
1 Einleitung und Zielsetzung

Die technologische Entwicklung der Hochtemperaturwerkstoffe, sowohl im Gebiet der metallischen als auch der keramischen Werkstoffe, ist in den letzten Jahren erheblich vorangeschritten [1–3]. Gleichwohl tritt in modernen technischen Anwendungen die gesteigerte Leistungsfähigkeit der separaten Werkstoffklassen nur beschränkt in den Vordergrund, da in zunehmendem Maße eine kombinierte Beanspruchung an die Bauteile gestellt wird. Dies begründet das enorme Potential von Verbundwerkstoffen und Werkstoffverbunden [4, 5].

Im Speziellen sollte die Entwicklung von Keramik-Metall Verbundwerkstoffen zu einer Synergie beider Materialklassen führen, um Bauteile zu erhalten, die für spezifische Einsatzbereiche ideal geeignet sind. Der Entwicklungsbedarf dieser leistungsfähigen Werkstoffkombinationen hat in den letzten Jahren zu intensiver Forschung geführt, wie beispielsweise Hochtemperatur-Wärmedämmschichten für Turbinenanwendungen [6, 7]. Diese müssen in modernen Gasturbinen neben einer hohen mechanischen Festigkeit und Stabilität gegenüber Kriechen, auch eine Korrosions-, respektive Oxidationsbeständigkeit der Bauteile bei hohen Temperaturen gewährleisten.

Ein Manko dieser Schichtverbunde ist jedoch die sprunghafte Änderung der Eigenschaften an der Grenzfläche zwischen den Verbundpartnern. Infolgedessen bilden sich Eigenspannungen aus, welche bei thermischer sowie mechanischer Zyklierung zum Versagen des Bauteils führen können. Eine Möglichkeit diesen Eigenschaftssprung zu beseitigen, stellt das Konzept der funktionellen Gradientenwerkstoffe dar, welches im Jahre 1984 entwickelt wurde [8]. Im Zuge dessen wurde die Bezeichnung *functionally graded material* (FGM) festgelegt, welche im deutschen Sprachgebrauch Gradientenwerkstoff lautet. Die systematische Untersuchung von Werkstoffen mit einem kontinuierlichen Gradienten erfolgte 1987 in Japan, im Rahmen eines nationalen Forschungsprogramms [9]. Seitdem sind Gradientenwerkstoffe im dauerhaften Fokus angewandter Forschung und erfahren kontinuierlich zunehmendes Interesse im wissenschaftlichen und technologischen Bereich [10–17].

Insbesondere für Wärmedämmschichten impliziert eine Gradierung der Zusammensetzung eine Verringerung der lokalen thermomechanischen Spannungen. Die Steigung und Form des Zusammensetzungsgradienten hat jedoch einen erheblichen Einfluss auf den Bereich und die Höhe der Spannungen [18]. Die Erzeugung eines Zusammensetzungsgradienten basiert meist auf pulvermetallurgischen Verfahren oder Pulverspritzverfahren [19]. Die anschließende Wärmebehandlung zur Verdichtung der Gradientenkörper erfolgt jedoch durch Heißpressverfahren, die zu unerwünschten Spannungszuständen im Bauteil führen und für gebogene, flächige Bauteile ungeeignet sind. Demgegenüber sind Pulverspritzverfahren für flächige Bauteile geeignet, welche jedoch eine korrosionsanfällige Porosität aufweisen. Somit ist eine Überführung des Gradientenkonzepts in industrielle Anwendungen, wie beispielsweise Hitzeschilde für Brennkammern von Gasturbinen, nicht erreicht worden. Die typischen relevanten Abmessungen solcher Hitzeschilde liegen im Bereich von circa 100 mm · 100 mm, mit einer gebogenen Ausprägung.

