Raumtemperatur entspricht der Spannungswert der Bruchspannung. Für die Ermittlung der Fließgrenze bei höheren Prüftemperaturen wird diejenige Probenbelastung herangezogen, die der Spannung bei 0,4 % Dehnung entspricht. Die Einzelpunkte in den beiden Diagrammen beziehen sich auf Versuche mit ausgelagerten Proben (1200 °C, Glühzeit 4 Stunden) bei Raumtemperatur.

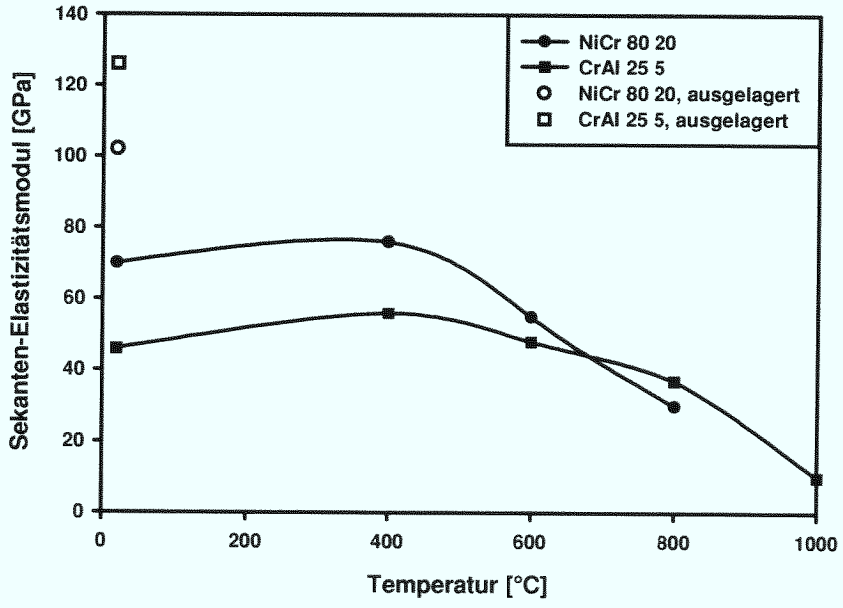


Abb. 32: Temperaturabhängiger Sekanten-Elastizitätsmodul $E_{0,2}$ der Stahllagen

Die Sekanten-Elastizitätsmoduli beider Stahlvarianten bleiben im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 400 °C nahezu konstant, fallen erst oberhalb dieser Temperatur stetig ab und erreichen bei sehr hohen Temperaturen nur noch sehr kleine Werte (für CrAl 25

5 ≈ 10 GPa). Ein ähnliches Verhalten wie die Sekanten-Elastizitätsmoduli zeigt der Fließgrenzenverlauf.

Bei den ausgelagerten Biegeproben ist eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zu verzeichnen. Die Sekanten-Elastizitätsmoduli steigen bei NiCr 80 20 um ca. 45 % und bei CrAl 25 5 sogar um ca. 170 % an, die Fließgrenze nimmt bei NiCr 80 20 ca. 15 % und bei CrAl 25 5 ca. 30 % zu. Diese Steigerung in den mechanischen Eigenschaften ist auf Sinterung während der Wärmebehandlung zurückzuführen, wodurch die Porosität leicht verringert wird (s. Kapitel 4.1).

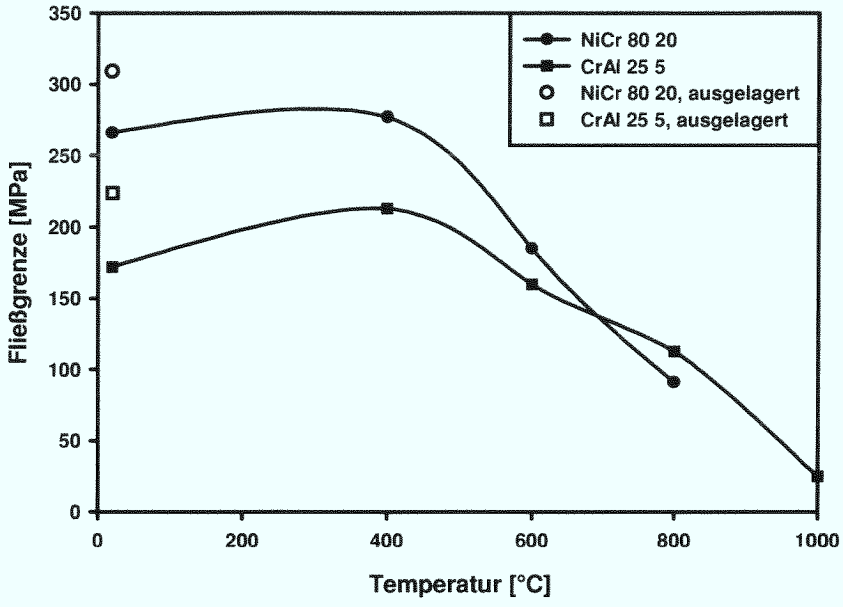


Abb. 33: Temperaturabhängige Fließgrenze $\sigma_{0,4}$ der Stahllagen

Bei Temperaturen bis ca. 700 °C besitzt der NiCr 80 20-Stahl die besseren mechanischen Eigenschaften, wohingegen bei höheren Temperaturen der CrAl 25 5-Stahl zu bevorzugen ist. Diese Feststellung steht im Gegensatz zum Verhalten von Kompaktmaterial aus NiCr bzw. CrAl, da der austenitische NiCr-Stahl höhere Bruchfestigkeiten als der ferritische CrAl-Stahl aufzeigt [45].

7.1.2 Korrosion der Stähle

Abb. 34 stellt die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen der beiden Stahllagen gegenüber. Die Gewichtszunahme bei CrAl 25 5 ist deutlich geringer als bei NiCr 80 20. Insbesondere gibt es keine abrupten Gewichtsänderungen durch Abplatzen der Oxidschicht, wie sie bei den NiCr 80 20 Proben mehrfach zu beobachten sind.

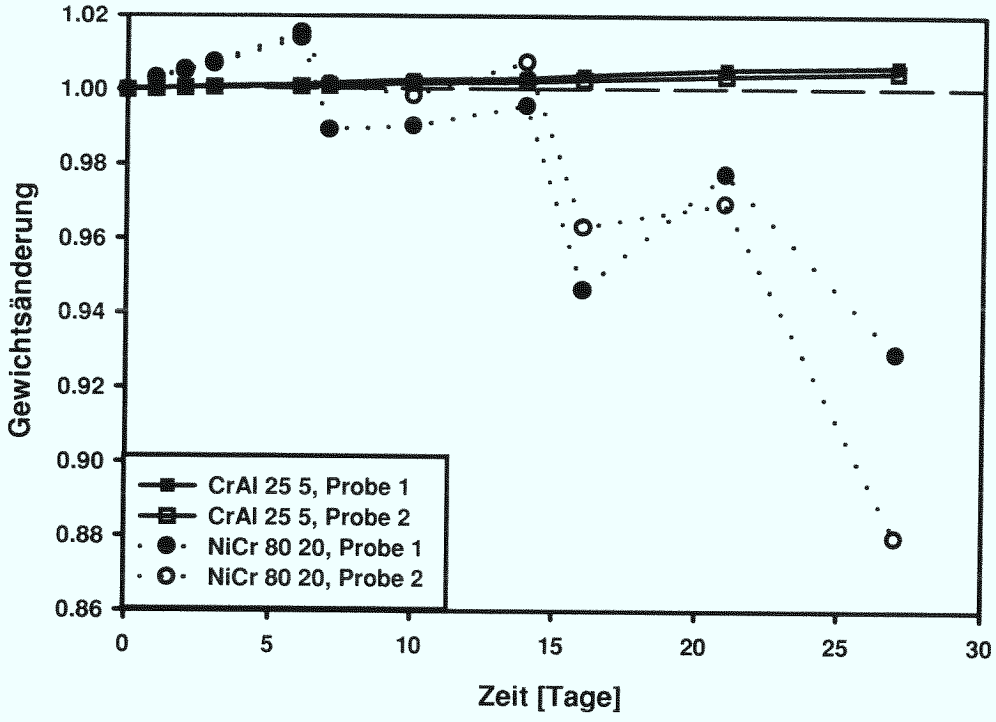


Abb. 34: Korrosionsverhalten der Stahllagen bei 1200 °C an Luft

Im Hinblick auf die Hochtemperaturauslagerung und das Langzeitverhalten bei 1200 °C besitzt CrAl 25 5 eindeutig Vorteile als Multilagen-Komponente. Hierbei entstehen Schichten aus fast reinem Al_2O_3 mit sehr guter Schutzwirkung gegen weitere Oxidation, während bei niedrigeren Temperaturen Deckschichten mit Eisen-, Chrom- und Aluminium-Oxiden entstehen [72]. Dennoch ist Vorsicht geboten, da bei längerer Verweilzeit im Temperaturbereich unterhalb 1000 °C der CrAl 25 5 Heizleiterstahl nach Herstellerangaben [45] besonders bei wasserdampfhaltiger Luft mit dem Stickstoff der Luft reagieren und stark versprödende Nitride (AlN) bilden kann, wodurch die Oxidationsbeständigkeit verschlechtert wird [45]. Bei NiCr 80 20 bildet sich eine sehr poröse Cr_2O_3-Schicht (Kapitel 4.1), die aufgrund der zyklischen Oxidation sehr leicht abplatzt.

7.1.3 Mechanische Eigenschaften der Keramiken

7.1.3.1 Härtemessung bei Raumtemperatur

Vorversuche mit Lasten von 1, 3, 5 und 10 N und Haltezeiten von 15 Sekunden bei Raumtemperatur an einem herkömmlichen Vickers-Härteprüfgerät und anschließender Vermessung der Indenterdiagonalen sind in den Abbildungen 35 bis 37 dargestellt. Aufgetragen sind jeweils Mittelwerte aus 30 Messungen und deren Standardabweichungen.

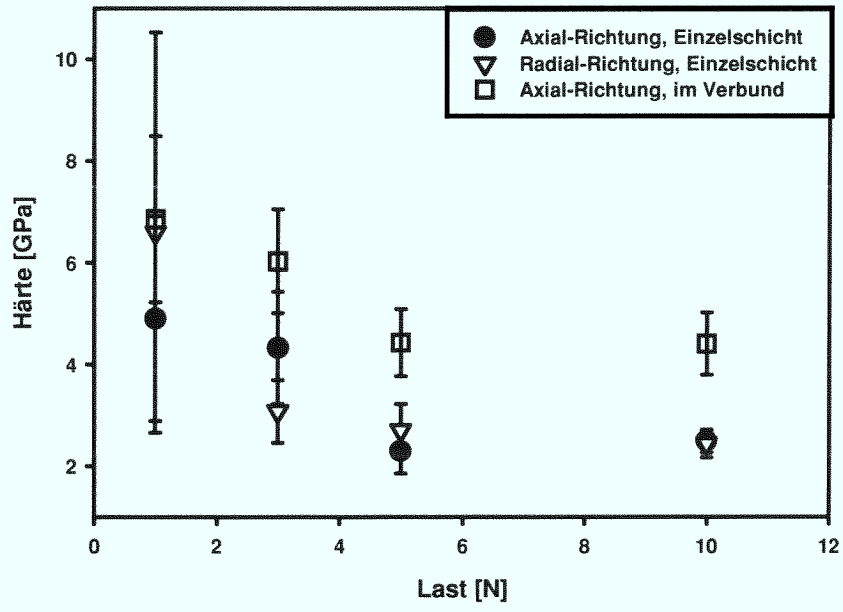


Abb. 35: Härte von Al_2O_3 bei unterschiedlichen Eindringlasten

Die Abbildungen zeigen eine Abnahme der Härtewerte bis zu einer Last von 5 N für alle getesteten Materialien. Auch die Standardabweichungen vom Mittelwert werden mit zunehmender Belastung kleiner. Zwischen 5 und 10 N bleiben die Härten annähernd konstant und liegen zwischen 1,9 und 3,1 GPa. Ein deutlicher Unterschied ist zwischen den Messungen in Axial- und Radial-Richtung vor allem bei Spinell (≈ 1 GPa) und Mg-ZrO_2 (≈ 0,1 GPa) zu verzeichnen. Im Falle von Al_2O_3 ist dieser Trend nicht zu erkennen. Die sehr niedrigen Härtewerte sind einerseits auf die Porosität (10 bis 20 %) der plasmagespritzten Keramik und andererseits auf die schwache mechanische Bindung zwischen den Fladen, die größere Ablöse- und Verformungsvorgänge erlauben, zurückzuführen.

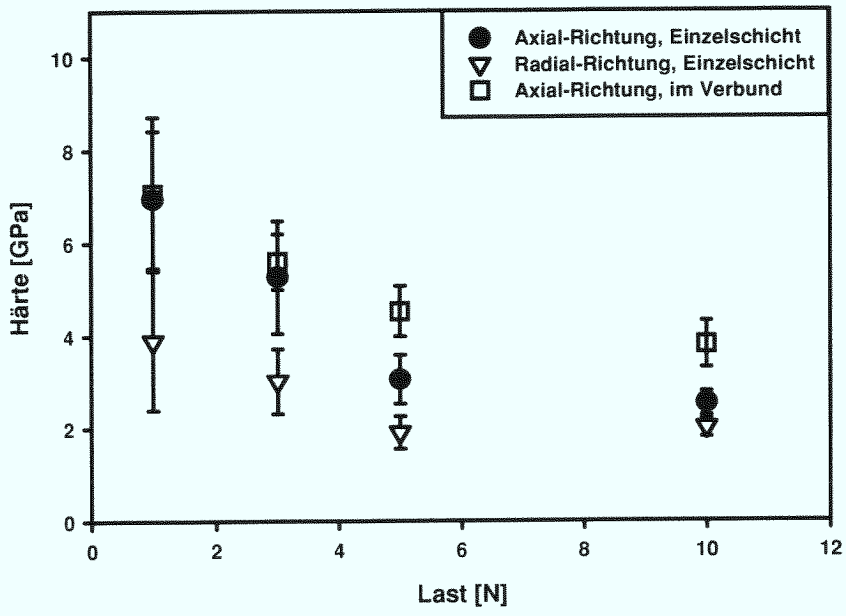


Abb. 36: Härte von Spinell bei unterschiedlichen Eindringlasten

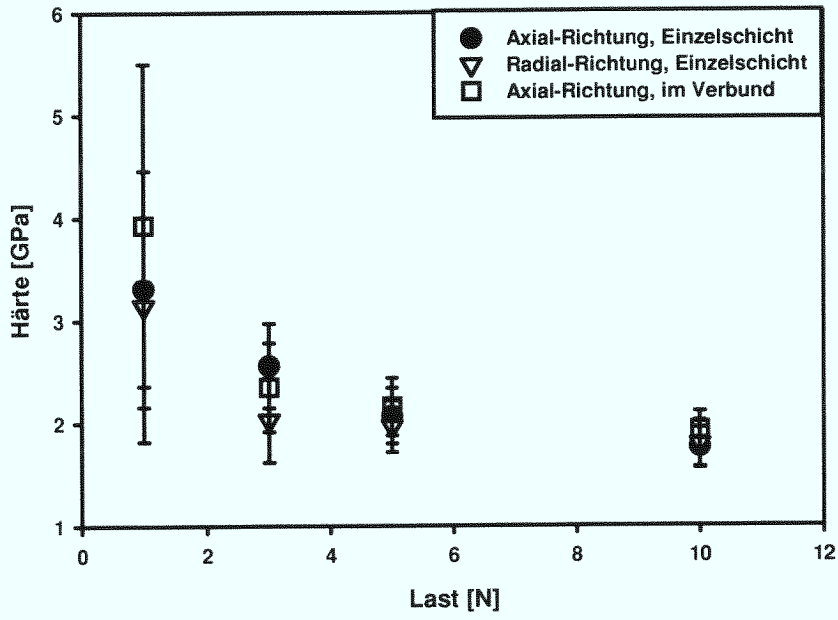


Abb. 37: Härte von Mg-ZrO_2 bei unterschiedlichen Eindringlasten

Aus den Abbildungen gehen höhere Härtewerte für die Keramiken im Verbund (Multilagenringe mit 20 Vol-% Stahlanteil) hervor. Im Gegensatz zu Tsui et al. [74], die keine Vorspannungsabhängigkeit von Härte und Elastizitätsmodul in kompakten Werkstoffen feststellen, zeigen die in der Multilagenstruktur in axialer Richtung unter Druckvorspannung stehenden Innenkeramiken etwa 1 bis 3 GPa höhere Härten als die separierten unverstärkten Plasmakeramiken. Offensichtlich spielt die Druckvorspannung in der Innenkeramik eine Rolle, da der Effekt in den drei Multilagen-Varianten (Kapitel 2) unterschiedlich stark

ausgeprägt ist. Ausgehend von der Differenz im thermischen Ausdehnungsverhalten der Plasmakeramik-Edelstahl-Komponenten sind die höchsten Druckspannungen bei Al_2O_3/NiCr 80 20 zu erwarten, gefolgt von Spinell und Mg-ZrO_2 mit einer CrAl 25 5-Stahllage. Dies stimmt qualitativ mit den experimentellen Ergebnissen überein. Eine mikrostrukturelle Auflösung des Eigenspannungseinflusses auf die Härte von Plasmakeramiken war nicht Aufgabe dieser Arbeit, es kann aber vermutet werden, daß durch die Druckspannungen die plastischen Verformungs- und Bruchvorgänge im Bereich des Härteeindruckes erschwert werden. Denkbar ist auch, daß die Druckspannung zu einer Verringerung der Porosität führt. Das geringere Porenvolumen sollte sich positiv sowohl auf die Härte als auch auf den Elastizitätsmodul auswirken. Interessant wäre, bei zukünftigen Untersuchungen zu überprüfen, ob auch die Härtedifferenz bei Reduzierung der Druckeigenspannungen durch Temperaturerhöhung abnimmt. Die Härte wird bei Al_2O_3 um 100 %, bei Spinell um 50 % und bei Mg-ZrO_2 um 10 % gegenüber dem druckspannungsfreien Zustand gesteigert.

Die generelle Lastabhängigkeit der Vickershärte ist ein bekanntes Phänomen und wird z. B. von A. Krell [73] detailliert beschrieben. Die Härtewerte sind hierbei jedoch mit großen Fehlern behaftet. Der Fehler beim Vermessen der Diagonalen eines 1 N-Indents beträgt etwa 4 %. Bei einer Prüflast von 5 N wird dieser Fehler auf unter 1 % reduziert und bei weiterer Laststeigerung bis 10 N sind die Härtewerte für alle untersuchten, separierten Plasmakeramik-Varianten nahezu gleich.

7.1.3.2 Härtemessung bei hoher Temperatur

Die Härteprüfung bei hohen Temperaturen wurde mit dem in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Aparat durchgeführt. Abb. 38 zeigt Last-Eindringtiefen-Kurven für eine maximale Last von 5 N bei unterschiedlichen Prüftemperaturen (Raumtemperatur bis 734 °C) für Mg-ZrO_2 in axialer Richtung. Die Haltezeit bei Maximalkraft beträgt 4 Sekunden.

Während der Entlastung wird eine signifikante elastische Rückfederung beobachtet. Mit zunehmender Temperatur nimmt die maximale Eindringtiefe des Vickersindenters zu und die elastische Rückfederung des Materials ab (vergl. 17 °C- und 734 °C-Kurve).

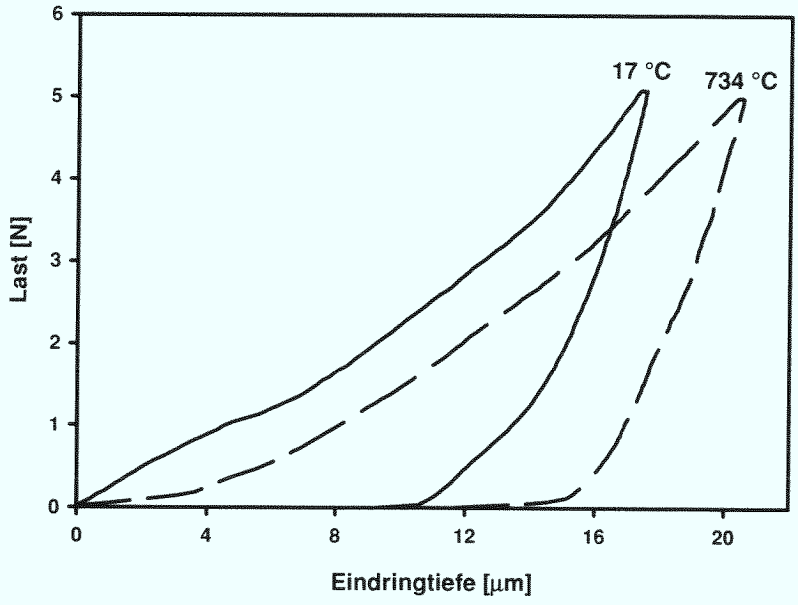


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit der Last-Eindringtiefen-Kurven von Mg-ZrO_2 in axialer Richtung

In den Abbildungen 39 und 41 sind die Temperaturabhängigkeiten der Vickershärte, die aus den Diagonalen der bleibenden Eindrücke bei einer Maximallast von 5 N bestimmt wurden, und der Elastizitätsmoduli in Form von Mittelwerten und deren Standardabweichungen dargestellt. Die Abbildungen 40 und 42 zeigen die normierten temperatur- und richtungsabhängigen Härte- und Elastizitätsmodulwerte. Zum Vergleich des Temperaturverhaltens der Plasmakeramiken werden zudem die entsprechenden Werte für Sinterkeramiken herangezogen. Die Härten bei Raumtemperatur liegen bei 19,5 GPa für Al_2O_3, bei 12,8 GPa für Spinell und bei 12,5 GPa für Mg-ZrO_2 [75], die entsprechenden Elastizitätsmoduli bei 397 GPa [76], 210 GPa [77] und 191 GPa [76].

In Abb. 39 ist die Temperaturabhängigkeit der Härte von plasmagespritztem Al_2O_3, Spinell und Mg-ZrO_2 dargestellt. Die Kurven zeigen eine deutliche Abnahme der Härtewerte für Al_2O_3 und Spinell mit steigender Temperatur, während dieser Temperatureffekt für Mg-ZrO_2 nur gering ausfällt. Für Al_2O_3 liegen die gemittelten Härten in radialer Richtung bei 6 GPa bei Raumtemperatur und 2 GPa bei 740 °C und in axialer Richtung entsprechend bei 3,2 bzw. 2 GPa. Im Falle von Spinell vermindert sich die Härte in radialer Richtung von 6 GPa bei Raumtemperatur auf 3 GPa bei 740 °C und in axialer Richtung von 4,2 auf 3 GPa bei den gleichen Temperaturen. In beiden Materialien sind die Härten in radialer Richtung bei tiefen Temperaturen sehr viel höher als die korrespondierenden Werte in Axialrichtung. Ab etwa 500 °C liegen in beiden Richtungen annähernd identische Härtewerte vor. Das anisotrope Verhalten von thermisch gespritzten Schichten wird der unterschiedlichen Fladen- und Kornstruktur sowie der differierenden Riß- und Porenverteilung zugeschrieben [78] (s. auch

Kapitel 3.4). Bemerkenswerterweise zeigt Mg-ZrO_2 dieses Verhalten nicht, und sowohl die radialen als auch axialen Messungen ergeben fast identische Werte mit einer sehr geringen Temperaturabhängigkeit.

Zum Vergleich des Temperaturverhaltens wurden die auf den Wert bei Raumtemperatur normierten Härten der drei plasmagespritzten Keramiken und der entsprechenden dichtgesinterten Materialien als Funktion der Temperatur in Abb. 40 aufgetragen. Dabei kann im Temperaturgang der Härten kein Unterschied zwischen den plasmagespritzten und gesinterten Varianten festgestellt werden. Jedoch gibt es Unterschiede in der Abnahmerate zwischen den drei Keramiken, die nach Westbrook [75] aus Unterschieden im strukturellen Aufbau herrühren. Die Härteabnahme mit steigender Temperatur ist danach von Spinell ($MgAl_2O_4$) größer im Vergleich zu anderen Oxiden, da die Sauerstoffanionen in diesem Fall dichter gepackt sind. Die normierte Härte von Al_2O_3 nimmt zwischen Raumtemperatur und 740 °C zwischen 40 und 60 % ab, wogegen diese Verringerung bei den beiden anderen Plasmakeramiken nur 30 bis 50 % beträgt. Im Gegensatz zu den Härten von plasmagespritztem Al_2O_3 und Spinell, liegt der Härtewert für gesintertes Al_2O_3 (19 GPa) höher als für Spinell (13 GPa). Vermutlich ist die geringere Porosität von Spinell für die höhere Härte verantwortlich. Dies wird auch durch die geringere Härte der Mg-ZrO_2-Keramik mit ca. 19 % Porosität bestätigt.

Abbildung 41 zeigt die Elastizitätsmoduli von plasmagespritztem Al_2O_3, Spinell und Mg-ZrO_2 als Funktion der Temperatur. Der Elastizitätsmodul nimmt für alle drei Werkstoffe mit steigender Temperatur ab, wobei die Werte für die Plasmakeramiken in radialer und axialer Richtung zwischen Raumtemperatur und 740 °C nahezu identisch sind. Bei Raumtemperatur liegt der ermittelte Wert für Al_2O_3 bei 45 bis 50 GPa, für Spinell bei 65 GPa und für Mg-ZrO_2 bei 25 bis 30 GPa. Diese Elastizitätsmoduli sind um 70 bis 90 % geringer als die entsprechenden Werte der gesinterten Werkstoffe (Tab. 7).

Analog zu Abb. 40 sind in Abb. 42 die normierten Elastizitätsmoduli der drei plasmagespritzten und der entsprechenden gesinterten Keramiken als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Temperaturabhängigkeit der dichtgesinterten Varianten ist sehr viel geringer als diejenige der Plasmakeramiken. Der Elastizitätsmodul bei Raumtemperatur für die dichten Keramiken nimmt im Temperaturbereich bis 800 °C nur um 5 bis 10 % ab, während die Werte für die untersuchten Werkstoffe um 30 % abfallen. Innerhalb der ersten 200 °C nimmt der Elastizitätsmodul der Plasmakeramiken sehr stark ab. Bei weiter steigender Temperatur verhalten sich die thermisch gespritzten und gesinterten Materialien gleich.

