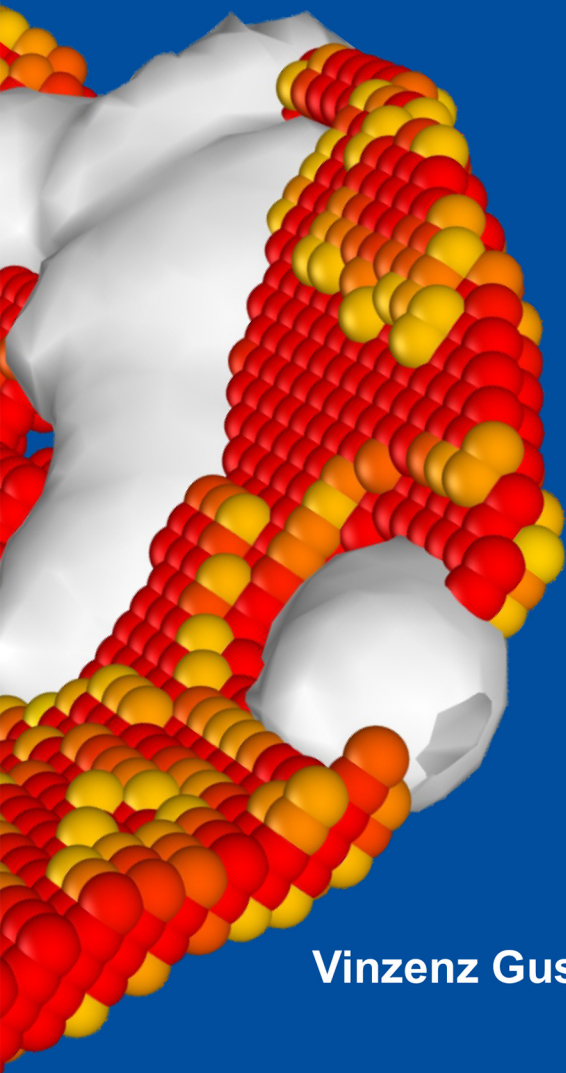




Institut für Materialprüfung,
Werkstoffkunde und
Festigkeitslehre

Dissertation



Vinzenz Guski

**Experimentelle Charakterisierung und
mikrostrukturbasierte Modellierung der
Schädigung in porösen Keramikschichten**

Experimentelle Charakterisierung und mikrostrukturbasierte Modellierung der Schädigung in porösen Keramiksichten

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Vinzenz Guski

aus Reutlingen

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Siegfried Schmauder
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Joachim Bill

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2023

Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre
der Universität Stuttgart

2023

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als akademischer Mitarbeiter am Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF) an der Universität Stuttgart. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Tätigkeit wurden vorwiegend mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF-Förderkennzeichen 13X4012C), mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Förderkennzeichen SCHM 746/211-1 und 211-2) und Mitteln aus einem Industrieprojekt mit Nissan Motor Co., Ltd. finanziert. Für die finanzielle Unterstützung und damit Ermöglichung meiner Forschung bedanke ich mich sehr.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Siegfried Schmauder als mein Hauptbetreuer für die Möglichkeit in dem spannenden Themenfeld der Hochtemperaturbrennstoffzelle und der Multiskalensimulation zu forschen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der selbständigen Bearbeitung des Promotionsprojektes. Ebenso danke ich herzlich für die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, die einen stetigen Fortschritt meiner Arbeit ermöglichte, sowie für die Übernahme des Hauptberichtes der vorliegenden Abhandlung. Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. rer. nat. Joachim Bill für das Interesse an dieser Arbeit als Mitbetreuer und für die Übernahme des Mitberichtes. Zudem möchte ich Herrn Prof. Techn. Dr. Damian Vogt für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Für Ratschläge und wertvolle Diskussionen im Bereich der Hochtemperaturbrennstoffzelle danke ich Herrn Dr. Syed-Asif Ansar, Frau Dr. rer. nat. Noriko Sata und Frau Zeynep Ilhan vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Stuttgart sowie Herrn Keita Iritsuki (Nissan Motors Co., Ltd.).

Weiter danke ich sehr Herrn Prof. Dr. Erkan Oterkus und Frau Dr. Selda Oterkus (University of Strathclyde) für ihre Gastfreundschaft während meines Aufenthalts an der University of Strathclyde und für hilfreiche Diskussionen auf dem Forschungsgebiet der Peridynamics.

Für die hilfreichen Ratschläge und Diskussionen im Bereich der Finite-Elemente-Methode-Simulationen danke ich Frau Dr.-Ing. Yanling Schneider, Herrn Dr.-Ing. Ulrich Weber und Herrn Dr.-Ing. Peter Weidmann.

Den Herren Dr.-Ing. Martin Hummel, Wolfgang Verestek und Dennis Rapp danke ich sehr für die große Unterstützung in der Linux-Welt und für die vielen gehaltvollen Diskussionen.

Weiterer besonderer Dank gilt meinen ehemaligen Kollegen Herrn Dr.-Ing. David Molnar und Herrn Dr.-Ing. Immanuel Schäfer, die den Arbeitsalltag durch die abwechslungsreichen Gespräche zu etwas Besonderem gemacht haben.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen studentischen Hilfskräften, Studienarbeitern sowie Bachelor- und Masterabsolventen für ihren Einsatz. Sie haben durch ihre Mithilfe ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die Bearbeitungszeit des Promotionsprojektes am IMWF war wesentlich durch das freundliche Arbeitsklima und zahlreiche, hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen geprägt. Hierfür

danke ich den Herren Dr. rer. nat. Peter Binkele, Dr.-Ing. Axel Krebs, Dr. rer. nat. Alejandro Mora, Dr.-Ing. Alen Prskalo und Stefan Küster sowie allen Kolleginnen und Kollegen des Instituts, die ich bisher nicht namentlich erwähnt habe.

Meinem guten Freund Herrn Maximilian Würz bin ich für das Korrekturlesen großer Teile meiner Erstfassung zu besonderem Dank verpflichtet. Durch seine gründliche Durchsicht konnte er mir viele wertvolle Hinweise und Anregungen geben.

Nicht zuletzt hat auch der große Rückhalt aus meinem Familien- und Freundeskreis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder für die großartige Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit.

Zu guter Letzt geht mein größter Dank an meine Frau Christine und unserem gemeinsamen Sohn Maximilian. Ihr seid mein größtes Glück!

Waiblingen, im Juni 2023

Vinzenz Guski

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	I
Kurzfassung	V
Abstract	IX
1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Problemstellung	2
1.3. Lösungsweg	2
2. Stand der Technik	5
2.1. Brennstoffzelle	5
2.1.1. Grundlagen	5
2.1.2. Festoxidbrennstoffzelle	9
2.1.3. Materialien in Festoxidbrennstoffzellen	12
2.2. Plasmaspritzverfahren	14
2.2.1. Verfahren	14
2.2.2. Mikrostruktur	15
2.2.3. Plasma-gespritzte Keramiken	16
2.2.4. Eigenspannungen	17
2.3. Mikrostrukturekonstruktion	20
2.3.1. Bilddatenerzeugung	21
2.3.2. Rekonstruktion des betrachteten Volumens	22
2.3.3. Bildanalyse und Segmentierung	23
2.3.4. Erzeugung des Simulationsmodells	24
2.4. Numerische Simulationsmethoden	24
2.4.1. Homogenisierungstechnik	25
2.4.2. Finite-Elemente-Methode	27
2.4.3. Weitere kontinuumsmechanische Methoden	31
3. Experimentelle Untersuchungen	37
3.1. Elastizitätsmodul	37
3.2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient	43
3.3. Wärmekapazität	44
3.4. Wärmeleitfähigkeit	45
3.5. Porosität	47
3.6. Elektrische Leitfähigkeit	48
3.7. Indentationsprüfung und Biegeversuche	48
3.8. Festigkeit - Weibull-Statistik	53
3.9. Bestimmung der Eigenspannungen	56
3.10. Fazit der experimentellen Untersuchungen	57
4. Mikrostrukturekonstruktion	59
4.1. Bilddatenerzeugung	60

4.2.	Rekonstruktion	65
4.3.	Bildanalyse und Segmentierung	66
4.4.	Erzeugung des Simulationsmodells - Diskretisierung	74
4.5.	Fazit der 2D und 3D Mikrostrukturekonstruktion	81
5.	Analytische Materialmodellierung	83
5.1.	Thermophysikalische Eigenschaften	83
5.1.1.	Modell von Sevostianov	83
5.2.	Mechanische Eigenschaften	85
5.2.1.	Modell von Sevostianov	85
5.2.2.	Modell von Kroupa	87
5.3.	<i>Cross-Property</i> -Verknüpfung	88
5.4.	Eigenspannungen	89
5.4.1.	Modell von Tsui und Clyne	89
5.4.2.	Untersuchung zum Einfluss der Auslagerung	96
5.5.	Fazit der analytischen Materialmodellierung	97
6.	Numerische Voruntersuchungen und Validierung	99
6.1.	Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung	99
6.1.1.	Analytische Lösung: Kirsch's Gleichung	100
6.1.2.	Peridynamics	104
6.2.	Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung	109
6.2.1.	Analytische Lösung	109
6.2.2.	Peridynamics	110
6.2.3.	Finite-Elemente-Methode	111
6.3.	Fazit der numerischen Voruntersuchungen	113
7.	Simulationen zur Schädigung der Mikrostruktur	115
7.1.	Untersuchungen mit der Finite-Elemente-Methode	116
7.1.1.	Beschreibung der zweidimensionalen Modelle	116
7.1.2.	Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle	118
7.1.3.	Beschreibung der dreidimensionalen Modelle	127
7.1.4.	Simulationsergebnisse der dreidimensionalen Modelle	128
7.2.	Untersuchungen mit Peridynamics	136
7.2.1.	Beschreibung der zweidimensionalen Modelle	136
7.2.2.	Konstitutivmodell	137
7.2.3.	Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle	138
7.2.4.	Beschreibung der dreidimensionalen Modelle	143
7.2.5.	Simulationsergebnisse der dreidimensionalen Modelle	144
7.3.	Weibull-Analyse	152
7.4.	Fazit der Schädigungsmodellierung	156
8.	Zusammenfassung und Ausblick	159
9.	Eigene Veröffentlichungen	163
10.	Literaturverzeichnis	165
	Abbildungsverzeichnis	179
	Tabellenverzeichnis	183

Anhang	185
A. Mikrostrukturekonstruktion	185
B. Analytische Materialmodellierung	187
C. Numerische Voruntersuchungen	189
D. Mikrostrukturbasierte Simulationen	197

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzverfahren
APU	Hilfsaggregat (engl. <i>Auxiliary Power Unit</i>)
ASC	Anodengestützte Zelle (engl. <i>Anode Supported Cell</i>)
BSZ	Brennstoffzelle
CSC	Kathodengestützte Zelle (engl. <i>Cathode Supported Cell</i>)
DEM	Diskrete-Elemente-Methode
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTA	Differenzthermoanalyse
EET	Elementausfall-Methode (engl. <i>Element Elimination Technique</i>)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESC	Elektrolytgestützte Zelle (engl. <i>Electrolyte Supported Cell</i>)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. <i>Focused-Ion Beam</i>)
HPC	Höchstleistungsrechnen (engl. <i>High Performance Computing</i>)
IKTS	Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme
IMWF	Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LAMMPS	Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator
LPS	Linear Peridynamic Solid
MD	Molekulardynamik
MPA	Materialprüfungsanstalt
MSC	Metallgestützte Zelle (engl. <i>Metal Supported Cell</i>)

KZM	Kohäsivzonenmodell (engl. <i>Cohesive Zone Model</i>)
PD	Peridynamics
PEMFC	Polymere-Elektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl. <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>)
PMB	Prototype Microelastic Brittle
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>Physical Vapour Deposition</i>)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RVE	Repräsentative Volumen-Einheitszelle
SOFC	Festoxidbrennstoffzelle (engl. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>)
SPH	Smoothed Particle Hydrodynamics
UN	Vereinte Nationen (engl. <i>United Nations</i>)
VPS	Vakuumplasmaspritzverfahren
XCT	Röntgen-Computertomographie
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl. <i>X-Ray Diffraction</i>)

Kleine Symbole

a	mm^2/s	Temperaturleitfähigkeit
a_c	m	kritische Risslänge
c	Pa/m^4	Bindungskonstante
c_p	W/kgK	Spezifische Wärmekapazität
d_v	m	Porenradius
d	m	Probendicke
h_{na}	μm	Neutrale Faser
k_g	W/mK	Wärmeleitfähigkeit des Gases
l	m	Probenlänge
m	GPa	Weibullmodul
p	bar	Druck
p_i	bar	Partialdruck der Komponente i
\tilde{p}	–	Porosität
s_c	–	kritische Dehnung
w	μm	Durchbiegung
z	–	Äquivalentzahl
\tilde{z}	m	Krümmung

Große Symbole

E	GPa	Elastizitätsmodul
E^0	V	Thermodynamisch reversible Zellspannung
E_{max}	V	Maximale Zellspannung
F_{max}	N	Maximalkraft
F	C/mol	Faraday-Konstante, $F = 96485,34 \text{ Cmol}^{-1}$
G_c	J/m ²	Kritische Energiefreisetzungsrate
ΔG	J	Freie Enthalpie
ΔH	J	Reaktionsenthalpie
H	Pa	Härte
I	m ⁴	Flächenträgheitsmoment
K_{Ic}	MPam ^{1/2}	Bruchzähigkeit
R	J/molK	Allgemeine Gaskonstante, $R = 8,31447 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
ΔS	J	Reaktionsentropie
M	Nm	Biegemoment
P	N	Prüfkraft
T	K	Temperatur
V	m ³	Volumen

Griechische Symbole

α	1/K	Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\tilde{\alpha}$	–	Schädigungskonstante
ε	–	Dehnung
$\dot{\varepsilon}$	1/s	Dehnrage
λ	W/mK	Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
$\tilde{\rho}$	1/m ³	Rissdichte
σ_f	MPa	Bruchspannung
σ_{th}	MPa	Thermische Spannung
κ	mm	Krümmung
ν	–	Querkontraktionszahl
η	–	Wirkungsgrad
δ	m	Horizont

Kurzfassung

Ziel dieser Abhandlung ist es, das mechanische Verhalten inklusive des Schädigungsverhaltens von plasma-gespritzten Keramiksichten zu untersuchen und mit Hilfe analytischer und numerischer Methoden zu modellieren. Diese Schichten sind Teil eines Dichtsystems in Hochtemperaturbrennstoffzellen, werden aber auch als Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln eingesetzt. Im Kern dieser Untersuchungen stand die Fragestellung, inwieweit eine sogenannte Grenzflächenphase oder auch Kontaktzone in den Schichten verantwortlich ist für das beobachtete mechanische Verhalten bezüglich der effektiven Steifigkeit, der Festigkeit sowie der Anisotropie des mechanischen Verhaltens. Dazu wurden die Schichten, die aus der Oxidkeramik Mg-Spinell bestehen, zuerst umfangreich experimentell charakterisiert. Zu den Untersuchungen zählten u.a. die Vier-Punkt-Biegung zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte, die Eindringprüfung nach Shetty zur Bestimmung der bruchmechanischen Eigenschaften, die integrale Bohrlochmethode zur Bestimmung der Eigenspannungen, die Messung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mittels Dilatometrie, die kalorimetrische Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität, die Messung der Dichte sowie die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit mittels Laser-Flash-Methode. Diese Daten dienen dem Verständnis des beobachteten Materialverhaltens, als Eingangsgrößen in die analytischen und numerischen Modelle sowie der Validierung der erarbeiteten Modelle und Interpretation der Simulationsergebnisse. Die entwickelten mikrostrukturbasierten Simulationsmodelle wurden auf Basis von rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen für den zweidimensionalen Fall und in Kombination mit dem Verfahren des fokussierten Ionenstrahls (FIB) für die dreidimensionalen Modelle erstellt. Basierend auf Daten, die mittels Bildanalyse der REM-Aufnahmen gewonnen wurden, wurden analytische Modelle zur Ermittlung der Anisotropie der linear-elastischen Eigenschaften sowie der Eigenspannungen in den plasma-gespritzten Mg-Spinell-Beschichtungen herangezogen. Zur Modellierung der Schädigung der keramischen Beschichtung wurde die neuartige Simulationsmethode Peridynamics verwendet und mit dem etablierten Simulationsverfahren der Finite-Elemente-Methode verglichen. Aufgrund der Neuartigkeit von Peridynamics wurden im Vorfeld der mikrostrukturbasierten Simulationen klassische mechanische Problemstellungen nachgerechnet und zur Validierung mit Ergebnissen von analytischen Modellen verglichen. Die Erkenntnisse daraus gingen in die folgenden mikrostrukturbasierten Simulationen ein. Der typischen Streuung bei den Eigenschaften von Keramiken wurde schließlich Rechnung getragen durch die Anwendung der Weibull-Analyse auf die Simulationsergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen zum einen die guten Eigenschaften als elektrischer und thermischer Isolator und zum anderen deutlich den erwarteten Einfluss des Plasmaspritzverfahrens auf die mechanischen Materialeigenschaften. Diese sogenannten effektiven Eigenschaften galt es über die Mikrostruktur in den analytischen Modellen sowie den mikrostrukturbasierten Simulationsmodellen abzubilden, damit sie schließlich in den schädigungsmechanischen Simulationen wiedergegeben werden können. Dies führt zu einer Herausforderung bei der Bildanalyse zur Rekonstruktion der Mikrostruktur für die Simulationsmodelle. Die komplexe Mikrostruktur mit ihren runden Poren, orientierten länglichen Poren, Mikrorissen sowie der Grenzflächenphase bzw. Kontaktzone zwischen den sogenannten Splats in der Beschichtung macht die Anwendung eines mehrstufigen Verfahrens mit verschiedenen Filtern zur Segmentierung der Phasen in den REM-Aufnahmen im Rückstreu-Elektronen Modus notwendig. Die Daten aus dem FIB/REM-Verfahren für die dreidimensionalen Modelle müssen zusätzlich korrekt zueinander orientiert

werden. Dazu dient der Schritt der sogenannten Registration.

Die analytischen Modelle zur Modellierung der anisotropen linear-elastischen Materialeigenschaften auf Basis von Bildanalysedaten und zur Modellierung der Eigenspannungen in den Schichten liefern gute Ergebnisse im Vergleich zu den experimentell bestimmten Kennwerten. Die so bestimmten Modellparameter der Rissdichte zeigt die Notwendigkeit der Berücksichtigung einer zusätzlichen Grenzflächenphase mit geringerer Steifigkeit und Festigkeit, um den großen Unterschied zwischen Eigenschaften des Vollmaterials und den effektiven Eigenschaften des plasma-gespritzten Materials zu erklären.

Die Untersuchungen zur Validierung der neuartigen Peridynamics-Methode wurden anhand der mechanischen Problemstellungen *Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung* und *Platte mit einseitiger Kerbe unter einachsiger Zugbelastung*, zu denen analytische Lösungen existieren, durchgeführt. Dabei zeigt sich grundsätzlich eine gute Übereinstimmung bei den Verschiebungen und den Normalspannungen mit den berechneten Ergebnissen und den FEM Simulationsergebnissen. Hingegen lieferte das vereinfachte Konstitutivmodell, das in den Peridynamics-Simulationen zur Beschreibung des linear-elastischen Materialverhaltens verwendet wurde, eine Abweichung bei den berechneten Schubspannungen. Ebenso zeigte sich ein erhöhter Berechnungsaufwand im Vergleich zur FEM.

Die numerischen Untersuchungen fanden sowohl an zweidimensionalen als auch an dreidimensionalen mikrostrukturbasierten Modellen statt. Insgesamt wurden je sechs Modelle erstellt und in die jeweiligen Raumrichtungen unter Zug belastet. Dies wurde sowohl mit der FEM als auch mit Peridynamics durchgeführt. Aufgrund des großen Berechnungsaufwandes durch die große Druckfestigkeit wurden nur die 2D FE-Modelle ebenfalls unter Druck belastet. Bei allen Simulationen wurden die Fälle mit und ohne Kontaktzone berechnet. Beim Vergleich der Simulationen wurden Unterschiede zwischen den Ergebnissen der FEM und mit Peridynamics festgestellt. Diese könnten auf die Vereinfachung des Peridynamics-Materialmodells oder den Oberflächeneffekt zurückgehen. Als ein Hauptergebnis konnte festgestellt werden, dass die Simulationen die effektiven mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Richtung plasma-gespritzter Keramiken unter Berücksichtigung der Kontaktzone abbilden können. So lieferten die Simulationen ein starkes Indiz für den großen Einfluss der Kontaktzone auf das effektive mechanische Verhalten.