Dantz [20] und Borchert [21] lieferten die Grundlagen für eine pulvermetallurgische Herstellung von $8Y\text{-ZrO}_2\text{-NiCr8020}$ -Gradientenwerkstoffen mit 11 Einzelschichten. Diese besitzen einen teilweise nichtlinearen 3-Phasen-Gradienten, wie in Abbildung 1-1 dargestellt. Die Wärmebehandlung der kaltgepressten pulvermetallurgischen Modellkörper erfolgte mittels Mikrowellensinterung. Durch die Gradierung der Zusammensetzung und einer geringen Menge an Zirkonsilikat-Zugabe konnte eine verbesserte Thermoschockbeständigkeit erzielt werden. Eine Untersuchung im Temperaturbereich von $1300\text{ °C} \rightarrow 70\text{ °C}$ (Brennergasttemperatur 1550 °C) an zylindrischen Gradientenkörpern ergab eine gegenüber gleich dicken Spritzschichten erhöhte Zykluszahl um den Faktor 40 [21]. Weiterhin zeigte die Erweiterung des Stoffsystems um ZrSiO_4 als Additiv in der Keramikphase, dass eine bei 1200 °C oxidationsbeständige FGM-Wärmedämmschicht generiert werden konnte [21]. Um die Reduzierung der Eigenspannung durch die Gradierung zu verifizieren, wurden zerstörungsfreie Eigenspannungsmessungen unter der Verwendung unterschiedlicher Strahlungsquellen mit Hilfe von Beugungsmethoden durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Einsatz von ZrSiO_4 in der keramischen Phase entscheidend für die Reduktion der Eigenspannungen ist. Begründet wurde dies durch die Ausbildung eines Mikrorissnetzwerks innerhalb der keramischen Phase, womit eine Spannungsrelaxation der während der thermischen Zyklisierung induzierten Zugspannungen in der keramikreichen Seite erreicht wird [20].

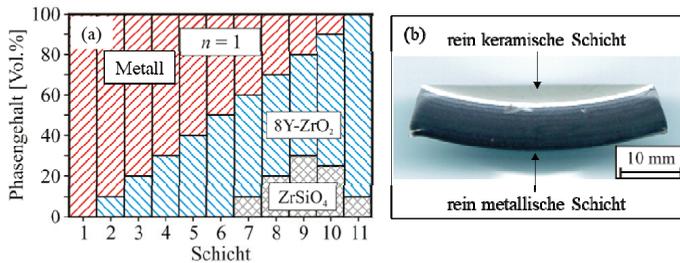


Abbildung 1-1: (a) Verlauf des Zusammensetzungsgradienten mit 11 Einzelschichten im Stoffsystem $8Y\text{-ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4\text{-NiCr8020}$ und (b) zugehörige Querschliffaufnahme, nach [21].

Die Vorarbeiten zur rissfreien Herstellung von Keramik-Metall Gradientenkörpern im Stoffsystem $8Y\text{-ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4\text{-NiCr8020}$ mittels Vakuum-Schlickerguss und anschließendem Kaltisostatischem Pressen erfolgten von Wu [17]. Es wurde gezeigt, dass durch eine systematische Einstellung des Gehalts der ZrSiO_4 -Phase und der Partikelgröße der $8Y\text{-ZrO}_2$ -Phase eine Anpassung der Schrumpfrate der einzelnen Schichten während der drucklosen Sinterung erreicht werden kann. Unvorteilhaft ist jedoch die Limitierung der Probengröße und der Minstdicke der einzelnen Schichten des Gradientenwerkstoffs, aufgrund der gewählten Grünkörperprozessierung. Weiterhin wurde eine unkontrollierte Biegung der gesinterten Körper nachgewiesen. Aufgrund des gewählten Herstellungsverfahrens kann deshalb eine Anwendung, beispielsweise als Wärmedämmschicht, nicht umgesetzt werden.

Nachteilig zeigt sich außerdem die Porosität innerhalb der keramischen Deckschicht des gesinterten Gradientenkörpers, da hierdurch im Anwendungsfall als Wärmedämmschicht ein Zutritt korrosiver Spezies ermöglicht wird. Beispielsweise ist die Verbindung Vanadiumpentoxid in Spuren im Brennstoff enthalten und kann zu einer Degradation von Y_2O_3 -stabilisierten ZrO_2 -Wärmedämmschichten durch chemische Reaktion führen.