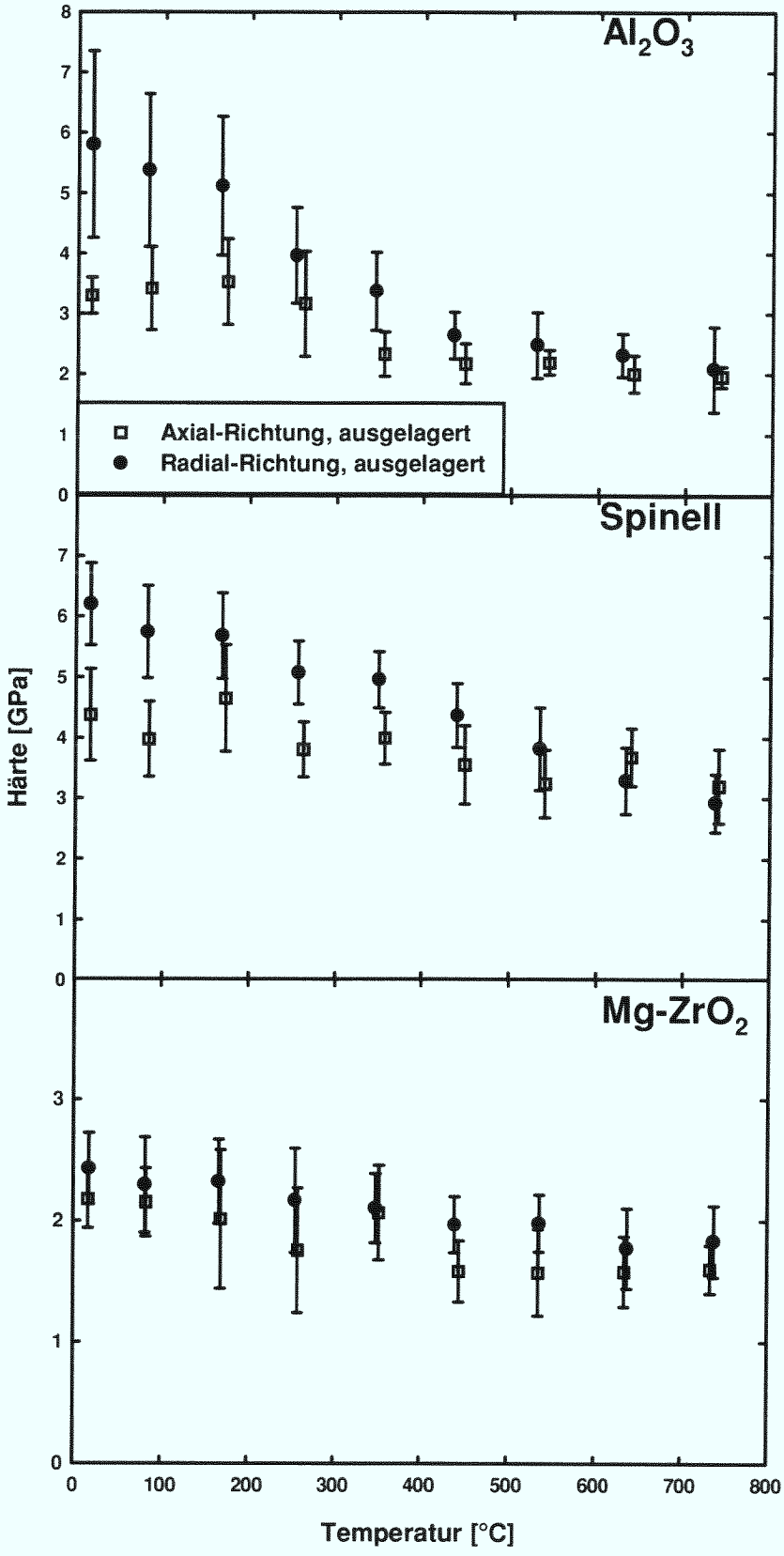


Abb. 39: Temperatur- und Richtungsabhängigkeit der Härten

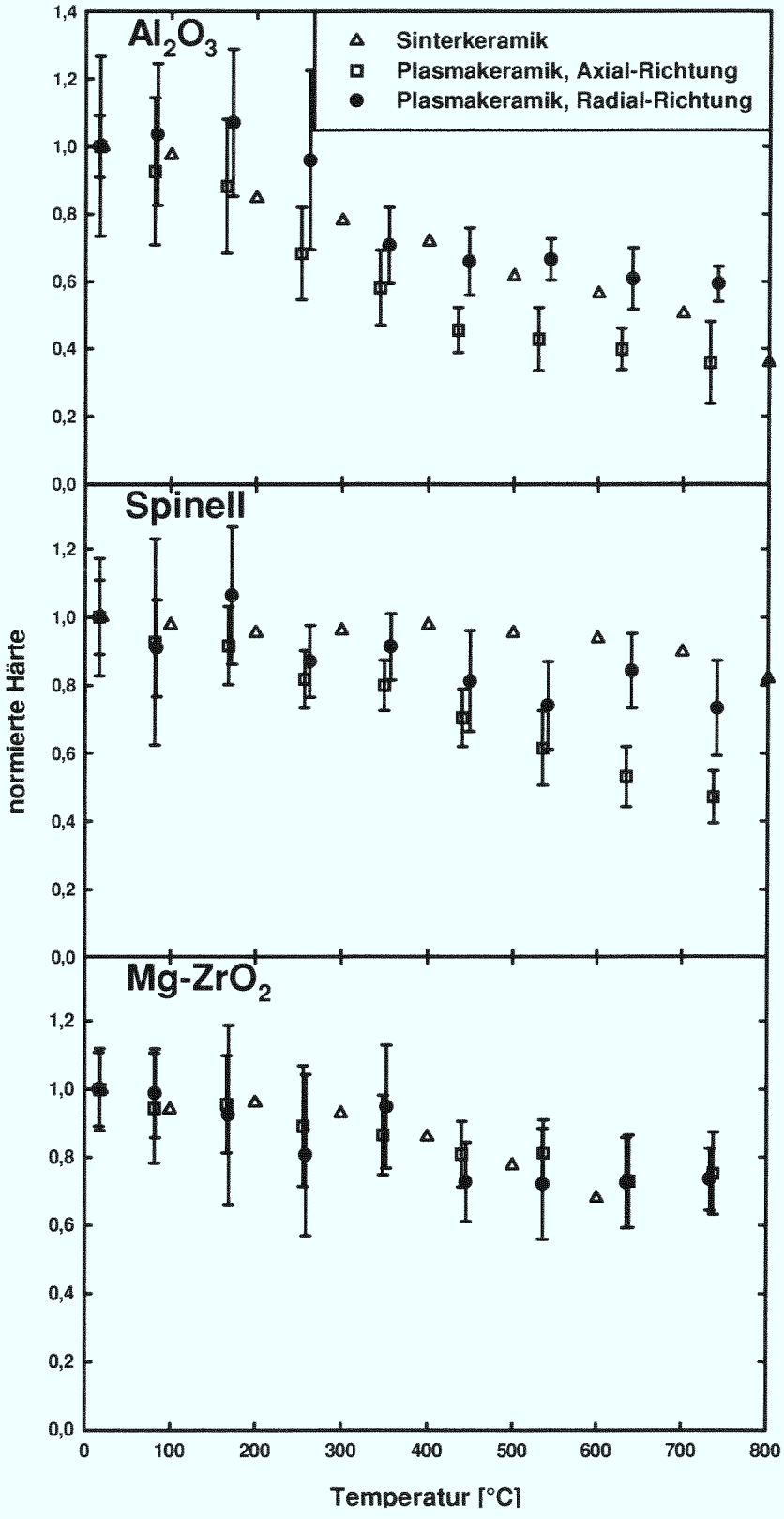


Abb. 40: Normierte temperatur- und richtungsabhängige Härten

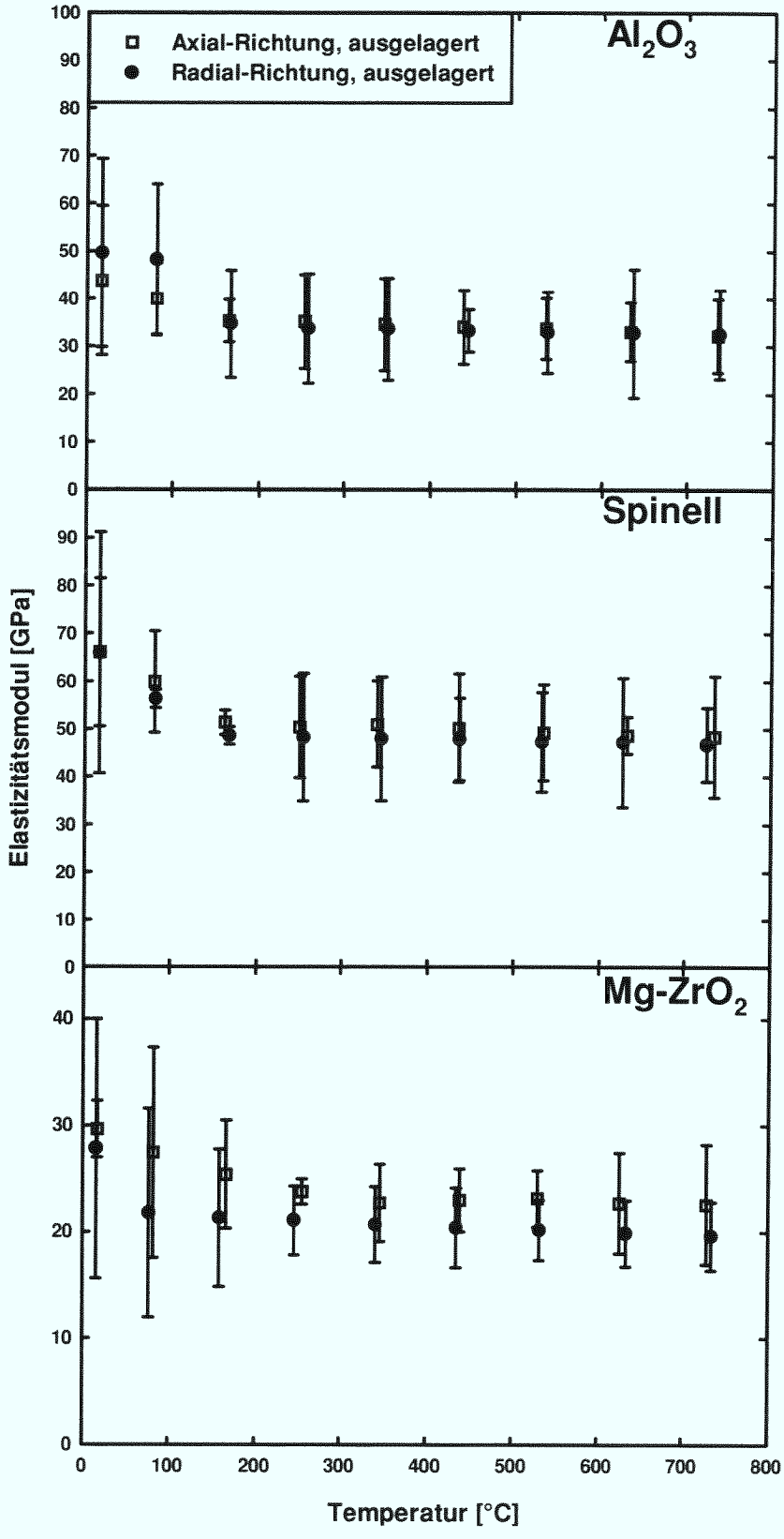


Abb. 41: Temperatur- und Richtungsabhängigkeit der Elastizitätsmoduli

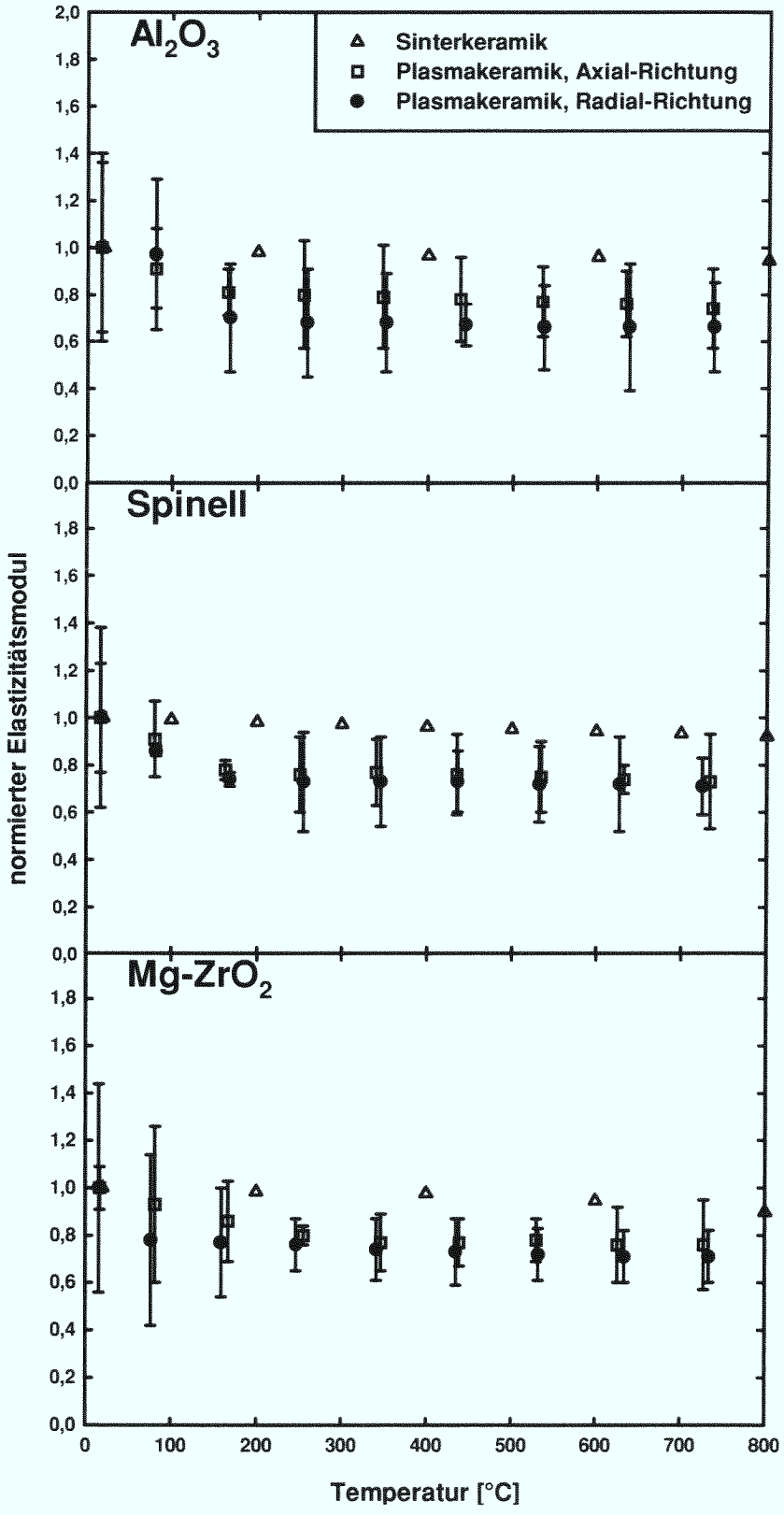


Abb. 42: Normierte temperatur- und richtungsabhängige Elastizitätsmoduli

Im folgenden wird versucht, die Ergebnisse der Härtemessungen bei hohen Temperaturen zu erklären. Tabelle 7 faßt die Härtewerte und die Elastizitätsmoduli der Plasma- und Sinterkeramiken bei Raumtemperatur zusammen.

Material		Härte [GPa]	E-Modul [GPa]	Porosität [%]	Schmelzpunkt [°C]
Al_2O_3:	gesintert	19	397		2054 [50]
	gespritzt, radial	5,8	50		
	gespritzt, axial	3,3	44	16	
Spinell:	gesintert	13	210		2020 [79]
	gespritzt, radial	6,2	66		
	gespritzt, axial	4,4	66	9,5	
Mg-ZrO_2:	gesintert	12	190		2500 [80]
	gespritzt, radial	2,5	28		
	gespritzt, axial	2,2	30	19	

Tab. 7: Eigenschaften der Plasma- und Sinterkeramiken bei Raumtemperatur

Ähnlich wie die Härten sind auch die Elastizitätsmoduli der plasmagespritzten Keramiken im Vergleich zu den Sinterkeramiken um einen Faktor 3 bis 8 geringer. Diese Verringerung des Elastizitätsmoduls ist nicht nur abhängig von der Porosität, wie von Spriggs [81] beschrieben, sondern auch die Mikrostruktur der thermisch gespritzten Schichten (Form der Lamellen, weiche Lamellengrenzflächen, Poren zwischen und Risse innerhalb von Lamellen) trägt dazu bei [78]. Bei Spannungs-Dehnungs-Messungen (z. B. im Vier-Punkt-Biegeversuch) von Plasmakeramiken treten permanente Deformationen auf, die durch Gleiten entlang der Lamellengrenzen und unterkritisches Rißwachstum hervorgerufen werden können. Ein ähnlicher Effekt kann beim Härteeindruck angenommen werden, weshalb sehr niedrige Elastizitätsmoduli ermittelt werden. Die Elastizitätsmoduli von plasmagespritztem Al_2O_3 und Spinell sind wie ihre Härtewerte nahezu gleich. Dies läßt wiederum auf die Dominanz der Porosität schließen. Entsprechend liegt der Elastizitätsmodul für Mg-ZrO_2 mit 19 % Porosität mit 30 GPa am niedrigsten. Mit steigender Temperatur bis 800 °C wird der Elastizitätsmodul der Sinterkeramiken nur um 5 bis 10 % reduziert. Die Plasmakeramiken zeigen bei höheren Temperaturen das gleiche Verhalten. Allerdings existiert ein stärkerer Abfall des Elastizitätsmoduls bis ca. 200 °C, der am Wechsel der Prüfatmosphäre liegen könnte. Oberhalb 200 °C wurde leicht reduzierend mit einem Argon-Wasserstoff-Gemisch zum Schutz der Diamantspritze gemessen, während bei niedrigeren Temperaturen die Gaszufuhr

gestoppt und die Eindruckexperimente in Umgebungsluft durchgeführt wurden. Vermutlich steht die Aufnahme von Luftfeuchtigkeit durch die poröse Mikrostruktur der Plasmakeramik im Zusammenhang mit diesem Effekt. Ergebnisse von A. Wanner [82], der über einen ähnlichen Einfluß von Wasser auf das Temperaturverhalten des Elastizitätsmoduls von plasmagespritzten Materialien (viele Risse und offene Poren) berichtet, stützen diese Interpretation.

7.2 Bruchverhalten der Multilagenstrukturen

7.2.1 Festigkeit und Verformungsverhalten im Ringstauchversuch

7.2.1.1 Übergangstemperatur der Metallage

Als Übergangstemperatur wird die Temperatur definiert, unterhalb der beim Abkühlung der Multilagenstruktur von hohen Temperaturen der Eigenspannungsaufbau einsetzt (Kapitel 1.3). Während der Aufheizphase dehnen sich die Multilagen-Ringproben sowie die beiden Keramik-Druckstempel der Verformungsmaschine aus. Die dabei in Summe auftretende Positionsänderung am Ort des Wegaufnehmers wird registriert. Abb. 43 zeigt eine entsprechende Meßkurve für die Variante Spinell/CrAl 25 5 mit 40 Vol-% Stahlanteil.

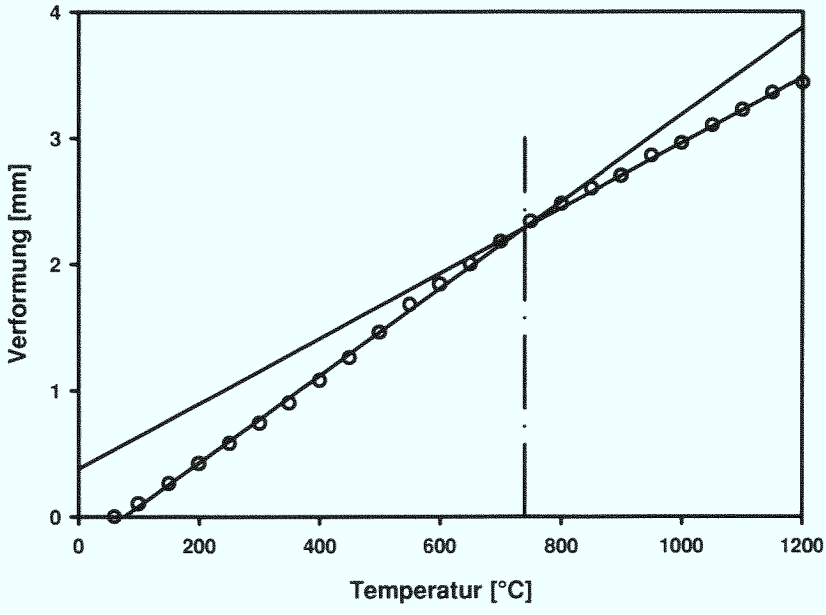


Abb. 43: Verformung beim Aufheizen einer Ringprobe aus Spinell/CrAl 25 5

Erkennbar ist ein im wesentlichen bilinearer Verlauf mit größerer Steigung bei niedrigeren Temperaturen. Der abgeminderte Verformungsgradient bei höheren Temperaturen ergibt sich aus den Relaxationsvorgängen in der dann duktileren Metallage. Die Kurven bieten somit eine Möglichkeit, aus dem Schnittpunkt von Extrapolationsgeraden die Temperatur des spröd-duktil Überganges der flammgespritzten Metallage abzuschätzen. Der Effekt tritt um so klarer auf, je größer der Metallanteil in der Multilagenstruktur ist. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind für die untersuchten Multilagen-Materialien in Abb. 44 dargestellt.

Trotz der vorhandenen Streuung lassen sich signifikante Unterschiede zwischen den Werkstoffvarianten der Metallschichten erkennen. Der Wert der Übergangstemperatur liegt für CrAl 25 5 bei ≈ 725 °C und für NiCr 80 20 bei ≈ 650 °C.

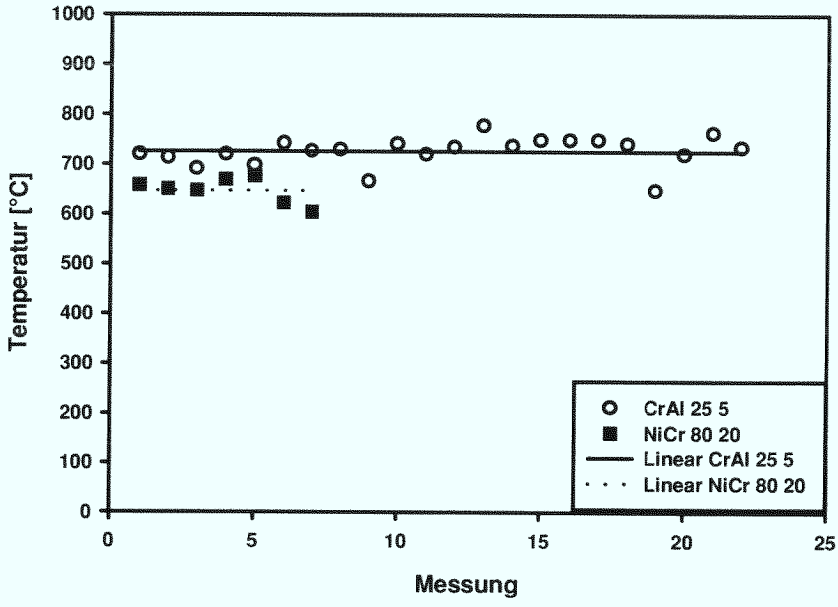


Abb. 44: Übergangstemperatur der Stahllagen

7.2.1.2 Bruchvorgänge in Multilagenstrukturen

Ein Beispiel für das Verformungsverhalten der Multilagenstruktur Spinell/CrAl 25 5 mit einer 10 Vol-% Stahllage ist in Abb. 45 dargestellt.

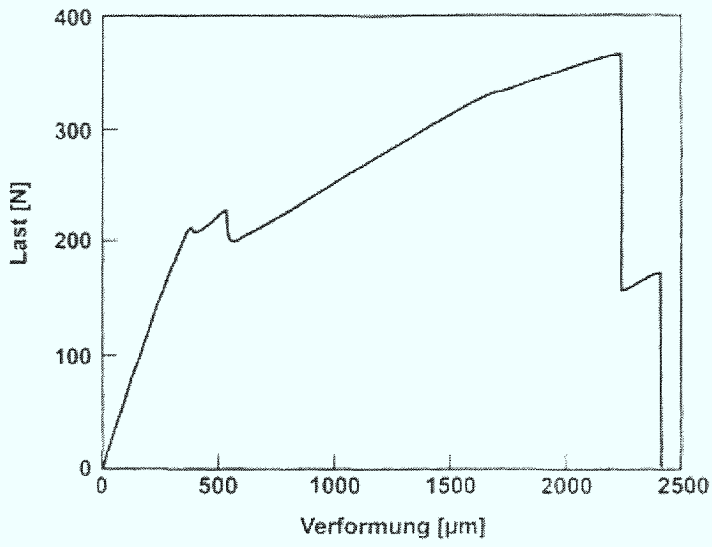


Abb. 45: Verformungsverhalten von Spinell/10 Vol-% CrAl 25 5 im Ringstauchversuch bei 300 °C

Nach anfänglichem quasi-elastischem Anstieg, der bei niedriger Temperatur und geringem Volumenanteil der Metallage ausgeprägter auftritt, sind häufig am Übergang zum plastischen Bereich zwei signifikante Lasteinbrüche zu beobachten. Die beiden Lasteinbrüche können der spontanen Bildung radialer Risse in der inneren Keramiklage zugeordnet werden, die häufig auf Höhe der Druckstempel auftreten. Trotz der damit verbundenen Schädigung in der Innenkeramik verfestigen sich die Ringproben bei der anschließenden weiteren Belastung und ertragen meist noch Stauchungen in der Größenordnung von einigen Millimetern, bevor letztlich vollständiges, katastrophales Versagen eintritt. Fast gleichzeitig reißen schließlich die Stahlschicht und die äußere Keramiklage (Abb. 46).

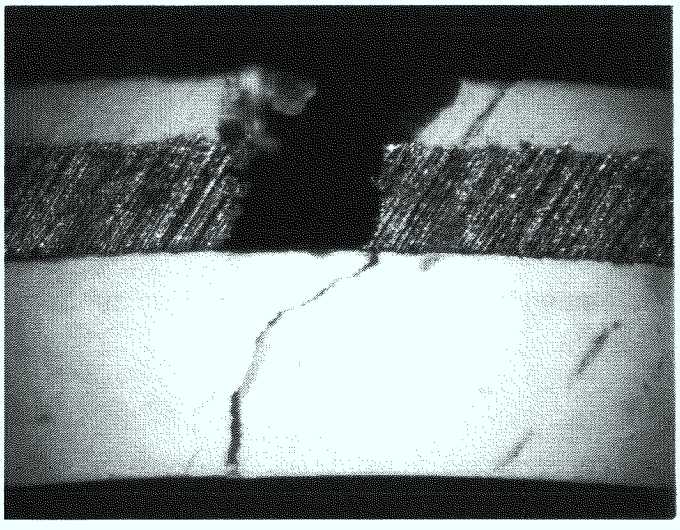


Abb. 46: Riß der Multilagenstruktur Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5 im Ringstauchversuch

Um die Ergebnisse der Ringstauchversuche miteinander vergleichen zu können, sind nachfolgend Detailergebnisse zum Ausmaß der Lastabfälle beim Riß der Innenkeramik sowie zum Spannungsniveau nach einer definierten Stauchung zusammengestellt.

7.2.1.2.1 Spontaner Bruch der Innenkeramik

Unter praktischen Aspekten muß der Beginn der Rißbildung in der Innenkeramik als obere Belastungsgrenze für die Multilagenstrukturen angesehen werden. Ähnlich wie bei faserverstärkten Verbundwerkstoffen [83 - 87] bietet auch bei Mehrlagensystemen die sich anschließende Verfestigung lediglich eine (sehr erwünschte) Sicherheitsreserve bis zum vollständigen Versagen des gesamten Werkstoffverbundes.

Ob Lasteinbrüche auftreten oder nicht, hängt zunächst von der gewählten Prüftemperatur ab. Aus Abb. 47, welche den relativen Lastabfall (normiert auf das Lastniveau bei Bruchbeginn der Innenkeramik) als Funktion der Prüftemperatur für die Variante Spinell/CrAl 25 5 zeigt, geht die Existenz von Grenztemperaturen hervor, ab denen signifikante Lasteinbrüche beobachtet werden.

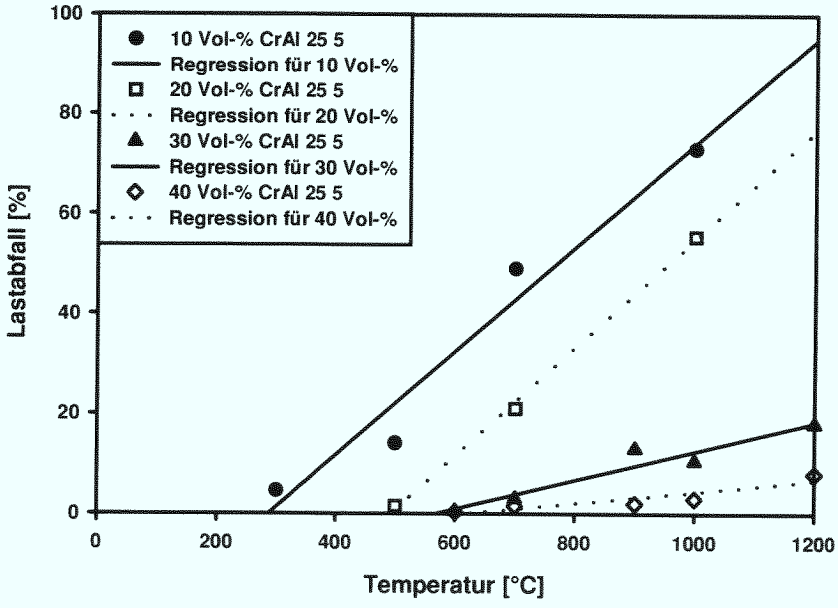


Abb. 47: Relativer Lastabfall als Funktion der Prüftemperatur für Spinell/CrAl 25 5

In Abbildung 47 wird deutlich, daß bei tiefen Temperaturen und hohen Metallanteilen keine Lasteinbrüche vorhanden sind. Für die Multilagenvariante mit 10 Vol-% Stahlanteil treten die Lasteinbrüche bereits bei der kleinsten Prüftemperatur 300 °C auf. Mit weiter steigender

Temperatur nimmt der relative Lastabfall linear zu. Die Grenztemperatur für das Vorhandensein von Lasteinbrüchen liegt bei 30 Vol-% Stahl bei etwa 600 °C und bei 40 Vol-% bei ca. 650 °C. Diese Grenztemperatur erhöht sich mit zunehmendem Volumenanteil der Metallage. Verantwortlich für diese Verschiebung des ersten Auftretens der relativen Lasteinbrüche sind die bei höherem Stahlgehalt größeren Druckeigenspannungen in den Keramikschichten. Die Steigung der normierten Lasteinbruch-Temperatur-Kurven nimmt mit zunehmendem Metallvolumen im System ab. Dies deutet darauf hin, daß bei höheren Temperaturen und steigendem Stahlanteil die Lasteinbrüche nicht mehr von den entsprechenden Druckvorspannungen, sondern von der abnehmenden Innenkeramikdicke bestimmt wird.