Mit der statistischen Analyse der Simulationsergebnisse wurden abschließend die Weibull-Parameter der Weibull-Verteilung in Abhängigkeit von der Orientierung bestimmt. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen weisen die Ergebnisse der zweidimensionalen Simulationen eine bessere Übereinstimmung auf gegenüber den dreidimensionalen Simulationen. Die 3D Simulationsergebnisse der Berechnungen mit der Kontaktzone führen zu einem sehr niedrigen Weibull-Modul, der auf den vergleichsweise großen Anteil der Kontaktzone in den Simulationsmodellen aufgrund des geringen Volumens der Simulationsmodelle zurückzuführen ist. Die Ergebnisse lieferten eine höhere mittlere Festigkeit senkrecht zur Beschichtungsrichtung. Ebenso hatten die Weibull-Moduln der 2D FE-Simulationen mit Kontaktzone eine hohe Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Dies bestätigt ebenfalls die Notwendigkeit der Kontaktzone bei der Beschreibung der effektiven mechanischen Eigenschaften von plasma-gespritzten Keramiksichten. Auf der anderen Seite konnte durch den Vergleich der Zustände mit und ohne Grenzflächenphase bzw. Kontaktzone gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, wenn der Anteil der Grenzflächenphase reduziert wird, wie z.B. durch nachgelagerte Wärmebehandlungen im Bereich der Sintertemperatur.

Ausblickend bleibt festzuhalten, dass die Peridynamics-Methode grundsätzlich geeignet ist das komplexe schädigungsmechanische Verhalten von plasma-gespritzten Keramikschichten abzubilden. Zur exakten Vorhersage der bruchmechanischen Eigenschaften auf Grundlage von Mikrostrukturdaten sollte das Konstitutivmodell optimiert werden. Obwohl Schwächen der Methode bezüglich Ergebnisgenauigkeit und Berechnungsaufwand festgestellt wurden, zeigt sich das Potenzial der Methode bei der multiphysikalischen Kopplung mit der Schädigung. Die vergleichsweise kleinen 3D Simulationsmodelle ($8 \mu m^3$) können zwar nicht das vollständige Rissbild in der Mikrostruktur abbilden, können jedoch einzelne Mechanismen, wie z.B. Rissumlenkung aufgrund der Kontaktzone, darstellen. Hier gilt es zur Abbildung des gesamten Rissbildes größere Simulationsmodelle aufzubauen und HPC Möglichkeiten zu nutzen.

Auch wenn die Simulation das Experiment nicht vollständig ersetzen kann, wird sie die Anzahl an kostenintensiven experimentellen Versuchsläufen durch computerbasiertes Material-Design effizient reduzieren und dieses in Zukunft weiter beschleunigen.

Abstract

The aim of this work is the investigation of the mechanical behavior as well as the damage behavior of plasma-sprayed ceramic coatings by means of analytical and numerical methods. Frequently, such coatings deal as a part of a sealing system in solid oxide fuel cells (SOFC) or can be applied as thermal barrier coatings on turbine blades. The main objective concerns the hypothesis how an additional interfacial phase or the so called contact zone affects the mechanical response according to the effective stiffness, strength and anisotropy. For this purpose the coatings, which consist of the oxide ceramic Mg spinel, were experimentally characterized extensively. The experimental part contains four point bending tests to determine the mechanical properties, indentation tests using the method of Shetty to determine fracture mechanical properties, the integral hole drilling method to determine residual stress, dilatometry to measure the thermal expansion coefficient, calorimetry to determine specific heat capacity, measuring the density and determining the thermal conductivity using the laser flash method. The outcome of the experiments serves to improve the understanding of the obtained material behavior, as input data for the analytical and numerical models as well as for validation purposes. The established microstructure-based simulation models based on scanning electron microscopy (SEM) image in 2D and in combination with focused ion beam (FIB) in case of the 3D models. On the basis of data, which was obtained by image analysis of the SEM images, analytical models were parametrized and delivered results such as the anisotropy of the linear elastic properties and the residual stress in the plasma-sprayed coatings. For damage modelling of the ceramic coatings the novel numerical method, which is called peridynamics, was employed and validated by comparing with results from FEM simulations. Besides, simple mechanical example cases are used to compare the simulation results with results from analytical equations. The insights of these studies were transferred to the following microstructure-based simulations. Ceramics possess a typical variance on the mechanical properties, which were considered by applying a Weibull analysis on the simulation results.

The experimental results show the good properties as electrical and thermal isolator and the expected effect of the plasma spraying on the mechanical properties. These effective properties should be reproduced by representing the microstructure in the analytical models as well as the microstructure-based simulation models to realize fracture mechanical simulations. This leads to the challenge at the image analysis for reconstructing the microstructure for the simulation models. The complex microstructure with globular pores, oriented and elongated voids, micro cracks as well as the contact zone between the splats in the coating requires a multi-step approach applying different filter to segment the phases in the SEM images from the back-scattered electron mode. Besides, the image data from the FIB/SEM method to establish the 3D models must be correctly oriented with respect to each other. This is the purpose of the so-called registration step.

The analytical models for modeling the anisotropic linear-elastic material properties on the basis of image analysis data and for modeling the residual stresses in the coating provide good results in comparison with the experimentally determined values and shows the necessity of an interfacial phase in order to compensate for the large difference between the properties of the solid material and the effective properties of the plasma-sprayed material.

The investigations to validate the novel peridynamics method were carried out on the basis of classical mechanical problems such as *plate with a hole under uniaxial tensile load* and *plate with a notch on one side under uniaxial tensile load* for which analytical solutions exist. In general, a good agreement with the calculated results and the FEM simulation results with respect to the displacements and the normal stresses were observed. On the other hand, the simplified constitutive model used in the peridynamics simulations to describe the linear elastic material behavior yielded a deviation in the calculated shear stresses. Likewise, an increased computational effort was shown in comparison to the FEM.

The numerical investigations were performed on two-dimensional and three-dimensional microstructure-based models. In total six models were created and loaded in the respective spatial directions under tensile loading. This was done with both FEM as well as with Peridynamics. Due to the large computational effort only the 2D FE models were also loaded in compression. For all simulations the cases were calculated with and without contact zone. When comparing the simulation methods significant differences between the results of the FEM and Peridynamics were found. These could be due to the simplification of the Peridynamics material model or the surface effect, which is not yet considered in the Peridynamics module in LAMMPS. However, as a main result it was also found that the simulations show that the effective mechanical properties in dependence of the direction of plasma-sprayed ceramics considering the contact zone can be reproduced. Thus, the simulations provided a strong indication of the great effect of the contact zone on the effective mechanical behavior. On the other hand, by comparing the conditions with and without boundary contact zone, it could be shown that the mechanical properties can be improved if the amount of the contact zone is reduced, such as by subsequent heat treatments in the range of the sintering temperature.

Finally, the statistical analysis of the simulation results was used to determine the Weibull parameters of the Weibull distribution as a function of orientation. In comparison with the experimental results, the results of the two-dimensional simulations show a higher agreement than the three-dimensional simulation results. The results of the three-dimensional simulations considering the contact zone lead to a rather low Weibull module, which can be addressed to the high phase fraction of the contact zone in the models within the small simulation volume. Overall, the results deliver a higher mean strength perpendicular to the deposition direction. In addition, the resulting Weibull moduli of the simulations with contact zone show a high agreement with the experimental values, which supports the necessity of the contact zone to describe the effective mechanical properties of plasma-sprayed ceramic coatings. On the other hand, by comparing the states with and without interfacial phase or contact zone, it was shown that the mechanical properties can be improved if the amount of interfacial phase is reduced, such as by subsequent heat treatments in the range of the sintering temperature.

In conclusion, it can be stated that the peridynamics method is fundamentally suitable to represent the complex damage-mechanical behavior of plasma-sprayed ceramic coatings. For the exact prediction of the fracture mechanical properties based on microstructure data, the constitutive model has to be optimized. Although drawbacks of the method were found in terms of result accuracy and computational effort, the potential of the method is evident in multiphysics coupling with damage.

Even though simulations cannot completely replace the experiment, it will efficiently reduce the number of cost-intensive experimental runs through computer-based material design and further accelerate this in the future.

1. Einleitung

1.1. Motivation

Der globale Primärenergieverbrauch ist von 1990 bis 2018 um ca. 75 % gestiegen [1]. Dieser Anstieg ist vorwiegend auf den gewachsenen Wohlstand, vor allem in den asiatischen Schwellenländern wie beispielsweise China, Taiwan oder Südkorea, sowie auf die Zunahme der Weltbevölkerung um etwa 2 Mrd. Menschen auf nunmehr 7,7 Mrd. im Jahre 2019 zurückzuführen [2]. Dabei wird der globale Energiebedarf mit bis zu 80 % aus fossilen Energieträgern wie Öl, Kohle und Erdgas gedeckt. Diese fossilen Energieträger sind nicht nur endlich auf der Erde vorhanden, sondern verursachen bei der Energieerzeugung durch Verbrennung einen Ausstoß von Treibhausgasen, welche infrarotaktive Spurengase sind, wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4) oder Distickstoffoxid (N_2O). Diese reichern sich in den oberen Schichten der Atmosphäre an und absorbieren dort einen Teil der von der Erde emittierten infraroten Wärmestrahlung. Dadurch wird diese Strahlung nicht, wie ursprünglich geschehen, in das Weltall abgegeben was zur Kühlung der Erde führt, sondern verbleibt im Umfeld der Erde und erhöht dort die Temperatur der Atmosphäre kontinuierlich. [3, 4]

Zahlreiche Studien, darunter auch die weltweit bekannte und sehr umfangreiche BP-Studie, zeigten, dass in den vergangenen 60 Jahren der Ausstoß der Treibhausgase stärker zunahm als in dem Jahrhundert davor. Untersuchungen konnten zudem einen Zusammenhang zwischen der Zunahme der Treibhausgasemissionen und der globalen Temperaturänderung belegen. [1] Nicht nur, dass der aktuelle Zustand kritisch genug ist, geht eine Prognose der Vereinten Nationen (UN) davon aus, dass die Weltbevölkerung weiter ansteigt. So wird im Jahre 2050 mit einer Weltbevölkerung von bis zu 9,7 Mrd. Menschen gerechnet. Hierbei ist nur ein kleiner Hoffnungsschimmer, dass die jährliche Wachstumsrate nach ihrem Maximum im Jahre 1968 kontinuierlich fällt. [2] Angenommen, dass dieser daraus folgende zusätzliche Energiebedarf wie bislang zu ca. 80 % aus fossilen Energieträgern gedeckt wird, würden diese immensen zusätzlichen Treibhausgasemissionen und die damit einhergehende Temperaturerhöhung das Leben auf der Erde gefährden, da dies zu einer weiteren Ausbreitung der Wüsten (Desertifikation), einer Zunahme von Klimaextremen sowie eine Verringerung der Eismassen auf der Erde führt. Letzteres ist wiederum verantwortlich für die Erhöhung des Meeresspiegels und kann zu Überflutungen ganzer Regionen bzw. zu weiteren Klimaextremen führen. Werden die jährlichen Treibhausgasemissionen nach Sektoren aufgeschlüsselt zeigt sich, dass etwa 35 % aller Emissionen alleine durch Kraftwerke zur Energiegewinnung und den Verkehr verursacht werden. Zusätzlich werden ca. 11 % der Treibhausgase bei der Gewinnung fossiler Brennstoffe, der Verarbeitung sowie der Verteilung dieser freigesetzt. [1] Das weltweite Entwickeln eines Verständnisses für die aufgezeigte Problematik und eine damit einhergehende Änderung der Gewohnheiten bezüglich des Energieverbrauches, des Konsumes oder der Mobilität ist daher genauso essentiell, wie die Neu- und Weiterentwicklung alternativer technischer Lösungen zur Reduktion des Bedarfs an fossilen Energieträgern und der damit verbundenen Reduktion der Treibhausgasemissionen.

Eine vielversprechende Technik zur Energiegewinnung ist die Brennstoffzellentechnik. Brennstoffzellen können durch chemische Umwandlung von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser Energie gewinnen. Daher können sie lokal nahezu emissionslos Energie bereitstellen. Eine Variante der Brennstoffzelle ist die Hochtemperaturbrennstoffzelle oder auch Festoxidbrenn-

stoffzelle (engl.: *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)*) genannt. Ihr herausragender Vorteil ist, dass sie aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Gegensatz zu den sogenannten Niedertemperaturbrennstoffzellen, wie beispielsweise der PEMFC (engl.: *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) eine große Brennstoffflexibilität besitzen. Des Weiteren liegt der elektrische Wirkungsgrad mit 45% bis 65% oberhalb von herkömmlichen Verfahren zur Engergieerzeugung wie beispielsweise dem Dieselmotor oder der Gasturbine. Im Gegensatz zu Wärme-Kraft-Maschinen (WKM), die mit steigender Betriebstemperatur zunehmend effizienter arbeiten, können Brennstoffzellen bereits im unteren Temperaturbereich mit höchster Effizienz Energie erzeugen. Gleichzeitig kann die bereitgestellte elektrische Leistung aufgrund des modularen Aufbaus der Brennstoffzellen nahezu beliebig an den Bedarf angepasst werden. [5]

1.2. Problemstellung

Die Vorteile der SOFC mit ihrer Brennstoffflexibilität sowie dem hohen Wirkungsgrad steht die bisher nur teilweise gelöste Problematik der notwendigen Kombination von Metallen mit Keramiken und die damit verbundene Empfindlichkeit unter thermomechanischer Belastung gegenüber [6, 7, 8, 9]. Die Verwendung der SOFC für mobile Anwendungen bedingt mechanische Beständigkeit sowie Zuverlässigkeit gegenüber Temperaturzyklen zwischen Umgebungstemperatur und Betriebstemperatur bis etwa $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, welche zu thermischen Spannungen in der Zelle führen, sowie Thermoschockbeständigkeit aufgrund hoher Heizraten zur sofortigen Bereitstellung von Energie. Die Verwendung von Materialien mit unterschiedlichen Porositäten und besonderen mikrostrukturellen Merkmalen führt zu einer zusätzlichen Komplexität bezüglich des Schädigungsverhaltens. Das Wesen der Brennstoffzellen bedingt einen lagenartigen Aufbau aus verschiedenen Materialien. Die Lagen werden aus Kosten-, Gewichts- sowie Leistungsgründen möglichst dünn gewählt. Da die Zugänglichkeit dieser dünnen Schichten, die typischerweise eine Dicke zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $70\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, sehr begrenzt ist und die Herstellung der Proben sowie die Durchführung der Experimente zur Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften bzw. der Zuverlässigkeit der einzelnen Komponenten sowie der Materialverbunde ausgesprochen zeit- und kostenintensiv sind, werden vermehrt auch Modellierungstechniken und numerische Methoden zur Untersuchung dieser Eigenschaften eingesetzt. [10, 11, 12, 13, 14] Für die Untersuchungen in dieser Arbeit zum mechanischen Verhalten wurden daher vorwiegend analytische und numerische Modellierungsansätze eingesetzt. Experimente lieferten Eingangswerte und dienten zur Validierung der Simulationen. Die Simulationen fanden auf der Mikrostrukturskala statt und wurden mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) sowie einer neuartigen kontinuumsmechanischen Methode durchgeführt. Da die FEM naturgemäß nicht besonders gut geeignet ist, um geometrische Diskontinuitäten, wie z.B. Rissinitiierung sowie Risswachstum abzubilden, wurden diese Untersuchungen mit der neuartigen Simulationmethode *Peridynamics* durchgeführt. Diese neue numerische Methode wird im Rahmen dieser Arbeit in umfangreichen Studien zunächst validiert bevor sie mit mikrostrukturbasierten Simulationsmodellen zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens angewendet wird. Mit den Simulationen soll insbesondere aufgeklärt werden, woher der große Unterschied zwischen dem effektiven mechanischen Verhalten der plasma-gespritzten Keramiksichten und dem mechanischen Verhalten des Vollmaterials stammt.

1.3. Lösungsweg

Eine grundsätzliche Möglichkeit zur Reduzierung der thermomechanischen Belastung ist die Verringerung der Betriebstemperatur der SOFC durch die Entwicklung neuartiger ionenleitender Werkstoffe, die bereits bei moderaten Temperaturen ($500 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$) ionenleitfähig sind und somit als Elektrolyt eingesetzt werden können [15]. Diese sogenannten IT-SOFC (IT:

Intermediate Temperature) befinden sich jedoch noch am Anfang ihrer Entwicklung. Ein alternativer Lösungsweg ist die Optimierung der aktuellen Werkstoffe bzw. Werkstoffkombinationen wodurch eine Verbesserung der Festigkeit sowie der Zuverlässigkeit erreicht werden soll. Dies kann beispielsweise durch das Induzieren von Druckeigenspannungen oder durch das Einbringen einer Zweitphase in die keramischen Schichten gelingen. Ein anderer Weg ist die Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten möglichst aller beteiligten Materialien, sodass die thermischen Spannungen in den Schichten verringert werden und somit auch wiederum die Belastung der Werkstoffe im Betrieb.

Im Rahmen dieser Arbeit, die sich aus den Inhalten zweier abgeschlossener Forschungsprojekte speist, die durch das BMBF und durch das Unternehmen Nissan Motor Co., Ltd. gefördert wurden und den Themenschwerpunkt SOFC besaßen, wurde die Möglichkeit der Verbesserung der Zuverlässigkeit der SOFC unter thermo-mechanischer Belastung durch das Einbringen von zusätzlichen Eigenspannungen in den Schichtverbund sowie der Optimierung der Mikrostruktur untersucht. Bei diesen Betrachtungen spielten die beiden Beschichtungsverfahren *Plasmaspritzen* sowie *Physikalische Gasphasenabscheidung* (engl. *Physical Vapour Deposition*) (*PVD*) eine große Rolle. Beide Verfahren führen zu einem signifikanten Anstieg der Eigenspannungen im Substrat und im beschichteten Material. Je nach Einstellung der Beschichtungsparameter, der Schichtdicken und der Substrattemperatur, bildet sich ein anderes Spannungsniveau aus, welches das Potenzial für Optimierungen bietet. Ein großer Unterschied hinsichtlich der beiden Beschichtungsverfahren wiederum liegt in der resultierenden Mikrostruktur. Die PVD-Schichten sind im Allgemeinen sehr dicht sowie mikrostrukturell säulenartig aufgebaut. Sie weisen häufig eine hohe Steifigkeit sowie hohe Druckeigenspannungen auf, die auf die Geschwindigkeiten zurückzuführen sind mit denen die Atome bzw. Moleküle bei der Beschichtung auf das Substrat auftreffen [16, 17]. Dahingegen zeigen plasma-gespritzte Schichten oft eine Porosität mit mikrostrukturellen Defekten, wie beispielsweise Mikrorisse oder lokale Ablösungen, die durch das Erstarren des Beschichtungswerkstoffes entstehen und die eine gewisse Flexibilität in der Schicht erzeugen, welche es erlaubt, durch Verformung oder Mikrorissinitiierung und damit mittels energiedissipativen Vorgängen Spannungen abzubauen. Bei diesen Schichten birgt die Mikrostruktur Optimierungspotenzial, da beispielsweise durch das Einbringen von Zweitphasen die Bruchzähigkeit des Materials, d. h. der Widerstand gegen Risswachstum, gesteigert werden kann. Jedoch ist es unabdingbar, zunächst den Ausgangszustand im Detail zu untersuchen, um eine Referenz für weitergehende Studien an modifizierten Mikrostrukturen zu besitzen. Im Zuge dessen gilt es zu klären, welche Rolle eine Grenzflächenphase bzw. Kontaktzone bei den effektiven mechanischen Eigenschaften spielt. Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei den zu untersuchenden Proben um Schichten mit einer Dicke von wenigen Mikrometern handelt und der damit verbundenen Problematik der experimentellen Zugänglichkeit, wurden im Rahmen dieser Abhandlung analytische und numerische Methoden als geeignete Verfahren betrachtet, um die plasma-gespritzten Keramiksichten zu untersuchen. Das Plasmaspritzverfahren wird im Rahmen dieser Abhandlung auch als zentrales Herstellungsverfahren der Schichten betrachtet.

Der Aufbau dieser Arbeit ist wie folgt: Zunächst werden die Grundlagen dieser Arbeit im Kapitel *Stand der Technik* vorgestellt. Das Kapitel 3 danach widmet sich den experimentellen Untersuchungen, deren Ergebnisse als Eingangsgrößen oder zur Validierung der Ergebnisse der Modellierungen dienen. Dann folgt in Kapitel 4 die Mikrostrukturekonstruktion mit der Erzeugung der mikrostrukturbasierten Simulationsmodelle. Danach geht es um die analytische Modellierung der effektiven elastischen Eigenschaften sowie der Eigenspannungen in den Schichten (Kapitel 5). Im Anschluss werden in Kapitel 6 Untersuchungen zur Validierung von Peridynamics (PD) präsentiert. Zuletzt werden dann in Kapitel 7 die Untersuchungen zum Schädigungsverhalten der rekonstruierten Mikrostrukturen an 2D und 3D Modellen vorgestellt

und auch im Licht der Weibull-Analyse diskutiert. In diesem Rahmen werden auch Vergleiche zwischen den beiden numerischen Methoden FEM und PD durchgeführt. Abgeschlossen wird die Arbeit mit einer Zusammenfassung sowie einem Ausblick.