Eine Möglichkeit den Zutritt von korrosiven Spezies zu unterbinden, kann unter anderem über eine Oberflächenmodifizierung im Sinne einer Versiegelung der keramischen Oberseite der Gradientenkörper erreicht werden. Ein Verfahren zur Versiegelung von keramischen Materialien ist das atmosphärische Plasma-Verfahren LAMPP, *laser-assisted microwave plasma processing*. Durch die Kombination von Mikrowellen- und Laserstrahlung, kann sowohl eine im Vergleich zu direkter Lasermaterialbearbeitung vergrößerte Wärmeeinflusszone als auch eine Reduzierung des Temperaturgradienten während der Oberflächenmodifizierung ermöglicht werden, was eine wesentlich materialschonendere Bearbeitung zur Folge hat [22].

Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Wärmedämmschichtsystems, mit einem Zusammensetzungsgradienten, das sowohl eine hinreichende Wärmedämmung als auch eine keramische Deckschicht mit ausreichender Korrosionsstabilität bereitstellt. Demzufolge muss die Porosität der keramischen Deckschicht im oberflächennahen Bereich reduziert, respektive eliminiert, werden. Diese Oberflächenmodifizierung soll mittels LAMPP erfolgen, wodurch eine Versiegelung der keramischen Deckschicht generiert werden soll. Im Vordergrund steht hierbei maßgeblich die systematische Untersuchung geeigneter Prozessparameter zur Plasmazündung und Steuerung.

Die Verfahrensentwicklung des Wärmedämmschichtsystems soll über ein neues Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung von flächigen, dünnen Bauteilen mit einem teilweise nichtlinearen Mehrphasen-Zusammensetzungsgradienten im Stoffsystem $8\text{Y-ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4\text{-NiCr8020}$ erfolgen. Durch druckloses Sintern der Grünkörper soll eine hohe Formgebungsfreiheit ermöglicht und ein gesinterter Körper mit geringen inneren Spannungen erzielt werden.

In Abbildung 1-2 ist schematisch die Methodik der Verfahrensentwicklung zusammengefasst, die in dieser Arbeit verfolgt wird.

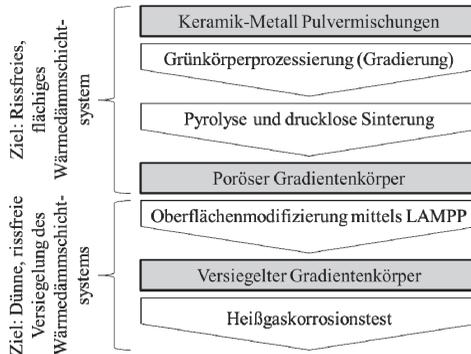


Abbildung 1-2: Schematische Darstellung der Methodik der verwendeten Verfahrensentwicklung.

Die Charakterisierung der Gradientenkörper soll sowohl im gesinterten als auch im zusätzlich versiegelten Zustand erfolgen. Durch mikroskopische Methoden soll die Morphologie evaluiert und die zugehörigen Phasenausbildungen über Röntgendiffraktometrie sowie energiedispersiver Zusammensetzungsanalyse ermittelt werden. Auch die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit und ausgewählte mechanische Eigenschaften sollen untersucht werden.

Prozesseitig soll während der Versiegelung die Bestimmung der Temperatur mittels Pyrometrie und die Plasmacharakterisierung mittels optischer Emissionsspektroskopie erfolgen. Eine simulatorische Temperaturbetrachtung während der Laser-Material Wechselwirkung soll die Analysen ergänzend unterstützen.

Um eine Aussage über eine mögliche Anwendung als Wärmedämmschicht in Gasturbinen zu erörtern, soll simulatorisch die Korrelation von Schichtdicken und Krümmung, respektive induzierter Spannungen des Gradientenkörpers durch die Wärmebehandlung dargelegt werden.