Für die 30 Vol-%-Metallage kann zudem der direkte Vergleich zwischen Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 geführt werden. In beiden Varianten setzt bei Prüftemperaturen von etwa 600 °C der Lastabfall ein. Der weitere Temperaturverlauf ist nahezu identisch, mit einem geringfügig höheren relativen Lastabfall bei Al_2O_3/NiCr 80 20.

7.2.1.2.2 Festigkeit der Multilagenstruktur-Ringproben

Insbesondere bei Prüftemperaturen unterhalb 300 °C, bei denen die zuvor beschriebenen spontanen Brüche der inneren Keramiklage nicht beobachtet werden, gewinnt die Festigkeit der Ringproben an Bedeutung. Aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit aller getesteten Werkstoff- und Zusammensetzungsvarianten sowie aus versuchstechnischen Gründen wird deshalb nachfolgend auf Ringspannungen σ_{2mm} bei 2 mm Stauchung zurückgegriffen, statt auf die Festigkeit (Abb. 45). In Abb. 48 sind die entsprechenden Spannungen der Spinell/CrAl 25 5-Ringproben für unterschiedliche Stahlvolumenanteile über der jeweiligen Prüftemperatur dargestellt.

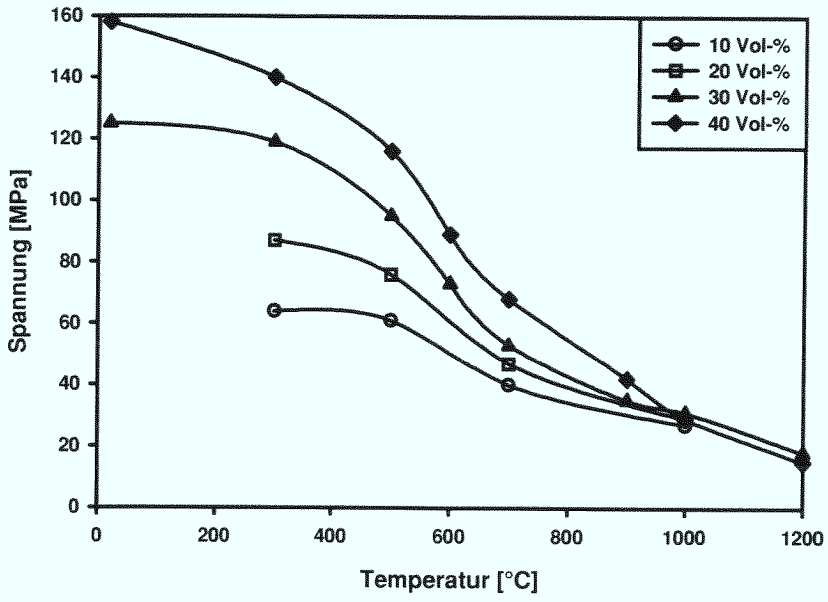


Abb. 48: Ringspannung für Spinell/CrAl 25 5 mit unterschiedlichem Metallanteil als Fuktion der Temperatur

Die Ringspannungen σ_{2mm} der Variante Spinell/CrAl 25 5 hängen bei Prüftemperaturen unterhalb 1000 °C vom Volumenanteil der Metallage ab. Die Meßkurven fächern zu niedrigeren Temperaturen hin auf, wobei ein Übergangsbereich zu beobachten ist, dessen Ausprägung mit steigendem Volumenanteil zunimmt. Die anfänglichen Werte bei niedrigen Testtemperaturen der 40 Vol-%-Variante liegen mit $\sigma_{2mm} \approx 160$ MPa mehr als doppelt so hoch wie diejenigen der 10 Vol-%-Stahlschicht. Anzumerken ist, daß für 10 und 20 Vol-% keine Stauchtests bei RT durchgeführt werden konnten, weil die vorausgegangene Wärmebehandlung bei 1200 °C bereits zum Ringversagen führte. Die Metallage bricht zusammen mit der Außenkeramik, die dann spannungsfreie Innenkeramik bleibt unbeschadet. Wegen der schlechten Haftung zwischen der Innenkeramik und dem Stahl (Kapitel 4.2) bildet sich ein kleiner Spalt in der Grenzfläche (Abb. 49).

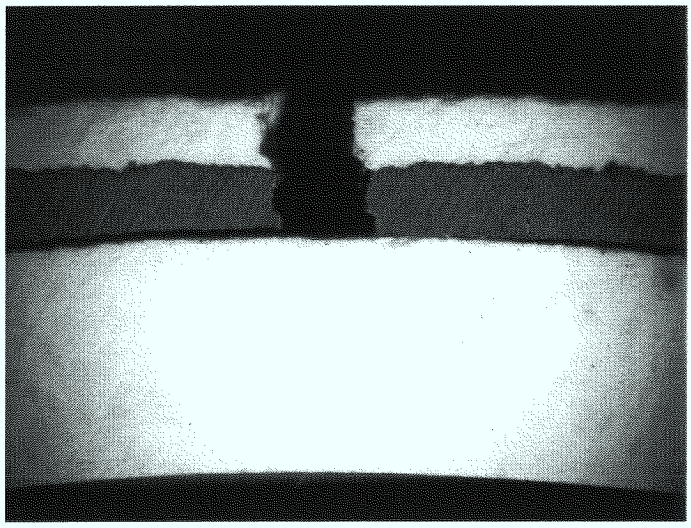


Abb. 49: Riß der Multilagenstruktur Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5 während der Wärmebehandlung

Im direkten Vergleich zwischen den 30 Vol-% Varianten von Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 (Abb. 50) ist ein nahezu identischer Verlauf erkennbar. Die erste Multilagen-Variante weist leicht höhere Spannungswerte auf, die Parallelverschiebung der Meßkurven liegt in der Größenordnung von etwa 15 MPa.

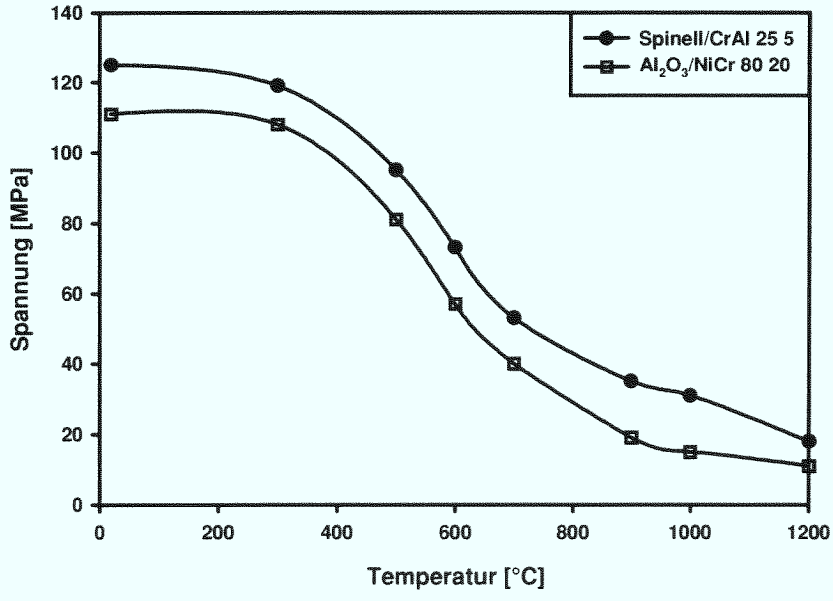


Abb. 50: Vergleich der Ringspannungen von Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 mit jeweils 30 Vol-% Stahlanteil

Der Übergangsbereich verläuft zwischen 400 und 800 °C, wobei die Übergangstemperatur für eine vorgegebene Beanspruchung bei Spinell/CrAl 25 5 höher liegt als bei Al_2O_3/NiCr 80 20.

Die aus dem Ausdehnungsverhalten des Ringes ermittelten Übergangstemperaturen, unter denen beim Abkühlen die Eigenspannungen aufgebaut werden (s. Abb. 44), befinden sich in der oberen Hälfte des Übergangsbereiches bei 600 bis 700 °C. Der höhere Wert für Spinell/CrAl 25 5 spiegelt sich qualitativ auch in den σ_{2mm}-Kurven wieder (s. Abb. 48).

Die Ringstauchmessungen bei erhöhten Prüftemperaturen zeigen qualitativ ähnliches Verformungsverhalten wie die Raumtemperatur-Experimente. Darüber hinaus bestätigen und quantifizieren die Ergebnisse den Effekt der Wärmebehandlung auf die Belastbarkeit. Die Bedeutung der Metallage für das mechanische Verhalten der gesamten Multilagenstruktur ist deutlich zu erkennen. In Abbildung 51 sind zum Vergleich Spannungs-Verformungs-Kurven von Ringstauchexperimenten bei Raumtemperatur von unverstärktem, gespritztem Spinell (A), der gespritzten und unbehandelten Werkstoffpaarung Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5 (B) und der bei 1200 °C 4 Stunden lang geglühten Multilagenstruktur Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5 (C) gegenübergestellt. Die Kurven stammen aus Ringstauchversuchen bei der Firma LWK.

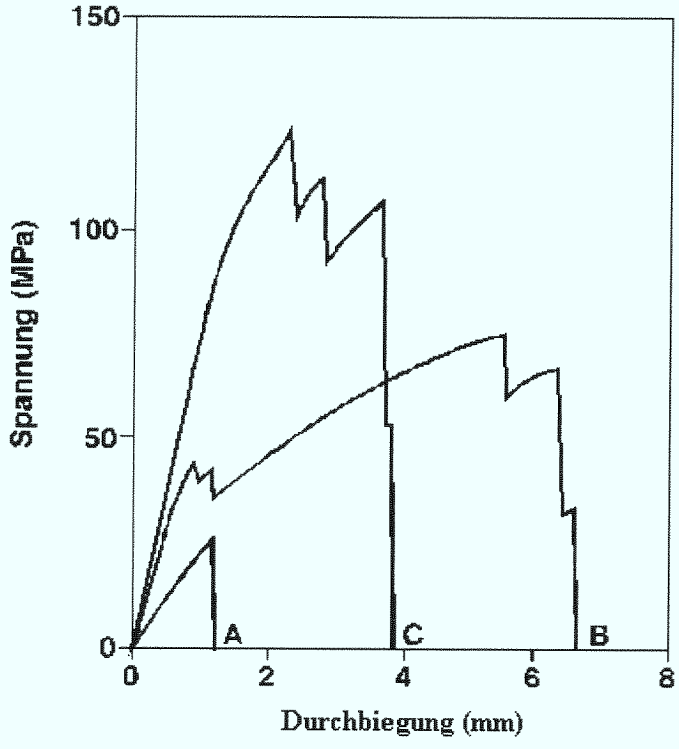


Abb. 51: Verformungsverhalten von reinem, gespritztem Spinell und Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5

Die Bruchspannung $\sigma \approx 27$ MPa des unverstärkten Spinellrings (A) wird durch die Verstärkung mit einer Stahllage aus CrAl 25 5 (B) mehr als verdoppelt und durch eine Wärmebehandlung (C) noch weiter erhöht. Die beiden Lasteinbrüche bei ca. 1 mm (B) und etwa 2 mm Dehnung (C) entsprechen, ähnlich dem Bruch des Matrixmaterials von

faserverstärkten Keramiken [88], dem Versagen der Innenkeramik. Bei weiterer Belastung zeigt der Multilagenring Kurve B noch eine beträchtliche und wünschenswerte Verformungstoleranz. Jedoch sollte die maximale Betriebsspannung nie die Bruchspannung der Innenkeramik überschreiten, um einen sicheren Einsatz der Multilagenstrukturen zu gewährleisten.

Die Untersuchungsergebnisse in Abbildung 48 zeigen, daß als Untergrenze für die Keramikverstärkung eine 30 Vol-%-Metallage sinnvoll ist, da selbst bei den gewählten moderaten Abkühlbedingungen auf Raumtemperatur eine kleinere Metallschichtdicke zu spontanen Brüchen des Metalls und der Außenkeramik führen kann. Die höchsten Spannungen kann Spinell/40 Vol-% CrAl 25 5 aufnehmen. Die Spannungswerte von $\sigma_{2mm} \approx$ 160 MPa liegen höher als die Festigkeit von nachgeglühten Spinell Plasmakeramikproben ($\sigma_{Spinell(RT)} \approx$ 50 MPa), erreichen aber nicht die Fließgrenze, die für Biegeproben der seperierten, bei 1200 °C 4 h lang ausgelagerten Metallage $\sigma_{CrAl(RT)} \approx$ 224 MPa gemessen wird.

Für die Auslegung von Multilagen-Komponenten ist von Interesse, welche Steigerung im Spannungsniveau durch den Metallvolumenanteil erzielt werden kann. In Abb. 52 sind die relativen Spannungen als Funktion des Stahlanteils dargestellt. Um die Ergebnisse verschiedener Prüftemperaturen zusammenzufassen, wird die Bruchspannung der Keramik jeweils auf die Fließspannung der Metallage bei gleicher Temperatur normiert.

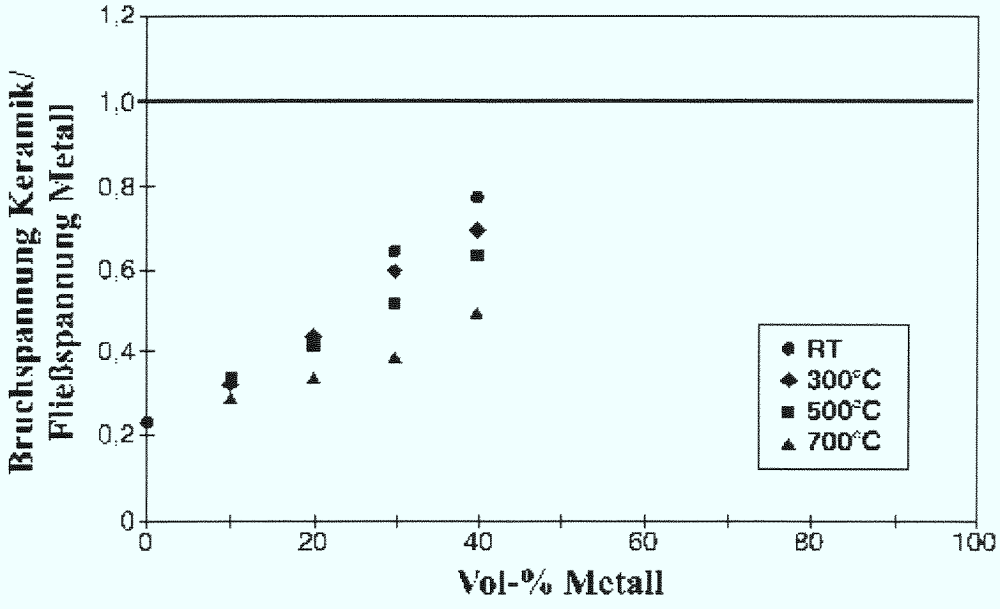


Abb. 52: Einfluß des Metallvolumens auf die relative Ringfestigkeit

Das Diagramm zeigt, daß die Bruchspannung der Keramik durch Erhöhung des Metall-Volumenanteils gesteigert werden kann. Bei 40 Vol-% Stahlanteil erreicht der

Verbundwerkstoff fast 80 % der Metall-Fließgrenze. Dies ist eine deutliche Verbesserung gegenüber der unverstärkten Plasmakeramik, die nur bei ca. 22 % der Fließgrenze liegt. Bei höheren Prüftemperaturen wird das Bruchverhalten der Multilagenringe ähnlich wie bei Raumtemperatur vom mechanischen Verhalten der Stahllagen bestimmt. Oberhalb etwa 500 °C werden die Metalle zunehmend duktiler, weshalb mit zunehmendem Stahlanteil die Keramik-Bruchspannung abnimmt. Unter diesem Aspekt aber auch wegen der erst bei höherer Last und höheren Temperaturen einsetzenden Lasteinbrüche (s. Abb. 47) bei spontanem Rißwachstum in der Innenkeramik-Lage erscheint eine Erhöhung des Volumenanteils der Metallage für das Multilagen-Konzept vorteilhaft.

Trotz sehr langsamer Abkühlgeschwindigkeiten von 8 °C/min brechen die Metall- und äußeren Keramikschichten von Multilagenringen mit 10 und 20 Vol-% Stahl immer gegen Ende der Wärmebehandlung, dagegen bleiben die Innenkeramiken unbeschadet. Dieses frühe Versagen der Multilagenstrukturen ist auf tangentiale Zugeigenspannungen in den Metallagen zurückzuführen (s. Kapitel 7.3.2). Qualitativ zeigt die Materialpaarung Al_2O_3/30 Vol-% NiCr 80 20 das gleiche Verhalten.

7.2.2 Mikroskopischer Schadensverlauf im Ringstauchversuch

Ergebniskurven aus der Last-Stauchungs-Messung sind in den Abb. 53 bis 56 dargestellt.

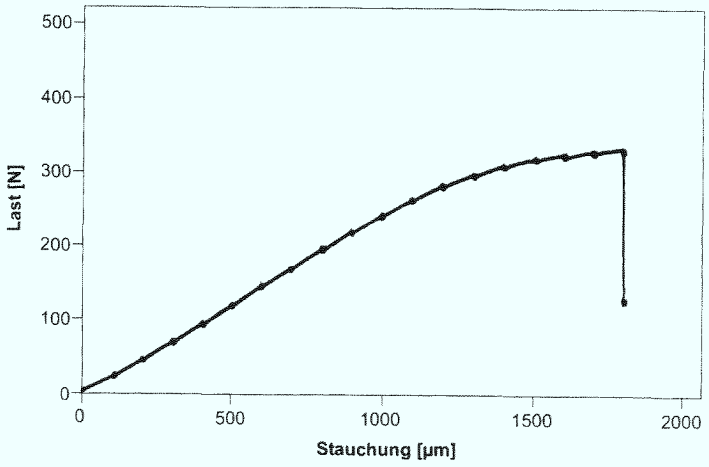


Abb. 53: Verformungsverhalten von Spinell/33 Vol-% CrAl 25 5 im Ringstauchversuch bei Raumtemperatur

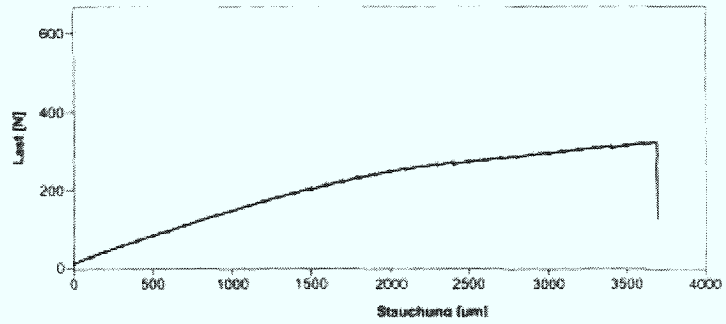


Abb. 54: Verformungsverhalten von Al_2O_3/33 Vol-% NiCr 80 20 im Ringstauchversuch bei Raumtemperatur

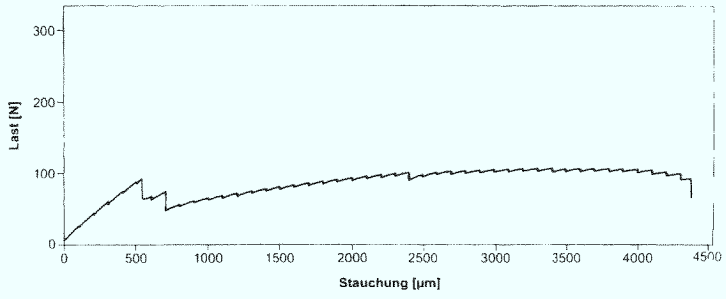


Abb. 55: Verformungsverhalten von Spinell/33 Vol-% CrAl 25 5 im Ringstauchversuch bei 900 °C

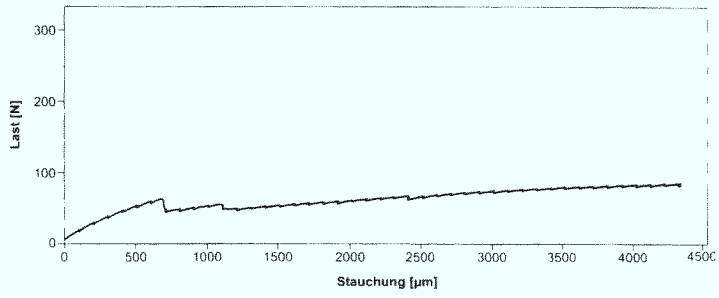


Abb. 56: Verformungsverhalten von Al_2O_3/33 Vol-% NiCr 80 20 im Ringstauchversuch bei 900 °C

Die Vielzahl kleiner Lastabnahmen, welche allen vier Meßkurven überlagert ist, resultiert aus der Versuchsführung. Sie sind Folge der Verweilzeiten bei der Aufnahme des jeweiligen Verformungs- und Rißwachstumszustandes in den Multilagen-Ringen.

Die aus den Verformungskurven errechneten Ringspannungen sind konform zu denen im Rahmen der umfangreichen rein mechanischen Tests ermittelten (s. Kapitel 7.2.1). Im Falle der Materialpaarung Spinell/CrAl 25 5 ergibt sich $\sigma \approx 152$ MPa bei Raumtemperatur und

$\sigma \approx 48$ MPa bei 900 °C, für die Al_2O_3/NiCr 80 20-Kombination liegen die Ringspannungen bei $\sigma \approx 144$ MPa bei Raumtemperatur und $\sigma \approx 39$ MPa bei 900 °C. Auch der typische Stufenbruch, die Lasteinbrüche durch Rißbildung in der inneren Keramikschicht (Abb. 55 und 56), bei 900 °C und der katastrophale Bruch des gesamten Schichtsystems bei Raumtemperatur stimmen mit den Beobachtungen aus Kapitel 7.2.1 überein.

Mit der gewählten Auflösung des Hochtemperatur-Nahfeldteleskopsystems kann das Bruchverhalten der Multilagenstrukturen gut verfolgt werden. Die Abbildungen 57 - 71 zeigen das Liniengitter (400 Linien/inch, Linienbreite 20 µm, Abstand zwischen den Linien 40 µm; s. auch Abb. 27, Kapitel 5.2.2.1) aus aufgedampftem Platin. Mit diesem Gitter, das die Grenzflächen (s. Abb. 57), die beiden Keramiklagen sowie das Metall überdeckt, sollen Relativbewegungen der einzelnen Schichten sichtbar gemacht werden. Über das plastische Verformungsverhalten lassen sich jedoch nur bei den Experimenten bei 900 °C und nur in begrenztem Umfang Aussagen machen. Die Pfeile in den Abbildungen 57 bis 71 kennzeichnen die im Text zu den Bildern beschriebenen Beobachtungen.

Bei den Raumtemperatur-Experimenten bestimmt zunächst die Rißaktivität im Bereich der Grenzflächen zwischen Metall und Keramik das Bruchverhalten des Werkstoffverbundes. Bei der Materialpaarung Spinell/CrAl 25 5 wird bei ca. 300 bis 400 µm Stauchung lokales Ablösen und Aufwölben des Platin-Films im Zusammenhang mit Bruchvorgängen in der Grenzfläche zwischen der inneren Keramik und dem Metall beobachtet (Abb. 57 und 58).

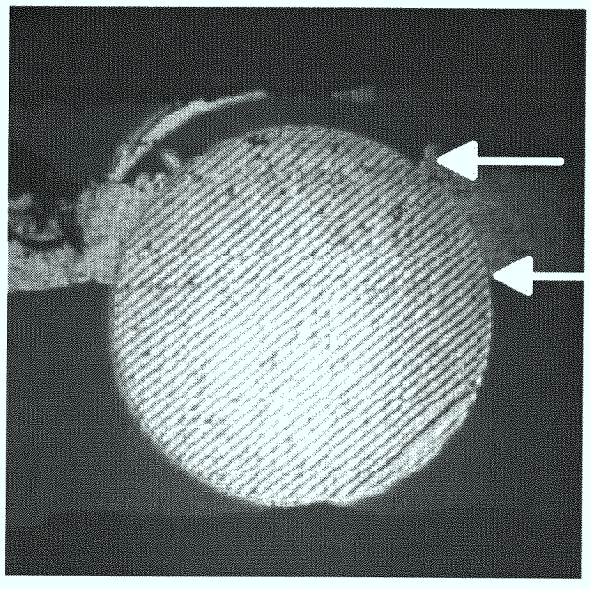


Abb. 57: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, Ausgangszustand; Linienbreite 20 µm, Linienabstand 40 µm

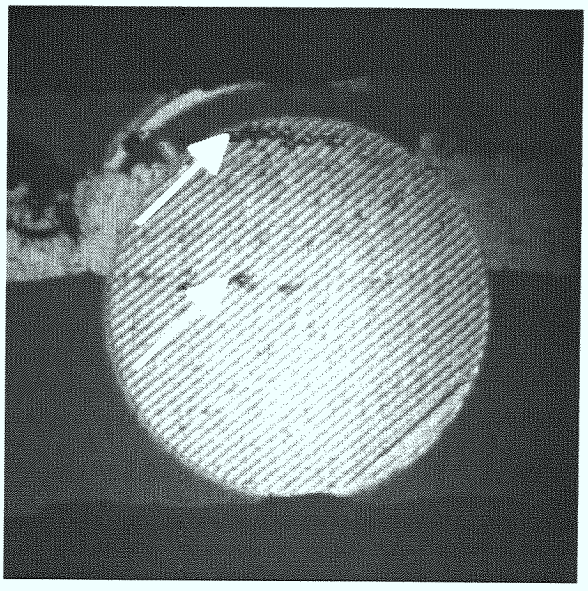


Abb. 58: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, 400 µm Durchbiegung

Das Ausmaß der Schädigung wird in den Abbildungen entsprechend dem Vergrößerungsmaßstab des Nahfeldteleskops vergrößert dargestellt. Damit bietet die Platin-Schicht ein sehr empfindliches Nachweisverfahren für Rißwachstumsvorgänge. Bei 800 bis 900 µm Stempelweg entsteht ein Riß am Ort der maximalen Zugbelastung, d. h. an der Ringinnenseite der Innenkeramik (Abb. 59), der sich langsam radial ausbreitet und bei 1500 µm Durchbiegung die Metallage erreicht (Abb. 60).