2. Stand der Technik

Im vorliegenden Stand der Technik werden sowohl die Grundlagen zu Aufbau und Funktion der Brennstoffzelle (BSZ) als auch die verwendeten numerischen Methoden FEM und PD vorgestellt. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Ermittlung von Gefüge-Eigenschaften-Korrelationen der Materialien von Komponenten der BSZ und macht es daher ebenso unerlässlich, auf die spezifischen Werkstoffe, deren Eigenschaften sowie deren Morphologie einzugehen. Dem weiteren Verlauf der Arbeit dient dieses Kapitel als Grundlage und soll Lücken in der BSZ-Forschung für etwaige Weiterentwicklungsschwerpunkte zur Erzielung einer größeren Zuverlässigkeit und einer längeren Lebensdauer aufzeigen.

2.1. Brennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle (BSZ) ist im Grunde ein galvanisches Element, welches chemische Energie in elektrische Energie durch die kontinuierliche Zuführung eines Brennstoffes und eines Oxidationsmittels umwandelt. So kann die Brennstoffzelle beispielsweise durch die Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff zu reinem Wasser Strom erzeugen. Daher bietet sie die Möglichkeit, unter der Voraussetzung, dass der Wasserstoff mit Hilfe von erneuerbaren Energien erzeugt wird, dem sogenannten grünen Wasserstoff, emissionslos Strom zu generieren. Bereits im Jahre 1838 entwickelte Christian Friedrich Schönbein die erste Brennstoffzelle indem er zwei Platin-drähte in Salzsäure mit Wasserstoff und Sauerstoff umspülte und die resultierende elektrische Spannung bemerkte. Gemeinsam mit Sir William Grove veröffentlichte er die Entdeckung des sogenannten *batterisierten Knallgases* im darauffolgenden Jahr. Durch die Umkehrung der Reaktion entdeckten sie zugleich die Elektrolyse [18, 19].

Die Begeisterung für die neue Art der Energiegewinnung war zunächst sehr groß. Jedoch geriet die Brennstoffzelle schnell in Vergessenheit, da durch die Entwicklung des elektrischen Generators durch Werner von Siemens im Jahre 1866 in Verbindung mit der Dampfmaschine eine weniger komplexe Technologie zur Energiegewinnung zur Verfügung stand. Erst wieder in den 1950er Jahren durch die US-Raumfahrtprogramme Gemini und Apollo wurde ihre Weiterentwicklung intensiviert. Dies war vor allem auf die Notwendigkeit von kompakten Energiewandlern mit einer möglichst geringen Anzahl an beweglichen Teilen zurückzuführen [20].

Eine Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden (Anode und Kathode), die durch einen Elektrolyten voneinander getrennt sind. Der Elektrolyt muss gasdicht sein und ausschließlich ionenleitend. In den meisten BSZ werden die Ionen an der Anode unter Abgabe von Elektronen gebildet. Die Elektronen werden dann über die elektrisch leitfähige Anode an einen elektrischen Verbraucher weitergeleitet. Die Ionen wiederum passieren den Elektrolyten und reagieren an der Kathode unter Aufnahme von Elektronen zum entsprechenden Produkt, welches dann über die poröse Kathode abgeführt wird. Durch kontinuierliche Zugabe des Brennstoffes sowie des Sauerstoffes können diese Reaktionen am Laufen gehalten werden und so den Verbraucher mit Strom versorgen.

2.1.1. Grundlagen

Zur Beurteilung der Effizienz einer Brennstoffzelle auch im Vergleich mit konventionellen Energiewandlern kann ein Wirkungsgrad η berechnet werden. Für den chemischen Energie-

wandler Brennstoffzelle ist die in der Zelle ablaufende chemische Reaktion maßgeblich für die resultierende elektrische Spannung und damit für die Leistung der Zelle. Hierbei bildet die Thermodynamik die Grundlage für chemische Reaktionen und damit zur Bestimmung der elektrischen Spannungen in der Zelle. Entscheidende Größen sind in diesem Zusammenhang die freie Enthalpie ΔG und die Reaktionsenthalpie ΔH . Sie entsprechen Umwandlungsenergien bei einer chemischen Stoffumwandlung und sind über den Dritten Hauptsatz der Thermodynamik, dem sogenannten Nernst-Theorem, miteinander verknüpft

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.1)$$

Laut dieser Gleichung ist die Reaktionsentropie ΔS , welche der Unordnung in einem System entspricht und die Temperatur maßgeblich für die Differenz zwischen ΔG und ΔH . Das große Delta vor den Energien bedeutet, dass immer die Änderung des Zustandes betrachtet wird, wie es für eine Umwandlung typisch ist. Die Umwandlungsenergien können für jede chemische Reaktion bestimmt werden und sind für die gängigsten Systeme bereits über Datenbanken verfügbar. Mit Hilfe der sogenannten Faraday'schen Gesetze kann nun aus diesen Umwandlungsenergien die Zellspannung berechnet werden. Die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung E_{max} kann mit ΔH , der Anzahl der übertragenden Elektronen z und der Faraday-Konstante F für beispielsweise die H_2/O_2 -Reaktion berechnet werden [21]

$$E_{max} = \frac{-\Delta H^0}{zF}. \quad (2.2)$$

Die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung E_{max} für die H_2/O_2 -Reaktion liegt bei 1,482 V. Ebenso wie die theoretisch maximal erreichbare Zellspannung kann auch die ideale Zellspannung E^0 berechnet werden. Hierzu wird der Standardzustand als Umgebungsbedingung zu Grunde gelegt. Nach der internationalen chemischen Gemeinschaft (IUPAC) herrscht im Standardzustand ein Druck von 1 bar bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. Im Gegensatz zur Berechnung von E_{max} wird nun zusätzlich auch die Unordnung im System in Form der Reaktionsentropie ΔS berücksichtigt, sodass ΔH in Gleichung 2.2 nach Gleichung 2.1 ersetzt wird durch ΔG [21]

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{zF}. \quad (2.3)$$

Die ideale Zellspannung E^0 liegt bei der H_2/O_2 -Reaktion im Standardzustand bei 1,229 V. Die Minuszeichen vor der freien Gibbs Enthalpie ΔG und der Reaktionsenthalpie ΔH werden eingeführt, da per Konvention die Energien bei einer exothermen Reaktion, wie der H_2/O_2 -Reaktion, negativ sind. Zur Bestimmung der Effizienz einer Zelle wird nun der Wirkungsgrad durch das Verhältnis der thermodynamisch reversibel erreichbaren Zellspannung E^0 und der maximal erreichbaren Zellspannung E_{max} bestimmt. Dieses ist gleichbedeutend mit dem Verhältnis der freien Enthalpie ΔG mit der Reaktionsenthalpie ΔH :

$$\eta_{thermod} = \frac{E^0}{E_{max}} = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} \quad (2.4)$$

So liegt beispielsweise der thermodynamische Wirkungsgrad $\eta_{thermod}$ der H_2/O_2 -Reaktion bei 82,9 %.

In der Realität ist feststellbar, dass die Bedingungen im Betrieb einer Brennstoffzelle doch deutlich von den idealen Bedingungen in der Theorie abweichen. Dies hat folglich auch einen Einfluss auf die Effizienz bzw. den Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle. Dieser Umstand lässt sich anhand der Nernst-Gleichung nachvollziehen [22]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{0,5}} \right] \quad (2.5)$$

mit der allgemeinen Gaskonstante R , der Anzahl der übertragenden Elektronen z , der Faraday-Konstanten F und den Partialdrücken der beteiligten Gasen p_i . Da F und R Konstanten sind und z vom betrachteten System abhängt, wird deutlich, dass die Zellspannung E mit steigender Temperatur sinkt. Auf der anderen Seite kann durch eine Erhöhung der Sauerstoff- und Wasserstoff-Partialdrücke die Zellspannung erhöht werden. Die Einflüsse, die für die Abweichungen der realen Zellspannung vom theoretischen Wert (Ideale Leerlaufspannung), die mittels der Nernst-Gleichung ermittelt werden kann, verantwortlich sind, können mit Hilfe der sogenannten Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle identifiziert werden. In Abbildung 2.1 ist solch ein BSZ-Kennlinie schematisch dargestellt.

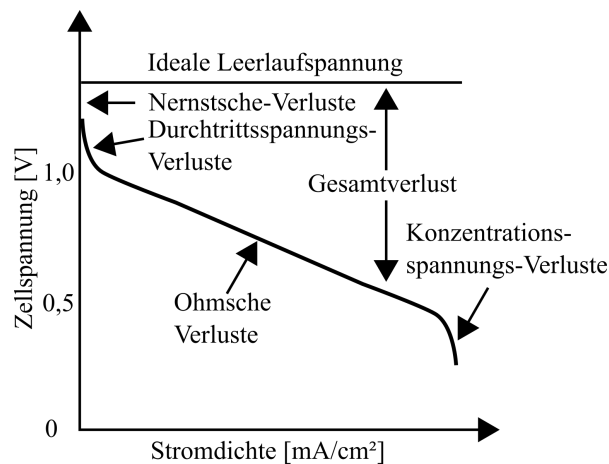


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Strom-Spannungskennlinie einer Brennstoffzelle.

Der Gesamtverlust einer Brennstoffzelle setzt sich im Allgemeinen aus den Nernstschen Verlusten, den Durchtrittsspannungs-Verlusten, den Ohmschen Verlusten sowie den Konzentrationsspannungs-Verlusten zusammen. Die Nernstschen Verluste werden durch die Abweichung von den Standardbedingungen verursacht, wie z.B. unterschiedliche Gaskonzentrationen im System oder abweichende Partialdrücke bzw. Temperaturen. Die Durchtrittsspannungs-Verluste entstehen durch den Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektroden. Die Ohmschen Verluste sind bedingt durch den Innenwiderstand der Brennstoffzelle, der durch die Geometrie der Brennstoffzelle oder den verwendeten Materialien bzw. den Herstellungsmethoden und damit der Entfernung der Elektronen zum Verbraucher sowie der elektrischen Leitfähigkeit der Werkstoffe beeinflusst wird. Die Konzentrationsspannungs-Verluste werden verursacht durch die unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Brennstoffzufuhr und elektrochemischer Reaktion in der Zelle. Insbesondere die Ohmschen Verluste sind verantwortlich für einen Großteil der Gesamtverluste einer Zelle und damit für die Leistung der Zelle. Der Ohmsche Widerstand setzt sich wiederum zusammen aus den Anteilen elektronischer Widerstand, ionischer Widerstand und Kontaktwiderstand. Je nach Zellgeometrie kann einer dieser Anteile den Ohmschen Widerstand dominieren. So überwiegt beispielsweise bei einer ebenen elektrolyt-gestützten SOFC der ionische Widerstand aufgrund der langen Wege der Ionen durch den vergleichsweise dicken Elektrolyten. In röhrenförmigen SOFCs wiederum dominiert der elektronische Bulk-Widerstand wegen der langen Elektronenpfade zum Verbraucher und in ebenen SOFCs mit einer anderen Architektur, wie z.B. den elektroden-gestützten oder den metall-gestützten SOFCs, dominiert häufig der Kontaktwiderstand zwischen den einzelnen

Materialien, die lagenartig angeordnet sind.

Als Methode zur Quantifizierung der einzelnen Verlustmechanismen und dem Ohmschen Verlust im Besonderen, hat sich die Analyse der BSZ mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bewährt. Dabei wird die Impedanz, d.h. der Wechselstromwiderstand, als Funktion der Frequenz einer Wechselspannung bzw. des Wechselstroms bestimmt. Aus dem sogenannten Impedanzspektrum, das als Nyquist-Plot dargestellt werden kann, lässt sich der Ohmsche Widerstand direkt als dem Realteil bestimmen, bei dem die imaginäre Impedanz null ist. Dieser Punkt ist unabhängig von der Gaszusammensetzung und der untersuchten Frequenz [23]. Zur Verringerung des Einflusses der einzelnen Verlustmechanismen auf die Effizienz der Zelle wurden über die Jahre verschiedene Varianten von Brennstoffzellen entwickelt. Eine Übersicht ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Die Klassifizierung ergibt sich durch die Ionenleitfähigkeit des entsprechenden Elektrolytmaterials sowie der Betriebstemperatur.

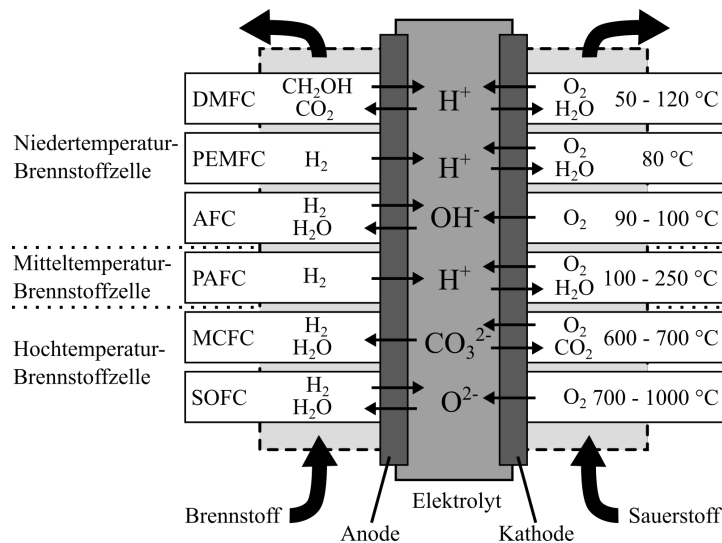


Abbildung 2.2.: Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen und deren relative Betriebstemperatur.

Die meisten dieser Brennstoffzellen arbeiten in einem moderaten Temperaturbereich von 50 °C bis 100 °C. Darüber hinaus können Brennstoffzellen in einem mittleren Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C betrieben werden. Solche sogenannten Niedertemperatur-Brennstoffzellen bzw. Mitteltemperatur-Brennstoffzellen sind beispielsweise die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (engl. *Polymere Electrolyte Membrane Fuel Cell*, PEMFC), welche häufig auch Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (engl. *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) genannt wird, die Direktmethanol-Brennstoffzelle (engl. *Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC) oder die Alkalische Brennstoffzelle (engl. *Alkaline Fuel Cell*, AFC). Nachteilig bei diesen Typen ist beispielsweise zum einen die Notwendigkeit von höchstreinem (> 99,5 %) Wasserstoff als Brennstoff, welcher durch den hohen Reinheitsgrad vergleichsweise aufwendig synthetisiert werden muss. Dieser hohe Reinheitsgrad ist notwendig, da ansonsten die Gefahr besteht, dass sich die Zelle durch andere Gasbestandteile, wie z.B. Stickstoffoxide (NO_x , wie NO und NO_2) Schwefeloxide (SO_x , wie SO_2 und SO_3) oder Kohlenstoffoxide (CO_x , wie CO und CO_2), vergiftet. Diese Stoffe können mit den einzelnen Komponenten der BSZ reagieren und dadurch die Eigenschaften bzw. die Effizienz dieser verändern. [24, 25, 26, 27] Dies kann von einer schnelleren Degeneration bis hin zum kompletten Ausfall der Zelle führen. Durch die große Diffusionsfähigkeit und aufgrund der leichten Entzündbarkeit ist der Transport sowie die Lagerung des Wasserstoffes ebenfalls aufwendig. Außerdem ist das Vorhandensein von Edelmetall-Katalysatoren, welche die Kosten für eine Zelle stark erhöhen, von Nachteil. Zur

zusätzlichen Steigerung der Effizienz bzw. des Wirkungsgrades wird üblicherweise der Gasdruck im BSZ-System auf bis zu 4 *bar* erhöht [28]. Dies machen nicht nur druckbeständige Dichtungen und Leitungen, sondern auch einen Gastank notwendig, der den Wasserstoff unter hohem Druck (bis 700 *bar*) sicher speichern kann. Dadurch kann auch die Menge an gespeicherten Wasserstoff im Tank erhöht und somit die Reichweite in mobilen Anwendungen signifikant vergrößert werden. Aus Sicherheitsgründen wird hierfür im Allgemeinen ein aus Kohlenstofffasern gewickelter Tank mit einer eingebrachten Diffusionsbarriere verwendet. Jedoch sind Komponenten aus Kohlenstofffasern aufgrund der aufwendigen Herstellung durch Wickeln und anschließendem Pyrolysieren in einem Autoklaven, wobei die gesamte Struktur unter Ausschluß von Sauerstoff ausgehärtet wird, ebenfalls zeitaufwendig und teuer in der Herstellung. [29, 30]

Weitere Brennstoffzellen-Typen sind die Hochtemperatur-Brennstoffzellen, welche im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 1000 °C arbeiten. Zu diesem Typ zählen die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle (engl. *Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC*) sowie die Festoxidbrennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell, SOFC*). Diese arbeiten üblicherweise in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 700 °C bzw. von 700 °C bis 1000 °C und werden daher als Hochtemperatur-BSZ bezeichnet. Im Gegensatz zu den Niedertemperatur-BSZ oder den Mitteltemperatur-BSZ ist beispielsweise bei der SOFC das Sauerstoff-Ion die durch den Elektrolyten wandernde Spezies. Durch die hohe Betriebstemperatur und die dadurch gute Ionenleitfähigkeit kann bei diesem BSZ-Typ auf die teuren Katalysatorelemente verzichtet werden [31]. Der Wirkungsgrad ist im Vergleich zu den Niedertemperatur-BSZ ebenfalls höher, da die Abwärme vor allem bei stationären Anwendungen zusätzlich genutzt werden kann [32]. Des Weiteren besitzt die SOFC eine höhere Flexibilität bei der Verwendung von Brennstoffen. So können zusätzlich zum Wasserstoff diverse Kohlenwasserstoffverbindungen, wie beispielsweise Methan, Ethanol, Erdgas oder Biogas, genutzt werden. Daher kann der Brennstoff im Gegensatz zum gasförmigen Wasserstoff auch im flüssigen Zustand getankt werden, wodurch die allgemeine Handhabung des Brennstoffes bei der Speicherung, dem Transport oder beim Tanken signifikant erleichtert wird. Bei einem flüssigen Brennstoff wird über einen zusätzlichen Reformierungsschritt die gasförmige Spezies zur Stromproduktion erzeugt [31, 33]. Auch bei der SOFC kann eine Vergiftung durch H_2S im Betrieb stattfinden. Untersuchungen von Riegraf et al. [34, 35] zeigten aber auch, dass dieser Effekt der Vergiftung reversibel ist und ein stabiler Betrieb der SOFC dennoch möglich ist.

Obwohl seit Mitte der 1970er Jahre intensiver an der BSZ-Technologie geforscht wird, steht diese erst am Anfang der Kommerzialisierung. Hierbei haben sich zwei BSZ-Typen als besonders geeignet herauskristallisiert. Diese sind die PEMFC, vorwiegend im mobilen Bereich sowie die SOFC für stationäre Anwendungen [32]. Natürlich existieren auch Ansätze die PEMFC stationär einzusetzen und die SOFC in mobilen Anwendungen. [7, 36, 37, 38] Ein aktuelles Beispiel für die kommerzielle Nutzung der SOFC-Technologie im mobilen Bereich ist die Ankündigung der Firma Nissan Motor Co., Ltd. im Jahre 2018 die SOFC in einem hybriden Antriebsstrang gemeinsam mit einer Batterie im Automobil einzusetzen. Als Brennstoff soll ein Wasser/Alkohol-Gemisch dienen, wodurch die Nutzung der herkömmlichen Infrastruktur zur Betankung möglich ist [39].

2.1.2. Festoxidbrennstoffzelle

Eine Festoxidbrennstoffzelle setzt sich wie alle anderen Brennstoffzellen aus den folgenden Komponenten zusammen. Diese unterscheiden sich untereinander hauptsächlich durch die verwendeten Materialien:

- *Kathode / Sauerstoff-Elektrode*: Die Kathode besteht aus einer porösen Keramik an der der Sauerstoff (O_2) aus der Luft zu Sauerstoffionen (O^{2-}) reduziert wird. Diese Ionen wandern anschließend zum Elektrolyten.