Eine abschließende Bewertung der Versiegelung soll durch einen Heißgaskorrosionstest erfolgen.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Im Folgenden wird ein Überblick über die grundsätzlichen Aspekte der Grundwerkstoffe gegeben, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Anschließend werden Gradientenwerkstoffe konzeptionell betrachtet und sowohl die gebräuchlichsten Herstellungsverfahren als auch Anwendungsgebiete erläutert. Abschließend werden derzeit verwendete Wärmedämmschichtsysteme beschrieben und die Konzeption einer Oberflächenmodifizierung mittels kombinierter Laser- und Mikrowellenstrahlung erklärt.

2.1 Eigenschaften eingesetzter Grundwerkstoffe

2.1.1 Zirkoniumoxid

Ein entscheidender Faktor für die technische Anwendbarkeit von Zirkoniumoxid (ZrO_2) ist die Phasenausbildung bei Temperaturänderung und somit die thermodynamische Stabilität. Die kristallographische Phase kann über die Zugabe von Stabilisatoren gesteuert werden. Im Folgenden wird ein Überblick über die Phasenausbildung des reinen Oxids und stabilisiertem ZrO_2 gegeben.

Phasenausbildung

Grundsätzlich liegt reines ZrO_2 in drei kristallographischen Modifikationen vor, die in Abbildung 2-1 dargestellt sind.

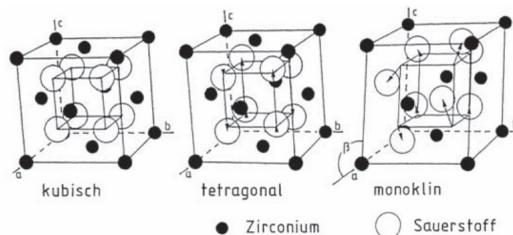
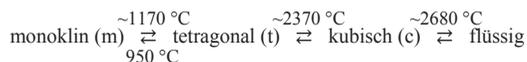


Abbildung 2-1: Kristallographische Modifikationen des reinen ZrO_2 [23].

Abhängig von der Umgebungstemperatur bildet sich die monokline, tetragonale oder kubische Kristallstruktur aus:



Die Phasentransformation basiert auf der Generierung von Sauerstofflücken aufgrund erhöhter thermischer Energie und auf der Verzerrung des Kristallgitters, induziert durch eine minima-

le Auslenkung der Sauerstoffionen aus ihrer idealen Lage im Gitter [24]. Im Temperaturbereich von 2680 °C bis 2370 °C liegt die kubische Hochtemperaturphase mit Kalziumfluoritgitterstruktur (CaF_2) vor. Bei Temperaturerniedrigung transformiert das Gitter in die tetragonale Modifikation (verzerrtes CaF_2 -Gitter). Wird eine Temperatur von 950° C unterschritten, wandelt sich das Gitter in die monokline Phase um. Damit verbunden ist eine Volumenexpansion von 3–5 %. Dieser Volumensprung induziert eine Spannungsüberhöhung (Scherverformung) im Material, was schließlich zur Schädigung des Bauteils durch Rissbildung führt. Aufgrund dessen ist die technische Anwendung von reinem ZrO_2 nur unter sehr diskreten Gesichtspunkten möglich. Weiterhin ist die Umwandlung der tetragonalen zur monoklinen Phase mit einer thermischen Hysterese versehen. So erfolgt bei Erwärmung von monoklinem ZrO_2 die Umwandlung in die tetragonale Struktur bei einer Temperatur von 1170 °C unter Volumenkontraktion.

Alle Umwandlungen sind reversibel und es sind keine Diffusionsvorgänge nötig (martensitische Umwandlung) [24–26]. Neben den Hauptmodifikationen wurden noch weitere Phasen ermittelt, wie beispielweise die Ausbildung einer orthorhombischen Struktur bei einer induzierten Last von 50 GPa [27].

Stabilisiertes ZrO_2

Für technische Anwendungen muss die Umwandlung in die monokline Phase verhindert werden. Die Stabilisierung der Hochtemperaturphasen bis hin zu Raumtemperatur wird mittels Dotierung mit Oxiden alloveralenter Kationen (CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , Sc_2O_3 , In_2O_3) realisiert [28–30]. Die Kationen nehmen die Position von Zr^{4+} im Kristallgitter ein und erzeugen aufgrund der geringeren Wertigkeit Sauerstoffleerstellen. Infolge des unterschiedlichen Kationenradius verspannt sich das Kristallgitter, wodurch eine Phasenumwandlung unterbunden wird [31].