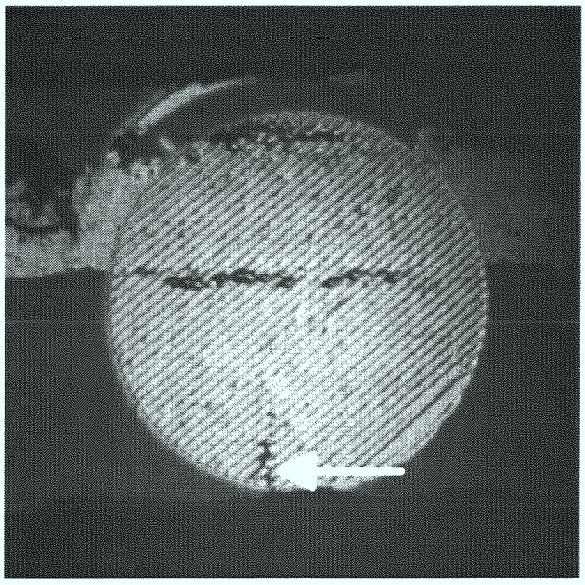


Abb. 59: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, 900 µm Durchbiegung

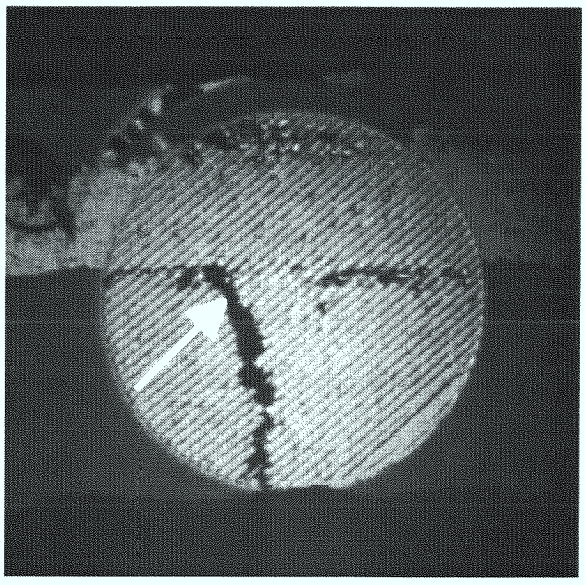


Abb. 60: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, 1500 µm Durchbiegung

Da nun die Innenseite der Stahllage starker Zugbeanspruchung ausgesetzt ist, setzt sich der Riß in die Stahllage fort (Abb. 61). Bei weiterer Stauchung der Multilagenstruktur bis 1800 µm Durchbiegung ist schließlich auch die Metallage gebrochen (Abb. 62). Im vorliegenden Fall trat das Ringversagen allerdings durch zeitgleich ablaufende Bruchvorgänge in einem Bereich 90° zur Druckachse auf.

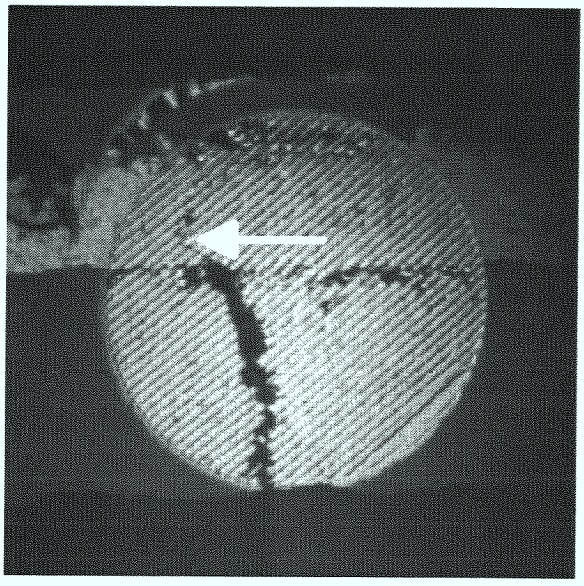


Abb. 61: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, 1700 µm Durchbiegung

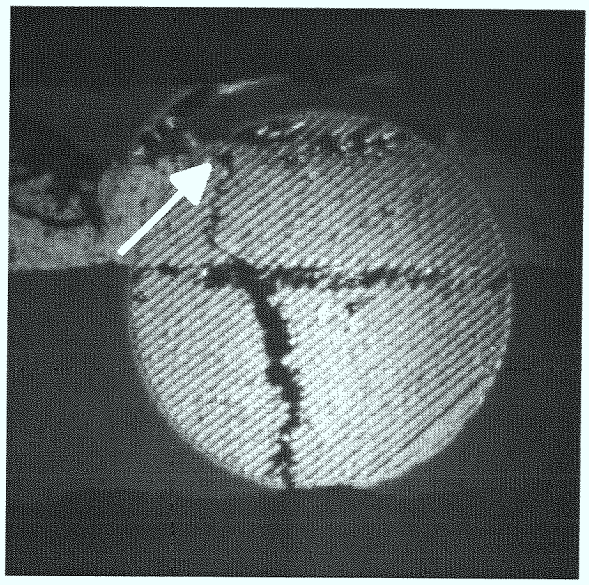


Abb. 62: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei Raumtemperatur, 1800 µm Durchbiegung

Vergleichbare Schädigungsphänomene lassen sich auch bei der Variante Al_2O_3/NiCr 80 20 (Abb. 63) erkennen, wobei die Rißbildung bei höheren Verformungen auftritt. Erste Rißverlängerung in der Innenkeramik entsteht ab 1400 µm Stauchung (Abb. 64), der Bruch der Gesamtstruktur erfolgt bei 3700 µm (Abb. 65). Das Ringversagen ist wiederum mit dem Bruch der Stahllage in der 90°-Position verbunden.

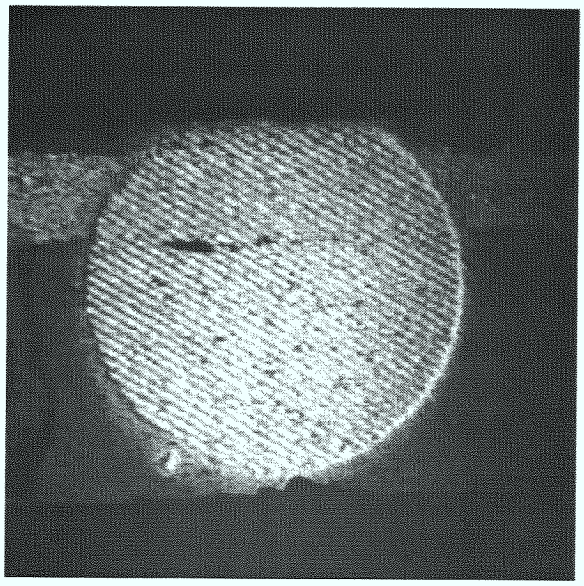


Abb. 63: Ringstauchversuch von Al_2O_3/ 33 Vol-% NiCr 80 20 bei Raumtemperatur, Ausgangszustand

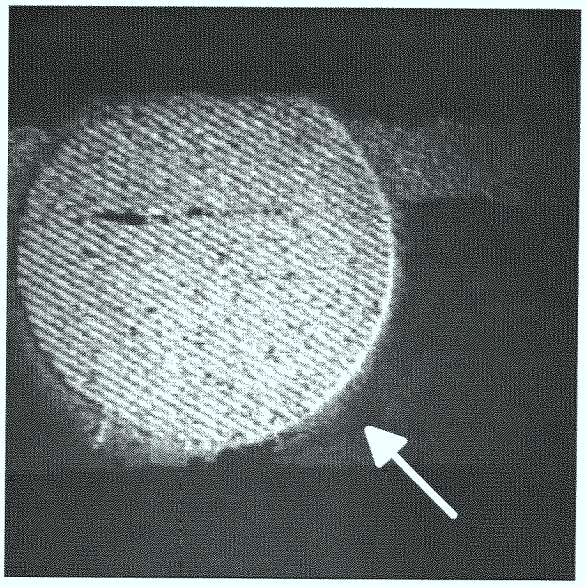


Abb. 64: Ringstauchversuch von Al_2O_3/ 33 Vol-% NiCr 80 20 bei Raumtemperatur, 1400 µm Durchbiegung

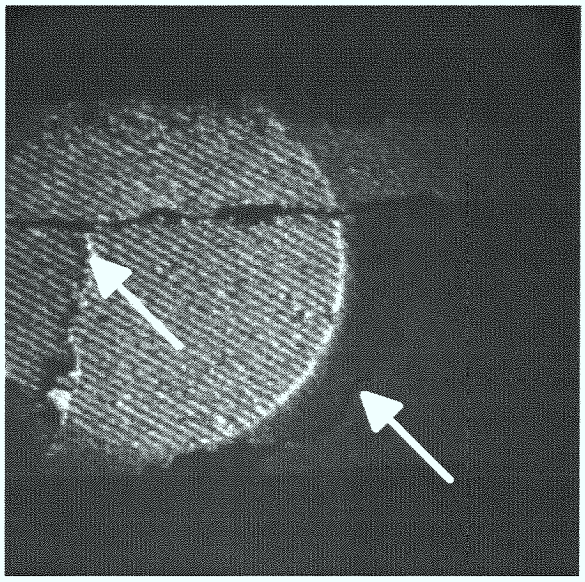


Abb. 65: Ringstauchversuch von Al_2O_3/33 Vol-% NiCr 80 20 bei Raumtemperatur, 3700 µm Durchbiegung

Charakteristisch für die Experimente bei Raumtemperatur ist das langsame radiale Rißwachstum in der inneren Keramiklage. Dabei bestimmt die Festigkeit der Stahllage das Ringversagen.

Wärmebehandlungen von Multilagenringen mit aufgedampftem Platingitter bei 1200 °C ergeben, daß das Liniengitter auf den Keramiklagen unverändert blieb, während es auf der Metallage nur noch partiell erkennbar war (Abb. 66 und 69). In situ Beobachtungen des Glühvorganges mit dem Hochtemperaturteleskopsystem ergeben ein Eindiffundieren des Platins in den Stahl. Bei etwa 600 °C verschwand das Platingitter langsam auf der Metallschicht.

Gegenüber dem Bruchverhalten bei Raumtemperatur weisen die Multilagen-Ringe bei der Prüftemperatur von 900 °C zwei wesentliche Unterschiede auf. Bei etwas geringeren Stauchungswegen als bei Raumtemperatur bricht die Innenkeramik spontan und fast vollständig, ausgehend von den Stellen der maximalen Zugbeanspruchung. Der Bruch der inneren Keramikschicht erfolgt im Fall von Spinell/CrAl 25 5 etwa bei 700 µm Stauchung (Abb. 66 bis 68) und bei Al_2O_3/NiCr 80 20 bei ca. 1000 µm Stauchungsweg (Abb. 69 bis 71). Die Stahlschicht, die bei steigenden Temperaturen duktiler und fließfähiger wird, und die Außenkeramik bleiben intakt, so daß es nicht zum katastrophalen Versagen der Multilagenstruktur kommt. Die mikroskopischen Bilder zeigen eine deutliche Rißfrontumlenkung nahe der Grenzfläche zwischen der innerer Keramik und dem Metall. Die

Stahllage reduziert auf Grund ihrer erhöhten Duktilität die Sprödbruchanfälligkeit der Multilagen-Ringe ganz erheblich.

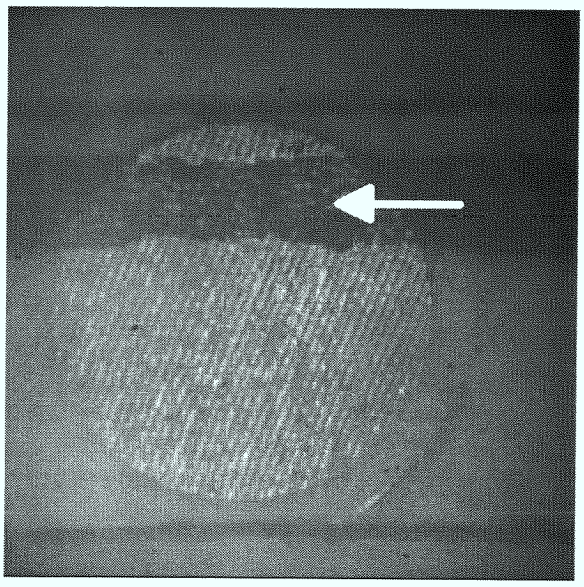


Abb. 66: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei 900 °C, Ausgangszustand

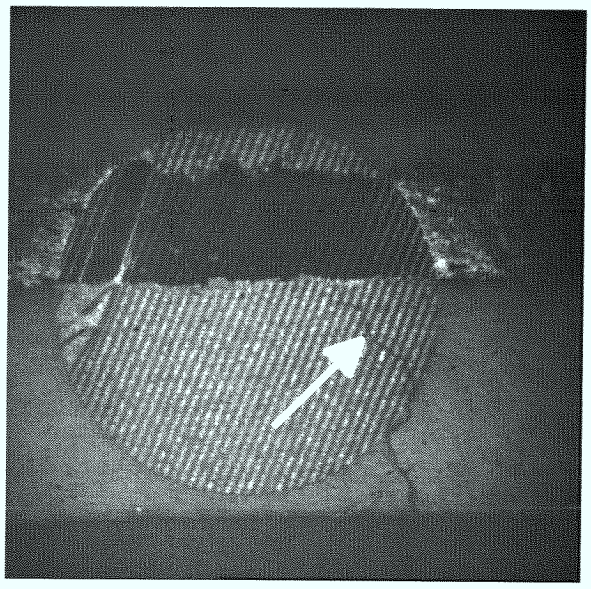


Abb. 67: Ringstauchversuch von Spinell/ 33 Vol-% CrAl 25 5 bei 900 °C, 700 µm Durchbiegung

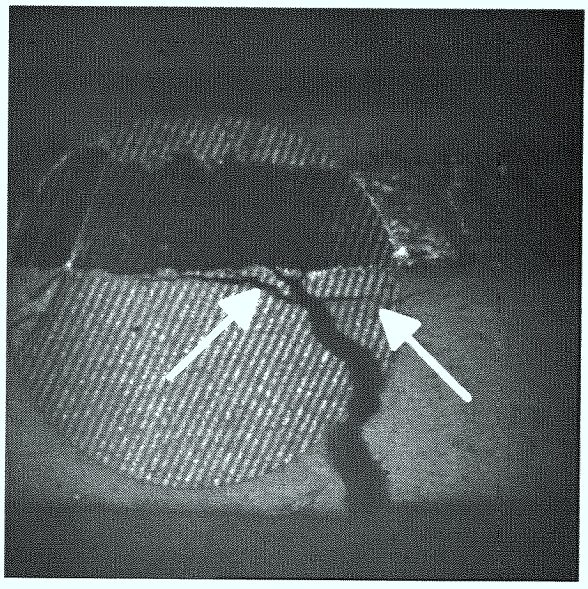


Abb. 68: Ringstauchversuch von Spinell/33 Vol-% CrAl 25 5 bei 900 °C, 4400 µm Durchbiegung

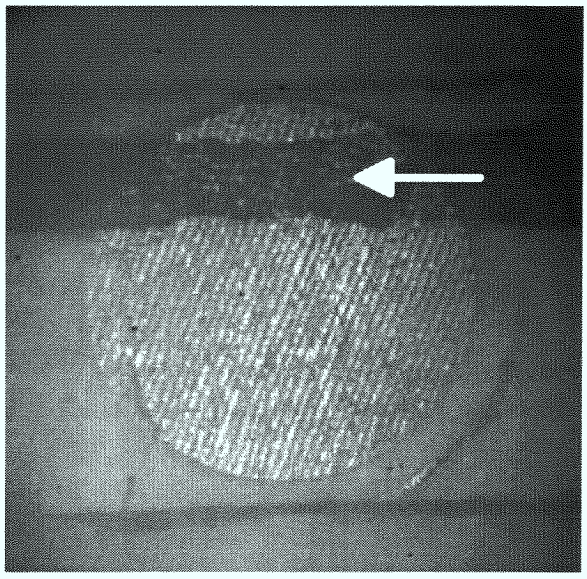


Abb. 69: Ringstauchversuch von Al_2O_3/ 33 Vol-% NiCr 80 20 bei 900 °C, 1000 µm Durchbiegung

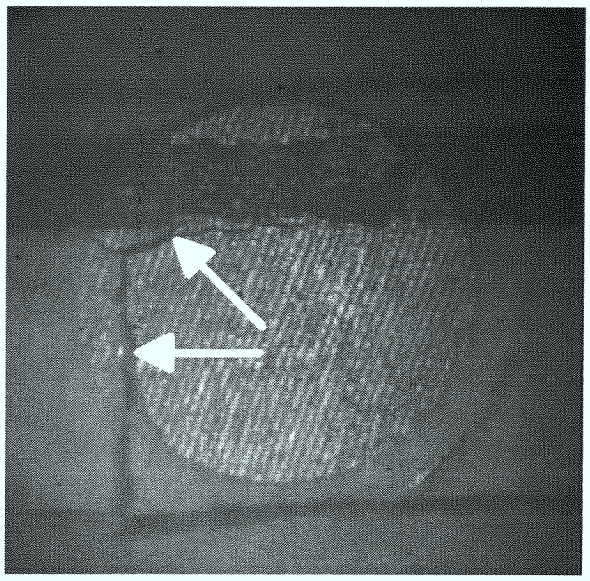


Abb. 70: Ringstauchversuch von Al_2O_3/ 33 Vol-% NiCr 80 20 bei 900 °C, 2500 µm Durchbiegung

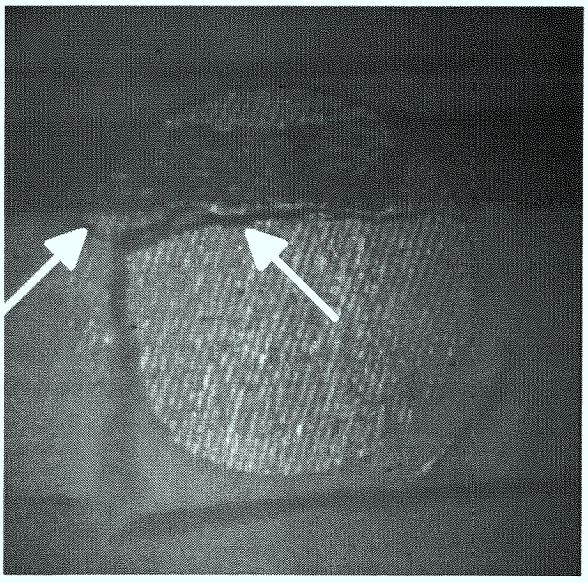


Abb. 71: Ringstauchversuch von Al_2O_3/33 Vol-% NiCr 80 20 bei 900 °C, 4400 µm Durchbiegung

7.3 Berechnung der thermischen Eigenspannungen

Die in den Kapiteln 6.1 und 6.2 vorgestellten analytischen Rechenmodelle ermöglichen die Bestimmung der thermischen Eigenspannungen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur in einem rohrförmigen Mehrschicht-Werkstoffverbund. Die der linearen Elastizitätstheorie unterliegenden Modelle berücksichtigen jedoch nur in begrenztem Rahmen das reale Materialverhalten (Kapitel 7.1 und 7.2). Bei den folgenden Betrachtungen wird ein dreilagiges Rohr angenommen, wobei zunächst linearelastisches Werkstoffverhalten und temperaturunabhängige Werkstoffparameter vorausgesetzt werden. Später wird das auf einem Spannungsgleichgewicht basierende Modell nach Szabó und Timoshenko (Kapitel 6.2.1) mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente simuliert, um auch mit Temperatur- und Richtungsabhängigkeiten der Materialdaten entsprechend Kapitel 7.1.3 rechnen zu können.

7.3.1 Eindimensionales Modell

Eigenspannungen nach den in Kapitel 6.1 hergeleiteten Formeln werden berechnet für die drei Werkstoffkombinationen Mg-ZrO_2/CrAl 25 5, Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 mit jeweils 10, 20, 30 und 40 Vol-% Stahllage und entsprechenden Metallschichtdicken von 0,7, 1,35, 1,95 und 2,7 mm. Dabei werden die in Tabelle 8 aufgeführten Werkstoffdaten verwendet [27]. Für den Elastizitätsmodul der Stähle werden die bei Raumtemperatur in Ringstauchversuchen von der Firma LWK-Plasmakeramik ermittelten Werte (Kapitel 4.3) herangezogen, da diese Untersuchungsmethode eher dem Rohrversagen entspricht als diejenige der Vier-Punkt-Biegung (Kapitel 7.1.1). Als Keramikmodul wird der mittels Ultraschallmessung in axialer und tangentialer Richtung bestimmte Elastizitätsmodul eingesetzt. In den FEM-Rechnungen werden die selben Werte mit den experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten (Kapitel 7.1 und 7.2) benutzt.

	Metallmodul E_M [GPa]	Keramikmodul E_K [GPa]	Misfit $\Delta\alpha_{K,M}$ [10^-6/K]	wirksame Temperaturdifferenz ΔT [K]
Mg-ZrO_2/CrAl 25 5	127	13	3	750
Spinell/CrAl 25 5	127	40	6	750
Al_2O_3/NiCr 80 20	148	50	7	750

Tab. 8: Werkstoffdaten der Plasmacermets [27]

In den folgenden Diagrammen sind die mit der Vereinfachung eines unendlich ausgedehnten Rohres ermittelten Eigenspannungen σ_M (Gleichungen 16) und σ_K (Gleichungen 17 und 18) in den einzelnen Schichten als Funktion des Metallvolumenanteils aufgetragen.

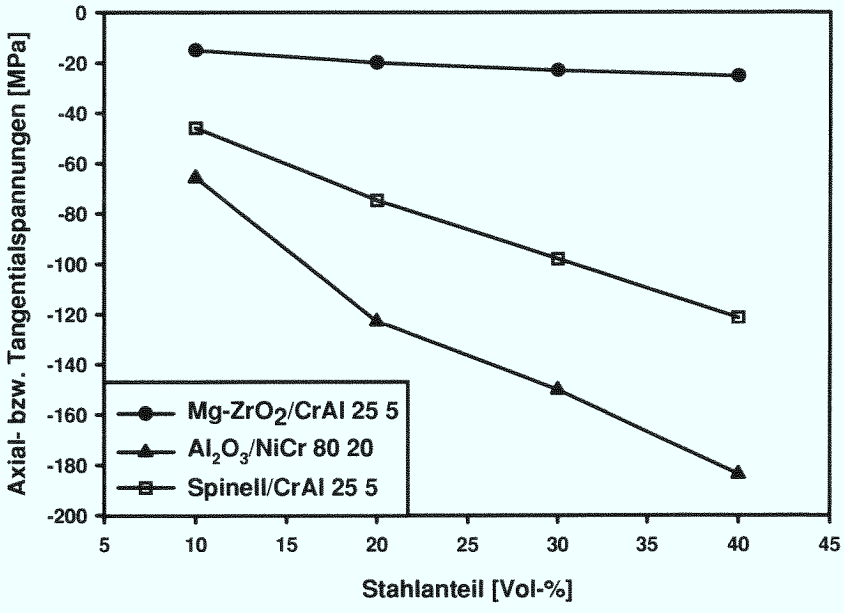


Abb. 72: Axial- bzw. Tangential-Eigenspannung in den *Keramiklagen* bei unterschiedlichem Stahlanteil

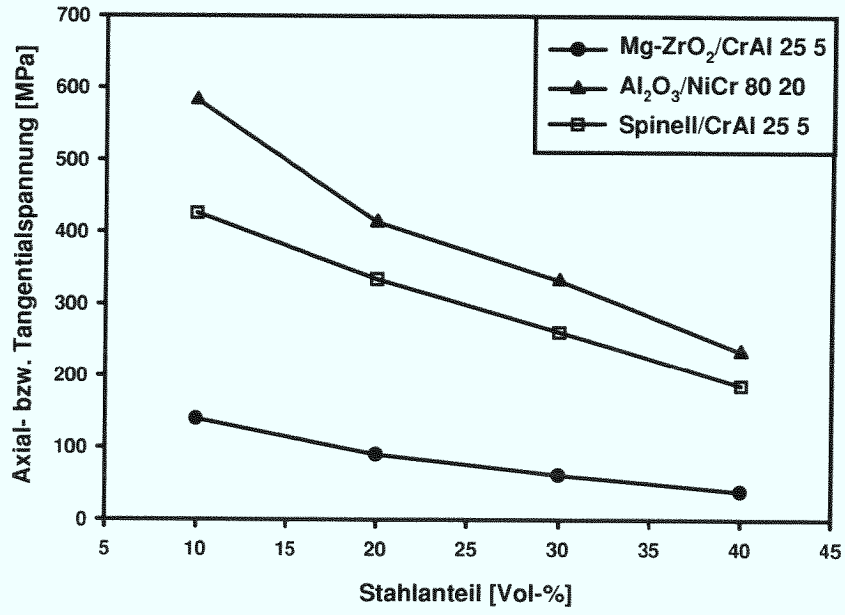


Abb. 73: Axial- bzw. Tangential-Eigenspannung in den *Metallagen* bei unterschiedlichem Stahlanteil

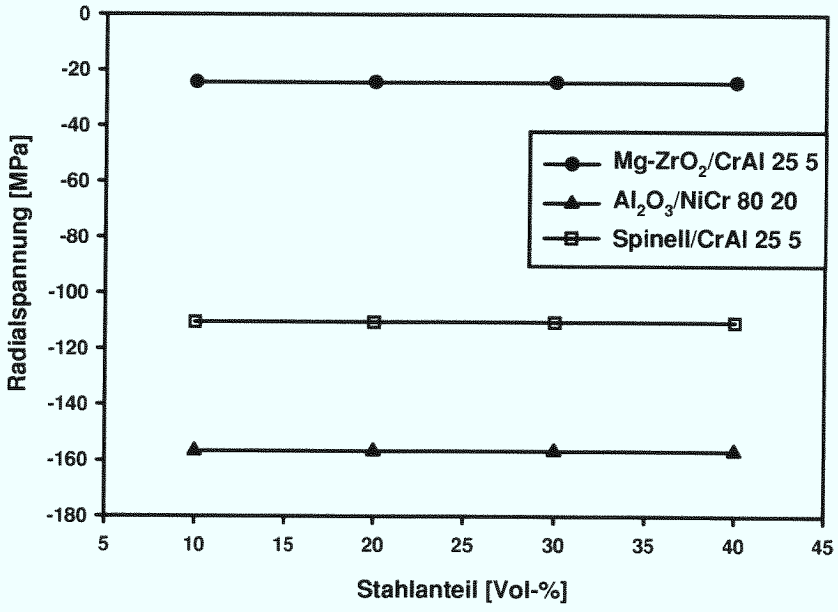


Abb. 74: Radial-Eigenspannung in den *Keramiklagen* bei unterschiedlichem Stahlanteil

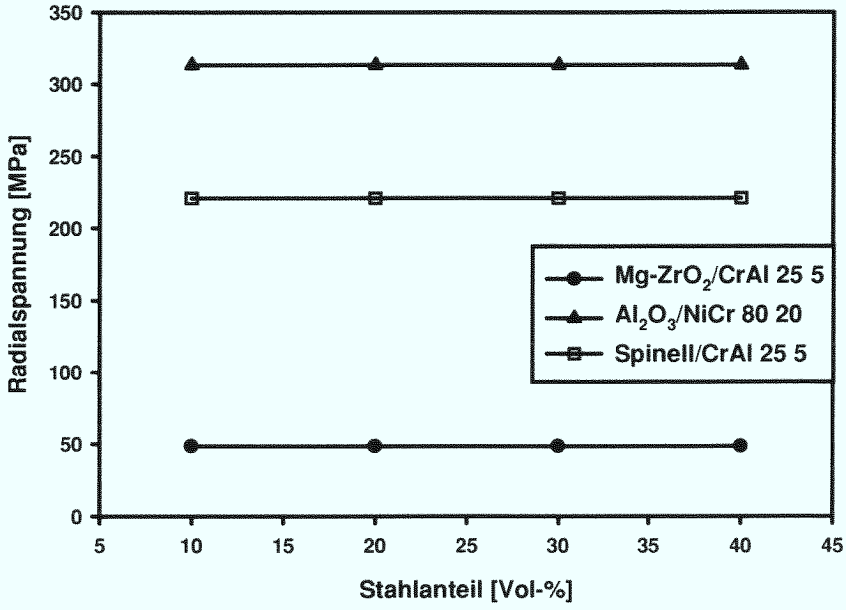


Abb. 75: Radial-Eigenspannung in den *Metallagen* bei unterschiedlichem Stahlanteil

Erwartungsgemäß treten die höchsten Eigenspannungen in den Keramik- und Metallagen eines Al_2O_3/NiCr 80 20-Verbundes auf, da bei dieser Werkstoffpaarung der größte Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten mit $\Delta\alpha_{K,M} = 7*10^{-6}/K$ der beteiligten Partner vorliegt. Die Eigenspannungen verringern sich bei der Spinell/CrAl 25 5-Kombination mit $\Delta\alpha_{K,M} = 6*10^{-6}/K$ nur wenig, bei der Mg-ZrO_2/CrAl 25 5-Paarung mit $\Delta\alpha_{K,M} = 3*10^{-6}/K$ sehr stark. Bei allen Paarungen nehmen mit zunehmendem Metallanteil die Tangential- und Axial-Eigenspannungen in den Metallagen ab und in den Keramiklagen zu, wogegen die Radial-Eigenspannungen annähernd konstant bleiben.