- *Elektrolyt*: Der Elektrolyt ist eine gasdichte, ionenleitende Keramikschiicht, die die Sauerstoffionen zur Anode transportiert.
- *Anode / Wasserstoff-Elektrode*: An der Anode reagieren die Sauerstoffionen an den sogenannten Dreiphasengrenzen mit dem Wasserstoff (H_2) im Brenngas zu Wasser (H_2O). Dabei werden Elektronen frei, die zum Verbraucher geleitet werden. Das Wasser in Form von Wasserdampf wird über Gaskanäle abgeführt. Die Anode ist meist ein hochporöser Keramik/Metall-Verbund.
- *Interkonnektoren*: Die Interkonnektoren umhüllen die Elektroden und den Elektrolyten einer Zelle. Sie dienen sowohl als Schutzhülle, als auch zur Sammlung der Elektronen in der Zelle, wodurch der Stromkreis in einer Zelle geschlossen wird. Außerdem separieren sie die einzelnen Zellen voneinander. Aufgrund der notwendigen Festigkeit und elektrischen Leitfähigkeit bestehen die Interkonnektoren aus Metall, wie beispielsweise Stahl.
- *Dichtsystem*: Das Dichtsystem verbindet die Interkonnektoren zweier Zellen sowie den oberen mit dem unteren Interkonnektor einer Zelle. Das Dichtsystem muss gasdicht und elektrisch isolierend sein. Zudem muss es hochtemperatur- und zyklenbeständig sein. Üblicherweise werden Glaslote verwendet.

Da die Leistung einer Zelle nur wenigen Watt entspricht, müssen immer mehrere Zellen zusammengeschaltet werden, damit eine ausreichende Gesamtleistung erreicht wird. Diese Aneinanderreihung von Zellen wird als Zellenstapel (*engl. Stack*) bezeichnet.

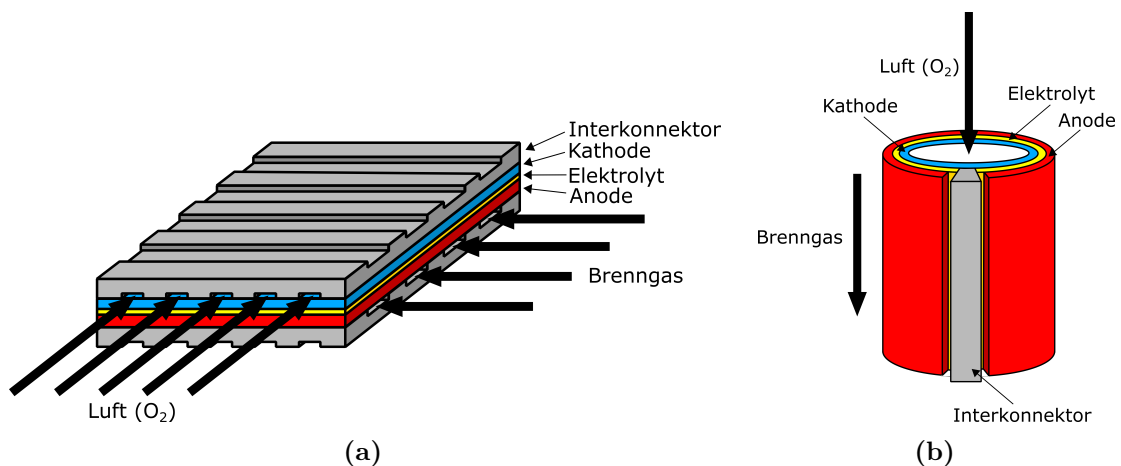


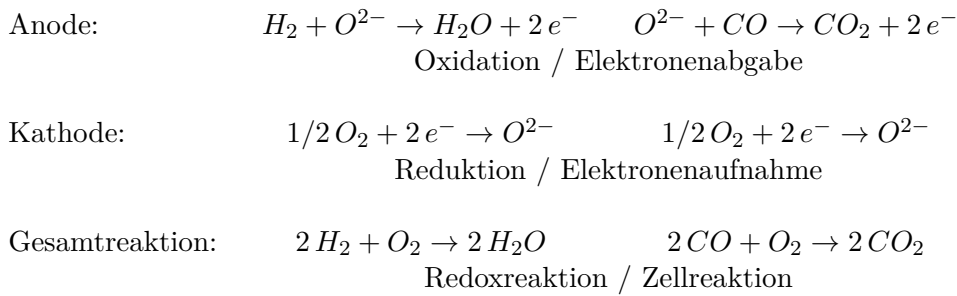
Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung einer planaren (a) und einer röhrenförmigen Brennstoffzelle (b) nach [40].

Das vollständige Brennstoffzellen-System besteht aus weiteren Komponenten, die für die Versorgung sowie für die Steigerung der Effizienz und der Zuverlässigkeit der Brennstoffzellen notwendig sind. Zu den weiteren Komponenten gehören ein Reformer zur Umwandlung des flüssigen Brennstoffes in ein Gas, ein Wärmetauscher zur Nutzung der Abwärme zum Vorwärmen des Brenngases und Prozessluft, damit starke Temperaturgradienten im *Stack* vermieden werden. Außerdem kann über ein Heißgasverdichter Brennstoffzellenabgas in den Reformer zurückgeführt werden und so die Brenngasausbeute erhöht werden. [41, 42]

Im Betrieb der SOFC ergeben sich je nach verwendetem Brennstoff die folgenden beiden Zellreaktionen für die Reaktion mit Wasserstoff und mit Kohlenstoffmonoxid.

An der Kathode wird der Sauerstoff zu Sauerstoff-Ionen reduziert. Diese wandern durch den Elektrolyten und reagieren in der Anodenhälfte mit dem Wasserstoff oder dem Kohlenstoffmonoxid zu Wasser, der bei den hohen Betriebstemperaturen als Wasserdampf vorliegt, bzw.

Reaktionsgleichungen 1 Reaktionsgleichungen 2



zu Kohlenstoffdioxid.

Im Laufe der Jahre haben sich verschiedene Konzepte der SOFC etabliert. Diese unterscheiden sich durch Degradationsverhalten und Leistungsdichten. So kann beispielsweise durch die Optimierung der Geometrie oder der Werkstoffe der Ohmsche Widerstand oder der Verlust durch eine falsche Zusammensetzung der Brenngase bzw. nicht ausreichendes Abführen der Reaktionsbestandteile verringert werden. Eine Optimierung in diese Richtung geht bei der SOFC auf Kosten des Degradationsverhaltens, da durch die notwendige Änderung der Geometrie zusätzliche Dichtungen eingefügt werden müssen, die wiederum Schwachstellen in der Zelle darstellen.

So hat das Unternehmen Westinghouse bereits Mitte der 1970er begonnen, eine Festoxidbrennstoffzelle zu entwickeln, welche ein röhrenförmiges Design aufweist. Dieses sogenannte Röhren-Design zeichnete sich durch eine hohe Zuverlässigkeit und Dauerlaufbeständigkeit aus, da nur vergleichsweise wenige Stellen abgedichtet werden müssen. [43, 32] Abbildung 2.3b zeigt eine schematische Darstellung einer röhrenförmigen SOFC. Zu sehen ist, dass aufgrund des Aufbaus eine Dichtung nur entlang des Interkonnektors notwendig ist. Jedoch ist die Leistungsdichte aufgrund des hohen Ohmschen Widerstandes wegen der langen Elektronen-Pfade vergleichsweise gering. Weiterhin ist der Produktionsprozess durch die Herstellung von Röhren aus einer Keramik sowie das Beschichten mit weiteren Keramiken vergleichsweise aufwendig und damit kostenintensiv. [43] Dies führte zu weiteren Designs mit höheren Leistungsdichten, wie beispielsweise dem ebenen oder planaren Aufbau (Abbildung 2.3a). Bei diesem Design sind die Elektronen-Pfade minimal wodurch der Ohmsche Widerstand ebenfalls minimal wird. Zudem ist der Produktionsprozess aufgrund des lagenartigen Aufbaus deutlich einfacher im Vergleich zur Herstellung der röhrenförmigen SOFCs. Nachteilig beim planaren Design ist die größere Degradation aufgrund einer Mehrzahl an Dichtungen. Der Vorteil des geringeren Ohmschen Widerstandes durch das Design hatte den Nachteil, dass die Empfindlichkeit gegenüber der Thermozyklierung zunahm, was wiederum wichtig für mobile Anwendungen ist. [43]

Durch den Versuch die Vorteile beider Geometrien in einer Geometrie zu vereinen wurden Zell-Designs entwickelt, die zwischen dem planaren und dem Röhren-Design anzusiedeln sind. Aufgrund ihrer Seltenheit werden sie an dieser Stelle jedoch nicht weiter thematisiert. Eine Übersicht findet sich bei Blum et al. [44].

Aufgrund ihrer vorteilhaften Geometrie im Hinblick auf kontinuierliche Produktionsprozesse sowie der Kompaktheit ist die planare BSZ weiterhin Gegenstand intensiver Forschung. So wurden zur weiteren Optimierung des planaren Designs bezüglich der Zuverlässigkeit und Effizienz unterschiedliche Architekturen entwickelt, die sich hauptsächlich durch die verschiedenen Trägermaterialien unterscheiden. Ein Träger ist notwendig, da die einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle nur wenige Mikrometer (ca. $3 \mu m - 50 \mu m$) dick sind und daher nur eine geringe mechanische Stabilität aufweisen. Die Bezeichnung der verschiedenen Architekturen ergibt sich aus der Schicht in der Zelle, die als Träger fungiert. So kann zwischen der elektrodengestützten Zelle, der elektrolytgestützten Zelle und der metallgestützten Zelle unterschieden werden. In

Abbildung 2.4 sind die SOFC-Architekturen schematisch dargestellt. [45]

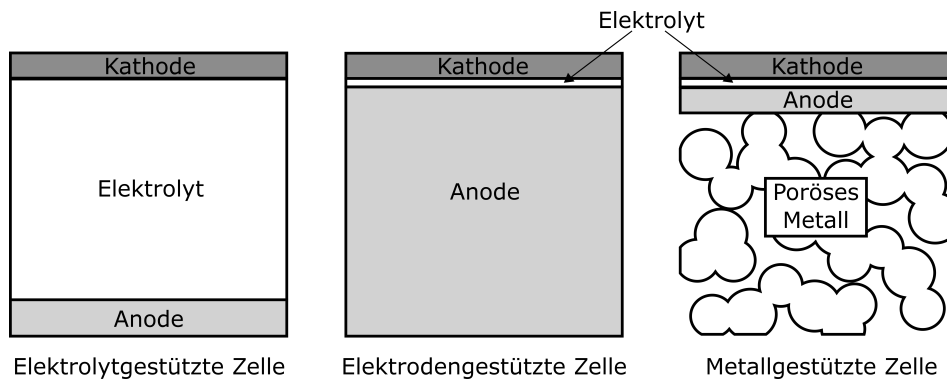


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der unterschiedlichen SOFC Architekturen nach [45].

Die drei Zell-Architekturen werden im Folgenden gegenübergestellt:

- *Elektrodengestützte Zelle:* Bei der elektrodengestützten Zelle ist entweder die Anode (Anodengestützte Zelle (engl. *Anode Supported Cell*) (ASC)) oder die Kathode (Kathodengestützte Zelle (engl. *Cathode Supported Cell*)(CSC)) die tragende Schicht. Aufgrund der vergleichsweise hohen Materialkosten der Kathode ist die anodengestützten Zelle weiterverbreitet bzw. die kathodengestützte Zelle nur eine Randerscheinung bei den Hochtemperaturbrennstoffzellen. Vom Produktionsaufwand her betrachtet sind diese Zellen am Besten. Jedoch zeigen sie Schwächen hinsichtlich der Thermozyklrierbarkeit sowie der Thermoschockbeständigkeit aufgrund der dicken Keramik-Schicht.
- *Elektrolytgestützte Zelle (engl. Electrolyte Supported Cell) (ESC):* Eine Randerscheinung ist die elektrolytgestützte Zelle (ESC), da für eine leistungsfähige SOFC eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit und damit dünne Elektrolytschicht angestrebt wird.
- *Metallgestützte Zelle (engl. Metal Supported Cell) (MSC):* Die metallgestützte Zelle (MSC) ist der wirtschaftlich interessanteste SOFC-Typ. Getragen wird die SOFC dieses Types von einem hochporösen Metallsubstrat meistens auf der Anodenseite. Dieser Typ hat den großen Vorteil, dass die Elektroden- und die Elektrolytdicke hinsichtlich der Leistung optimiert werden können. Zudem reduzieren sich insgesamt die Materialkosten, da das Metallsubstrat im Gegensatz zu Elektroden- und Elektrolytmaterial vergleichsweise günstig ist. Außerdem weisen diese Zellen die beste Thermozyklrierbarkeit sowie Thermoschockbeständigkeit auf.

In den Projekten, die Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden Festoxidbrennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell*) (SOFC) mit einem planaren Zellen-Design sowohl mit einer anodengestützten als auch mit einer metallgestützten Architektur untersucht.

2.1.3. Materialien in Festoxidbrennstoffzellen

Festoxidbrennstoffzellen arbeiten im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 700 °C bis 1000 °C. Dies stellt an die verwendeten Materialien hohe Anforderungen bezüglich der Hochtemperaturbeständigkeit sowie der Korrosionsbeständigkeit. Daher finden nahezu ausschließlich metallische sowie keramische Werkstoffe in einer SOFC Verwendung. Typische Materialien sind beispielsweise das Cermet (Keramik-Metall-Verbundwerkstoff) Ni/8YSZ als Anodenmaterial, Zirkonia mit 8 Vol.% Yttrium (8YSZ) als Elektrolytmaterial sowie Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit (LSCF) als Kathodenmaterial. Die einzelnen Zellen sind, wie oben beschrieben, umgeben

von den Interkonnektoren. Diese bestehen aus einem hochtemperaturbeständigen hoch Cr-legierten Stahl, wie er beispielsweise unter dem Handelsnamen Crofer 22 APU der Firma Thyssen-Krupp oder ITM der Firma Plansee vertrieben wird [46, 47]. Die Dichtung besteht üblicherweise aus einem Glaslot oder einem Dichtsystem aus einer Keramikschiicht in Kombination mit einem Reaktivlot aus einer Silberlegierung [48, 49]. Der Nachteil der herkömmlich verwendeten amorphen Glaslote ist, dass die hoch Cr-legierten Stähle mit dem Glaslot reagieren und Phasen bilden, die die strukturelle Integrität verringern oder dass die Glaslote rekristallisieren und dadurch spröde werden und somit ihr Verformungsverhalten verlieren. Dadurch beschleunigt sich die Degradation der Zellen und somit wird die Leistungsfähigkeit der Zellen herabgesetzt. [50] Das Dichtsystem der betrachteten Zelle besteht aus einer Schicht Magnesiumaluminat ($MgAl_2O_4$) auf die ein metallisches Lot aus Ag_4CuO aufgebracht ist [51]. Das Magnesiumaluminat ist spröde, besitzt einen hohen elektrischen Widerstand sowie einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie das Interkonnektor-Material Crofer 22 APU [52]. Die Kristallstruktur des Magnesiumaluminats ist ein Spinell. Bei dieser Kristallstruktur des Typs AB_2X_4 liegen die X-Ionen bzw. das O^{2-} als kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung vor. Die Tetraederlücken dieser Struktur sind zu einem Achtel belegt mit den meist zweifach positiven A-Ionen bzw. Mg^{2+} . Dahingegen sind die Oktaederlücken zur Hälfte belegt durch die meist dreifach positiven B-Ionen oder Al^{3+} . Die Kristallstruktur des Mg-Spinells zeigt Abbildung 2.5a. Das O^{2-} wird dargestellt durch die roten Kugeln, das seltenere Mg^{2+} wird repräsentiert durch die hellgrünen Kugeln und das Al^{3+} durch die grauen Kugeln. Da das Mg-Spinell eine Oxidkeramik ist, ist es sehr hochtemperaturbeständig mit einem Schmelzpunkt von 2330 bis 2420 K. Hergestellt wird die Mg-Spinell-Schicht bei den untersuchten SOFC mittels Plasmaspritzverfahren. Das Reaktivlot ist ebenfalls hochtemperaturbeständig und duktil, sodass durch plastische Verformung mechanische Spannungen abgebaut werden können, welche die Magnesiumaluminat-Schicht schädigen könnten [52]. Der Aufbau des Dichtungssystems ist im Querschliff in Abbildung 2.5b zu sehen. Es kann deutlich die dunkelgraue plasma-gespritzte Keramikschiicht vom hellgrauen Crofer und dem weißen Silberlot unterschieden werden. Diese elektrisch isolierende Dichtungsanordnung wurde gemeinsam vom Forschungszentrum Jülich GmbH und der ElringKlinger AG entwickelt und im Jahre 2009 patentiert [53].

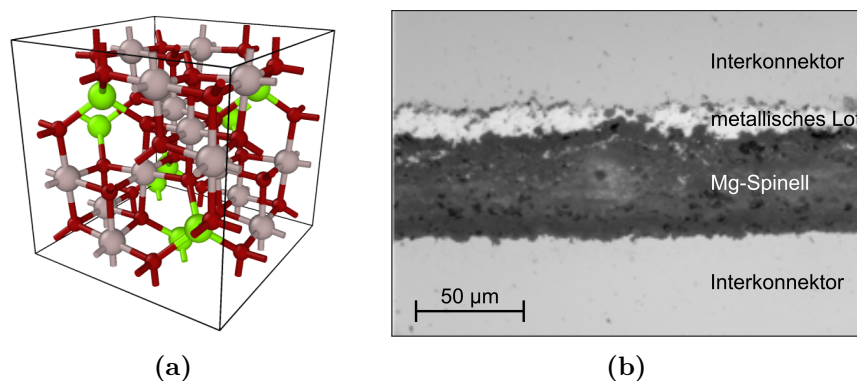


Abbildung 2.5.: Kristallstruktur von Mg-Spinell ($MgAl_2O_4$) mit den O-Atomen in rot, den Mg-Atomen in grün und den Al-Atomen in grau (a) und Schliffbild des von ElringKlinger patentierten Dichtsystems in der untersuchten SOFC (b) [DLR, Stuttgart].

Neben der Herstellung oder des Betriebs spielt auch die Entsorgung bzw. die Wiederverwendung von Produkten oder Materialien eine wichtige Rolle bei der Bewertung der Nachhaltigkeit. Da die SOFC noch nicht so weit im Markt verbreitet ist, gab es bisher noch keine Notwendigkeit des Recyclings und deshalb gibt es bisher auch nur wenige Untersuchungen zum Recycling von SOFCs. Jedoch konnten für anodengestützte Zellen aus Ni/8YSZ mit einem YSZ Elektrolyten

erste Erfolge erreicht werden. So konnten die Materialien vollständig voneinander getrennt und 90-92 % des ursprünglichen Ni und YSZ wieder aufbereitet werden [54]. Die Anwendbarkeit dieser Methodik im industriellen Maßstab muss aber noch gezeigt werden.

2.2. Plasmaspritzverfahren

Zu den größten Herausforderungen bei der Entwicklung und Kommerzialisierung der SOFC zählt aktuell noch die Reduktion der Kosten. Diese können beispielsweise durch die Verwendung von günstigeren Materialien gesenkt werden. Wo dies nicht ohne Weiteres möglich ist, ist ein weiteres Mittel zur Kostenreduktion auch die Optimierung des Produktionsprozesses. Da beispielsweise ein Produkt schneller und damit in größerer Stückzahl in der gleichen Zeit hergestellt werden kann, können Skaleneffekte genutzt werden, die einen niedrigeren Preis erlauben. Dazu sind jedoch Verfahren notwendig, die eine hohe Taktfrequenz bei der Herstellung ermöglichen. Dies sind üblicherweise Verfahren, die in einem kontinuierlichen Produktionsprozess verwendet werden können. Da die planaren SOFCs aus mehreren Lagen bestehen, welche eine Dicke von nur einigen Mikrometern aufweisen, bieten sich zur Herstellung Beschichtungsverfahren an. Als Substrat dient je nach Zellarchitektur der Interkonnektor oder ein Metallschaum bzw. eine dickere gesinterte Keramikschiicht. Auf diese Substrate werden die einzelnen Lagen dann sequentiell aufgebracht. Hierzu werden üblicherweise Siebdruck-Verfahren, PVD oder thermische Spritzverfahren genutzt. Aktuelle Entwicklungen befassen sich auch mit dem Verfahren der Flammenspraypyrolyse zur Schichtherstellung in BSZ [55]. Zur Herstellung des Dichtsystems in der SOFC, die Gegenstand dieser Arbeit ist, wurden Plasmaspritzverfahren eingesetzt. Diese gehören nach der Norm DIN EN ISO 14917 zu den thermischen Spritzverfahren und können in einem kontinuierlichen Produktionsprozess eingesetzt werden [56]. Dies gilt vor allem für das atmosphärische Plasmaspritzverfahren. Im Gegensatz zu anderen thermischen Beschichtungsverfahren können mit dem Plasmaspritzverfahren hohe Beschichtungsraten, auch bei hochschmelzenden Materialien, erreicht werden. Hinzu kommt, dass die resultierenden Schichten im Allgemeinen aufgrund des hohen Anteils an aufgeschmolzenen Pulverpartikeln und der vergleichsweise hohen Geschwindigkeit der Partikel im Prozess zu einer höheren Dichte der Beschichtung sowie einer besseren Haftung der Partikel führt [57]. Industrielle Anwendung findet das Plasmaspritzverfahren u.a. bei der Herstellung von Wärmedämmschichten auf Turbinenschaufeln, die in Gasturbinen eingesetzt werden. Eine weitere Anwendung sind Verschleißschutzschichten. Hierzu wurden auch bereits plasma-gespritzte Mg-Spinell-Schichten untersucht [58].