Aufgrund der guten Langzeit-Phasenstabilität hat Y_2O_3 -stabilisiertes ZrO_2 die größte technische Relevanz für die Anwendung als Hochtemperaturwerkstoff [29]. In Abbildung 2-2 ist der technisch relevante Bereich des Phasendiagramms von $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ dargestellt. Meist wird jedoch nur der Bereich bis zu einem Stabilisierungsgehalt von 8 Mol-% Y_2O_3 verwendet, da sich bei noch höheren Yttriumgehalten die unerwünschte δ -Phase $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ ausbildet [24, 32].

Die Nomenklatur der technischen relevanten Y- ZrO_2 -Keramiken beschränkt sich meist auf drei Bezeichnungen. Y-TZP Keramik (engl. *tetragonal zirconia polycrystals*) bezeichnet ein tetragonales, polykristallines Zirkoniumoxid mit einem Anteil von 2-3 Mol-% Y_2O_3 und besteht aus einem Phasengemisch aus metastabiler, tetragonaler Phase mit gezielter Minimierung monokliner und kubischer Anteile. Die Herstellung erfolgt meist mit sehr feinem Ausgangspulver ($d_{100} < 100$ nm) im tetragonalen Phasenfeld ($T_{\text{sinter}} = 1400$ °C bis 1500 °C) [24]. Y-TZP Keramik wird üblicherweise als Strukturbauteil angewendet, denn die gezielte Einstellung der Korngröße und des Stabilisatorgehalts forciert bei mechanischer Belastung die Umwandlung der metastabilen t-Phase in die monokline Modifikation. Somit wird bei Spannungsüberhöhung und folglich Rissinitiierung im Material eine Phasenumwandlung durch hohe Spannungen an der Rissspitze induziert. Die Umwandlung in die monokline Phase ist mit einer Volumenzunahme verbunden, weshalb sich um den Riss eine Umwandlungszone ausbildet, die eine Rissfortpflanzung unterbindet. Diese spannungsinduzierte Umwandlungsverstärkung trägt maßgeblich zur Erhöhung der Bruchzähigkeit des Materials bei [33].

Y-PSZ (engl. *partially stabilized zirconia*) ist ein teilstabilisiertes Zirkoniumoxid mit einem Anteil von 3–5 Mol-% Y_2O_3 . Einerseits kann gezielt die tetragonale t' -Phase durch Erhitzung des Materials bis in die kubische oder flüssige Phasenregion und anschließendem Quenchen eingestellt werden [34]. Da die t' -Phase beim Abkühlen nicht in die monokline Phase transformiert, besitzt diese eine außergewöhnlich hohe Bruchzähigkeit. Andererseits kann ein Phasengemisch aus kubischer Phase mit feinen tetragonalen Ausscheidungen eingestellt werden. Hierzu wird das Material im kubischen Phasenfeld gesintert und anschließend im tetragonalen Phasenfeld bei langsamer Abkühlgeschwindigkeit wärmebehandelt [24]. Diese gezielte Phasenausbildung führt zu herausragenden mechanischen Eigenschaften, wie beispielsweise einer hohen Bruchfestigkeit von 400 MPa bis 800 MPa oder einer Bruchzähigkeit von $7 \text{ MPa m}^{1/2}$ bis $15 \text{ MPa m}^{1/2}$.

Y-FSZ (engl. *fully stabilized zirconia*) ist ein vollstabilisiertes ZrO_2 und besteht aus der kubischen Phase mit einem Y_2O_3 Anteil von typischerweise 8 Mol-%, welche von Raumtemperatur bis zu $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Phasentransformationen erhalten bleibt. Aufgrund des hohen Anteils an dotierten Kationen besitzen diese Keramiken die höchste Sauerstoffionen-Leitfähigkeit. Deshalb sind die Hauptanwendungsgebiete der Einsatz als Elektrolyt in Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) und als Sauerstoffsensor [24, 35].