Die Festigkeitswerte liegen für NiCr 80 20 bei 585 ± 5 MPa und für CrAl 25 5 bei 478 ± 17 MPa. Diese Festigkeiten sind ebenfalls wie die Elastizitätsmoduli aus Ringstauchexperimenten bei Raumtemperatur von LWK ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß die Eigenspannungen σ_M in der Metallage die Stahlfestigkeit $\sigma_{f,M}$ nach einer Glühbehandlung bei 1200 °C nicht überschreiten dürfen, sollten Rohre aus Al_2O_3/NiCr 80 20 nur mit Stahllagen größer 10 Vol-% hergestellt werden, wogegen bei Rohren aus Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 und Spinell/CrAl 25 5 jede Metallagendicke möglich ist.

Mit dieser Rechnung ergeben sich nicht, wie in radialer Richtung erwartet (Kapitel 2), Druckspannungen in der inneren und Zugspannungen in der äußeren Grenzfläche sondern sehr hohe konstante Spannungswerte in den einzelnen Schichten. Daher ist es notwendig genaue Grenzflächen- und Randbedingungen zu definieren, die im Modell nach Szabó und Timoshenko berücksichtigt werden können.

7.3.2 Zweidimensionales Modell nach Szabó und Timoshenko

Für die drei Plasmacermet-Varianten Mg-ZrO_2/CrAl 25 5, Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 werden Parameterstudien mit unterschiedlichen Stahlanteilen für thermisch gespritzte Werkstoffe aus den Gleichungen in Kapitel 6.2 berechnet. Der Innendurchmesser wird konstant mit 104,5 mm gewählt, die Schichtdicken sind in Tab. 9 zusammengestellt.

Fall	Dicke der Innenkeramik [mm]	Dicke des Metalls [mm]	Dicke der Außenkeramik [mm]
10 Vol-%	5,35	0,7	1,15
20 Vol-%	4,7	1,35	1,35
30 Vol-%	3,85	1,95	1,35
40 Vol-%	3,25	2,7	0,9
50 Vol-%	2,45	3,4	1
60 Vol-%	1,75	4,1	1
70 Vol-%	1,05	4,8	1
80 Vol-%	0,35	5,5	1

Tab. 9: Variation der Schichtdicken für die Multilagenstrukturen

Als spannungswirksame Temperaturdifferenz wurde ΔT = 750 °C gewählt, d. h. beim Abkühlen wird angenommen, daß die Spannungen in den Multilagenstrukturen ab 770 °C nicht mehr relaxieren können. Als Grundlage für die Keramik- und Metallschichten dienen wiederum die in Tab. 8 aufgeführten Werkstoffkennwerte ergänzt durch Festigkeiten und Querkontraktionszahlen (Tab. 10) unter der Voraussetzung, daß diese im Temperaturbereich von RT bis 800 °C konstant sind.

Material	Festigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Querkontraktion	Ausdehnungs-koeffizient [10^-6/K]
Mg-ZrO_2	50	13	0,25	11
Spinell	64	40	0,25	8
Al_2O_3	55	50	0,25	9
CrAl 25 5	478	127	0,33	14
NiCr 80 20	585	148	0,33	16

Tab. 10: Werkstoffkennwerte der 4 h bei 1200 °C an Luft ausgelagerten Multilagenstrukturen [27]

Die Berechnungen für die drei Multilagenvarianten ergeben annähernd konstante tangentiale Druckeigenspannungen der gleichen Größenordnung in den beiden Keramik-Schichten und tangentiale Zugeigenspannungen in der Metallage. Abb. 76 zeigt ein Beispiel für die Multilagenvariante Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5.

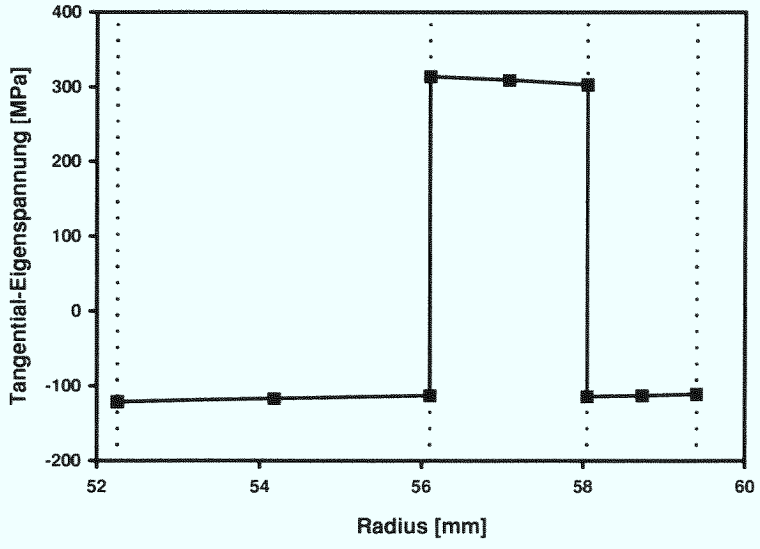


Abb. 76: Tangential-Eigenspannungen in einem Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5-Ring

Auf Grund der thermischen Fehlpassung zwischen Keramik und Metall treten die größten Eigenspannungen bei der Kombination Al_2O_3/NiCr 80 20 auf ($\Delta\alpha_{K,M} = 7*10^{-6}$/K) und die geringsten bei Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 ($\Delta\alpha_{K,M} = 3*10^{-6}$/K). In Abb. 77 sind die tangentialen Druck-Eigenspannungen in den Innenkeramiken für die drei Multilagenkombinationen als Funktion des Stahlanteils dargestellt. Entsprechend finden sich in Abb. 78 die Verläufe der

Zugeigenspannungen in den Stahllagen. Die Spannungen in axialer und tangentialer Richtung sind im Mittel gleich groß, der einzige Unterschied liegt im Verlauf über die Schichtdicke. Die Tangential-Eigenspannungen nehmen mit steigendem Radius leicht ab, während die Axial-Eigenspannungen in den einzelnen Lagen konstant sind.

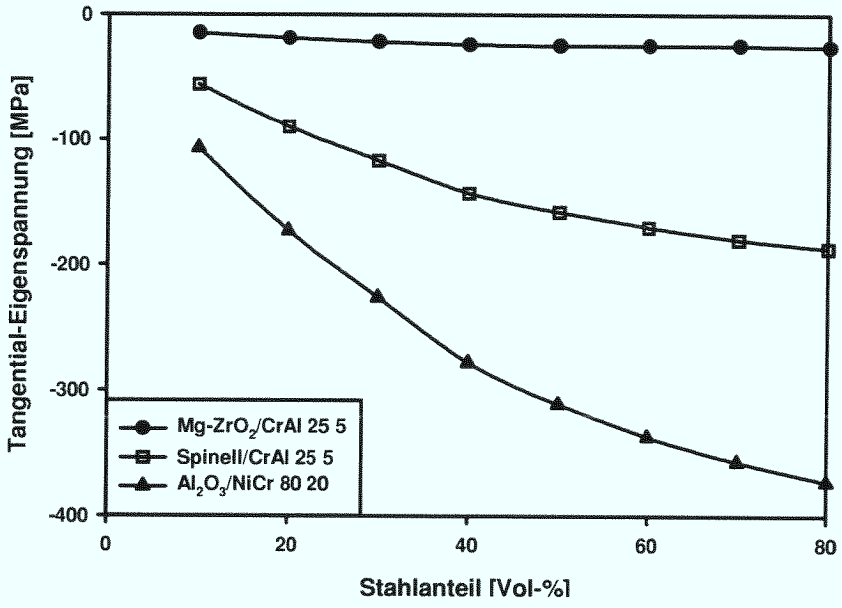


Abb. 77: Tangential-Eigenspannungen in der *Innenkeramik* bei unterschiedlichem Stahlanteil

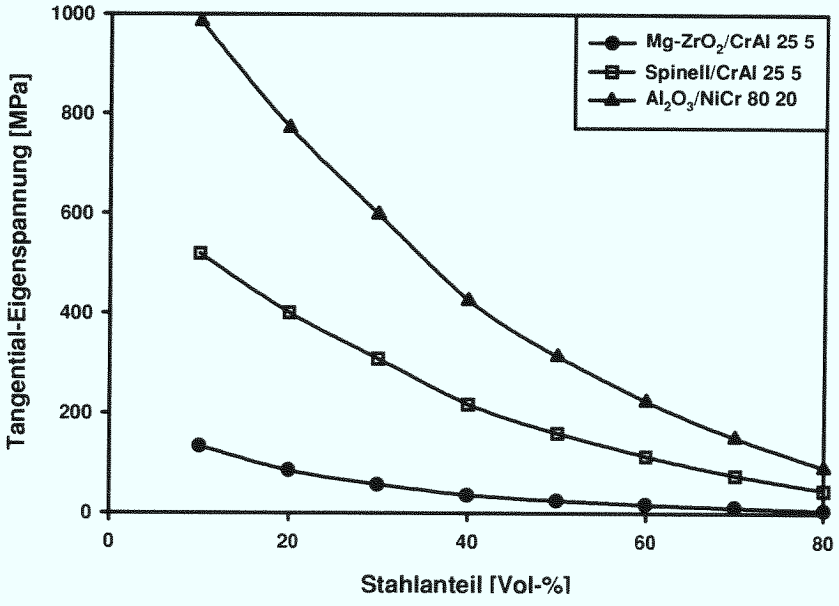


Abb. 78: Tangential-Eigenspannungen in der *Stahllage* bei unterschiedlichem Stahlanteil

Mit zunehmendem Metallanteil verringern sich in der Metallage die Zugeigenspannungen, in den Keramikschichten werden die Druckeigenspannungen erhöht. Die mit diesem Modell

ermittelten axialen und tangentialen Eigenspannungswerte liegen etwa 10 bis 30 % über denjenigen des sehr einfachen, eindimensionalen Modells (Abb. 72 und 73). Der Grund für diese Diskrepanz in den analytischen Ergebnissen ist der unterschiedliche Ansatzpunkt der Modelle. Die eindimensionale Rechnung berücksichtigt die Kräftegleichgewichte in jeder einzelnen Richtung (axial, tangential und radial) jedoch ohne die Wechselwirkung mit den beiden anderen Richtungen. Dagegen werden bei der genaueren zweidimensionalen Rechnung nicht nur Grenzflächen- und Randbedingungen sondern auch die Wechselwirkung der einzelnen Spannungskomponenten untereinander über das Spannungsgleichgewicht am rotationssymmetrischen Volumenelement einbezogen.

In Abb. 79 sind die auf die Festigkeit mit dem Temperaturgang der Fließgrenze bis 400 °C (478 MPa, Kapitel 4.3) normierten Tangential-Eigenspannungen in der Metallage, die durch das Abkühlen von hohen Temperaturen (750 °C) in der Multilagenvariante Spinell/CrAl 25 5 entstehen, in Abhängigkeit vom Stahlvolumenanteil dargestellt.

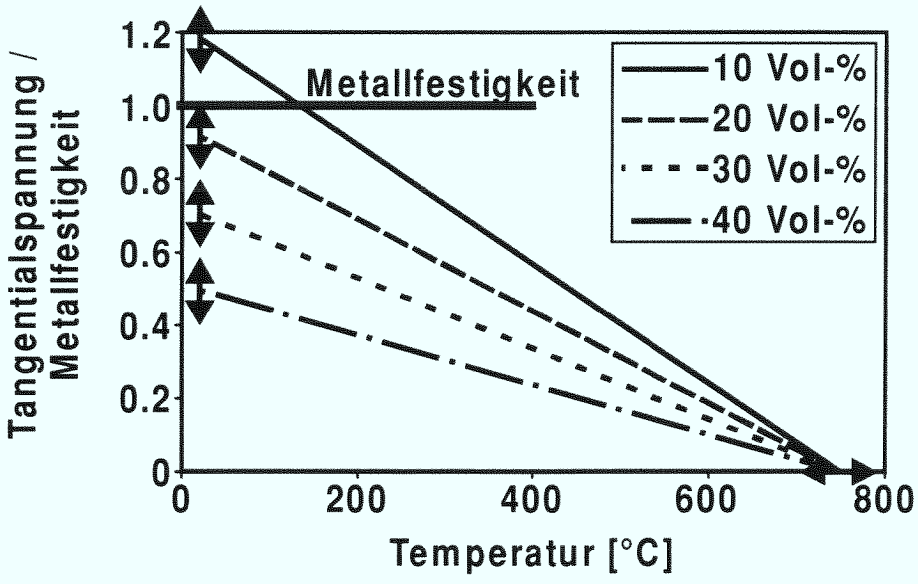


Abb. 79: Tangential-Eigenspannungen in der Metallage, bezogen auf deren Festigkeit, der Variante Spinell/CrAl 25 5 mit 10, 20, 30 und 40 Vol-% Stahlanteil

Die Zugspannungen nehmen mit sinkender Temperatur linear zu, wobei sich die höchsten Spannungen in der 10 Vol-%-Stahlschicht einstellen. Unterhalb etwa 150 °C liegen die Eigenspannungen über der Metallfestigkeit.

Die Radial-Eigenspannungen zeigen Maxima an den beiden Grenzflächen zwischen Keramik und Metall, die um zwei Größenordnungen geringer sind. Abb. 80 zeigt das Ergebnis der Modellrechnung für die Multilagenvariante Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5.

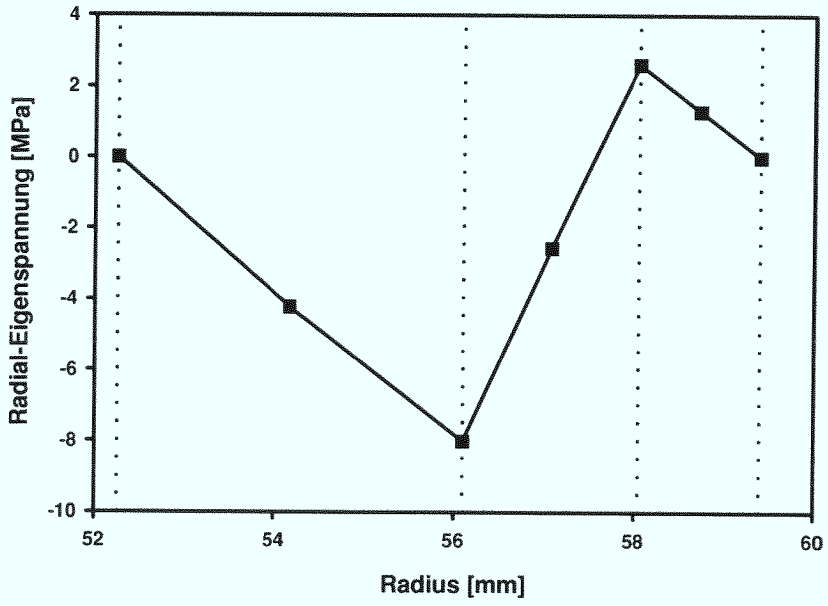


Abb. 80: Radial-Eigenspannungen in einem Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5-Ring

Die Druckspannungen ($\sigma \approx$ -8 MPa) in der inneren Grenzfläche sind höher als die Zugspannungen ($\sigma \approx$ 2,5 MPa) in der äußeren.

Aus der zusammenfassenden Darstellung in den Abbildungen 81 und 82 wird der relativ geringe Einfluß des Stahlanteils auf die radialen Eigenspannungen der drei Materialpaarungen Mg-ZrO_2/CrAl 25 5, Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 deutlich.

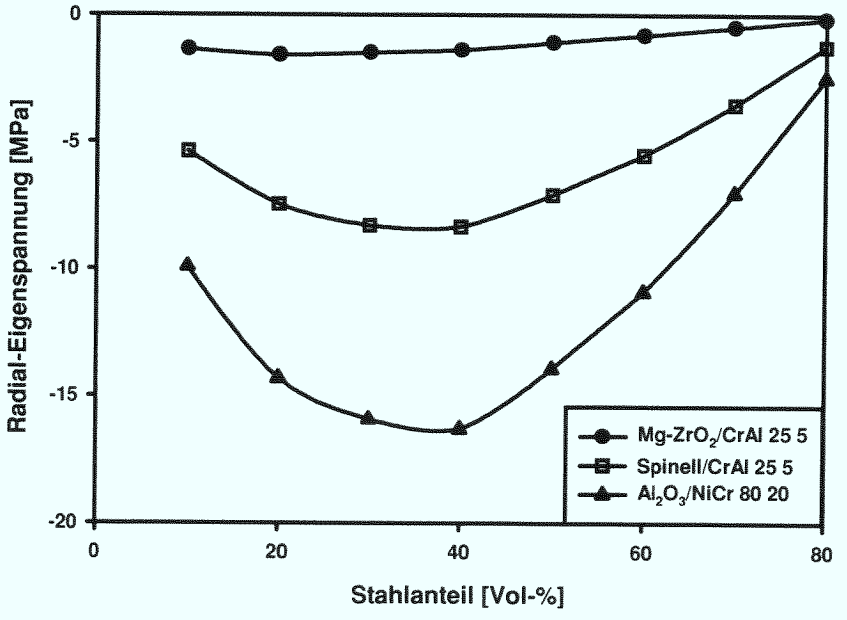


Abb. 81: Radial-Eigenspannungen bei unterschiedlichem Stahlanteil in der *inneren Grenzfläche*

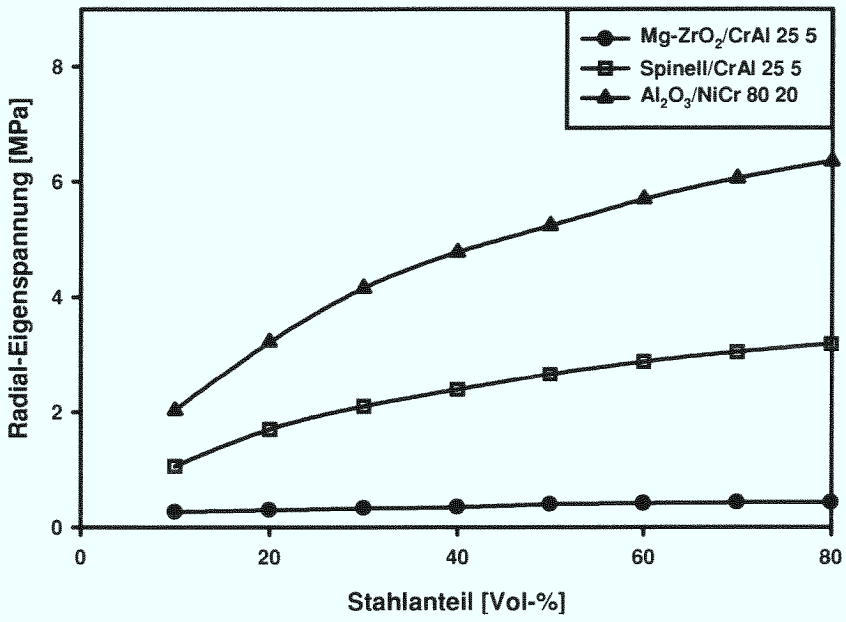


Abb. 82: Radial-Eigenspannungen bei unterschiedlichem Stahlanteil in der *äußeren Grenzfläche*

Wie bereits am Ende des Kapitels 7.3.1 erwähnt, ergeben sich durch die genauere Formulierung des Problems mit der zweidimensionalen Rechnung Druckspannungen in der inneren und Zugspannungen in der äußeren Grenzfläche zwischen Keramik und Metall.

Die Bedeutung der tangentialen Druckeigenspannungen auf die Verstärkung der Plasmakeramiken wird bei genauerer Betrachtung der Abbildung 51 in Kapitel 7.2 deutlich. Die Differenz zwischen der Festigkeit der unverstärkten Plasmakeramik (Kurve A) und der Bruchspannung der Innenkeramik (Kurve C, wärmebehandelte Multilagenstruktur) beträgt etwa 100 MPa für die Kombination Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5. Die Tangential-Eigenspannungen in der Keramik dieser Paarung liegen ebenfalls in diesem Bereich (90 MPa). Die Bruchspannung der Plasmakeramik im Verbund hängt direkt von den tangentialen Eigenspannungen ab.

Bei Multilagenstrukturen sind drei Versagenskriterien zu beachten, die sich auf das Verhalten der Verbundrohre auswirken. Der erste Versagensfall ist die Ablösung in der inneren meist glatteren Grenzfläche (Kapitel 4.2). Dieser Fall kann beim Aufheizen des Systems wegen der größeren Ausdehnung des Metalls auftreten. Die Trennung der Schichten ist jedoch nicht kritisch, da bei langsam ansteigender Temperatur der Verbund gelöst wird. Gerät dagegen im zweiten Fall die Innenkeramik aufgrund eines Thermoschocks (Kapitel 7.4.4) unter Zugbelastung, dann bricht sie. Dies ist für die Multilagenstruktur ebenfalls nicht kritisch, da das Rohr nach wie vor von der Stahllage zusammengehalten wird. Übersteigen im dritten Fall

die tangentialen Eigenspannungen in der Metallschicht bei Raumtemperatur deren Festigkeit, so bricht der Stahl und der Verstärkungseffekt ist damit eliminiert. Folglich müssen die Eigenspannungen im Metall unterhalb seiner Festigkeit liegen. Die Reduzierung der Eigenspannungen wird durch die Erhöhung des Stahlanteiles im Werkstoffverbund erreicht (Abb. 79). Dem Volumenanteil des Metalls sind jedoch Grenzen gesetzt wegen des Korrosions- und Fließverhaltens der Stähle bei hohen Temperaturen.

Hinsichtlich des praktischen Einsatzes von Multilagenstrukturen erscheint es sinnvoll, daß die Keramikschichten ein lineares Verformungsverhalten bis zum Bruch zeigen und erst auf möglichst hohem Spannungsniveau versagen, d. h. daß der Bruch der Keramikschichten mit dem Bruch der Stahllage zusammenfällt. Ausgehend von dem Konzept des etwa gleichzeitigen Versagens der Keramik- und Stahllagen, kommt der Differenz zwischen dem Eigenspannungsniveau (σ_e) der jeweiligen Schicht und der Materialfestigkeit (σ_B) bei Raumtemperatur (Kapitel 4.3) zentrale Bedeutung zu. In den Abbildungen 83 bis 85 sind die Differenzspannungen $\Delta\sigma = \sigma_B - \sigma_e$ als Funktion des Volumenanteils der Metallage für die drei ausgewählten Multilagenstrukturen aufgetragen. Diese Darstellung wurde gewählt, um den Verlauf des Versagens von Keramikschicht und Stahllage zu zeigen.

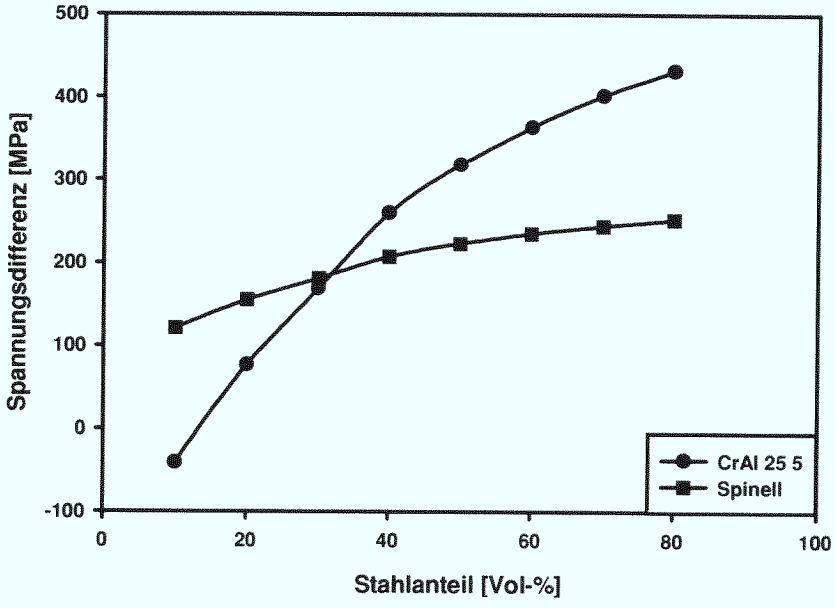


Abb. 83: Differenz zwischen Festigkeit und Tangential-Eigenspannungen für das Metall und die Innenkeramik von Spinell/CrAl 25 5

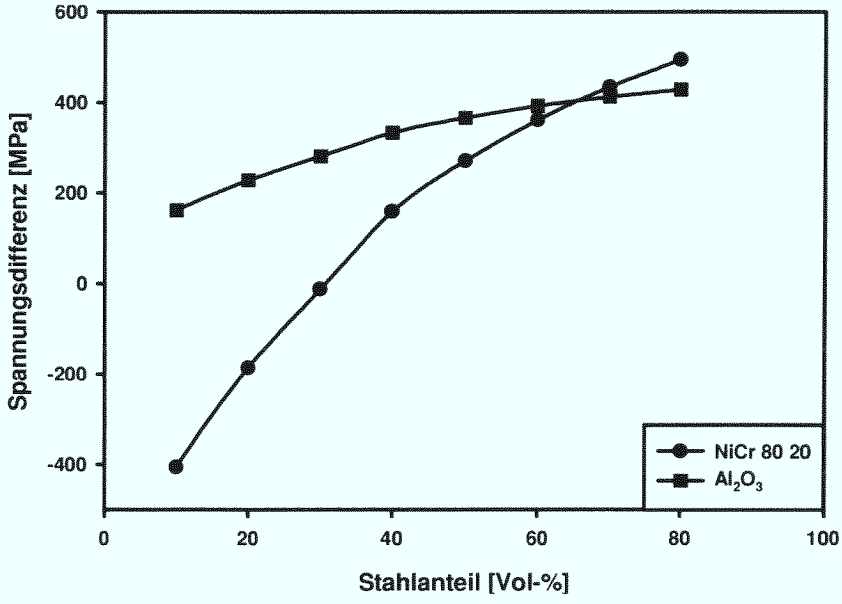


Abb. 84: Differenz zwischen Festigkeit und Tangential-Eigenspannungen für das Metall und die Innenkeramik von Al_2O_3/NiCr 80 20

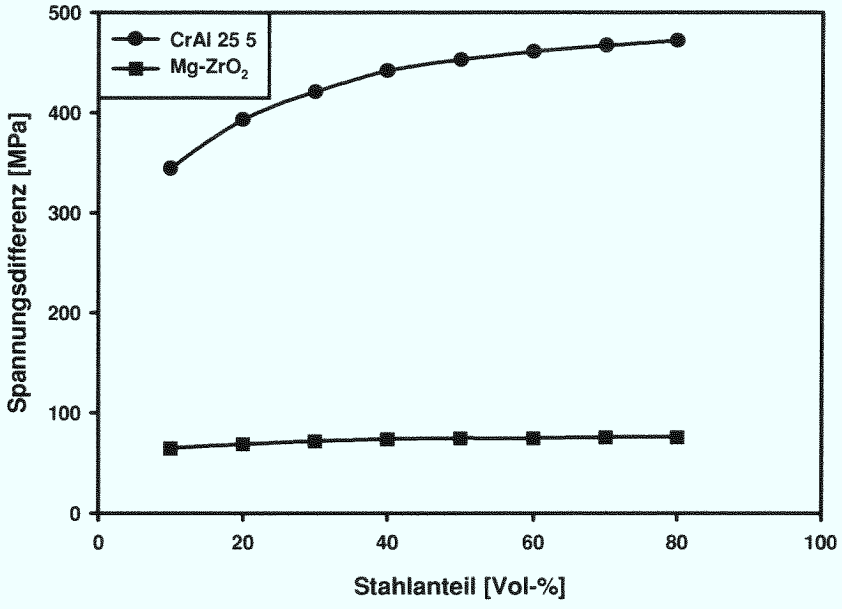


Abb. 85: Differenz zwischen Festigkeit und Tangential-Eigenspannungen für das Metall und die Innenkeramik von Mg-ZrO_2/CrAl 25 5

Für das Versagen nach der Wärmebehandlung ist zunächst von Interesse, daß die $\Delta\sigma_M$-Werte im Falle der Varianten Spinell/CrAl 25 5 und Al_2O_3/NiCr 80 20 bei kleinem Volumenanteil des jeweiligen Stahls negativ sind, d. h. die Zugeigenspannung nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist höher als die Festigkeit des Stahls. Konkret übersteigen im Fall der Spinell/CrAl 25 5-Variante mit 10 Vol-% Stahlanteil die Eigenspannungen die Festigkeit der Metallschicht nach einer Glühbehandlung bei 1200 °C und isothermer Abkühlung um etwa 40

MPa. Dies führt zum Versagen dieser Kombination. Für Al_2O_3/NiCr 80 20 dürften Ringe mit bis zu 30 Vol-% Stahlanteil eine derartige Auslagerung nicht überstehen (Eigenspannungen bis 400 MPa über der Festigkeit), wogegen die sehr niedrigen Eigenspannungen der Mg-ZrO_2/CrAl 25 5-Paarung deutlich unterhalb der Festigkeit der Stahllage bleiben, die somit nicht gefährdet ist.