2.2.1. Verfahren

Das Plasmaspritzverfahren gehört nach DIN EN ISO 14917 zu den Verfahren der thermischen Spritzprozesse bzw. zu den thermokinetischen Beschichtungsverfahren [56]. Bei diesem Verfahren wird ein Plasma durch die Ionisierung eines Gases, meist eines Edelgases, wie Argon oder Helium, oder Stickstoff bzw. Mischungen aus den genannten Gasen, erzeugt. In dieses Plasma wird das zu beschichtende Material als Pulver oder als Suspension eingebracht. Aufgrund der außerordentlich hohen Temperaturen in diesem Plasma können sowohl Metalle als auch Keramiken als Beschichtungsmaterial verwendet werden. Da das Plasma in Richtung der Oberfläche strömt, wird das eingebrachte Pulver auch in die Richtung der Oberfläche beschleunigt. Aufgrund der hohen Temperaturen, die in einem Plasmastrahl herrschen (bis zu 20.000 K) werden die einzelnen Partikel auf dem Weg zur Oberfläche aufgeschmolzen [57]. Diese aufgeschmolzenen, tropfenförmigen Partikel werden auch als *Splats* bezeichnet. Beim Auftreffen auf die Oberfläche erstarren die sogenannten Splats schlagartig aufgrund des großen Temperaturunterschiedes zwischen der Oberfläche und des Splats von mehreren tausend Grad

Celsius. Dieses Abschrecken führt zu einem starken Schrumpfen der Splats. Dadurch dass das darunterliegende Material nicht im gleichen Maße schrumpft wie die aufgetroffenen Splats wird das Zusammenziehen dieser Splats behindert. Dies führt wiederum zu Druckspannungen in der Beschichtung (vgl. Abbildung 2.9). Da eine Lage von Splats nur wenige Mikrometer dick ist, wird durch das wiederholte Auftragen der Splats eine dichte Schicht mit der gewünschten Dicke hergestellt (Abbildung 2.6). Mit jeder weiteren Lage ändert sich somit auch der Spannungszustand in der Schicht [59, 60].

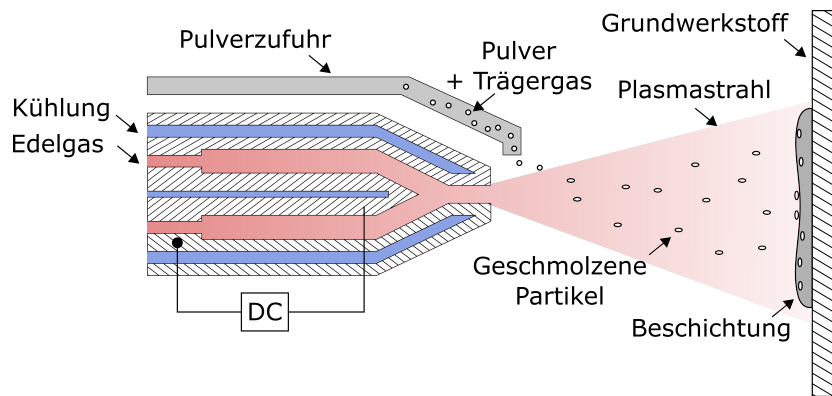


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung des Atmosphärischen Plasmaspritzverfahrens nach [56].

Die Plasmaspritzverfahren lassen sich nach der Norm DIN EN ISO 14917 weiter untergliedern in das Atmosphärische Plasmaspritzverfahren (APS) sowie das Vakuumplasmaspritzverfahren VPS. Beim VPS-Verfahren findet der Spritzprozess in einer Vakuumkammer statt. Hier liegt der Vorteil darin, dass auf der einen Seite die Bedingungen innerhalb der Kammer sehr genau eingestellt werden können. Dadurch kommt es im Allgemeinen zu einer homogeneren Schicht im Vergleich zum APS-Verfahren. Zudem lassen sich auch Materialien verarbeiten, die bei hohen Temperaturen sehr reaktiv sind und daher mit dem Luftsauerstoff leicht Oxide bilden, wodurch es zu weiteren Inhomogenitäten in der Schicht kommen kann. Ein großer Nachteil ist, dass durch die Vakuumkammer das VPS-Verfahren ein diskontinuierlicher Produktionsprozess bzw. ein sogenannter Chargen-Prozess ist, der im Vergleich zum APS-Verfahren niedrigere Taktzeiten bedingt. Hingegen können mit dem APS-Verfahren Bauteile kontinuierlich beschichtet werden, da hierzu kein abgeschlossener Raum notwendig ist. Hierbei ist zu beachten, dass das Material nicht oxidiert oder dass ein geeignetes Plasmagas wie Argon, Helium, Stickstoff oder ein Gemisch daraus verwendet wird. [56]

2.2.2. Mikrostruktur

Durch das lagenweise Auftragen des Materials beim Plasmaspritzen, können verschiedene charakteristische Inhomogenitäten in der Mikrostruktur auftreten. In der resultierenden Mikrostruktur der Schicht können die pfannkuchenartig erstarrten *Splats* je nach Aufnahmeverfahren mehr oder weniger gut identifiziert werden. Zu den charakteristischen Inhomogenitäten gehören beispielsweise Poren, nicht-aufgeschmolzene Partikel, Oxidschichten oder nicht-haftende *Splats*. In Abbildung 2.7 ist eine REM-Aufnahme einer plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht in 2000-facher Vergrößerung dargestellt. Deutlich zu erkennen sind die Poren in der Mikrostruktur. Diese Poren lassen sich in zwei Arten unterteilen. Zum einen sind ca. $1\ \mu\text{m} - 4\ \mu\text{m}$ große unregelmäßig geformte Poren deutlich erkennbar. Zusätzlich können feine globulare Poren mit Durchmessern von wenigen hundert Nanometern identifiziert werden. Letztere befinden sich meist innerhalb eines *Splats* und entstehen bei der Erstarrung des Materials. Die großen Poren liegen häufig zwischen einzelnen *Splats* oder an Zwickeln zwischen drei *Splats*. Diese entstehen

dadurch, dass benachbarte *Splats* nicht vollständig aneinander haften. Bei der Erstarrung schrumpfen die *Splats* und ziehen sich zusammen. Als Resultat bleibt eine Pore an der Grenzfläche bzw. Grenzflächenphase zwischen den *Splats* übrig. Weiterhin lassen sich wellenartige Strukturen erkennen, die durch dunkelgraue Bereiche in der Aufnahme angedeutet werden. Es wird angenommen, dass dies eine Grenzflächenphase zwischen zwei *Splat*-Lagen ist, die durch das Wiederaufschmelzen des Randbereiches durch eine nachfolgende, schmelzflüssige Lage und wiederholtes Erstarren entstanden sein kann. Von diesen wellenartige Strukturen gehen häufig senkrecht feine Mikrorisse aus, sogenannte Segmentierungsrisse.

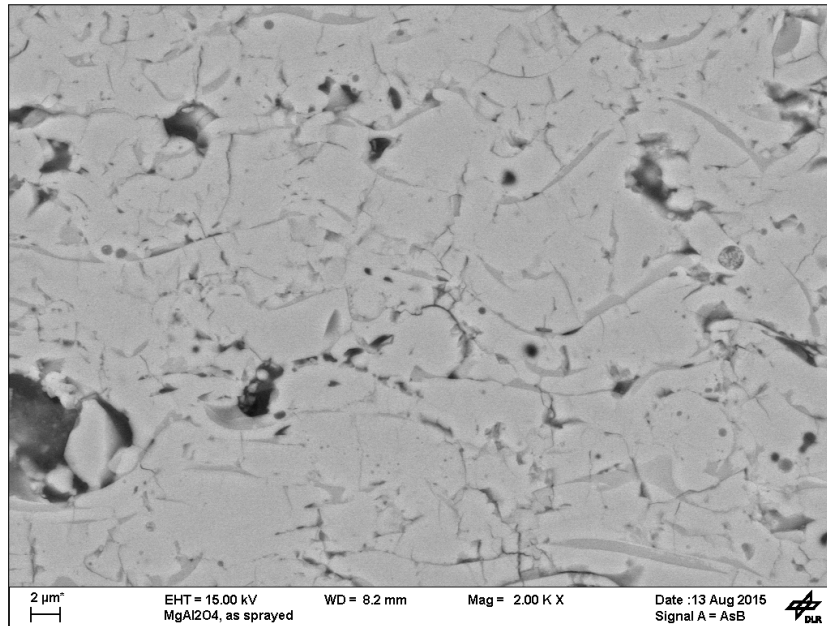


Abbildung 2.7.: REM-Aufnahme einer plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit 2000 x Vergrößerung.

Zu den beobachtbaren Inhomogenitäten in einer plasma-gespritzten Schicht zählen die oben beschriebenen eingeschlossenen Mikroporen, die größeren unregelmäßig geformten Poren, die vorwiegend dort auftreten, wo zwei oder drei *Splats* aneinander liegen sowie Mikrorisse bzw. nicht-haftende Grenzflächen, die von den Mikrorissen nur durch deren Länge und Orientierung in der Mikrostruktur unterscheidbar sind. Zudem können Oxideinschlüsse und nicht-aufgeschmolzene Partikel auftreten. [61]

2.2.3. Plasma-gespritzte Keramiken

Plasma-gespritzte Keramiksichten werden in Festoxidbrennstoffzellen sowohl als Elektroden als auch in der Dichtung eingesetzt, da sie hochtemperaturbeständig sind, die Porosität über die Prozessparameter eingestellt werden kann und sie aufgrund der Mikrostruktur mit der charakteristischen Porosität verformungstoleranter sind als dichtgesinterte Keramiken. Die komplexe Mikrostruktur ist eine Folge des Herstellungsverfahrens. Bei der Beschichtung entstehen globulare Poren, interlamellare Poren sowie feine Risse, sogenannte Mikrorisse. Die globularen Poren entstehen durch unvollständiges Füllen der Zwischenräume zwischen den *Splats* auf der Oberfläche, das auch auf unvollständiges Aufschmelzen der Keramik-Partikel zurückgeführt werden kann. Im Allgemeinen bewegt sich deren Durchmesser bei 5 - 70 μm [62, 63]. Während des Schichtaufbaus können sich, bedingt durch einen unvollständigen Kontakt zwischen den Lamellen, interlamellare Poren ausbilden. Diese Poren sind im Allgemeinen parallel zur Substratoberfläche orientiert und sind etwa 0,1 - 3 μm groß. Die feinen Risse treten

durch Spannungsrelaxationen auf, die in den Splats während des Abkühlvorgangs aufgebaut werden. Die Dicke der Risse liegt im Allgemeinen bei $0,01-0,5 \mu\text{m}$ [64, 65]. Die effektiven thermophysikalischen und thermomechanischen Eigenschaften von plasma-gespritzten Keramiken werden signifikant von der komplexen Mikrostruktur beeinflusst. So kann aufgrund des lagenartigen Aufbaus der Schichten eine Transversalisotropie, d.h. Isotropie in der Schichtebene und ein davon abweichendes Verhalten senkrecht dazu, festgestellt werden [66]. Auch das Bruchverhalten einer plasma-gespritzten Schicht ist verschieden im Vergleich zum Verhalten des dichtgesinterten Materials. Umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss der Belastungsart auf das Schädigungsverhalten von plasma-gespritzten Keramiksichten führten Malzbender et al. durch. So konnten Unterschiede im Risspfad bei Drei-Punkt-Biegung mit Kerbe sowie bei Vier-Punkt-Biegung festgestellt werden. Weitere Untersuchungen wurden auch zum Risswachstum durchgeführt. Hierbei hat sich gezeigt, dass sich der Risspfad entlang der im unbelasteten Zustand bereits beobachtbaren Poren und Mikrorisse erstreckt. Dadurch erhält der Riss den für plasma-gespritzte Keramiken markanten treppenartigen Verlauf [67]. Dies belegen auch die REM-Aufnahmen der Bruchflächen einer freistehenden Mg-Spinell-Schicht in Abbildung 2.8. Neben dem makroskopischen Hauptriss sind diverse kleinere Risse ausgehend vom Hauptriss entstanden, welche wiederum einen energie-dissipativen Mechanismus darstellen und somit zur Erhöhung der Bruchzähigkeit beitragen.

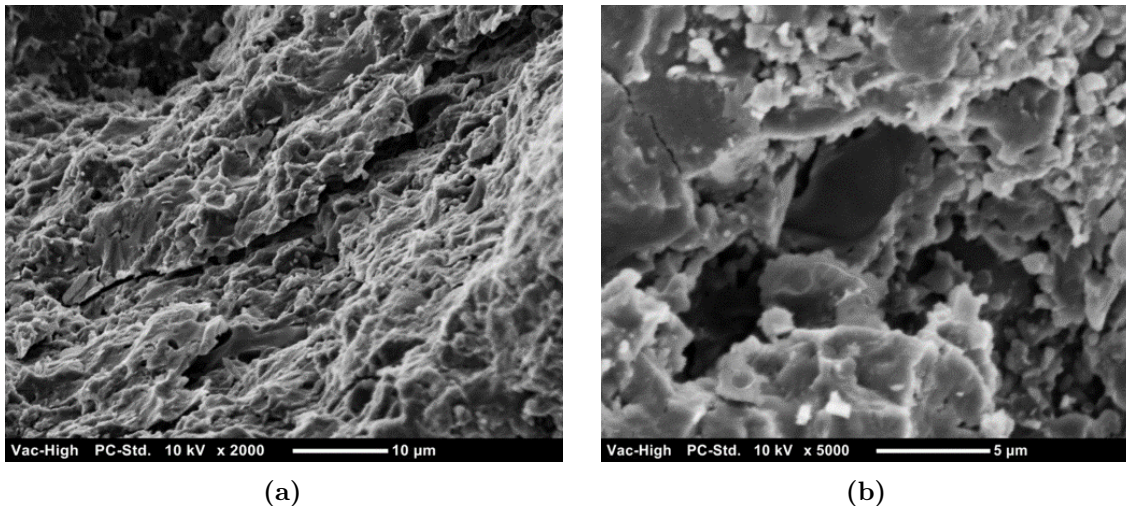


Abbildung 2.8.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit 2000 x Vergrößerung (a) und mit 5000 x Vergrößerung (b).

2.2.4. Eigenspannungen

Neben der Mikrostruktur beeinflussen Eigenspannungen, welche bei der Herstellung entstehen, das mechanische Verhalten und damit die Zuverlässigkeit einer plasma-gespritzten Schicht. Eigenspannungen sind Spannungen, die ohne eine äußere Last anzulegen, in einem Material wirken. Es wird in Körpern mit polykristalliner Struktur unterschieden zwischen Eigenspannungen erster, zweiter und dritter Art. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen durch die betrachtete Längenskala [68, 69].

- Eigenspannungen *I.* Art erstrecken sich über mehrere Körner in einem Gefüge nahezu homogen. Die inneren Kräfte und Momente befinden sich im ganzen Körper im Gleichgewicht. Durch einen Eingriff in dieses Kräfte- und Momentengleichgewicht treten immer makroskopische Maßänderungen auf.

- Eigenspannungen *II*. Art wirken über kleinere Werkstoffbereiche oder innerhalb eines Kornes nahezu homogen. Auch bei dieser Art der Eigenspannungen befinden sich die Kräfte sowie Momente im Gleichgewicht. Bei Eingriffen in dieses Gleichgewicht können ebenfalls makroskopische Maßänderungen auftreten
- Eigenspannungen *III*. Art werden als die Eigenspannungen bezeichnet, die nicht von den Eigenspannungen *I*. und *II*. Art erfasst werden. Sie wirken in einer Längenskala unterhalb der Eigenspannungen *I*. und *II*. Art.

Die Eigenspannungen *I*. Art haben die höchste technische Relevanz aufgrund ihres Wirkbereiches. In plasma-gespritzten Schichten entstehen Eigenspannungen beim Auftreffen auf die Oberfläche durch das schlagartige Erstarren der sogenannten Splats aufgrund des Temperaturunterschiedes zwischen Oberfläche und Splat von mehreren tausend Grad Celsius. Durch das Erstarren schrumpfen die Splats und verursachen Spannungen in der aufgetragenen Schicht sowie im Substrat (Abbildung 2.9).

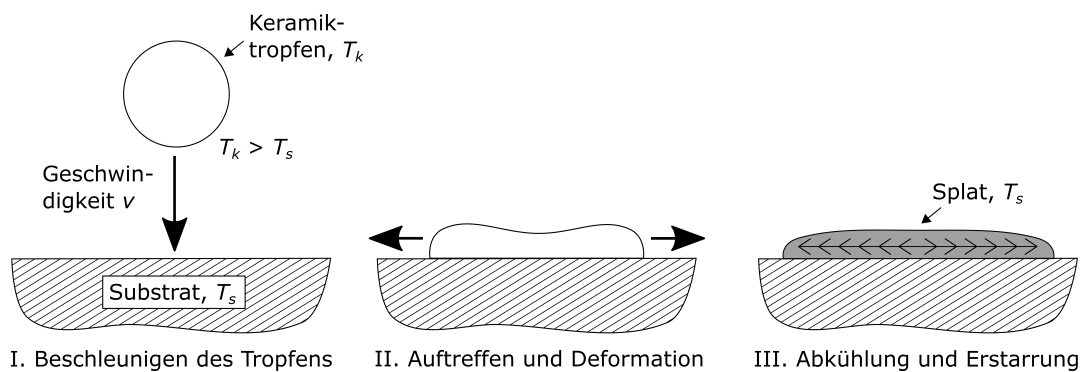


Abbildung 2.9.: Schematische Darstellung der Entstehung von Abschreckspannungen in einem Splat beim Plasmaspritzverfahren nach [70].

Die Spannungen in einer plasma-gespritzten Keramiksicht setzen sich zusammen aus den oben erwähnten Abschreckspannungen, die typischerweise Zugspannungen in der Schicht induzieren sowie aus den Spannungen, die beim Abkühlen des Schichtsystems auf Umgebungstemperatur durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallsubstrat und Keramiksicht entstehen. Letztere Spannungen sind meist Druckspannungen, die auch als thermische Spannungen bezeichnet werden. Die Höhe der Spannungen wird maßgeblich von der Dicke der plasma-gespritzten Schicht beeinflusst. Sind die Schichten zu dick kann es zu Delaminationen der Schicht vom Substrat aufgrund der Eigenspannungen kommen. Die Eigenspannungen in plasma-gespritzten Schichten sind daher eine Superposition von thermischen Spannungen σ_{th} und Abschreckspannungen σ_q [70, 71], die durch das Abschrecken der geschmolzenen Partikel des Beschichtungsmaterials auf der Substratoberfläche induziert werden (Abbildung 2.9) [16]. Die thermischen Spannungen σ_{th} lassen sich mit folgender Gleichung berechnen:

$$\sigma_{th} = E_f(\alpha_f - \alpha_s)(T_d - T_0) \quad (2.6)$$

mit dem E-Modul des Films bzw. der Schicht E_f , den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Films α_f bzw. des Substrates α_s sowie der Umgebungstemperatur T_0 und der Beschichtungstemperatur T_d . Aufgrund der technischen Relevanz der Eigenspannungen ist es wichtig, zur Bestimmung der Festigkeit oder der Zuverlässigkeit von Bauteilen die wirkenden Eigenspannungen zu ermitteln. Da Eigenspannungen intrinsische Größen sind, können sie nicht direkt gemessen werden, sondern werden indirekt über die Analyse der atomaren

oder kontinuumsmechanischen Struktur bestimmt. Zur experimentellen Bestimmung dieser Eigenspannungen *I.* Art sind u.a. die folgenden Methoden geeignet:

- Inkrementelle / Differentielle Bohrlochmethode
- Röntgendiffraktometrie (engl. *X-Ray Diffraction*) (XRD)
- Substratkrümmungsmethode
- Mikromagnetisches Verfahren mittels Barkhausenrauschens.