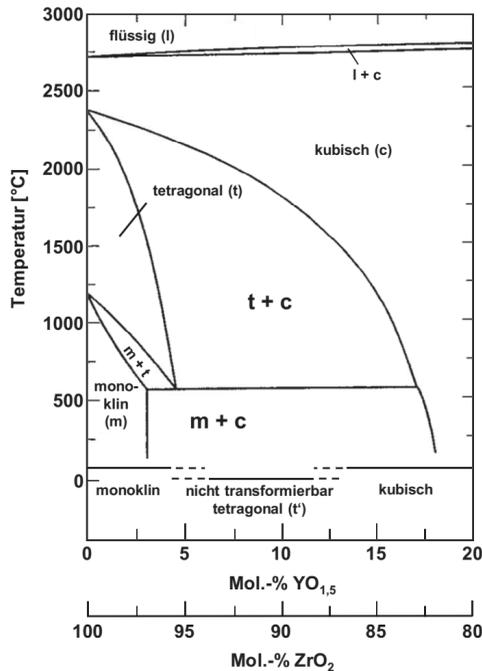


Abbildung 2-2: Technologisch relevanter Ausschnitt des Phasendiagramms $ZrO_2 - Y_2O_3$ [34].

2.1.2 Zirkoniumsilikat

Die intermediäre Verbindung ZrSiO_4 , als Zirkoniumsilikat oder auch Zirkon betitelt, dient als Ausgangsmaterial zur ZrO_2 -Synthese. Durch gezielte Wärmebehandlung, beispielsweise durch ein thermisches Plasma, wird ZrSiO_4 in einer Festkörperdissoziation zu ZrO_2 und einer amorphen Phase aus SiO_2 zersetzt. Die kritische Temperatur für die Dissoziation wurde im Bereich von 1660 °C bis 1680 °C ermittelt [36, 37]. Die Zersetzungstemperatur ist jedoch stark abhängig von der Korngröße und dem Grad an Verunreinigungen im Material. Bereits geringe Mengen (wenige Gew.-%) implizieren eine Herabsetzung der Dissoziationstemperatur auf 1450 °C [36]. Die Rekombination von ZrO_2 und SiO_2 zu ZrSiO_4 erfolgt bei Temperaturen oberhalb von 1260 °C [38]. Der notwendige Temperaturbereich ist hierbei abhängig von der Modifikation des Siliziumdioxids und wird üblicherweise zwischen ca. 1450 °C und 1550 °C gewählt, um eine möglichst hohe Syntheserate zu forcieren [39].

Eigenschaften und Anwendung

Dichtes, kristallines ZrSiO_4 besitzt einen Elastizitätsmodul im Bereich von 239 GPa bis 282 GPa, bei einer Bruchfestigkeit von 320 ± 20 MPa und einer Bruchzähigkeit von $3,0 \pm 0,4$ MPa $\text{m}^{1/2}$ [40–42]. ZrSiO_4 weist einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $5,3 \cdot 10^{-6}$ 1/K (von RT bis 1500 °C) auf. Die Wärmeleitfähigkeit liegt im Bereich von 6,1 W/(mK) (bei 100 °C) und 4,0 W/(mK) (bei 1500 °C) [38]. Auf Grund der guten thermischen Stabilität und guten mechanischen Kennwerte wird ZrSiO_4 als Feuerfestmaterial in der Industrie und als Mahlkörper für mechanische Zerkleinerung eingesetzt [24].