Die Spannungsdifferenzen in den Stahllagen steigen mit zunehmendem Volumenanteil sehr stark an, während der Anstieg für die Keramiklagen relativ flach verläuft. Im Fall von Al_2O_3/NiCr 80 20 und Spinell/CrAl 25 5 kreuzen sich Keramik- und Stahl-Kurve bei 65 bzw. 30 % Metallanteil, bei Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 ist $\Delta\sigma_M$ stets höher als $\Delta\sigma_K$. Der Kreuzungspunkt definiert den optimalen Volumenanteil der Stahllage, der gewählt werden muß, damit Keramikschicht und Metallage nahezu gleichzeitig versagen. Für die Multilagen-Variante Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 läßt sich dieses Konzept offensichtlich nicht realisieren.

7.4 Finite Elemente Analyse

In diesem Kapitel wird zunächst das zweidimensionale Modell aus Kapitel 6.2 mit den entsprechenden Randbedingungen mittels der Methode der Finiten Elemente simuliert und weiterführend mit temperatur- und richtungsabhängigen Werkstoffdaten die Temperaturgradienten, die Eigenspannungen und die Spannungssituationen mit erzwungenen Temperaturgradienten berechnet.

7.4.1 Isotrope Eigenspannungsanalyse

Die für Eigenspannungsrechnungen mit temperatur- und richtungsunabhängigen Materialkennwerten relevanten Daten sind in Tab. 10 zusammengestellt. Für die Multilagenvarianten Mg-ZrO_2/40 Vol-% CrAl 25 5, Spinell/20, 30 und 40 Vol-% CrAl 25 5 und Al_2O_3/40 Vol-% NiCr 80 20 werden Rohre gleichen Innendurchmessers (104,5 mm) und endlicher Länge von 600 mm simuliert. Die Schichtdicken der Multilagenstrukturen variieren entsprechend dem Stahlanteil (Tab. 9).

Bei halber Länge der Multilagenrohre liegen homogene Spannungszustände vor, die in den Abbildungen 86 bis 90 in Form radialer Schnitte dargestellt sind. In den Diagrammen ist die Rohrwand in radialer Richtung auf der Abszisse gezeigt.

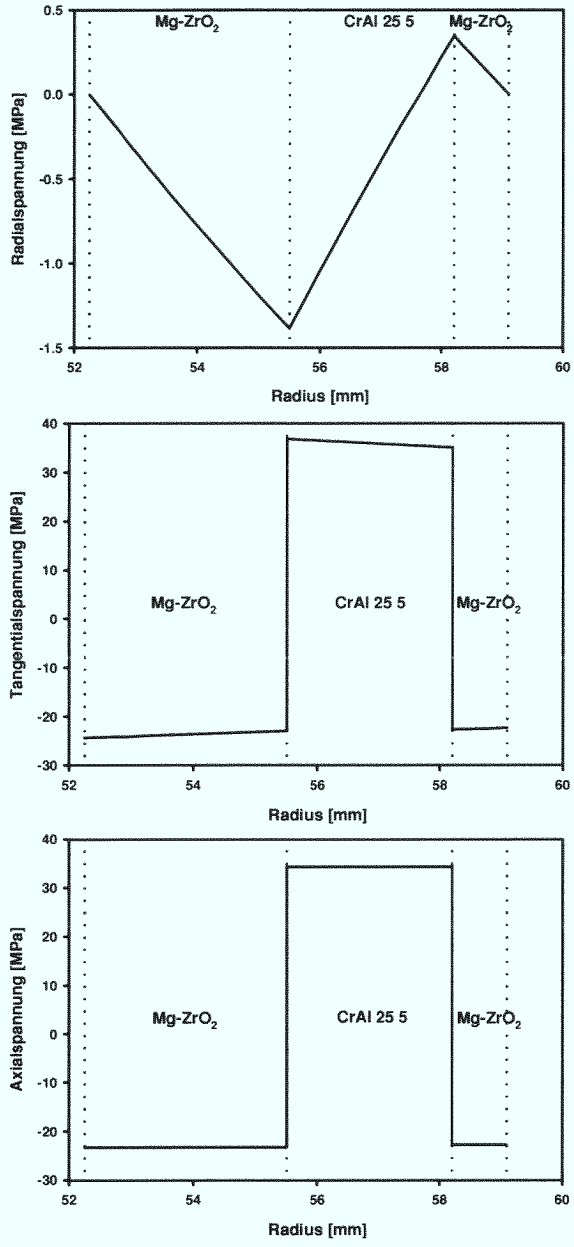


Abb. 86: Eigenspannungsverlauf in einem Mg-ZrO_2/40 Vol-% CrAl 25 5-Rohr

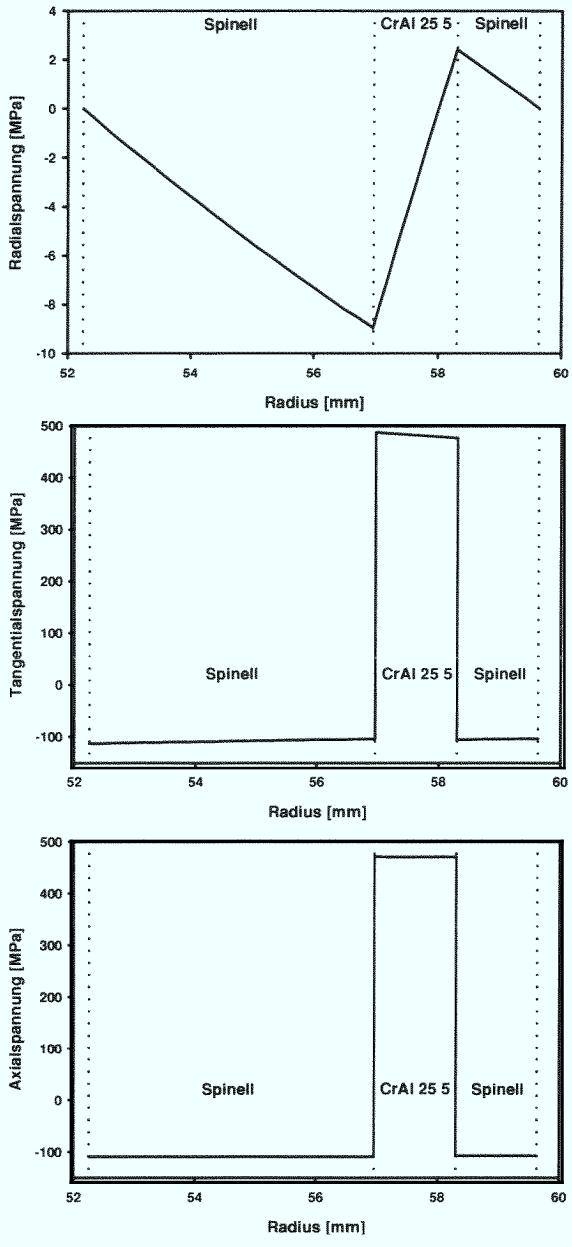


Abb. 87: Eigenspannungsverlauf in einem Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr

Die Rechnungen ergeben Druckeigenspannungen in den beiden Keramiklagen und Zugeigenspannungen in den Metallagen in Tangential- und Axial-Richtung (Kapitel 2). Die Tangential- und Axial-Spannungen sind etwa gleich groß. In der inneren Grenzfläche bilden sich Druckspannungen (1,4 bis 16 MPa) in Radial-Richtung aus und in der äußeren Zugspannungen (0,4 bis 4,2 MPa), die abhängig sind vom jeweiligen thermischen Ausdehnungsverhalten.

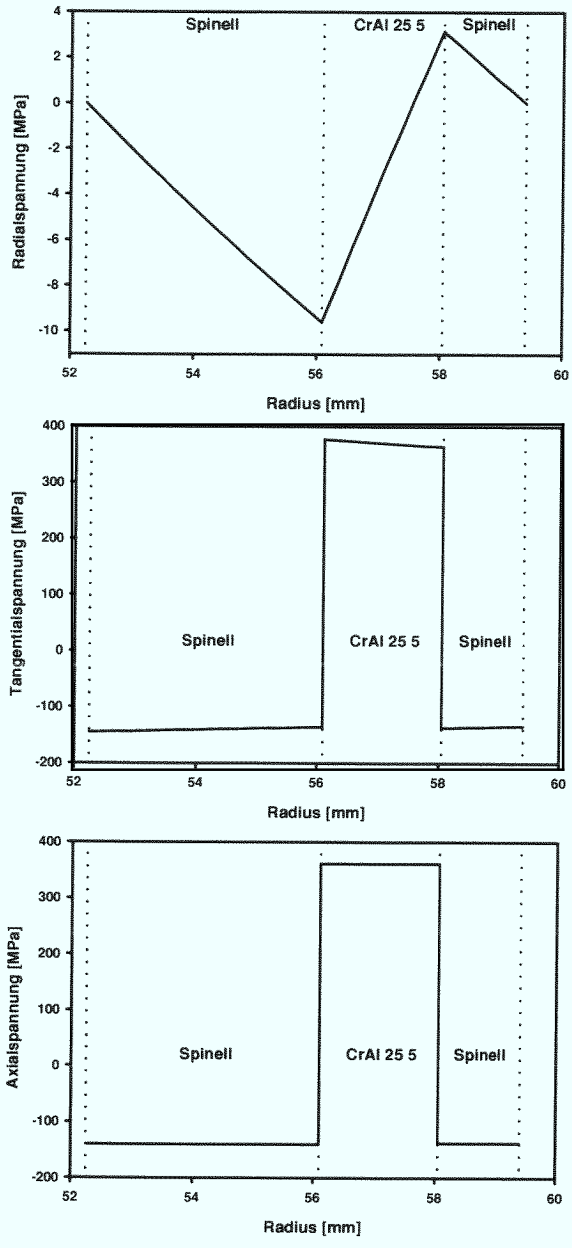


Abb. 88: Eigenspannungsverlauf in einem Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5-Rohr

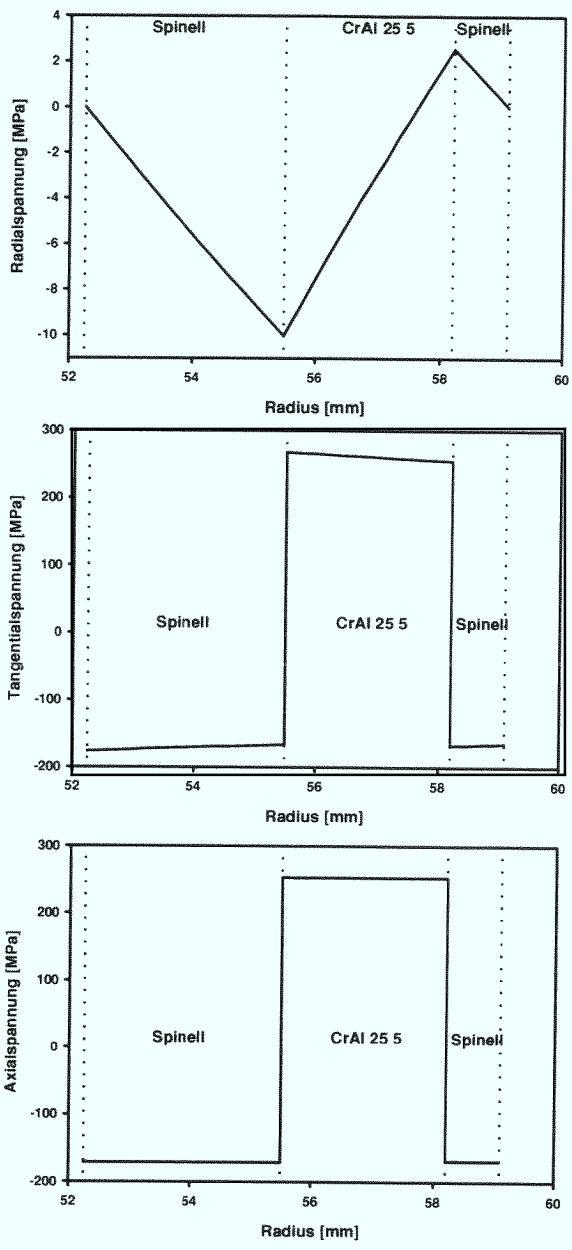


Abb. 89: Eigenspannungsverlauf in einem Spinell/40 Vol-% CrAl 25 5-Rohr

Die mittels der Methode der Finiten Elemente ermittelten Eigenspannungen sind mit denjenigen aus Kapitel 7.3.2 identisch. Auch die leichte Reduzierung der tangentialen Eigenspannungen mit zunehmendem Radius und die über eine Schicht konstanten, im Mittel gleich großen Axial-Eigenspannungen entsprechen den Beobachtungen in Kapitel 7.3.2. Damit bestätigen auch diese Berechnungen der Eigenspannungen die Ringdruckexperimente. Die Differenz zwischen den Festigkeiten der unverstärkten Plasmakeramik und der Multilagenstruktur ergeben die Eigenspannungen (Kapitel 7.3.2).

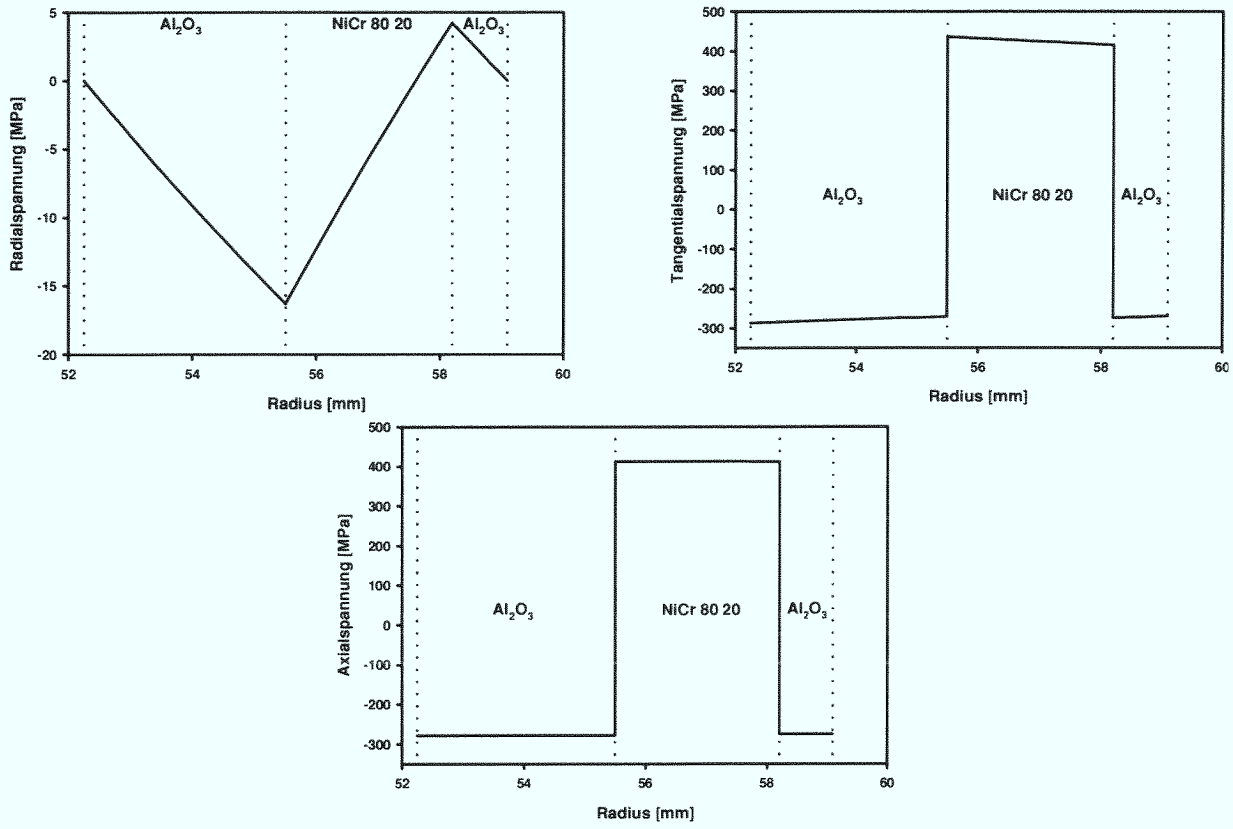


Abb. 90: Eigenspannungsverlauf in einem Al_2O_3/40 Vol-% NiCr 80 20-Rohr

Im Vergleich der Werkstoffvarianten mit 40 Vol-% Stahlanteil weist die Kombination Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 die geringsten Eigenspannungen auf. Sie sind im Falle der Tangentialspannungen eine Größenordnung geringer als diejenigen von Al_2O_3/NiCr 80 20, die Variante Spinell/CrAl 25 5 liegt dazwischen (siehe Tab. 11).

Material	**Tangential-Eigenspannungen [MPa]**		
	Innenkeramik	**Metall**	**Außenkeramik**
Mg-ZrO_2/40 Vol-% CrAl 25 5	-23	34	-23
Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5	-109	471	-107
Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5	-140	361	-138
Spinell/40 Vol-% CrAl 25 5	-171	253	-169
Al_2O_3/40 Vol-% NiCr 80 20	-279	413	-275

Tab. 11: Tangential-Eigenspannungen (Mittelwerte)

Im Falle der Spinell/CrAl 25 5-Paarung wird deutlich, daß mit steigendem Stahlanteil die Druckspannungen in den Keramiklagen zunehmen, wogegen die Zugspannungen in der Metallage abnehmen.

7.4.2 Temperaturgradienten

Die Rechnungen zu eventuell auftretenden Temperaturgradienten in den Multilagenstrukturen beim Abkühlen werden für zwei Rohrlängen (20 mm und 1200 mm) und die beiden Multilagenstrukturen Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5 und Mg-ZrO_2/20 Vol-% CrAl 25 5 durchgeführt. Der Innendurchmesser beträgt wiederum 104,5 mm, die Schichtdicken sind die gleichen wie in Tabelle 9. Die Abkühlung beginnt bei 1200 °C. Ferner wird angenommen, daß während der Abkühlung (8 °C/min) die freien Oberflächen des Rohres jeweils die gleiche Temperatur besitzen. Die Werkstoffdaten für die Berechnung der Temperaturgradienten sind in Tab. 12 zusammengestellt.

	Spinell				**Mg-ZrO_2**				**CrAl 25 5**	
Temperatur [°C]	20	500	800	1200	20	500	800	1200	20	1000
Wärmeleitfähigkeit [W/mK]	2,5	1,25	1,05	0,81	0,27	0,21	0,23	0,23	13	--
Wärmekapazität [J/gK]	0,8	1,12	1,24	1,28	0,47	0,69	0,72	0,67	0,46	0,63

Tab. 12: Materialdaten für die Berechnung der Temperaturgradienten [45, 89]

Bei allen untersuchten Varianten stellt sich ein charakteristisches radiales Temperaturprofil mit den höchsten Temperaturen im Bereich der inneren Keramiklage ein. Beim Spinell beträgt die maximale Temperaturdifferenz im Bereich zwischen 1150 °C und 540 °C nur $\Delta T \approx 2$ °C (Abb. 91 und 92). Auf Grund der schlechteren Wärmeleitfähigkeit des Mg-ZrO_2 ist der entsprechende maximale Gradient bei dieser Keramik höher ($\Delta T \approx 7$ °C).

Insgesamt sind bei den vorgegebenen Rohrgeometrien und Abkühlungsbedingungen aufgrund der geringen Temperaturgradienten keine hohen zusätzlichen Eigenspannungen zu erwarten. Grundsätzlich bestehen keine qualitativen Unterschiede im Temperaturverlauf zwischen den kurzen (20 mm, Abb. 92) und langen Rohren (1200 mm, Abb. 91), der Temperaturgradient ist bei Ringen allerdings etwas weniger ausgeprägt (Tabelle 13).

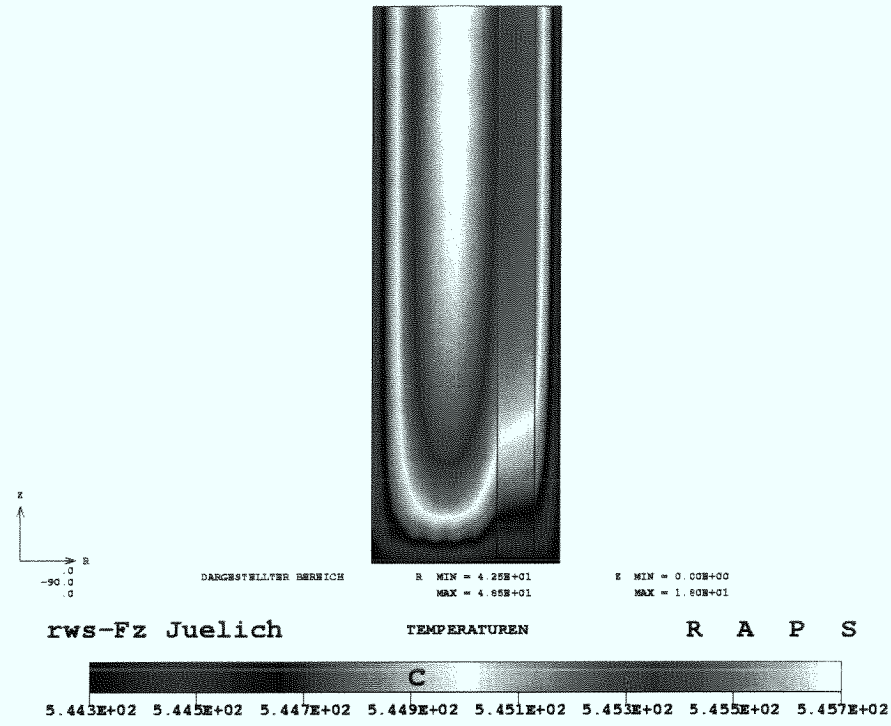


Abb. 91: Temperaturverteilung am Rohrende bei 540 °C, Abkühlung von 1200 °C, Spinell/ 20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr, lang

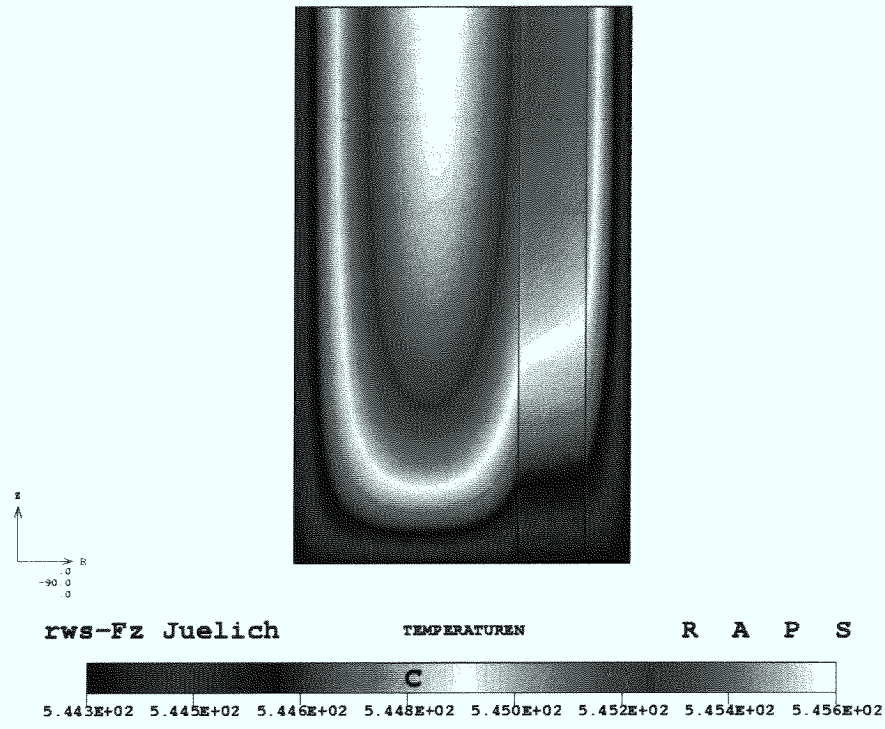


Abb. 92: Temperaturverteilung am Rohrende bei 540 °C, Abkühlung von 1200 °C, Spinell/ 20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr, kurz

Material	Rohrlänge [mm]	maximale Temperaturdifferenz [°C]
Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5	1200	2
	20	2
Mg-ZrO_2/20 Vol-% CrAl 25 5	1200	7
	20	5

Tab. 13: Maximale Temperaturgradienten der untersuchten Multilagen-Varianten

7.4.3 Orthotrope Eigenspannungsanalyse

Im Falle der orthotropen Eigenspannungsberechnung werden für die Keramiken Spinell und Mg-ZrO_2 und den Heizleiterstahl CrAl 25 5 die in Tab. 14 angeführten, temperatur- und richtungsabhängigen Elastizitätsmoduli verwendet. Die Raumtemperaturwerte sind den Ultraschallmessungen Kapitel 4.3, der Temperaturgang dem instrumentierten Härteeindruckverfahren bei hohen Temperaturen Kapitel 7.1.3 entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist in Tab. 15 zusammengestellt. Es werden Multilagenrohre mit einer 20 Vol-%-Metallage, einer Länge von 500 mm und einem Innendurchmesser von 104,5 mm simuliert. Die einzelnen Schichtdicken betragen für die Innenkeramik 4,7 mm und für das Metall und die Außenkeramik jeweils 1,35 mm. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in den Abbildungen 93 und 94 dargestellt.

Material	Temperatur [°C]	Elastizitätsmodul [GPa]		Schubmodul [GPa]	
		axial/tangential	radial	axial/tangential	radial
Spinell	20	40	6	16	2,4
	100	39,68	5,95	15,872	2,38
	200	39,28	5,89	15,712	2,356
	300	38,88	5,83	15,552	2,332
	400	38,48	5,77	15,392	2,308
	500	38,08	5,71	15,232	2,284
	600	37,68	5,65	15,072	2,26
	700	37,28	5,59	14,912	2,236
	800	36,88	5,53	14,752	2,212
Mg-ZrO_2	20	13	3	5,2	1,2
	200	12,78	2,95	5,112	1,18
	400	12,68	2,93	5,072	1,172
	600	12,3	2,84	4,92	1,136
	800	11,67	2,69	4,668	1,076
CrAl 25 5	20	127	127	50,8	50,8
	400	127	127	50,8	50,8
	600	120	120	48	48
	800	113	113	45,2	45,2

Tab. 14: Temperaturabhängige Elastizitäts- und Schubmoduli

	Spinell	Mg-ZrO_2	CrAl 25 5				
Temperatur [°C]	20 - 1200	20 - 1200	200	400	800	1000	1300
Ausdehnungskoeffizient [10^{-6}/K]	8	11	11	12	14	15	16

Tab. 15: Temperaturabhängige lineare Ausdehnungskoeffizienten [45, 89]

Die Ergebnisse der Eigenspannungsrechnung mit temperatur- und richtungsabhängigen Werkstoffkennwerten ergeben qualitativ dasselbe Bild wie die bereits vorher gezeigten Berechnungen.