Die Verfahren zur Bestimmung der Eigenspannungen lassen sich grundsätzlich in zerstörende, teilzerstörende sowie zerstörungsfreie Verfahren einteilen [72]. Die Bohrlochmethode ist ein mechanisches Verfahren und gehört zu den zerstörenden bzw. teilzerstörenden Verfahren, da mit Hilfe eines Bohrers die Eigenspannungen in einem Werkstück durch das Einbringen eines Bohrloches freigesetzt werden. Das Freisetzen der Eigenspannungen manifestiert sich durch Deformationen, die an der Oberfläche des Werkstückes gemessen werden können. Dies geschieht im Allgemeinen durch das Applizieren von Dehnmessstreifen (DMS) auf der Oberfläche des zu untersuchenden Bauteils. Die kreisförmige Anordnung der DMS zur vollständigen Erfassung der lateralen Dehnungen in der Ebene wird zumeist mit Hilfe einer sogenannten DMS-Rosette realisiert. Die Annahmen der inkrementellen Bohrlochmethode sind ein linear-elastisches Materialverhalten sowie ein homogenes Material. Abweichungen im realen Material von diesen Annahmen führen zu Unsicherheiten im Messergebnis. [73, 74] Ein weiterer Nachteil ist die Tiefenauflösung des Verfahrens. Diese hängt maßgeblich von der Sensitivität des Bohrers ab. Bei sehr dünnen Schichten ($< 10 \mu m$) stößt das Verfahren an die Grenzen der Tiefenauflösung aufgrund der Genauigkeit der Bohrer. Der sehr große Vorteil dieser Methode sind die leicht-handhabbaren und vergleichsweise kostengünstigen Gerätschaften wie z.B. DMS-Rosette und Zahnarztbohrer für die Untersuchung von Beschichtungen im mittleren μm -Bereich (wie sie Gegenstand dieser Arbeit sind). Aktuelle Forschungsvorhaben beschäftigen sich auch damit, kontaklos das Bohrloch einzubringen sowie die Dehnungen an der Oberfläche zu bestimmen. So wurde beispielsweise in der Arbeit von Weidmann ein Bohrloch bzw. eine Nut mittels Laserablation eingebracht und die resultierende Deformation an der Oberfläche berührungslos mit Hilfe eines holographischen Verfahrens bestimmt [75].

Eine andere etablierte Methode zur Bestimmung von Eigenspannungen ist die Röntgendiffraktometrie (XRD). Die Grundlage der XRD-Methode bildet die Braggsche Gleichung.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (2.7)$$

mit der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , einer natürlichen Zahl n , die die Beugungsordnung angibt (für $n = 1$ sind die Laue-Indizes mit den Miller-Indizes identisch), dem Braggwinkel oder Glanzwinkel θ (Winkel zwischen Röntgenstrahlung und Gitterebene) und dem Abstand zwischen den parallelen Gitterebenen d . Die Braggsche-Gleichung stellt einen Zusammenhang zwischen der Reflexion eines Röntgenstrahls und der Wellenlänge λ an der betreffenden Netzebene her. Wird der einfallende Strahl an unterschiedlich orientierten Körnern eines Polykristalls mit dem gleichen Braggwinkel θ reflektiert, treten messbare Intensitätsmaxima an den Körnern auf, bei denen die Braggsche Gleichung erfüllt ist. Die röntgenographische Ermittlung der Spannungen erfolgt dann mit dem $\sin^2\Psi$ -Verfahren. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das ebene zweiachsige Eigenspannungszustände an der Oberfläche eines Körpers analysiert. Die Messrichtung, die Winkelhalbierende zwischen einfallendem und reflektierten Strahl, wird im Raum durch einen Polwinkel ψ und einen Azimut-Winkel ϕ festgelegt. Für das $\sin^2\Psi$ -Verfahren werden bei konstantem Winkel ϕ die Netzebenenabstände d_{hkl} über eine Reihe von Ψ -Winkeln ermittelt. Zwischen dem Netzebenenabstand und $\sin^2\Psi$ besteht ein linearer

Zusammenhang. Aus den Steigungen und Achsenabschnitten werden dann die Spannungen berechnet. Üblicherweise ist die Eindringtiefe mit 4 bis 10 μm sehr gering [76, 77].

Die dritte Methode zur Bestimmung der Eigenspannungen ist die Substratkrümmungsmethode. Hierbei wird die Krümmung der Oberfläche der zu beschichtenden Probe vor und nach dem Beschichtungsvorgang gemessen. Aus der Differenz der Krümmung wird dann mittels folgender analytischer Gleichung, welche Stoney bereits 1909 vorgestellt hat, die Spannung in der Beschichtung σ_f berechnet, die zur Einstellung der Krümmung notwendig ist [78].

$$\sigma_f = \frac{4}{3} \frac{E d_s^2 \tilde{z}}{d_f l^2} \quad (2.8)$$

mit dem E-Modul der Schicht E , der Probenlänge l , der Krümmung \tilde{z} , der Substratdicke d_s sowie der Schichtdicke d_f . Hierbei wird ebenfalls ein linear-elastisches Materialverhalten in der Schicht bzw. im Substrat angenommen. Kuroda und Clyne haben beispielsweise mit der Substratkrümmungsmethode die Abschreckspannungen beim Plasmaspritzen für verschiedene Beschichtungswerkstoffe experimentell bestimmt. Die Messdaten zeigen, dass die Abschreckspannungen bis zu mehrere hundert Megapascal betragen können. Hierbei zeigen die metallischen Werkstoffe tendenziell höhere Spannungen im Vergleich zur untersuchten Keramik Aluminiumoxid (Al_2O_3) [70, 71].

Die mikromagnetische Bestimmung mittels Barkhausenrauschen basiert auf der Grundlage, dass die mechanischen Spannungen abhängig sind von physikalischen Eigenschaften. In diesem Fall ist es das ferromagnetische Verhalten eines Werkstoffes und der sogenannten Magnetostriktion. Dies ist die Formabhängigkeit mikroskopischer Werkstoffbereiche vom Magnetisierungszustand. Ferromagnetische Werkstoffe bestehen aus sogenannten Weiss'schen Bezirken. Dies sind Bereiche im Werkstoff, die die gleiche Magnetisierungsrichtung haben. Getrennt werden die Weiss'schen Bezirke bzw. Domänen durch sogenannte Bloch-Wände. Diese Bloch-Wände können durch eine mechanische Last, wie sie beispielsweise auch durch Eigenspannungen auftreten kann, verschoben werden und damit die Größe der Weiss'schen Bezirke verändern. Dabei kann die Größe einer Domäne mehrere Körner umfassen. Die Änderung der Weiss'schen Bezirke kann in einer Magnetisierungshysterese detektiert werden, da eine höhere oder niedrigere Feldstärke zur Ummagnetisierung notwendig ist. Die Größe und Form der Magnetisierungshysterese beeinflusst wiederum die Amplitude des Barkhausenrauschens, das bei der Aufnahme der Hysterese entsteht. Das Magnetfeld zur Messung kann bis zu 250 μm in das Bauteil eindringen. Über diesen Bereich wird daher auch die Eigenspannung integral bestimmt. Durch die Nutzung der Magnetostriktion ist das Verfahren zur Bestimmung der Eigenschaften auf ferromagnetische Werkstoffe beschränkt [79, 80].

2.3. Mikrostrukturekonstruktion

Die Rekonstruktion der Mikrostruktur am Computer ermöglicht umfangreiche Analysen des betrachteten Materials. Diese können Analysen der Struktur sein, die über verschiedene Parameter, wie beispielsweise die Tortuosität, die Porengrößenverteilung oder die Dichte von porösen Materialien, quantifiziert werden kann. Auf der anderen Seite können Rekonstruktionen auch dazu verwendet werden, Modelle für weiterführende Simulationen zu erzeugen. Damit lassen sich dann beispielsweise mechanische oder thermische Materialeigenschaften bestimmen oder das Schädigungsverhalten untersuchen. Durch die immer weiter zunehmenden Berechnungskapazitäten können auch immer größere Bereiche der Mikrostruktur rekonstruiert und mit diesen Simulationen beispielsweise das mechanische Verhalten untersucht werden. Für zweidimensionale Modelle können einfache Aufnahmen eines Lichtmikroskopes oder eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) verwendet werden. Zwei bekannte Methoden zur Erzeugung von Bilddaten in 3D sind das nano-XCT-Verfahren sowie die FIB / REM-Methode. Das

Röntgen-Computertomographie (XCT)-Verfahren ist ein röntgenbasiertes zerstörungsfreies Verfahren, welches vorwiegend in der Medizin, aber zunehmend auch in der Materialwissenschaft, eingesetzt wird. Beide Methoden erzeugen die Rohdaten (Stapel von Bildern), die als Basis für den Rekonstruktionsprozess dienen und lassen sich unter dem Begriff Nanotomographie zusammenfassen. Ein vollständiger Rekonstruktionsprozess zur Erstellung eines Simulationsmodells setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen:

- 1) Bilddatenerzeugung mittels bildgebender Verfahren
- 2) Rekonstruktion des betrachteten Volumens
- 3) Bildanalyse und Binarisierung bzw. Segmentierung
- 4) Erzeugung des Simulationsmodells.

2.3.1. Bilddatenerzeugung

Bilddaten können im zweidimensionalen Fall mittels Lichtmikroskop, REM oder ähnlichem erzeugt werden. Aufgrund der Feinheit der Mikrostrukturen sowie der Verfügbarkeit der Messgeräte ist das REM-Verfahren sehr weit verbreitet. Zur Untersuchung von plasma-gespritzten Mikrostrukturen werden im Allgemeinen die Rückstreu-Elektronen (*engl.: backscattered electrons (BSE)*) zur Bildgebung mittels REM verwendet, da dieser Aufnahmemodus im Vergleich zum Standardmodus (Bildgebung durch Sekundärelektronen) Abbildungen mit einem höheren Kontrast ermöglicht. Die Rückstreu-Elektronen sind durch Streuprozesse (elastisch und inelastisch) abgelenkte sowie abgebremste Primärelektronen deren Intensität von der mittleren Ordnungszahl abhängt. Da der Ablenkwinkel der Elektronen mit der Ordnungszahl zunimmt, sorgen schwerere Elemente mit einer hohen Ordnungszahl für eine starke Rückstreuung mit einer hohen Intensität. Sie erscheinen hell in der Aufnahme. Dagegen führen leichtere Elemente zu einer weniger starken Rückstreuung mit einer geringeren Intensität. Diese Materialien erscheinen dunkler. Aufgrund dieser Eigenschaft liefern die BSE-Aufnahmen einen Materialkontrast. Bei der Analyse von BSE-Aufnahmen ist zu beachten, dass die Topographie der Probe, wie beispielsweise die Flächenneigung, Abschattung, Aufladung, etc. ebenfalls einen Einfluss auf den Kontrast der Aufnahme haben kann. [81]

Im Rahmen dieser Arbeit werden zur Rekonstruktion von dreidimensionalen Strukturen Nanotomographiedaten verwendet. Zu den Nanotomographieverfahren zählt neben dem nano-XCT auch das FIB/REM-Verfahren. Die Röntgen-Computertomographie ist ein röntgenbasiertes Verfahren, welches im Allgemeinen zerstörungsfrei ist. Grundlage des Verfahrens ist, dass Röntgenstrahlen je nach Material sowie Dicke der Struktur unterschiedlich stark absorbiert werden. Zur Rekonstruktion eines Volumens werden daher aus eindimensionalen Absorptionsprofilen, die aus verschiedenen Richtungen aufgenommen werden, Transversalschnitte eines Körpers berechnet. Das rekonstruierte Volumen besteht schließlich aus der Stapelung vieler Schnitte. Aufgrund der Menge an Daten ist zur Berechnung der Bilder aus den Absorptionsprofilen ein leistungsfähiger Computer notwendig. [82]

Das FIB/REM-Verfahren hingegen ist eine Kombination aus Rasterelektronenmikroskopie und einem Fokussierten-Ionenstrahl-Verfahren. In der Kombination dient das FIB der Präparation der betrachteten Fläche wovon im Anschluss mit dem REM hochaufgelöste Aufnahmen gemacht werden sowie im Abtragen einzelner Lagen (vgl. Abbildung 2.10a). Beim mehrmaligen Wiederholen des Vorganges kann mit dem FIB die Oberfläche der zu untersuchenden Probe lagenweise in Abständen von wenigen Nanometern abgetragen werden. Durch das Erstellen von Aufnahmen nach jeder abgetragenen Lage wird ein Bilderstapel erzeugt, der das abgetragene Volumen abbildet. Durch die hohe Auflösung des REM lassen sich sehr feine Strukturen der Mikrostruktur im Bereich von einigen Nanometern erfassen. Nachteilig ist hierbei, dass dies ein

zerstörendes Verfahren ist. Idealerweise sollten die betrachteten Materialien elektrisch leitfähig sein, damit Aufladungseffekte vermieden werden, welche die Qualität der Aufnahmen negativ beeinflussen [83, 84]. Bei nicht-leitenden Materialien werden typischerweise PVD-Beschichtungen von gut-leitenden Materialien, wie z.B. Gold, Platin oder Kohlenstoff aufgebracht.

2.3.2. Rekonstruktion des betrachteten Volumens

Durch das serielle Abtragen der einzelnen Lagen beim FIB/REM-Verfahren entsteht aus geometrischen Gründen eine Verschiebung der Aufnahmen in alle drei Raumrichtungen. Diese Verschiebung muss zur Einhaltung der realen Dimensionen der Mikrostruktur bei der Stapelung der Aufnahmen berücksichtigt werden. Bei der Rekonstruktion muss dieser Versatz mit Hilfe der sogenannten *Registration* rückgängig gemacht werden. Dazu dient die vor Beginn des Aufnahmevorgangs mit Hilfe von FIB eingebrachte Orientierungskerbe (vgl. Abbildung 2.10b). Die Anpassung wird üblicherweise mit einem Bildbearbeitungsprogramm am Computer durchgeführt. Dazu wird mit Hilfe einer Funktion die Orientierungskerbe in jeder Aufnahme erfasst und die Aufnahmen in der Art verschoben, so dass die Orientierungskerbe in jeder Aufnahme möglichst deckungsgleich ist. Zur Erfassung der Bildmerkmale stehen diverse Algorithmen zur Verfügung, die ein automatisiertes Erkennen dieser Merkmale ermöglicht. Die Bewegung der Aufnahmen zur Anpassung muss im Vorfeld im Programm festgelegt werden. Im einfachsten Fall werden die Aufnahmen nur linear verschoben (*Translation*). In manchen Fällen reicht eine linear Verschiebung nicht aus, dann kann eine vollständige Starrkörperbewegung (linear Verschiebung + Rotation) erlaubt werden. Sollten die Aufnahmen dann immer noch nicht deckungsgleich sein, kann im Extremfall zusätzlich eine Verzerrung der Aufnahmen erlaubt werden. Letzte Option wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, da davon ausgegangen wird, dass sich durch eine Verzerrung die Längen in den Aufnahmen im Vergleich zu den realen Längen verändern. Bewährt hat sich die *Registration* mit Hilfe eines manuell festgelegten Kontrollpunktes in einem Zielbild sowie im anzupassenden Bilderstapel. [83, 84]

Nach der Ausrichtung und Stapelung der Aufnahmen und Auswahl des zu untersuchenden

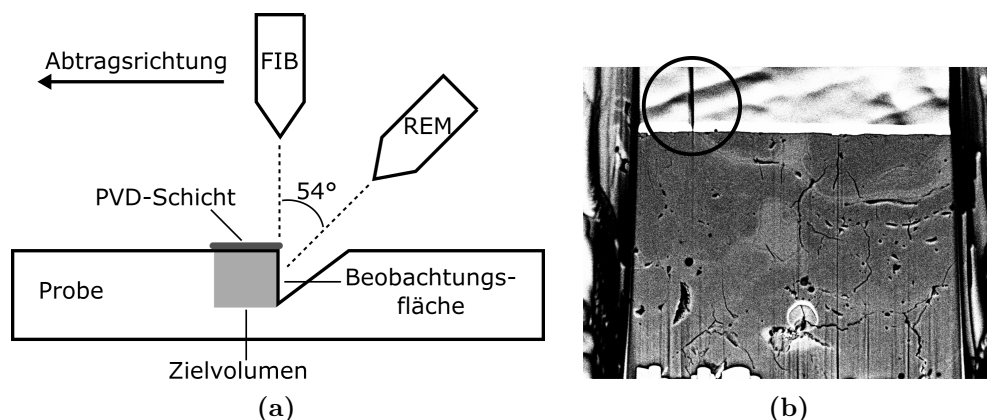


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des FIB/REM-Verfahrens im Zwei-Strahl-Modus (a) und REM-Aufnahme aus dem Bilderstapel mit Orientierungskerbe zur Ausrichtung der Aufnahmen (Kreis) (b).

Bereiches folgen die Schritte der Bildanalyse und der Segmentierung zur Separierung der einzelnen Phasen.

2.3.3. Bildanalyse und Segmentierung

Damit verstanden werden kann, wie die Mikrostruktur von plasma-gespritzten Keramiksichten die effektiven thermophysikalischen und thermomechanischen Eigenschaften beeinflusst, ist eine Charakterisierung der Mikrostruktur im Hinblick auf mikrostrukturelle Merkmale, wie der Porosität, der Porenformen, der Phasenverteilung, etc. notwendig: Die Charakterisierung beinhaltet quantitative Methoden zur Bestimmung der geometrischen Merkmale wie z.B. die Porosität sowie der Analyse des Materials mit Splatstruktur, Grenzflächen und unterschiedlichen Phasen.

Eine Methode, die sich als zuverlässig, vielseitig und preiswert herausgestellt hat, ist das Verfahren der Analyse von Bilddaten. Diese Bildanalyse umfasst neben der Analyse der Aufnahmen auch die Aufbereitung mit Hilfe von Filtern, beispielsweise zur Glättung, Hervorhebung von Kanten oder zur Erhöhung des Kontrastes. Ebenso ist die Bestimmung der Grauwertverteilung ein wichtiger Bestandteil der Bildanalyse. Die Grauwerte-Verteilung entspricht typischerweise einer Gaußverteilung. Je nach Anzahl an Phasen kann sich aber auch eine multimodale Verteilung ergeben. [85]

Damit die Mikrostruktur exakt wiedergegeben werden kann, werden die identifizierten Merkmale der Mikrostruktur isoliert. Dieser Verfahrensschritt wird Segmentierung genannt. Im Allgemeinen werden durch die Segmentierung Objekte in einem Bild vom Hintergrund des Bildes bzw. Regionen in einem Bild voneinander getrennt.

Im Laufe der Zeit wurden unterschiedliche Verfahren zur Segmentierung entwickelt. Diese Segmentierungsverfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die zugrundeliegenden Informationen, die zur Separation der Regionen im Bild, verwendet werden. Im Folgenden sind die gängigsten Methoden dargestellt [86]:

- *Pixelorientierte Segmentierung*: Dieses Verfahren ist am weitesten verbreitet. Der Grund dafür liegt hauptsächlich in der Einfachheit der Methode. Es wird ausschließlich der Grauwert des Pixels betrachtet und danach entschieden welcher Region er zugeordnet werden soll. Die Herausforderung liegt darin, den Grenzwert (engl. *Threshold*) so zu bestimmen, dass die Objekte in der Aufnahme nach der Segmentierung ausreichend genau abgebildet werden. Dazu sind wiederum verschiedene Methoden entwickelt worden.
- *Kantenbasierte Segmentierung*: Die kantenbasierte Methode unterscheidet Regionen durch die Identifizierung der Kanten zwischen diesen. Dies findet im Wesentlichen mit Hilfe der Bestimmung des Maximalwertes des Gradienten der räumlichen Änderung des Grauwertes bzw. des Nulldurchgangs der Ableitung zweiter Ordnung statt. Das Bild wird dann durch die Verfolgung der Kanten segmentiert. Da dies ein sequentieller Vorgang ist, kann er nicht an mehrere Stellen im Bild gleichzeitig durchgeführt werden. Dies kann die Bearbeitungszeit signifikant erhöhen.
- *Regionenbasierte Segmentierung*: Beim regionenbasierten Verfahren werden zusätzlich zum Grauwert des jeweiligen Pixels die Nachbarschaft dieses Pixels betrachtet. Ändert sich der Grauwert in der Nachbarschaft nur wenig, wird der Pixel zur betrachteten Region dazugezählt. Andernfalls wird der Pixel zur Regionengrenze gezählt.
- *Modellbasierte Segmentierung*: Diese Methode nutzt nicht nur lokale Informationen des Bildes, sondern auch weitergehende Informationen in Gestalt von definierten Geometrien der Objekte, die im Vorfeld der Segmentierung bekannt sind. Dies kann bei einfachen Geometrien eine sehr effektive Methode zur Segmentierung sein. Für zufällige Geometrien ist dieses Verfahren ungeeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die pixelorientierte Segmentierung gewählt, da diese eine weitverbreitete und bewährte Methode bei der Bildanalyse von plasma-gespritzten Materialien

ist [85, 87, 88, 89]. Die pixelorientierte Segmentierung bedarf der Bestimmung des Grenzwertes. Dieser Grenzwert kann auf unterschiedliche Art und Weise ermittelt werden. Eine übliche, jedoch nicht sehr einfach reproduzierbare, sowie sehr subjektive Methode ist der visuelle Vergleich der Aufnahmen vor und nach der Segmentierung. Zur Entwicklung einer reproduzierbaren Methode ist es notwendig, ein Segmentierungsverfahren zu wählen, welches auf der einen Seite die Eigenschaften der Mikrostruktur genau wiedergibt und auf der anderen Seite möglichst objektiv ist.