Bestrebungen das Y- ZrO_2 durch ZrSiO_4 als Wärmedämmschichtmaterial zu substituieren, zeigten sich aufgrund des niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten und der geringeren Wärmedämmfähigkeit als nicht zielführend, obgleich ZrSiO_4 eine bessere Beständigkeit gegenüber Heißgaskorrosion aufweist [43]. Eine Zugabe von definierter Menge ZrSiO_4 zur keramischen Phase von 8Y- ZrO_2 / ZrSiO_4 -NiCr Gradientenwerkstoffen führte zu einer signifikanten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit bis 1100 °C. Aufgrund der Reduktion der phasenspezifischen Sauerstoffionenleitfähigkeit des 8Y- ZrO_2 , wird die Oxidation der metallischen Phase im Gradientenkörper gehemmt [21]. Ein zusätzlicher wichtiger Aspekt ist die Ausbildung eines Mikrorissnetzwerks innerhalb der keramischen Phase an den Grenzflächen der ZrSiO_4 -Partikel und zwischen selbigen. Dieses Rissnetzwerk verringert den makroskopischen Elastizitätsmodul und verbessert somit die Thermoschockbeständigkeit [20].

2.1.3 Nickelbasis-Legierungen

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums im Gasturbinenbau für Flugzeuge und für stationäre Gasturbinen sind Nickelbasis-Legierungen im Bereich der metallischen Hochtemperaturwerkstoffe die mechanisch, thermisch und korrosiv am weitesten entwickelte Gruppe. Die fortwährende Forderung nach der Steigerung des thermischen Wirkungsgrads moderner Verbrennungsmaschinen bedingt eine fortschreitende Erhöhung der Verbrennungstemperatur. Jedoch stets unter der Prämisse einer durchgehenden Beibehaltung der mechanischen Eigenschaften, auch bei hohen Temperaturen. Dies wird über eine Teilchenhärtung mittels Ausscheidung der γ' -Phase erreicht. Das Basiselement Nickel zeigt eine dauerhafte Phasenstabilität (kubisch flä-

chenzentriert, kfz) von RT bis zum Schmelzpunkt. Durch Legierung mit Cr oder Al wird auch bei hohen Anwendungstemperaturen ein ausreichender Korrosionsschutz gewährleistet [26].

NiCr8020

Die Legierung NiCr8020 gehört zur Gruppe der Nickelbasis-Legierungen. Die Gitterposition des Nickels wird durch das Legierungselement Cr substituiert. Dies hat zur Folge, dass die Bewegung von Versetzungen behindert wird (Mischkristallverfestigung) und der Korrosionsschutz durch die Bildung einer Cr_2O_3 -Deckschicht verbessert wird. Die in dieser Arbeit verwendete NiCr8020-Legierung besitzt ein Elastizitätsmodul von 210 GPa und eine Zugfestigkeit von 600 MPa bis 800 MPa.

NiCr8020 besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von 15 W/(mK) und der mittlere lineare Wärmeausdehnungskoeffizient wird mit $15 \cdot 10^{-6}$ 1/K (zwischen 20 °C und 400 °C) angegeben [44]. Die industrielle Anwendung von NiCr8020 ist vor allem im Bereich der Halbleitermaterialien. In der angewandten Forschung stellt es ein adäquates Modellmaterial für Ni-Basis-Superlegierung dar [21, 45, 46].

2.2 Gradientenwerkstoffe

2.2.1 Konzeption der Gradientenwerkstoffe

In der Natur ist das Konzept der Gradierung zur Reduzierung von Spannungen vielmehr die Regel als die Ausnahme. So weisen die Halme vieler Gräser eine Gradierung des Fasergehalts auf, um eine optimale Anpassung an die Biegebelastungen durch den Wind zu ermöglichen [47]. Außerdem finden sich in der Natur hierarchische Strukturen, um ein optimal angepasstes Verhältnis von Steifigkeit zu Gewicht zu erhalten. Dies wird beispielsweise bei tragenden Strukturen wie Knochen über einen Dichtegradienten erreicht [48].

Die Idealvorstellung der Kombination der positiven Eigenschaften zweier Materialklassen, führte zur Konzeption der Gradientenwerkstoffe (engl. *functionally graded materials*, FGM). In der Materialforschung erfolgte die erste gezielte Anwendung einer Gradierung in den 70er Jahren. Um die Herstellung von Lichtleitern für die Nachrichtentechnik zu ermöglichen wurden optische Gläser mit gradiertem Brechungsindex entwickelt [49]. Im weiteren Verlauf wurden Anfang der 80er Jahre erste Verbundwerkstoffe im Bereich der Wärmedämmschichten entwickelt, die einen Zusammensetzungsgradienten innehatten. Die Intention war eine Reduzierung der Spannungen an der Grenzfläche, die aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Phasen auftraten [50].