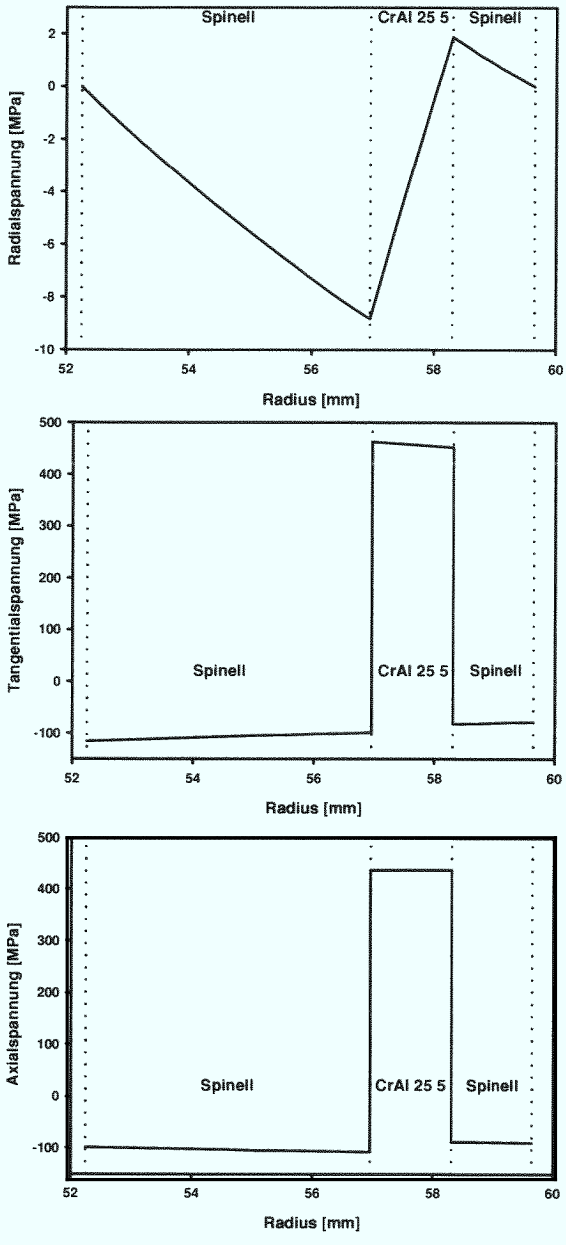


Abb. 93: Eigenspannungsverlauf in einem Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr mit temperaturabhängigem Elastizitätsmodul

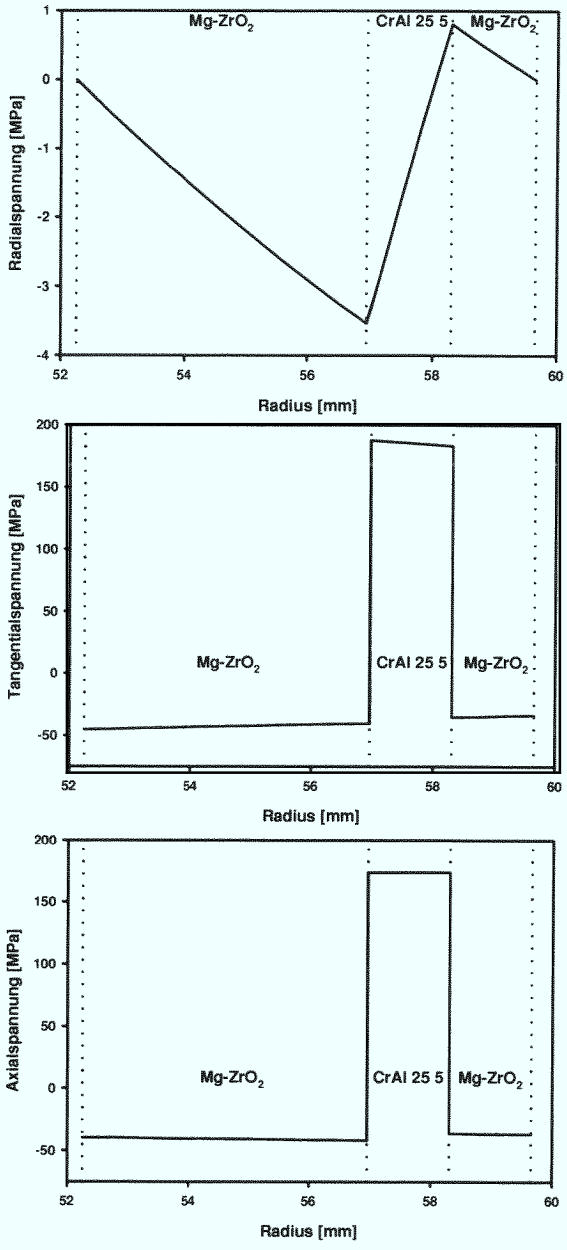


Abb. 94: Eigenspannungsverlauf in einem $Mg\text{-}ZrO_2$/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr mit temperaturabhängigem Elastizitätsmodul

Die beiden Keramiklagen stehen unter Druckvorspannung in tangentialer und axialer Richtung, die Stahllage entsprechend unter Zugspannung. In radialer Richtung herrscht in der inneren Grenzfläche zwischen Keramik und Metall Druck und in der äußeren Grenzfläche Zug, die beide im Vergleich zu den Tangentialspannungen sehr klein sind. Bemerkenswert ist,

daß die Einführung der temperaturabhängigen Elastizitätsmoduli und thermischen Ausdehnungskoeffizienten für die Spinell/CrAl 25 5-Paarung keine signifikanten Unterschiede des Eigenspannungszustandes ergeben (< 30 MPa, vergl. Abb. 87 und Abb. 93).

7.4.4 Erzwungene Temperaturgradienten

Das Anwendungsbeispiel für die Multilagenstrukturen im Drehrohrofenprozeß stellt durch das ständige Einbringen kalter Substanzen eine Art Thermoschock für das System dar. Ausgehend von der Überlegung in Kapitel 2 sind die Multilagenstrukturen in ihrem Einsatzbereich bei hohen Temperaturen spannungsfrei, die Eigenspannungen durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten spielen wegen der Duktilität der Stahllagen keine Rolle mehr. Daher dürfen thermozyklische Spannungen, die aufgrund des aufgebrachten Temperaturgradienten entstehen, die Festigkeit der einzelnen Schichten nicht überschreiten, um ein Versagen der Verbundwerkstoffe zu vermeiden. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Stahllage bei der Unterkühlung nicht relaxiert und sich dadurch Eigenspannungen aufbauen können.

Für die Berechnungen mit erzwungenem Temperaturgradienten werden dieselben Materialpaarungen und Rohrabmessungen wie in Kapitel 7.4.2 verwendet. Die relevanten Werkstoffdaten sind den Tabellen 12, 14 und 15 zu entnehmen. Bei den Rechnungen wird ein Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Kupferblock und der Rohrinnenwand von 54 W/m^2K angenommen (Kapitel 6.3.3). Die Abbildungen 95 bis 98 zeigen die Temperatur- und Spannungsverläufe 10 Sekunden nach dem Einbringen des kalten Kupferzylinders in das 1100 °C warme Multilagenrohr. Der Kupferzylinder wird vom Multilagenrohr nicht erwärmt, seine Temperatur wird konstant gehalten. Die Ergebnisse nach 10 sec Verweilzeit des Kupferzylinders im Rohr wurden gewählt, da sich nach dieser Zeit die größten Temperaturgradienten und damit verbunden die höchsten Spannungen einstellten. Zum Vergleich der Auswirkungen unterschiedlicher Kupfertemperaturen werden Ergebnisse mit 20 °C und 500 bzw. 600 °C vorgestellt. In den Diagrammen ist die Rohrwand mit einer dicken Innenkeramikschicht dargestellt.

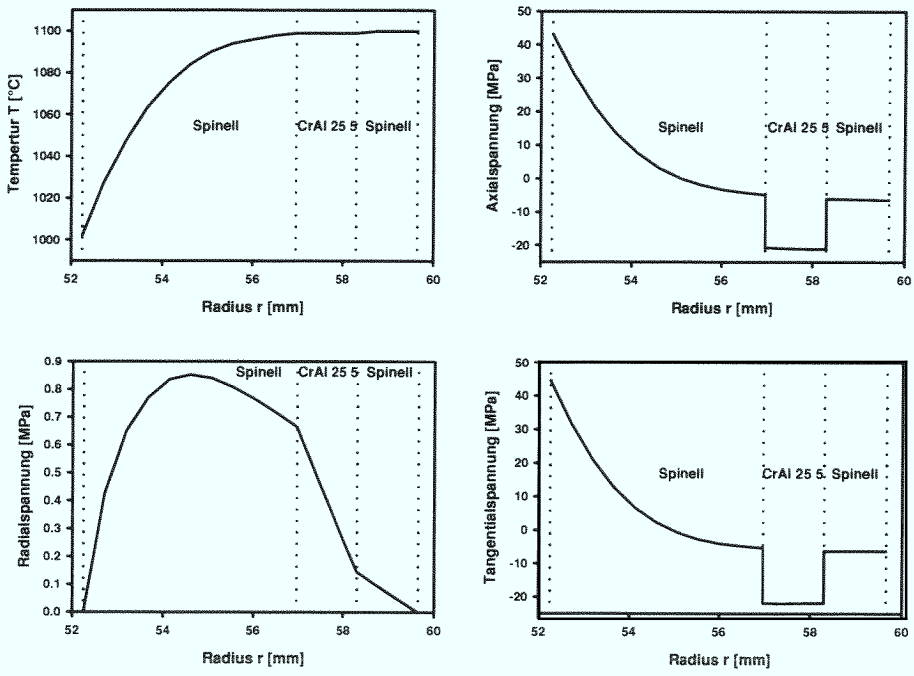


Abb. 95: Temperatur- und Eigenspannungsverlauf in einem *Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr* bei Strahlung über die Rohrinnenseite auf einen Kupferzylinder von *20 °C*

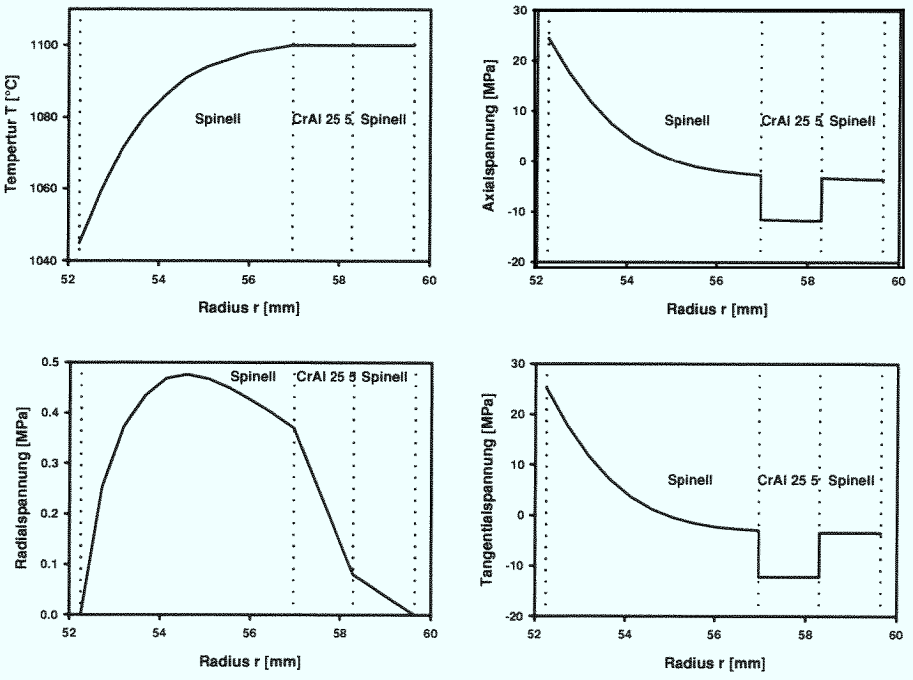


Abb. 96: Temperatur- und Eigenspannungsverlauf in einem *Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr* bei Strahlung über die Rohrinnenseite auf einen Kupferzylinder von *500 °C*

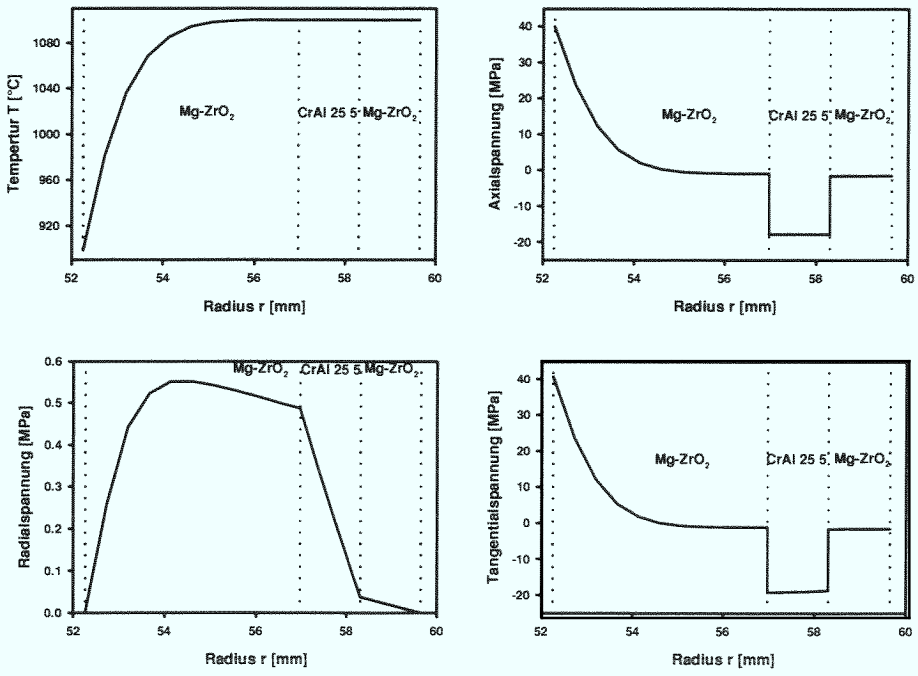


Abb. 97: Temperatur- und Eigenspannungsverlauf in einem *Mg-ZrO₂/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr* bei Strahlung über die Rohrinnenseite auf einen Kupferzylinder von *20 °C*

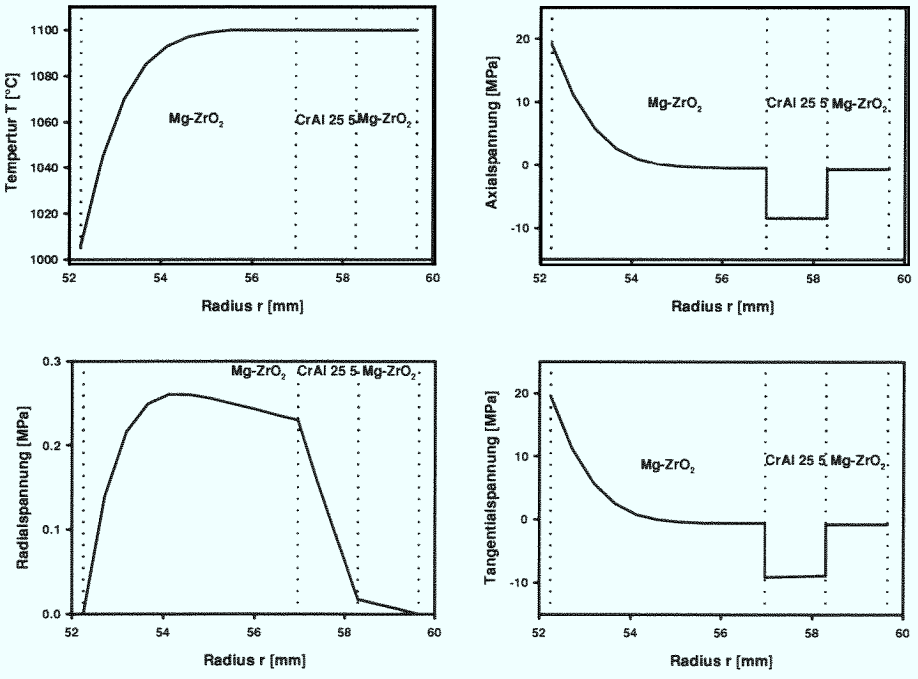


Abb. 98: Temperatur- und Eigenspannungsverlauf in einem *Mg-ZrO₂/20 Vol-% CrAl 25 5-Rohr* bei Strahlung über die Rohrinnenseite auf einen Kupferzylinder von *600 °C*

Die höchsten Temperaturgradienten treten im Bereich der Rohrinnenseiten in der Innenkeramiken auf, während die Stahl- und äußeren Keramikschichten die konstant

gehaltene Umgebungstemperatur von 1100 °C beibehalten. Wegen dieses Temperaturverlaufs wird die Innenkeramik geringfügig schrumpfen, dies führt zu geringen radialen Zugspannungen (< 1 MPa) in der gesamten Struktur. In tangentialer und axialer Richtung entstehen an der Rohrinnenseite Zugspannungen, die sich mit zunehmendem Radius verringern und in der Nähe der inneren Grenzfläche zwischen Keramik und Metall in leichte Druckspannungen übergehen. Die Zugspannungen (45 bis 40 MPa) in der inneren Oberfläche bei 20 °C warmem Kupferzylinder überschreiten sowohl für Spinell als auch für Mg-ZrO_2 die Festigkeiten der Keramiken, die bei 27 bzw. 14 MPa (Kapitel 2) liegen. Die Innenkeramiken der beiden Multilagenstrukturen würden bei der angenommenen Strahlung auf den Kupferzylinder von 20 °C reißen. Dagegen liegen für Spinell bei Strahlung auf 500 °C die Spannungen (26 MPa) im Bereich der Festigkeit, d. h. die Innenkeramik dieser Kombination würde die Spannungen gerade noch ertragen können. Im Falle von Mg-ZrO_2 und der Strahlung auf 600 °C ergeben sich Zugspannungen von ca. 20 MPa, die nach wie vor über der Festigkeit dieser Plasmakeramik liegen. In der Metallage entstehen unter der Voraussetzung, daß diese nicht relaxiert, Druckspannungen von 10 bis 20 MPa in Axial- und Tangantialrichtung. Diese Spannungen sind begründet in der Annahme der optimalen Haftung in den Grenzflächen (Kapitel 6.3.2) zwischen Keramik und Metall. Mit dieser Annahme wird die Lagenänderung der Keramik von der sich nicht bewegenden Stahllage, die keinen Temperaturgradienten aufweist, reduziert und damit werden Druckspannungen in das Metall eingebracht.

Da die Zugspannungen in der Innenkeramik zu keiner Zeit die Festigkeit der Plasmakeramiken überschreiten darf, muß in diesem Zusammenhang auf die Temperaturdifferenzen, die nur innerhalb der Innenkeramiken auftreten (Abb. 96 und 98), besonders geachtet werden. Dies bedeutet für die Spinell-Multilagenstruktur eine maximal zulässige Temperaturdifferenz von 55 °C, für Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 sind etwa 95 °C noch zu hoch.

Können Temperaturgradienten aufgrund des Drehrohrofenprozesses nicht vermieden werden, wäre die Konsequenz für das Design der Multilagenstrukturen, die Stahllage in die Nähe der abgeschreckten Oberfläche zu verlagern, um die Temperaturgradienten und Spannungen und damit die Rißwahrscheinlichkeit der Innenkeramiklage zu reduzieren. Durch das Verlagern der Metallschicht bleiben allerdings die Temperaturen in der inneren und äußeren Oberfläche des Rohres nach wie vor dieselben, d. h. der Temperaturgradient über die gesamte Rohrwand ist gleich.

7.5 Diskussion der Metallverstärkungseffekte in thermisch gespritzten, keramischen Mehrschichtsystemen

Die untersuchten Plasmakeramiken Al_2O_3, Spinell und Mg-ZrO_2 können durch das Einlagern zäher, duktiler Metallagen (CrAl 25 5 und NiCr 80 20) mechanisch verstärkt werden (Kapitel 7.2). Die Energieaufnahme und die Festigkeit des dreilagigen Verbundwerkstoffes mit einer Metallage zwischen zwei Keramikschichten liegen um einen Faktor vier über den Werten der unverstärkten thermisch gespritzten Keramik. Die Eigenschaften der Plasmakeramik-Edelstahl-Multilagenstrukturen sind abhängig von den mechanischen Eigenschaften der einzelnen Werkstoffe im Verbund, deren Anordnung in Rohrsystemen, deren Haftung an den Grenzflächen und den Eigenspannungen, die aufgrund des Unterschiedes im thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehen.

Wegen des unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens ($\Delta\alpha \approx 3$ bis $7*10^{-6}$/K) der einzelnen Schichten entstehen in diesen Mehrschichtsystemen beim Abkühlen auf Raumtemperatur Eigenspannungen (Kapitel 2). Nach Herstellung und einer anschließenden vierstündigen Wärmebehandlung bei 1200 °C bilden sich in den dreilagigen Strukturen in axialer und tangentialer Richtung Zugeigenspannungen in der Stahllage und Druckeigenspannungen in der inneren und äußeren Keramikschicht aus. Diese Tangential-Eigenspannungen im Stahl können so groß werden, daß seine Festigkeit überschritten und der Werkstoffverbund zerstört wird. Die sehr niedrigen radialen Eigenspannungen (Kapitel 7.3.2) beeinflussen das Verhalten der Multilagenstrukturen in nur geringem Maße. Mit zunehmendem Stahlanteil werden die Zugspannungen in der Metallschicht verringert, wogegen die Druckvorspannung und damit auch die Verstärkung in den Keramiklagen erhöht werden. Die Beträge der Eigenspannungen bei Raumtemperatur sind bei konstanter Gesamtschichtdicke unabhängig von der Position der Stahllage im Multilagenverbund. Bei hohen Temperaturen über 700 bis 750 °C sind aufgrund des Relaxationsvermögens die Eigenspannungen im System vollständig abgebaut.

Bei den Ringstauchexperimenten wurde festgestellt, daß meist zuerst die Innenkeramiken an den Stellen der maximalen Zugbelastung brachen (Kapitel 7.2) und erst nach weiterer massiver Verformung auch die Stähle versagten. Für den praktischen Einsatz von Multilagenstrukturen erscheint es aber sinnvoll, den Lagenaufbau so zu gestalten, daß ein möglichst lineares Verformungsverhalten bis zum Bruch vorliegt und das Versagen der Keramikschichten auf sehr hohem Spannungsniveau erfolgt, d. h. nahezu mit dem Bruch der Stahllagen zusammenfällt [90]. Vom etwa gleichzeitigen Versagen der Metalle und der Keramiken als Kriterium für das Multilagendesign ausgehend, kommt der Differenz zwischen den Eigenspannungen und den Festigkeiten der einzelnen Schichten zentrale Bedeutung zu.

Aus den Abbildungen 83 bis 85 geht der optimale Stahlvolumenanteil hervor, der hinsichtlich des Verstärkungskonzeptes gewählt werden muß. Im Falle der Kombination Spinell/CrAl 25 5 liegt der maximale Stahlanteil bei etwa 30 Vol-%, für Al_2O_3/NiCr 80 20 bei 60 bis 65 Vol-%. Aufgrund der stärkeren Korrosion des NiCr 80 20-Stahles gegenüber dem CrAl 25 5-Stahl bei hohen Temperaturen (Kapitel 7.1.2) ist jedoch die Paarung Spinell mit 30 Vol-% CrAl 25 5 zu bevorzugen. Für Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 ist dieses Konzept nicht realisierbar.

Der Einsatz der Multilagenstruktur Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5 in einem Drehrohrofen zur Wärmebehandlung von z. B. Pulvern erfolgt bei hohen Temperaturen. Bei diesen Temperaturen sind die Eigenspannungen und damit verbunden auch der Verstärkungseffekt der Stahllage auf Null reduziert. Diese Anwendung der Multilagenrohre erfordert folglich ein verändertes Auslegungskonzept. In Abbildung 99 wird ausgehend von einem dreilagigen System versucht, dieses Konzept näher zu erläutern. Gezeigt sind Temperaturverläufe für das Abschrecken der Multilagenstruktur an der Rohrinnenseite (links).

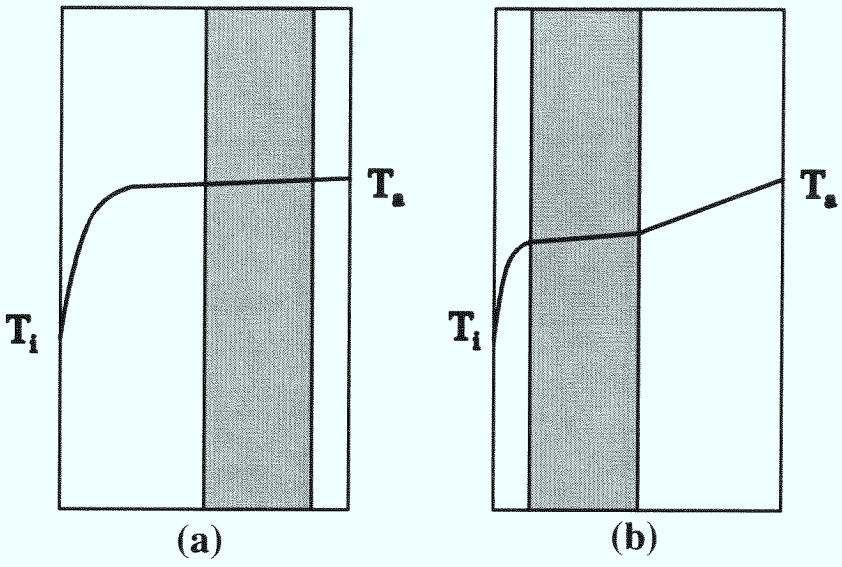


Abb. 99: Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes in einer Multilagenstruktur bestehend aus Keramik- (weiß) und Metallschichten (grau)

Das Aufheizen und Abkühlen der Multilagenstuktur mit moderaten Geschwindigkeiten (8 °C/min) stellt kein Problem dar, jedoch bedeutet der Drehrohrofenprozeß selbst eine permanente Thermoschockbelastung für die Innenkeramik. Durch das ständige Einfüllen von kaltem Schüttgut in die Ofentrommel entstehen hohe Temperaturgradienten (Abb. 99 a) und Zugspannungen hauptsächlich in den Innenkeramiken (Kapitel 7.4.4). Um das Bruchrisiko der Multilagenstruktur und die Spannungen und Temperaturgradienten in den Keramiklagen zu reduzieren, erscheint es in diesem Fall sinnvoll, die Metallschicht in die Nähe der thermoschockbelasteten Oberfläche (Abb. 99 b) zu verlagern. Dabei bleiben die

Temperaturen an der Außen- (T_a) und Innenseite (T_i) der Rohre nach wie vor dieselben. Der entscheidende Vorteil dieser Variante ist, daß die Temperaturdifferenz in der Innenkeramik reduziert wird.

Da Temperaturgradienten für die Anwendungsbereiche (Kapitel 1.1) der Multilagenstrukturen nicht vermieden werden können, ist stets darauf zu achten, von welcher Oberfläche (innen oder außen) der Thermoschock aufgebracht wird. Die Stahllage sollte immer in der Nähe der abgeschreckten Oberfläche liegen, um die aufgrund von Temperaturgradienten auftretenden Spannungen in den Keramikschichten und damit die Bruchwahrscheinlichkeit des dreilagigen Systems zu verringern.

8 Zusammenfassung

Das thermomechanische Verhalten von drei Mehrschichtsystemen mit thermisch gespritzter Metallage als Verstärkung zwischen zwei Plasmakeramiklagen wird vorgestellt. Da der Verstärkungseffekt dieser Werkstoffverbunde gegenüber unverstärkter Plasmakeramik im wesentlichen auf dem Aufbau von Druckeigenspannungen in den Keramiklagen beruht, kommt der Charakterisierung thermoelastischer Parameter wichtige Bedeutung zu. Die experimentell ermittelten Kenngrößen gehen in analytische und Finite Elemente Modellrechnungen ein.

Die von der Firma LWK-Plasmakeramik GmbH, Gummersbach, zur Verfügung gestellten Multilagenvarianten Spinell/CrAl 25 5, Al_2O_3/NiCr 80 20 und Mg-ZrO_2/CrAl 25 5 werden im Hinblick auf ihr Gefüge beschrieben. Die Temperaturabhängigkeiten wichtiger mechanischer Eigenschaften (Festigkeit und Elastizitätsmodul) wird sowohl für die Einzelschichten als auch für die Multilagenstrukturen ermittelt. Die durch den Unterschied im thermischen Ausdehnungsverhalten der Werkstoffpartner auftretenden Eigenspannungen werden modelliert und im Hinblick auf den optimalen Metallvolumenanteil analysiert. Als Anwendungsbeispiel wird auf die Verwendung von Multilagenrohren im Drehrohrofen eingegangen.