Drei vielversprechende Alternativen wurden daher ausgewählt, die die oben beschriebenen Voraussetzungen erfüllen. Diese sind:

- Tangentenmethode
- Methode nach Tsai (Minimumsmethode) [90]
- Methode nach Otsu [91]

Die Tangentenmethode zur Bestimmung des Thresholds funktioniert über das Anlegen einer Tangente an den Wendepunkt der gaußförmigen Grauwertkurve im Histogramm. Dabei wird der Wert am Schnittpunkt der Tangente mit der Diagrammchse als Grenzwert oder Threshold definiert. Dies ist vor allem bei monomodalen Verteilungen eine effektive Methode. Ein anderes Verfahren identifiziert den Threshold als den Punkt im Histogramm, an dem eine kleine Veränderung des Wertes eine große Änderung in der Porosität verursacht. Ein weiterer Ansatz besteht darin den Threshold am Minimum des Grauwerte-Histogramms zu platzieren. Dies ist ausschließlich bei multimodalen Histogrammen eine sinnvolle Methode. Dabei werden die Peaks u.a. mit Gaußkurven approximiert. Das Minimum zwischen den Kurven kann dann als Threshold identifiziert werden [90]. Ein visueller Abgleich von Originalbild mit dem binarisierten Bild kann dann zur finalen Kontrolle am Ende des Segmentierungsschrittes durchgeführt werden.

2.3.4. Erzeugung des Simulationsmodells

Der finale Schritt zur Mikrostrukturerekonstruktion auf dem Weg zur mikrostrukturbasierten Simulation ist die Erzeugung eines Simulationsmodells aus den aufbereiteten Bilddaten. Die vollständig rekonstruierte Mikrostruktur kann in diesem letzten Schritt für computergestützte Untersuchungen in FE-Modelle oder in andere Simulationsmodelle überführt werden. Für die Erstellung von FE-Modellen muss der Bilderstapel beispielsweise vernetzt werden. Dies kann mit FE-Preprozessor-Programmen durchgeführt werden. Die Verwendung der Mikrostrukturen in Peridynamics (PD) bedarf die Bestimmung der Pixel- bzw. Voxel-Mittelpunkte, die in der Simulation als Koordinaten für die Massepunkte dienen. Mit diesen Simulationsmodellen lassen sich dann im weiteren Verlauf nach Hinzufügen der Randbedingungen, wie der Belastung sowie der Lagerungsbedingungen, Simulationen zur Untersuchung der Gefüge-Eigenschaften-Korrelation durchführen.

2.4. Numerische Simulationsmethoden

Mit zunehmenden Berechnungskapazitäten nimmt das Bestreben zu, mit Hilfe der Simulation die Entwicklung von Produkten kosten- und zeiteffizienter zu gestalten. Im Bereich der Forschung ermöglicht der Fortschritt sowohl im Bereich der Hardware als auch der Software die Untersuchung von Systemen mit immer höherer Komplexität. Dennoch sind den Simulationsmethoden derzeit immer noch Grenzen hinsichtlich der Größe der betrachteten Systeme bzw. der Simulationsmodelle gesetzt. Im Allgemeinen werden daher bei der Simulation aufgrund der Modellgrößen die unterschiedlichen Längen- und Zeitskalen getrennt voneinander betrachtet.

Jedoch bestehen häufig Abhängigkeiten über die verschiedenen Längenskalen hinweg. Zur Berücksichtigung z.B. des Materialverhaltens auf der Mikro- oder der Mesoskala in einer Bauteilsimulation, werden deshalb sogenannte Homogenisierungstechniken verwendet. Diese Techniken können unabhängig von der verwendeten Simulationemethode zum Transfer des Materialverhaltens bzw. einzelner Materialparameter zwischen den unterschiedlichen Längenskalen genutzt werden [92]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der diskreten numerischen Homogenisierung verwendet und mit klassischen kontinuumsmechanischen Methoden gekoppelt.

2.4.1. Homogenisierungstechnik

Das Ziel der Homogenisierungstechnik ist die Bestimmung der Eigenschaften von Werkstoffen mit komplexer Mikrostruktur, wie beispielsweise von Faserverbundwerkstoffen, von partikelverstärkten Werkstoffen oder von porösen Werkstoffen. Durch die Komplexität der Mikrostruktur treten lokal sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Jedoch weichen diese lokalen Eigenschaften von den effektiven, makroskopischen Materialeigenschaften häufig ab. Mit Hilfe der Homogenisierungstechniken lassen sich nun diese effektiven Materialeigenschaften sehr effizient aus den lokalen Gegebenheiten ermitteln und in eine größere Längenskala übertragen (Abbildung 2.11). Verschiedene Methoden haben sich zur Homogenisierung von Materialeigenschaften etabliert. Diese werden je nach Art des Materials oder der Mikrostruktur verwendet. Zu den effizientesten Methoden gehören die sogenannten analytischen Homogenisierungstechniken. Diese werden hauptsächlich bei regelmäßig wiederkehrenden Strukturen im Material eingesetzt. Aufgrund der Annahmen dieser Methoden kann schließlich über das gesamte Volumen gemittelt werden. Eine andere Homogenisierungstechnik ist die computergestützte bzw. numerische Homogenisierung. Bei dieser Methode wird die Mikrostruktur im Detail abgebildet. Je nach Größe des Modells der Mikrostruktur kann dadurch der Berechnungsaufwand vergleichsweise groß werden. Zur Reduzierung des Berechnungsaufwandes vor allem bei großen Modellen können analytische und numerische Homogenisierungstechniken miteinander kombiniert werden. Im Folgenden werden die verschiedenen Homogenisierungstechniken näher beschrieben. [93, 94]

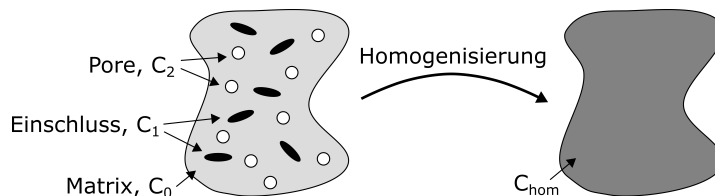


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der Homogenisierung in Verbundwerkstoffen.

Analytische Homogenisierung

Die analytische Homogenisierung ist eine Homogenisierungstechnik, welche bei der Berechnung der Materialeigenschaften von regelmäßigen Strukturen, wie z.B. Materialien mit runden Einschlüssen oder von Faserverbundwerkstoffen mit zylindrischen Einschlüssen mit einem großen Aspekt-Verhältnis bzw. Längen-Dicken-Verhältnis, angewendet wird. Hierbei wird die Mikrostruktur als System von Matrix und Einschlüssen betrachtet. Der Deformationsgradient sowie der Spannungstensor werden nicht räumlich aufgelöst. Es wird angenommen, dass ein volumengewichtetes Verhalten der Bestandteile der Mikrostruktur vorliegt. Die Grundlagen dazu lieferten bereits Voigt (1889) und Reuss (1929). Sie entwickelten den Ansatz zur Berechnung der elastischen und plastischen Eigenschaften in polykristallinen Materialien auf Basis der Eigenschaften eines monokristallinen Materials [95, 96]. In den folgenden Jahren wurden die Theorien immer weiter verfeinert und erweitert. Eshelby (1957) stellte die Theorie zur Berechnung des

elastischen Feldes um einen ellipsoiden Einschluss herum auf [97]. Hashin und Shtrikman (1963), Hill (1963) und Mori-Tanaka (1973) erweiterten den Ansatz auf beliebige Strukturen und mehr als zwei Phasen [98, 99, 100]. Diese Theorien werden teilweise in leicht abgewandelter Form noch heute verwendet. Ansätze zu deren Erweiterung auf nichtlineare Materialien mit isotropen Eigenschaften wurden beispielsweise von Castañeda vorgestellt [101, 102]. Jedoch stoßen die analytischen Homogenisierungsmethoden beispielsweise bei hohen Füllgraden, bei sehr komplexen Mikrostrukturen, bei sehr großen Deformationen oder bei der Betrachtung von Schädigung auch an ihre Grenzen. Hierzu haben sich numerische Homogenisierungsmethoden etabliert, die die erwähnten Einschränkungen nicht oder nur teilweise aufweisen. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

Numerische Homogenisierung

Bei der computergestützten bzw. numerischen Homogenisierung wird ein Simulationsmodell erstellt, welches die Mikrostruktur explizit nachbildet. Nach Böhm lässt sich die numerische Homogenisierung in vier unterschiedliche Methoden unterteilen [103]:

- Einheitszellenmethode: Bei dieser Methode wird das gesamte inhomogene Material angenähert durch eine periodische Aneinanderreihung von Ausschnitten der Mikrostruktur, den sogenannten Einheitszellen. Diese Einheitszellen müssen die Charakteristik der gesamten Mikrostruktur wiedergeben, damit sie als repräsentativ gelten können. Dabei hängt es von der betrachteten Mikrostruktur ab, wie groß beispielsweise der Ausschnitt zu wählen ist. Dies lässt sich mittels einer Sensitivitätsanalyse zu Beginn bestimmen. In diesem Fall wird von einer repräsentativen Volumen-Einheitszelle oder RVE gesprochen. [93, 104]
- Methode der eingebetteten Zelle: Dong et al. (1996) entwickelte das Selbstkonsistente-Einheitszellenmodell, welches durch einen iterativen Prozess die elastischen Eigenschaften und die Fließkurve von Materialien mit statistisch verteilten Einschlüssen bestimmt [105]. Die Erweiterung dazu ist das Selbstkonsistente Matrizitätsmodell von Lessle et al. (1998) [106]. Es führt einen Parameter ein, die sogenannte Matrizität, welcher den Grad der Durchdringung beider Phasen ineinander angibt. Dadurch wurde es möglich die Komplexität der betrachteten Mikrostrukturen weiter zu erhöhen. [105, 106]
- Fensteransatz: Die Grundidee bei dieser Methode ist es die Mikrostruktur zu vergrößern und in Teilbereiche, in sogenannte *Subdomains* oder Fenster, zu zerlegen. Innerhalb dieser *Subdomains* wird eine homogene Dehnungsverteilung angenommen. Die klassische Anwendung dieses Ansatzes liegt bei polykristallinen Materialien. Bei diesen Materialien kann jedes Korn als *Subdomain* angesehen werden. Damit die einzelnen *Subdomains* interagieren können, werden Wechselwirkungen zwischen benachbarten *Subdomains* berücksichtigt. Schließlich liefert eine Mittelung der Spannung über alle *Subdomains* die homogenisierte Spannung des gesamten Clusters [103, 107, 108].
- Modellierung der gesamten Mikrostruktur.

Die numerischen Homogenisierungstechniken sind nicht auf eine bestimmte numerische Methode zum Lösen der Gleichungssysteme festgelegt. So können neben der FEM-Methode auch DEM-Methoden oder ähnliches verwendet werden. Je nach untersuchtem Lastfall werden mit den numerischen Methoden dann die virtuellen Experimente durchgeführt, welche das homogenisierte Materialverhalten liefern.

2.4.2. Finite-Elemente-Methode

Auf dem Gebiet der Natur- oder Ingenieurwissenschaften lassen sich viele Problemstellungen mit Hilfe von Differentialgleichungen ausdrücken. Für einfache Geometrien können diese Differentialgleichungen analytisch gelöst werden. Bei komplexeren Geometrien und/oder Randbedingungen stoßen die analytischen Methoden an ihre Grenzen. Zum Lösen solcher Probleme hat sich die Finite-Elemente-Methode (FEM) bewährt. Das Prinzip dabei ist, die Geometrie in eine endliche (finite) Anzahl von Elementen zu unterteilen. Ziel ist es, die physikalischen Eigenschaften des gesamten Körpers mit Hilfe der Differentialgleichungen der einzelnen Elemente mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben. In jedem Element werden iterativ die Lösungen der Differentialgleichungen an den Integrationspunkten approximiert und zu den Kontaktstellen zum Nachbarelement, den Knoten, hin extrapoliert. Die Knoten definieren Rand- bzw. Übergangsbedingungen der Elemente untereinander. Je nach Ansatzfunktion der Elemente (Formfunktion, erster oder zweiter Ordnung) werden die Lösungen linear bzw. quadratisch zu den Knoten hin extrapoliert. Mit steigender Anzahl an Elementen bzw. Ordnung der Ansatzfunktionen erhöht sich im Allgemeinen die Genauigkeit der Lösung, allerdings auch die benötigte Rechenzeit. Im Wesentlichen besteht die Vorgehensweise bei der Lösung eines physikalischen Problems mit Hilfe der FEM aus den folgenden acht Schritten:

- 1) Diskretisierung des Lösungsbereiches
- 2) Beschreibung des Werkstoffverhaltens
- 3) Definition der Randbedingungen
- 4) Beschreibung des Problems durch eine Variationsformulierung
- 5) Approximation der Unbekannten in jedem Element durch Ansatzfunktionen
- 6) Einsetzen der Elementansätze in die Variationsformulierung und Aufstellung des Elementgleichungssystems
- 7) Zusammenstellung des Elementgleichungssystems zu einem Strukturgleichungssystem
- 8) Numerisches Lösen des Strukturgleichungssystems
- 9) Auswertung der Simulationsergebnisse (Postprocessing)

Im Allgemeinen müssen nur die Schritte 1-3 vom Anwender ausgeführt werden. Die restlichen Schritte werden innerhalb des Löser ausgeführt. Für eine lineare Strukturberechnung kann unter den Annahmen, dass die Verformungen der Elemente klein sind und dass das Material linear elastisch ist, sowie die Randbedingungen unverändert bleiben, während die Lasten auf die Elemente aufgebracht werden, für jedes Element folgendes Matrixsystem aufgestellt werden:

$$ku = f \quad (2.9)$$

mit der Steifigkeitsmatrix k , dem Verschiebungsvektor u und dem Lastvektor f . Gleichung 2.9 stellt den Zusammenhang zwischen der Steifigkeit des Elements, der Last, die auf das Element wirkt und den resultierenden Verschiebungen her. Durch Aufsummieren der Steifigkeitsmatrizen über alle Elemente wird die Gesamtsteifigkeitsmatrix K erhalten, die über die Verschiebungen U mit der äußeren Last F in Verbindung steht:

$$KU = F \quad (2.10)$$

Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtszustands und mit Hilfe des aufgestellten linearen Gleichungssystems (vgl. Gleichung 2.10) können so die Verschiebungen U im FE-Modell berechnet werden. Aus den Verschiebungen kann mit Hilfe der kinematischen Grundgleichungen der Verzerrungstensor sowie der Spannungstensor aufgestellt und entweder direkt oder iterativ gelöst werden. Ist das vorliegende Problem durch Differentialgleichungen oder mittels des Variationsprinzips darstellbar, kann die FEM ebenfalls angewandt werden. Sind Nichtlinearitäten vorhanden, wie beispielsweise zeitabhängige Randbedingungen, elastisch-plastisches Materialverhalten, geometrische Nichtlinearitäten oder große Verformungen, sind die oben genannten Annahmen nicht zutreffend, weil in diesen Fällen keine exakten Lösungen für das jeweilige aufgestellte Differentialgleichungssystem existieren. Dann muss ein iteratives Lösungsverfahren, wie z.B. das Newton-Raphson-Verfahren, zur Approximation der Lösung verwendet werden. Weiterhin existieren verschiedene Methoden, wie eine numerische Lösung von einem Differentialgleichungssystem bestimmt werden kann. Darunter fällt das *implizite* sowie das *explizite* Lösungsschema. Bei der impliziten Lösung wird zunächst ein Lösungsschritt unter gegebenen Randbedingungen, wie beispielsweise das Material, die Geometrie, die Last und der Zeitschritt bzw. das Inkrement, durchgeführt. Das Ergebnis wird dann anhand eines Konvergenzkriteriums auf Genauigkeit überprüft. Dazu wird der berechnete Funktionswert mit einem angenommenen Funktionswert verglichen und die Abweichung, das sogenannte Residuum, bestimmt. Ist das Residuum ausreichend klein, ist Konvergenz erreicht und der nächste Zeitschritt beginnt. Andernfalls werden die Berechnungsparameter, wie beispielsweise der Zeitschritt, angepasst und die Berechnung von neuem begonnen. Wird in einem Zeitschritt keine Konvergenz erreicht, bricht die Simulation ab, da der resultierende Funktionswert des letzten Zeitschrittes als Startwert für den nächsten Zeitschritt notwendig ist. Die Simulation ist beendet, wenn alle Zeitschritte berechnet wurden. Ähnlich wie bei der impliziten Lösung wird bei der expliziten Lösung zu Beginn der Simulation ein Gleichungssystem in Abhängigkeit der Randbedingungen aufgestellt und die Berechnung des ersten Zeitschrittes unter vorgegebener Last durchgeführt. Nun wird jedoch nicht das Residuum bestimmt, sondern der berechnete Funktionswert direkt als Ausgangswert für die Berechnung des nächsten Zeitschrittes unter der neuen Last verwendet. Durch dieses Vorgehen kann viel Berechnungszeit gespart werden. Jedoch verringert sich bei gleicher Inkrementgröße die Ergebnisgenauigkeit. Daher werden üblicherweise beim expliziten Lösungsansatz deutlich kleinere Zeitschritte verwendet als bei der Berechnung der impliziten Lösung wodurch für die gleiche Simulationszeit eine deutlich längere Berechnungszeit notwendig ist. Der Vorteil des expliziten Lösungsansatzes ist jedoch die große Stabilität bzw. das gute Konvergenzverhalten der Berechnung [109].

Mikrostrukturbasierte Simulation

Die FEM ist eine weitverbreitete Methode zur numerischen Untersuchung von plasma-gespritzten Keramiken [110, 111]. Dazu werden meist FE-Modelle genutzt, welche mittels bildgebender Verfahren die Mikrostruktur verwenden. Diese sogenannten mikrostrukturbasierten Simulationen ermöglichen die Bestimmung der homogenisierten bzw. effektiven Eigenschaften dieser Materialien. So konnten bereits sowohl die elastischen Konstanten als auch die thermische Leitfähigkeit von plasma-gespritztem Alumina ermittelt werden [112]. Aber auch schädigungsmechanische Untersuchungen an plasma-gespritzten Keramiksichten wurden bereits durchgeführt [113]. Im Rahmen dieser Arbeit wird aufbauend auf diesen Untersuchungen die mechanischen Eigenschaften der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schichten bestimmt sowie weitergehende schädigungsmechanische Untersuchungen an diesen Modellen durchgeführt.