Allgemein können Gradientenwerkstoffe eingeteilt werden nach [51]:

- Kombination der Werkstoffklassen (Metall-Keramik, Polymer-Keramik, Metall-Metall).
- Gebiet der Gradierung relativ zu den Bauteilabmessungen, siehe Abbildung 2-3 [52].
- Gradierungsgeometrie: ein-, zwei- oder dreidimensional und Verlauf (symmetrisch, axial, radial oder zylindrisch).

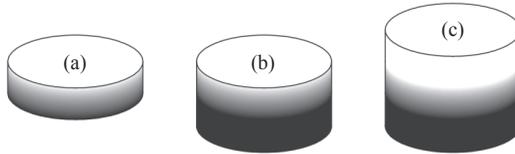


Abbildung 2-3: Mögliche Konzepte der Gebietsverteilung der Gradierung. (a) gradierte Platte; (b) gradierte Beschichtung; (c) gradierte Verbindung, nach [52].

Im Anwendungsfall bedingen zum Teil diffizile Betriebsbedingungen unterschiedliche Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe. Diese Anforderungen können sowohl mechanischer als auch physikalischer Natur oder eine Kombination daraus sein. Die Außenbereiche der Turbinenschaufel einer Gasturbine müssen beispielsweise Temperaturen von über 1200 °C widerstehen. Gleichzeitig muss der strukturelle Bereich eine hohe Festigkeit, Zähigkeit und geringe Neigung zum Kriechen aufweisen. Darüber hinaus ist eine Korrosionsbeständigkeit gegenüber chemischem Angriff unerlässlich. Dies wird derzeit durch einen Schichtaufbau realisiert, wie in Kapitel 2.3.2 gezeigt. Der abrupte Übergang zwischen den einzelnen Schichten im Verbund führt jedoch zu lokalen Spannungskonzentrationen aufgrund unterschiedlicher thermophysikalischer Eigenschaften, beispielsweise der Wärmedehnung. Die Verringerung dieser lokalen thermomechanischen Spannungen kann durch eine Gradierung der Zusammensetzung der beteiligten Phasen erreicht werden [53]. Diese inhomogene Phasenverteilung impliziert eine Multifunktionalität im Material. Zusammensetzungsgradienten stellen neben Morphologie-, Struktur- und Verteilungsmustergradienten die geläufigste Form der Gradierung dar. Erreicht werden kann eine Gradierung außerdem durch Variation von Merkmalen wie Korngröße oder -form in polykristallinen Gefügen, Porengröße oder -form in porösen Systemen, sowie Fasergehalt oder -ausrichtung in faserverstärkten Werkstoffen.

2.2.2 Verfahren zur Herstellung von Keramik-Metall Gradientenwerkstoffen

Die Einteilung der Herstellungsverfahren kann über den Ausgangszustand der verwendeten Materialien erfolgen, siehe Abbildung 2-4. Im Folgenden werden die wichtigsten Verfahren beschrieben.

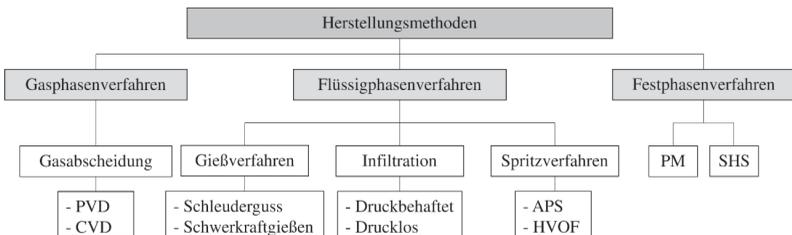


Abbildung 2-4: Einteilung der typischen Herstellungsverfahren für Gradientenwerkstoffe.