Mikroskopisch betrachtet zeigen die plasmagespritzten Oxidkeramiken und die flammgespritzten Edelstähle einen für thermisch gespritzte Schichten typischen lamellaren Aufbau, der aus einer relativ lockeren Verbindung von fladenförmigen Teilchen besteht. Die Werkstoffe sind von vielen offenen und wenigen geschlossenen Poren sowie Rissen durchsetzt. Entsprechend hoch ist die Porosität, wobei sie in den Stahllagen (10 bis 17 %) niedriger liegt als in den Keramikschichten (10 bis 24 %). Nach einer Glühbehandlung bei 1200 °C und 4 Stunden Haltezeit nimmt das Porenvolumen wegen auftretender Sintereffekte geringfügig ab. Die damit verbundene Erhöhung der Dichte verbessert die mechanischen Eigenschaften sowohl der keramischen und metallischen Einzelschichten als auch des Werkstoffverbundes.

Der Sekanten-Elastizitätsmodul und die Fließgrenze der flammgespritzten Stahllagen wurden im Vier-Punkt-Biegeversuch bis 1000 °C bestimmt. Beide Temperaturverläufe zeigen ein ähnliches Verhalten mit annähernd konstanten Werten bis 400 °C (CrAl 25 5: $E_{sek} \approx 55$ GPa, $\sigma_{fließ} \approx 200$ MPa; NiCr 80 20: $E_{sek} \approx 75$ GPa, $\sigma_{fließ} \approx 275$ MPa). Es folgt ein Übergangsbereich mit starker Abnahme der Fließgrenze (bei 800 °C: $\sigma_{CrAl} \approx 125$ MPa, $\sigma_{NiCr} \approx 100$ MPa). Bei nachgeglühten Proben (1200 °C, 4 Stunden) wird bei Raumtemperaturmessung eine deutliche

Zunahme (15 bis 170 %) von Elastizitätsmodul und Fließgrenze festgestellt, die bei CrAl 25 5 höher liegt als bei NiCr 80 20.

Aus diesen Messungen geht hervor, daß der hochtemperaturfestere austenitische NiCr 80 20-Stahl bis etwa 700 °C die besseren mechanischen Eigenschaften besitzt, während bei höheren Temperaturen der ferritische CrAl 25 5-Stahl zu bevorzugen ist. Diese Feststellung bestätigt sich auch im Korrosionsverhalten der Stahllagen, da sich unter zyklischer Oxidation bei NiCr 80 20 eine sehr poröse schlecht haftende Chromoxidschicht bildet, die zur Verringerung des Elastizitätsmoduls, der Festigkeit und der Dichte beiträgt, während bei CrAl 25 5 eine schützende Aluminiumoxidschicht entsteht.

Mit Hilfe eines instrumentierten Hochtemperaturhärteprüfgerätes, das die Eindringtiefe als Funktion der Last registriert, wurden erstmals die Elastizitätsmoduli und die Härten von plasmagespritztem Aluminiumoxid, Spinell und magnesiumstabilisiertem Zirkonoxid zwischen Raumtemperatur und 740 °C ermittelt. Die Raumtemperaturwerte der Härte liegen in radialer Richtung im Vergleich zu den gesinterten Materialien (19, 13 und 12 GPa) bei 5.8, 6.2 und 2 GPa. Ähnlich verhalten sich auch die Elastizitätsmoduli, die sich von 400, 210 und 190 GPa der Sinterkeramiken auf 50, 66 und 30 GPa der Plasmakeramiken vermindern. Diese Unterschiede zwischen den gesinterten und den thermisch gespritzten Werkstoffen werden auf die hohe Porosität und die Vielzahl kleiner Risse an den Fladengrenzen der gespritzten Gefüge zurückgeführt. Das magnesiumstabilisierte Zirkonoxid mit der höchsten Porosität (ca. 19 %) zeigt die größten Unterschiede in den elastischen und plastischen Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit der plasmagespritzten Materialien ist identisch mit derjenigen der gesinterten Varianten. Bei druckvorgespannten Plasmakeramiken im Multilagenverbund wird eine Erhöhung der Härte festgestellt, ein Materialverhalten, das von homogenen Werkstoffen nicht bekannt ist. Der Effekt läßt sich durch eine leichte Verringerung der Porosität der thermisch gespritzten Keramik bei Anwesenheit von Druckspannungen erklären.

Unter kombinierter mechanischer und thermischer Beanspruchung im Ringstauchversuch verhalten sich die Multilagenstrukturen bei niedrigen Temperaturen pseudo-elastisch und bei hohen Temperaturen plastisch. Der Übergang ist abhängig von den thermomechanischen Eigenschaften der Metallage. Bricht die innere Keramikschicht, so treten meist zwei signifikante Lasteinbrüche auf. Diese Lasteinbrüche sind unter praktischen Aspekten des Einsatzes von Multilagenstrukturen als obere Belastungsgrenze anzusehen.

Das Rißverhalten der Materialkombinationen Spinell/30 Vol-% CrAl 25 5 und Al_2O_3/30 Vol-% NiCr 80 20 wurde erstmals mit einem Hochtemperatur-Nahfeldteleskop in situ bei Raumtemperatur und 900 °C beobachtet. Um Relativverschiebungen zwischen den einzelnen

Lagen besser sichtbar machen zu können, wurde ein feines Platingitter, das sich über alle drei Schichten des Werkstoffverbundes erstreckte, auf die Stirnflächen der Ringproben gedampft. Während bei Raumtemperatur die Multilagenstrukturen komplett versagen, brechen bei 900 °C nur die Innenkeramiken und die Risse verlaufen anschließend in der inneren Grenzfläche zwischen Keramik und Stahl in Umfangsrichtung weiter.

Beim Abkühlen der Multilagenverbunde entstehen aufgrund des Unterschiedes im thermischen Ausdehnungsverhalten der beteiligten Werkstoffpartner in den Stahllagen Zugspannungen und in den Keramikschichten Druckspannungen in axialer und tangentialer Richtung. In radialer Richtung stellen sich Druckspannungen an der inneren und Zugspannungen an der äußeren Grenzfläche zwischen Keramik und Metall ein. Zwei analytische Modelle zur Berechnung der Eigenspannungen wurden aufgestellt und durch Finite Elemente Methoden ergänzt und erweitert. Die Ergebnisse zeigen keine signifikanten Unterschiede in den Eigenspannungen bei Rechnungen mit konstanten Werkstoffkennwerten zwischen Raumtemperatur und 770 °C und Berechnungen mit temperaturabhängigen Materialdaten. Je größer die thermische Fehlpassung ist, desto höher sind die auftretenden Spannungen. Mit 770 °C als Referenztemperatur für den Aufbau von Abkühlspannungen entstehen in tangentialer Richtung in den Metallagen von Al_2O_3/10 Vol-% NiCr 80 20 ($\sigma_M \approx$ 1000 MPa) gegenüber Mg-ZrO_2/10 Vol-% CrAl 25 5 ($\sigma_M \approx$ 160 MPa) um den Faktor sechs größere Eigenspannungen. Für den NiCr 80 20-Stahl wird damit die Werkstoffestigkeit von 585 MPa überschritten. Mit steigendem Metallanteil nehmen die etwa gleich großen Axial- und Tangential-Eigenspannungen in den Metallschichten ab und in den Keramiklagen zu, wogegen die ohnehin sehr geringen Radial-Eigenspannungen annähernd konstant bleiben. Bei Temperaturen oberhalb 700 °C werden diese Vorspannungen jedoch aufgrund des Relaxationsvermögens der Stahllagen abgebaut.

Die Verstärkung von Plasmakeramikrohren durch eine eingelagerte flammgespritzte Stahlschicht (Beispiel Spinell/CrAl 25 5 mit unterschiedlichem Stahlanteil) erhöht die Bruchspannung von Multilagenringen (Spinell/20 Vol-% CrAl 25 5: $\sigma \approx$ 125 MPa) im Vergleich zur unverstärkten Plasmakeramik (Spinell: $\sigma \approx$ 27 MPa) bei Raumtemperatur um etwa einen Faktor fünf. Da die Festigkeit der Keramikschichten und damit das Bruchverhalten der Multilagenstrukturen von den tangentialen Eigenspannungen bestimmt wird, kann der Verstärkungseffekt durch zunehmenden Stahlanteil weiter erhöht werden. Bei einem Metallanteil von 40 Vol-% ergibt sich im Vergleich zur unverstärkten Plasmakeramik z. B. ein Faktor von 10.

Für den praktischen Einsatz von Multilagenstrukturen ist es sinnvoll, die Auslegung der Schichtgeometrie so zu gestalten, daß die Keramiklagen bei möglichst hohen Spannungen

versagen und der Verbund lineares Deformationsverhalten bis zum Bruch aufweist. Aufgrund der mechanischen Untersuchungen und der Eigenspannungsberechnungen können optimale Metallanteile für dieses Versagenskriterium festgelegt werden. Die Geometrieoptimierungen gewährleisten Festigkeiten des Multilagenverbundes bei Raumtemperatur von deutlich über 125 MPa (Spinell mit 20 Vol-% CrAl 25 5). Bei 1000 °C, ohne Vorspannungen, liegen die Werte in der Nähe der Festigkeit der unverstärkten Plasmakeramiken (Spinell: 27 MPa).

Die ebenfalls geplante Anwendung der Mehrschichtsysteme im Drehrohrofen bei hohen Temperaturen erfordert ein anderes Auslegungskonzept, da die Innenkeramiken der Rohre durch das Einbringen von kaltem Schüttgut permanent thermoschockbelastet sind. Hierbei erweist sich die Verlagerung der Metallage in die Nähe der thermisch schockbelasteten inneren Oberfläche als vorteilhaft.

9 Literaturverzeichnis

[1] H. Salmang, H. Scholze,
"Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe", Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1983

[2] W. J. Bartz, E. Wippler (Hrsg.),
"Verbundwerkstoffe", Lexika-Verlag, Grafenau, 1978

[3] R. Gadow,
"Faser- und whiskerverstärkte keramische Werkstoffe", in Technische Keramik: Ein neuer Werkstoff; Mit hoher Innovation; Für „High-Tech"-Bereiche; 2. Ausgabe, Vulkan-Verlag, Essen, 1990

[4] H. Kolaska, K. Dreyer,
"Whiskerverstärkte Schneidkeramik", in Technische Keramik: Ein neuer Werkstoff; Mit hoher Innovation; Für „High-Tech"-Bereiche; 1. Ausgabe, Vulkan-Verlag, Essen, 1988

[5] H.-J. Bargel, G. Schulze,
"Werkstoffkunde", VDI Verlag, Düsseldorf, 1994

[6] J. Schlichting,
"Keramische Verbundwerkstoffe", in Verbundwerkstoffe, W. J. Bartz und E. Wippler (Hrsg.), Lexika-Verlag, Grafenau, 1978

[7] E. Fitzer, J. Schlichting,
"Fibre reinforced ceramics", Science of Ceramics 10, S. 71 - 82, 1980

[8] G. Petzow, N. Claussen, H. E. Exner,
"Aufbau und Eigenschaften von Cermets", Z. Metallkunde, Vol. 59, S. 170, 1968

[9] N. Claussen, M. Knechten, H. Prielipp, J. Rödel,
"Metcers – A Strong Variant of Cermets", cfi, Vol. 71, Nr. 6, S. 301 - 304, 1994

[10] V. G. Jangg, R. Kiefer, E. Gugel, W. Kollwentz, G. Jicinsky,
"Application of the Infiltration Technique to the Manufacture of Cermets", Berichte der DKG, 48, S. 262 - 268, 1971

[11] N. A. Travitzky, N. Claussen,
"Microstructure and Properties of Metal-Infiltrated RBSN Composites", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 9, S. 61 - 65, 1992

[12] S. Wu, A. J. Gesing, N. A. Travitzky, N. Claussen,
"Fabrication and Properties of Al-Infiltrated RBAO-Based Composites", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 7, S. 277 - 281, 1991

[13] F. Lange, B. V. Velamakanni, A. G. Evans,
"Method for Processing Metal-Reinforced Ceramic Composites", J. Am. Ceram. Soc., Vol.73, Nr. 2, S. 388 - 393, 1990

[14] N. Claussen, A. W. Urquhart,
"Directed Oxidation of Molten Metals", in Encyclopedia of Mat. and Eng., Suppl. Vol. 2, Pergamon, Oxford, S. 1111 - 1115, 1990

[15] N. Claussen, N. A. Travitzky, S. Wu,
"Tailoring of Reaction-Bonded Al_2O_3 (RBAO), Ceramics", Ceram. Eng. Sci. Proc., 11, S. 806 - 820, 1990

[16] S. Wu, D. Holz, N. Claussen,
"Mechanisms and Kinetics of Reaction-Bonded Aluminum Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, Nr. 4, S. 970 - 980, 1993

[17] L. S. Sigl, H. F. Fischmeister,
"On the Fracture Toughness of Cemented Carbides", Acta Met., Vol. 36, S. 887 - 897, 1988

[18] D. H. Carter, P. L. Martin,
"Ta and Nb Reinforced $MoSi_2$", in MRS Symposium Proceedings, Vol. 194, Materials Research Soc., Pittsburgh, PA, USA, S. 131 - 138, 1990

[19] V. D. Crstic, P. S. Nicholson, R. G. Hoagland,
"Toughening of Glasses by Metallic Particles", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, S. 499, 1981

[20] H. C. Cao, A. G. Evans,
"Crack Extantion in Ductile/Brittle Laminates", Acta Met., Vol. 39, Nr. 12, S. 2997 - 3005, 1991

[21] W. Schultze,
"Plasmaspritzen", Kapitel 3.4.9.0 in Technische Keramische Werkstoffe, J. Kriegesmann (Hrsg.), Deutscher Wissenschaftsdienst, Köln, 1991

[22] E. H. Lutz,
"Plasmakeramik", Kapitel 3.4.9.1 in Technische Keramische Werkstoffe, J. Kriegesmann (Hrsg.), Deutscher Wissenschaftsdienst, Köln, 1993

[23] E. H. Lutz,
"Microstructure and Properties of Plasma Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, Nr. 5, S. 1274 - 1280, 1994

[24] P. F. Becher, D. Lewis III, K. C. Karman, A. C. Gonzalez,
"Thermal Shock Resistance of Ceramics: Size and Geometry Effects in Quench Tests", J. Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 59, Nr. 5, S. 542 - 548, 1980

[25] P. F. Becher, W. H. Warwick,
"Factors Influencing the Thermal Shock Behavior of Ceramics", in Thermal Shock and Thermal Fatigue Behavior of Advanced Ceramics, G. A. Schneider and G. Petzow (Ed.), Nato ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 241, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, S. 37 - 48, 1993

[26] E. H. Lutz,
"Size Sensitivity to Thermal Shock of Plasma-Sprayed Ceramics and Factors Affecting the Size Effect", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, Nr. 10, S. 2700 - 2704, 1995

[27] interne Mitteilung; Informationsschrift "plascera" der Firma LWK-Plasmakeramik

[28] S. C. Gill, T. W. Clyne,

"Modelling of the Generation of Residual Stresses during Thermal Spraying of Ceramic Coatings", High Performance Ceramic Films and Coatings, P. Vincenzini (Editor), Elsevier Science Pulishers B. V., S. 339 - 352, 1991

[29] M. Gudge, D. S. Rickerby, R. Kingswell, K. T. Scott,

"Residual Stress in Plasma Metallic and Ceramic Coatings", Thermal Spray Research and Applications, Proceedings of the Third National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, USA, S. 331 - 337, 1990

[30] R. J. Damani, E. H. Lutz:

"Microstructure, Strength and Fracture Chatracteristics of a Free-Standing Plasma-Sprayed Alumina", J. Europ. Ceram. Soc., Vol. 17, S. 1351 - 1359, 1997

[31] C. H. Hsueh, A. G. Evans,

"Residual Stresses in Metal/Ceramic Bonded Strips", J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 68, Nr. 5, S. 241 - 248, 1985

[32] H. Simon, M. Thoma,

"Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Eignung - Verfahren - Prüfung", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1985

[33] K. Smolka,

"Thermisches Spritzen, Ein Leitfaden für den Praktiker", Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf, 1985

[34] R. W. Smith, R. Novak,

"Advances and Applications in U.S. Thermal Spray Technology, I. Technology and Materials", Powder Metallurgy International, Vol. 23, Nr. 3, S. 147 - 155, 1991

[35] H. Eschnauer, E. Lugscheider,

"Fortschritte beim Thermischen Spritzen", Metall, Vol. 45, Nr. 5, 1991

[36] E. Lugscheider, H. Eschnauer, U. Müller, Th. Weber,
"Quo Vadis, Thermal Spray Technology?", Powder Metallurgy International, Vol. 23, Nr. 1, S. 33 - 39, 1991

[37] H.-M. Höhle,
"Thermische Spritzverfahren", in Beschichtungen für Hochleistungsbauteile, VDI Bericht 624, VDI Verlag, Düsseldorf, S. 71 - 83, 1986

[38] Deutsches Patent Nr. DE 3001371; Schweiz 651,780; Italien 1,147,795; Frankreich 8100545; Großbritannien 2067459; Japan 14633080; USA 4,460,529

[39] E. Lugscheider,
"Vorlesungsumdruck Beschichtungstechnik, Lehr- und Forschungsgebiet Wekstoffwissenschaften", RWTH Aachen, 1995

[40] B. Siebert,
"Reproduzierbare Herstellung und Charakterisierung von plasmagespritzten Wärmedämmschichtsystemen auf ZrO_2-Basis", Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3669, 1999

[41] E. H. Lutz, St. E. Brünings, R. W. Steinbrech,
"Steel-Reinforced Plasma Ceramics - A New Multilayer Design", Proceedings of the 22nd Annual American Ceramic Society Meeting in Cocoa Beach on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures: A, S. 457 - 465, 1998

[42] K.-S. Shi, Z.-Y. Qian, M.-S. Zhuang,
"Microstructure and Properties of Sprayed Ceramic-Coatings", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, Nr. 11, S. 924 - 929, 1988

[43] D. W. Richerson,
"Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., NY, 1992

[44] D. Munz, T. Fett,
"Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe – Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Paris, Tokyo, Hong Kong, S. 16, 1989

[45] Informationsschrift "Thyssen Heizleiter"

[46] W. J. Quadakkers,
"Oxidation of ODS Alloys", J. Phys. IV, Vol. 3, S. 177 - 193, 1993

[47] X. F. Hu, J. Song,
"The Bend Strength and Stress-Strain Behavior of High-Temperature Sprayed Al_2O_3 Coatings", J. Chinese Silic. Soc., Vol. 7, Nr. 4, S. 326 - 332, 1979

[48] A. Wanner,
"Elastic Properties of Porous Structural Ceramics Produced by Plasma-Spraying", in Porous and Cellular Materials for Structural Applications, D. S. Schwartz, D. S. Shih, H. N. G. Wedley and A. G. Evans (Ed.), Mater. Res. Soc. Sympos. Proc., Vol. 521, Materials Research Society, Warrendale, PA, 1998

[49] A. Wanner,
"Elastic modulus measurements of extremely porous ceramic materials by ultrasonic phase spectroscopy", Mater. Sci. Eng., A248, S. 35 - 43, 1998

[50] A. Wanner, E. H. Lutz,
"Elastic Anisotropy of Plasma-Sprayed, Free-Standing Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, Nr. 10, S. 2706 - 2708, 1998

[51] D. W. Wilson, L. A. Carlsson,
"Mechanical Characterization of Composite Materials", in Physical Methods of Chemistry - Vol. 7: Determination of Elastic and Mechanical Properties, B. W. Rossiter, R. C. Baetzold (Ed.), John Wiley & Sons Inc., New York, Chichester, Brisbane, Totonto, Singapore, S. 139 - 221, 1991

[52] Norm DIN EN 843

"Hochleistungskeramik, Monolithische Keramik, Mechanische Eigenschaften bei RT, Bestimmung der Biegefestigkeit", 1992

[53] I. J. McColn,

"Ceramic Hardness", Plenum Press, New York, 1990

[54] D. Basu, G. Blandin, R. W. Steinbrech,

"Elastic Behavior of Thermal Barrier Coatings: A Comparison of Mechanical and Thermoelastic Tests", Tagungsband der EUROMAT '99, im Druck

[55] M. F. Doerner, W. D. Nix,

"A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments", J. Mater. Scien., Vol. 1, No. 4, S. 601 - 609, 1986

[56] G. M. Pharr, R. F. Cook,

"Instrumentation of a conventional hardness tester for load-displacement measurement during indentation", J. Mater. Res., Vol. 5, No. 4, S. 847 - 851, 1990

[57] B. Ya. Farber, V. I. Orlov, A. H. Heuer,

"Energy Dissipation during High Temperatur Displacement-Sensitive Indentation in Cubic Zirconia Single Crystals", J. Phys. Stat. Sol., Vol. 166, S. 115 - 126, 1998

[58] H.-H. Behncke,

"Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten", Härterei-Technische Mitteilungen, Zeitschrift für Wärmebehandlung und Werkstofftechnik, 48. Jahrgang, Sonderdruck aus der Zeitschrift, 1993

[59] J. L. Loubet, J. M. Georges, G. Meille,

"Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials", Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, P. J. Blau and B. R. Lawn (Editors), ASTM Special Technical Publication 889, Philadelphia, S. 72 - 89, 1985

[60] I. N. Sneddon,
"The Relation between Load and Penetration in the Axisymmetric Boussinesq Problem for a Punch of Arbitrary Profile", Int. J. Eng. Sci., Vol. 3, S. 47 - 57, 1965

[61] Norm DIN 50359-1,
"Prüfung metallischer Werkstoffe, Universalhärteprüfung, Teil 1: Prüfverfahren", 1996

[62] M. Sakai, S. Shimizu, T. Ishikawa,
"The indentation load-depth curves of ceramics", J. Mater. Res., Vol. 14, No. 4, S. 1471 - 1484, 1999

[63] S. Timoshenko,
"Strength of Materials", Part 1, 2nd Edition, Van Nostrand Col., New York, S. 365, 369, 387 - 388, 1956

[64] I. Szabó,
"Höhere Technische Mechanik", Springer-Verlag, Berlin, S. 157 - 165, 1977

[65] S. P. Timoshenko, J. N. Goodier,
"Theory of Elasticity", McGraw-Hill Kogakusha Ltd., New York, S. 441 - 445, 1970

[66] T. J. R. Huges,
"The Finite Elemente Method", Printice-Hall Englewood Cliffs, 1987

[67] Dubbel,
Taschenbuch für den Maschinenbau, Herausgeber W. Beitz und K.-H. Küttner, 16. Auflage, Springer-Verlag Berlin, S. C47, 1987

[68] S. Billep,
"Entwicklung eines FEM-Modells für je eine unbeschichtete und eine beschichtete Wendeschneidplatte mit Berücksichtigung der thermischen und mechanischen Belastung", Studienarbeit am Institut für Werkzeugmaschinen und Betriebstechnik, Universität Karlsruhe, 1992

[69] K. J. Bathe,
"Finite-Elemente-Methode", Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, 1990

[70] Hibbit, Karlson and Sorenson Inc.,
ABAQUS User's Manual 5.6, Providence, RI, USA, 1994

[71] Hibbit, Karlson and Sorenson Inc.,
ABAQUS/PRE User's Manual 5.6, Providence, RI, USA, 1994

[72] A. Rahmel, W.Schwenk,
"Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen", Verlag Chemie Weinheim, New York, 1977

[73] A. Krell,
"Load Dependence of Hardness in Sintered Submicrometer Al_2O_3 and ZrO_2", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, Nr. 5, S. 1417 - 1419, 1995

[74] T. Y. Tsui, W. C. Oliver, G. M. Pharr,
"Influence of stress on the measurement of mechanical properties using nanoindentation: Part I. Experimental studies in an aluminum alloy", J. Mater. Res., Vol. 11, Nr. 3, S. 752 - 759, 1996

[75] J. H. Westbrook,
"The Temperature Dependence of Hardness of some common Oxides", Rev. Hautes Tempér. et Réfract., t. 3, S. 47 - 57, 1966

[76] B. Schwartz,
"Thermal Stress Failure of Pure Refractory Oxides", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 35, Nr. 12, S. 325 - 333, 1952

[77] C. Baudin, R. Martines, P. Pena,
"High-Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 78, Nr. 7, S. 1857 - 1862, 1995

[78] S.-H. Leigh, C.-K. Lin, C. C. Berndt,
"Elastic Response of Thermal Spray Deposits under Indentation Tests", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, Nr. 8, S. 2093 - 2099, 1997

[79] A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe, R. C. Doman,
"The System MgO-$MgAl_2O_4$", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 45, Nr. 6, S. 263 - 268, 1962

[80] C. F. Grain,
"Phase Relations in the ZrO_2-MgO System", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 50, Nr. 6, S. 288 - 290, 1967

[81] R. M. Spriggs,
"Expression for Effect of Porosity on Elastic Modulus of Polycrystalline Refractory Materials, Particularly Aluminum Oxide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 44, Nr. 12, S. 628 - 629, 1961

[82] A. Wanner, interne Mitteilung

[83] D. B. Marshall, A. G. Evans,
"Failure Mechanisms in Ceramic-Fiber/Ceramic-Matrix Composites", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 68, No. 5, S. 225 - 231, 1985

[84] R. A. J. Sambell, D. H. Bowen, D. C. Phillips,
"Carbon fibre composites with ceramic and glass matrices, Part 1, Discontinuous fibres", J. Mater. Scien., Vol. 7, S. 663 - 675, 1972

[85] R. A. J. Sambell, A. Briggs, D. C. Phillips, D. H. Bowen,
"Carbon fibre composites with ceramic and glass matrices, Part 2, Continuous fibres", J. Mater. Scien., Vol. 7, S. 676 - 681, 1972

[86] J. J. Brennan, K. M. Prewo,
"Silicon carbide fibre reinforced glass-ceramic matrix composites exhibiting high strength and toughness", J. Mater. Scien., Vol. 17, S. 2371 - 2383, 1982

[87] K. M. Prewo, J. J. Brennan,

"High-strength silicon carbide fibre-reinforced glass-matrix composites", J. Mater. Scien., Vol. 15, S. 463 - 468, 1980

[88] D. B. Marshall, A. G. Evans,

"The Tensile Strength of Uniaxially Reinforced Ceramic Fiber Composites", in Fracture Mechanics of Ceramics, R. C. Bradt et al. (Eds.), Vol. 7, Plenum Press, New York, S. 1 - 16, 1986

[89] T. J. Vilics, interne Mitteilung

[90] T. J. Vilics, S. E. Brünings, R. W. Steinbrech,

"Entwicklung von Plasmakeramik/Edelstahl-Multilagenstrukturen für die Hochtemperaturanwendung", in 3. Tagungsband der Werkstoffwoche '98 - Symposium 3: Werkstoffe für die Energietechnik – Symposium 7: Werkstoffe für die Chemische Verfahrenstechnik, A. Kranzmann und U. Gramberg (Hrsg.), 1. Auflage, S. 141 - 146, 1999

[91] S. E. Brünings, D. Basu, R. W. Steinbrech, A. H. Heuer,

"Micromechanical Study of Plasma-Sprayed Ceramics at Elevated Temperature Using Depth-Sensitive Indentation", Tagungsband der EUROMAT '99, im Druck

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik (IWV 2), Direktor Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser, im Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Gefördert wurde die Arbeit vom "MaTech"-Programm (Förderkennzeichen: 03N5011 1) des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF).

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. L. Singheiser und Herrn Prof. Dr. rer. nat. F. Schubert danken die Autoren für ihre großzügige Unterstützung und die hilfreichen Diskussionen.

Den Herren Dr. W. Schultze, Dr. E. H. Lutz und Dr. T. J. Vilics von der Firma LWK-Plasmakeramik in Gummersbach danken wir für die Überlassung von Multilagenproben und für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Für seine freundliche Aufnahme, die finanzielle Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen während des Forschungsaufenthaltes des Autors S. E. Brünings an der Case Western Reserve University in Cleveland, Ohio, USA, wo die Hochtemperatur-Härteuntersuchungen durchgeführt wurden, möchten wir Herrn Prof. Dr. A. H. Heuer herzlich danken.

Unser Dank gilt Herrn Dr. D. Basu für seine konstruktive Zusammenarbeit und für die zahlreichen interessanten wissenschaftlichen Diskussionen.

Den Herren J. Mönch, H. Schiffers, T. Lexen und V. Gutzeit danken wir für die unkomplizierte Lösung apparatetechnischer Probleme und die Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Forschungszentrum Jülich

Jül-3788
Juli 2000
ISSN 0944-2952