Modellierung der Schädigung

Eine große Herausforderung im Bereich der FEM ist das Modellieren von geometrischen Diskontinuitäten, wie z.B. Risse. Dennoch wurden über die Jahre verschiedene Methoden zur Abbildung von Rissinitiierung und Rissfortschritt entwickelt. Weit verbreitete Ansätze zur Rissfortschrittssimulation sind beispielsweise das Verfahren der Elementteilung, das Kohäsivzonenmodell oder die Methode des Elementausfalls [114]:

- *Verfahren der Elementteilung*: Bei der Elementteilung oder auch *extended FEM (XFEM)* werden bei Erreichen des Schädigungskriteriums Hilfsknoten an den Stellen mit der höchsten Beanspruchung im Element erzeugt. Diese Hilfsknoten bilden schließlich den Ausgangspunkt für neue Elementkanten, die den Rissflanken entsprechen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass der Risspfad im Vorfeld der Simulation nicht bekannt sein muss. Die Nachteile liegen in einem größeren Berechnungsaufwand, in einem sensiblen Konvergenzverhalten sowie einer ausgeprägten Netzabhängigkeit.
- *Kohäsivzonenmodell*: Das Kohäsivzonenmodell (KZM) basiert auf dem Einbringen von sogenannten Kohäsivelementen bzw. Kohäsivoberflächen in das FE-Netz an den Stellen an denen der Riss erwartet wird, den sogenannten Kohäsivzonen. Den Elementkanten bzw. den Kontakten dieser Kohäsivzonen liegt ein Spannungs-Separationsgesetz zu Grunde, welches einen Zusammenhang zwischen der Spannung und der Entfernung von benachbarten Knoten bzw. Oberflächen beschreibt. Wird eine definierte Kohäsivspannung bzw. eine Distanz zwischen den Knoten erreicht, lösen sich die Bindungen und der Riss kann initiiert werden bzw. wachsen. Der Vorteil bei dieser Methode ist, dass es ein vergleichsweise einfaches Verfahren ist, welches schnell zur Konvergenz führt und daher wenig Berechnungszeit beansprucht. Der Nachteil liegt in der Tatsache, dass der Risspfad bekannt sein muss, damit die Kohäsivelemente bzw. Kohäsivoberflächen an den richtigen Stellen in die Struktur eingebracht werden. Diese Methode wird daher auch häufig zur Berechnung von Delaminationen bzw. Schädigung an Grenzflächen oder beispielsweise der virtuellen Prüfung von gekerbten Proben verwendet. [115, 116]
- *Verfahren des Elementausfalls bzw. der Verringerung der Elementsteifigkeit*: Diese beiden Verfahren sind sich grundsätzlich sehr ähnlich. Beide Verfahren benötigen ein Schädigungskriterium, wie beispielsweise das Kriterium der maximalen Hauptnormalspannung oder der maximalen plastischen Vergleichsdehnung. Bei Erreichen des Kriteriums wird das jeweilige Element geschädigt. Der Unterschied liegt nun in der Darstellung der Schädigung. Beim Elementausfall wird das gesamte Element gelöscht, sodass sich das Risswachstum durch eine Folge von gelöschten Elementen darstellt. Bei der Verringerung der Elementsteifigkeit bleibt das geschädigte Element erhalten, verliert aber stark an Steifigkeit, sodass es keinen signifikanten Einfluss mehr auf die Gesamtsteifigkeit der Struktur hat. Dadurch kann es jedoch zu stark verzerrten Elementen in der Simulation kommen, die wiederum ein Problem für das Konvergenzverhalten sein können. Der Vorteil dieser Verfahren gegenüber dem Kohäsivzonenmodell ist die Möglichkeit der Modellierung eines zufälligen Risspfades sowie gegenüber dem Verfahren der Elementteilung der geringere Berechnungsaufwand und die größere Stabilität der Berechnung. [117, 118]

Zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens im Rahmen dieser Arbeit wurden Rissfortschrittssimulationen mittels FEM durchgeführt. Aufgrund der Vorteile des Verfahrens des Elementausfalls gegenüber der anderen Methoden wurde im Rahmen dieser Arbeit die Schädigung mit dieser Methode beschrieben. Im FE-Solver ABAQUS sind diverse numerische Methoden zur Modellierung der Schädigung standardmäßig implementiert. So ist ebenfalls die Funktion *BRITTLE CRACKING implementiert, die die Modellierung des Spröbruchverhaltens auf

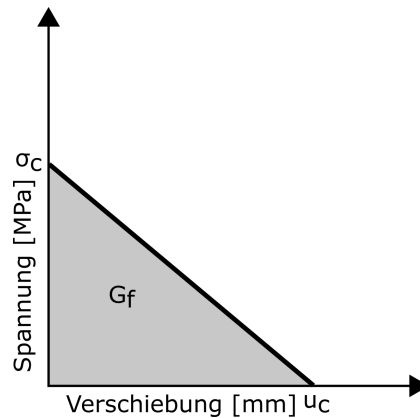


Abbildung 2.12.: Zusammenhang der Spannung σ mit der Verschiebung u im ABAQUS Schädigungsmodell *BRITTLE CRACKING, TYPE=GFI auf Basis der Energiefreisetzungsrates G_f .

Basis der Elementausfallmethode mit einem klassischen Hauptnormalspannungskriterium ermöglicht.

Sprödbbruch-Materialmodell

Hierbei wird ein einfaches Rankine Kriterium verwendet, um Rissinitiierung im Modell zu identifizieren. Dadurch wird sichergestellt, dass ein Riss gebildet wird, wenn die maximale Hauptnormalspannung die Zugfestigkeit des spröden Materials übersteigt. Obwohl die Rissidentifizierung auf einem reinen Mode I Bruch basiert, berücksichtigt das Schädigungsverhalten neben Mode I (Entfestigung unter Zugbelastung) auch Mode II (Entfestigung unter Schubbelastung). Der Bruch ist irreversibel. Das bedeutet, dass der Riss in der gesamten Simulation bestehen bleibt, wenn er einmal aufgetreten ist. Jedoch kann der Riss sich schließen und wieder öffnen parallel zu den Rissflächennormalen. Das Modell vernachlässigt dauerhafte Deformation, die durch die Rissbildung verursacht wird. Dadurch können sich Risse wieder vollständig schließen, wenn die Spannung senkrecht zur Rissflanke eine Druckspannung ist.

Die Funktion *BRITTLE CRACKING in ABAQUS bietet drei unterschiedliche Typen an Kriterien an. Diese Typen bestimmen, ob die Schädigung auf Basis eines Spannungs-Dehnungs-Zusammenhangs oder eines direkt definierten Spannungs-Verschiebungs-Zusammenhangs (vergleichbar mit dem Spannungs-Separationsgesetz im Kohäsivzonenmodell) berechnet wird. Alternativ dazu kann auch ein Spannungs-Verschiebungs-Zusammenhang mittels Bruchspannung und kritischer Energiefreisetzungsrates berechnet werden. Der bilineare Zusammenhang zwischen Spannung und Verschiebung, welcher der *BRITTLE CRACKING-Funktion zu Grunde liegt, ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Die Funktion *BRITTLE CRACKING kann in ABAQUS nur in Verbindung mit den Funktionen *BRITTLE SHEAR sowie *BRITTLE FAILURE verwendet werden. Letzteres sorgt für das Ausfallen der Elemente bei Erreichen des Kriteriums. Die Funktion *BRITTLE SHEAR definiert das Scherverhalten des Materials nach der Rissbildung. [119]

Zur vollständigen Beschreibung des Schädigungsmodells sind daher die folgenden Parameter notwendig:

- Bruchspannung σ_m
- kritische Energiefreisetzungsrates G_c
- „shear-retention“ Faktor ρ

- Rissöffnungsdehnung ε_{nn}^{ck}
- kritische Verschiebung u_c

Nicht alle Parameter können durch Messungen bestimmt werden, wie beispielsweise der „shear-retention“ Faktor oder die kritische Verschiebung. Diese werden dann anhand von Sensitivitätsanalysen ermittelt. Durch die vielen notwendigen Parameter entsteht eine gewisse Unsicherheit in den Ergebnissen. Daher resultiert auch die Bestrebung möglichst wenige unabhängige Parameter zu verwenden. Eine Methode, die auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, ist das neuartige Simulationsverfahren Peridynamics. Der große Vorteil bei dieser Methode ist, dass nur ein Schädigungsparameter, der direkt von der Bruchzähigkeit und der Diskretisierung abhängig ist, notwendig ist. Dadurch reduziert sich die Anzahl der unabhängigen Parameter erheblich. Peridynamics wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

2.4.3. Weitere kontinuumsmechanische Methoden

Vielversprechende numerische Verfahren sind die partikelbasierten Methoden, wie die Diskrete-Elemente-Methode (DEM) oder Smoothed Particle Hydrodynamics (SPH)-Methode. Sie unterscheiden sich von der FEM dadurch, dass deren Modelle kein geschlossenes Kontinuum darstellen, sondern einzelne Massepunkte, die über Bindungen oder Wechselwirkungsfunktionen miteinander verknüpft sind. Dies trifft klassischerweise auch auf die Molekulardynamik-Methode zur Beschreibung des Verhaltens von Atomen und Molekülen zu. Jedoch wurden in den letzten Jahren immer mehr Varianten entwickelt, die sich nicht nur auf der atomaren Längenskala bewegen, sondern Simulationen bis hin zur Mikro- bzw. Makrostruktur ermöglichen. Eine dieser modernen kontinuumsmechanischen Methode ist Peridynamics (PD).

Peridynamics

Die netzfreie Simulationsmethode *Peridynamics* ist eine nicht-lokalisierte Erweiterung der klassischen Kontinuumsmechanik und wurde von Silling et al. im Jahr 2000 entwickelt [120]. Der Begriff *Peridynamics* setzt sich zusammen aus dem aus dem altgriechischen stammenden Präfix *peri* für „um, herum“ im Sinne einer räumlich eingegrenzten Umgebung (Horizont) und dem altgriechischen Wort *dynamis* für Kraft. Das diskrete peridynamische Modell hat dabei die gleiche Berechnungsstruktur wie ein molekulardynamisches Modell. Die Wechselwirkungen zwischen den Integrationspunkten basieren auf federartigen Kräften bzw. Bindungen. Diese Wechselwirkungen hängen nur von der Relativbewegung und eventuell der Bewegungsgeschichte der Knotenpaare ab und sind daher unabhängig von allen anderen Knoten. Jedoch besitzt ein Knoten nicht nur Wechselwirkungen zu nur einem anderen Knoten, sondern zu allen Knoten in seiner Nachbarschaft. Diese Nachbarschaft definiert sich als Kreis bzw. Kugel mit dem Radius δ um den Knoten herum (vgl. Abbildung 2.13). Dieser Radius wird auch als Horizont bezeichnet und ist vergleichbar mit dem sogenannten *Cutoff Radius* in molekulardynamischen Simulationen. Alle Knoten innerhalb des Horizontes werden auch als Familie bezeichnet. Untersuchungen zum Horizont haben ein Optimum bei einem Verhältnis von Horizont zu Gitterkonstante von drei ergeben [121, 122, 123].

Die notwendige peridynamische Bewegungsgleichung kann schließlich durch die Berechnung des Kraftvektors \underline{T} mittels des Verformungsvektors \underline{M} und der Kraftdichte \underline{t} , welche wiederum durch das verwendete Materialmodell definiert ist, aufgestellt werden. Für den einfachsten Fall, dem linear elastischen Materialverhalten, konnte durch die Kopplung von peridynamischer Theorie mit der klassischen Kontinuumstheorie das sogenannte *bond-based Peridynamics* hergeleitet werden. Hierzu wurde die Newton'sche Bewegungsgleichung der Strukturmechanik umformuliert. In der *bond-based PD* kann so die Beschleunigung eines Materialpunktes unter

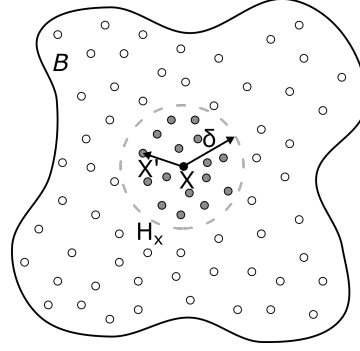


Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips von *Peridynamics*.

Berücksichtigung aller Wechselwirkungen mit diesem Materialpunkt durch Integration bestimmt werden:

$$\rho(x)\ddot{u}(x, t) = \int_{H_x} \mathbf{f}(u(x', t) - u(x, t), x' - x) dV_{x'} + \mathbf{b}(x, t) \quad (2.11)$$

mit dem Horizont H_x , der Volumenkraftdichte b und der Position des Partikels x zum Zeitpunkt t . Die Wechselwirkungen sind gegeben durch die paarweise Kraftdichte \mathbf{f} als Federkräfte zwischen zwei Knoten (Abbildung 2.13). Diese Wechselwirkungen sind ausschließlich abhängig von ihrer relativen Verschiebung (und möglicherweise ihrer Geschichte) und sind daher unabhängig von anderen Knoten. Daher kann die Bindungsaufweitung bzw. Dehnung s mit der Ausgangsbindungslänge $\xi (= x' - x)$ sowie der relativen Verschiebung $\eta (= u(x', t) - u(x, t))$ über die folgende Gleichung berechnet werden:

$$s = \frac{|\xi + \eta| - |\xi|}{|\xi|}, \quad (2.12)$$

Der Parameter, der die Federsteifigkeit definiert, wird als Bindungskonstante c bezeichnet. Für ein linear-elastisch isotropes Materialverhalten kann die folgende paarweise Kraftfunktion aufgestellt werden:

$$\mathbf{f} = \frac{\xi + \eta}{|\xi + \eta|} c (s - \alpha T_{avg}) \mu(t, \xi) \quad (2.13)$$

mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten α , der mittleren Temperatur T_{avg} an den Materialpunkten x und x' und einem Schädigungsparameter μ der peridynamischen Bindung, der zwischen 0 und 1 liegt und den Status der Bindung beschreibt. Für ein isotropes Material im 2D Fall kann die Bindungskonstante c über den folgenden Zusammenhang bestimmt werden [122]:

$$c = \frac{9E}{\pi t \delta^3} \quad (2.14)$$

mit der angenommenen Dicke des Modells t , dem E-Modul E sowie dem Horizont δ . Dieser Herleitung liegt der einfache Zusammenhang des E-Moduls mit dem Bulk-Modul K und dem Schubmodul G , $K = E/2(1 - \nu)$ und $K = 2G$ zu Grunde. Dadurch reduziert sich schließlich die Anzahl der Material-Konstanten auf eine. Dies bedeutet auch, dass die Querkontraktionszahl ν mit dem Wert $1/3$ konstant ist. Für den 3D Fall kann analog folgende Beziehung hergeleitet werden [122]:

$$c = \frac{18K}{\pi \delta^4} = \frac{12E}{\pi \delta^4} \quad (2.15)$$

Dieser Gleichung liegt eine Querkontraktionszahl ν von $1/4$ zu grunde. Eine Einschränkung dieser Herleitung ist, dass nur die Bestimmung der Gesamtdeformation, nicht aber die Unterscheidung zwischen Verzerrungs- und Volumendeformation, möglich ist sowie keine plastische Inkompessibilität. Dieses *bond-based Peridynamics* Konstitutivmodell ist als *Prototype Microelastic Brittle (PMB)* Modell im MD-Paket LAMMPS enthalten (vgl. Abbildung 2.14) [124]. Zur Abbildung von komplexeren Materialverhalten wurde ein sogenanntes *state-based Peridynamics* hergeleitet. Es basiert auf der Annahme, dass die Kraftdichte-Vektoren vergleichbar mit der *bond-based* Variante parallel zum Positionsvektor des deformierten Zustandes liegen, die Vektorpaare jedoch nicht gleich groß sein müssen. Dadurch kann schließlich zwischen der Verzerrungs- und der Volumendeformation unterschieden und so plastische Inkompessibilität ermöglicht werden, wodurch weitere Materialmodelle hergeleitet werden können. Dies wird als *Ordinary State-based Peridynamics* bezeichnet und ist als *Linear Peridynamics Solid (LPS)* Modell für linear-elastisches Materialverhalten in LAMMPS implementiert. Im allgemeinen Fall, der auf dem Prinzip der virtuellen Verschiebungen basiert, kann der resultierende Kraftdichte-Vektor für jedes Materialmodell verwendet werden, das den Piola-Kirchhoff Spannungstensor oder ein inkrementelles Verfahren nutzt. Diese Variante ist bekannt als *Nonordinary State-based Peridynamics*. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf *bond-based Peridynamics* und dem korrespondierenden Konstitutivmodell *PMB*.

Oberflächen- und Volumen-Korrekturfaktor

Alle Materialpunkte innerhalb des Horizontes, der in 2D einem Kreis bzw. in 3D einer Kugel entspricht, werden als Familie bezeichnet. Die Materialpunkte am Rand einer Struktur, deren Abstand zur Oberfläche kleiner ist als der Radius des Horizontes, haben aufgrund ihrer Lage keine vollzählige Familie. Ein anderer Aspekt, bei dem aufgrund der Form des Horizontes eine Abweichung zum tatsächlichen Volumen auftritt, betrifft die kubische primitive Anordnung der Materialpunkte im Volumen. An den Rändern des Horizontes müssen daher die Volumina der Materialpunkte, die vom Horizont geschnitten werden, der entsprechenden Familie zugeordnet werden. Das zugrunde gelegte Volumen ist demnach in beiden Fällen größer als das tatsächliche Volumen. Dadurch ergibt sich bei der Integration über dem Volumen ein systematischer Fehler. Wegen den beiden beschriebenen Aspekten muss daher ein jeweiliger Korrekturfaktor eingeführt werden, der das theoretische Volumen der Familie mit dem tatsächlichen Volumen in Einklang bringt. Dazu wurde eine lineare Partikel-Volumen-Skalierungsfunktion eingeführt, die das Volumen am Rand des Horizontes linear verringert. Die Problematik an der Oberfläche wird durch das Aufbringen einer Randlage berücksichtigt, die in der Auswertung der Simulationen entfernt wird.

Modellierung der Schädigung

Die Schädigung, muss im Gegensatz zur FEM, nicht explizit implementiert werden, sondern steht nativ zur Verfügung. Sie wird über ein dehnungsbasiertes Schädigungsmodell definiert. In Abbildung 2.14 ist der Zusammenhang zwischen der Dehnung und dem Versagen schematisch dargestellt. Zu Beginn der Belastung zeigt sich das linear-elastische Verhalten. Erst ab der kritischen Dehnung s_c setzt ein starker Verlust der Bindungskraft ein.

Demnach tritt Schädigung dann ein, wenn zwischen zwei Knoten eine kritische Dehnung s_c erreicht wird:

$$s_c(t, \eta, \xi) = s_{00} - \alpha s_{min}(t, \eta, \xi), \quad (2.16)$$

mit den materialabhängigen Konstanten s_{00} und $\tilde{\alpha}$. Ein typischer Wert für $\tilde{\alpha}$ ist $0,25$ [121]. In einem realen Material ist es eine zu starke Vereinfachung, dass eine unabhängige kritische Dehnung für alle Bindungen angenommen wird. Da s_{min} meistens einen negativen Wert besitzt, kann durch den Parameter $\tilde{\alpha}$ unter Druckbelastung eine Zunahme der Festigkeit im Vergleich

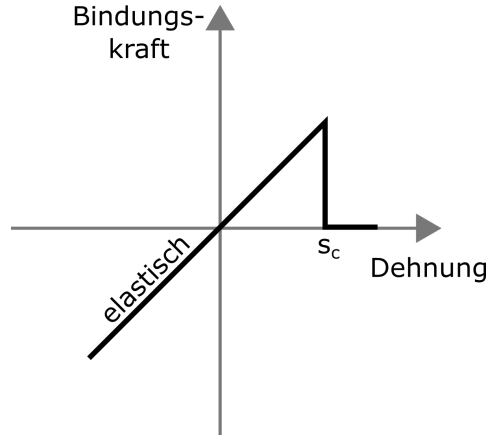


Abbildung 2.14.: Konstitutivmodell PMB in LAMMPS mit Versagensmodell für PD-Simulationen nach [124].

zum Verhalten unter Zugbelastung abgebildet werden, wie es häufig bei spröden Materialien der Fall ist. Ist die kritische Dehnung erreicht, bricht die Bindung. Dieser Bruch der Bindung ist irreversibel und wird vom Programm zwischengespeichert. Die lokale Schädigung φ an Position x zum Zeitpunkt t lässt sich mit folgender Gleichung berechnen

$$\varphi(x, t) = 1 - \frac{\int_{Hx} \mu(t, \eta, \xi) dV_{x'}}{\int_{Hx} dV_{x'}} \quad (2.17)$$

Hierbei werden die Zustände aller Bindungen innerhalb des Horizonts überprüft und ins Verhältnis zur Gesamtanzahl an Bindungen gesetzt. Daraus kann anschließend die Gesamtschädigung mit

$$c_t = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \varphi(x, t), \quad (2.18)$$

berechnet werden. Dieser Schädigungsparameter c_t liegt zwischen 0 und 1. Wenn der Schädigungsparameter nun bei 1 angelangt ist, sind alle Bindungen zu den Nachbarn gelöst und der Massepunkt hat keine Verbindung mehr zum Kontinuum. Bei der Hälfte der gelösten Bindungen wird der Riss initiiert bzw. kann wachsen. Für den 2D Fall kann die kritische Dehnung s_c direkt aus der kritischen Energiefreisetzungsrates G_c mit folgender Gleichung berechnet werden [122]:

$$s_c = \sqrt{\frac{G_c}{\left(\frac{6}{\pi}\mu + \frac{16}{9\pi^2}(\kappa - 2\mu)\right)\delta}} \quad (2.19)$$

mit dem Bulkmodulus κ und dem Schubmodul μ . Für den 3D Fall gilt folgende Gleichung [122]:

$$s_c = \sqrt{\frac{G_c}{\left(3\mu + \left(\frac{3}{4}\right)^4\left(\kappa - \frac{5\mu}{3}\right)\right)\delta}} \quad (2.20)$$

Die Untersuchungen von De Meo et al. (2016) oder Wang et al. (2017) in denen die Schädigung durch Korrosion in polykristallinen Materialien oder das thermomechanische Verhalten eines porösen Elektrodenwerkstoffes einer SOFC betrachtet wurden [125, 126] zeigen, dass *Peridynamics* nicht nur zur Simulation von Bauteilen, sondern auch zur Modellierung von Mikrostrukturen geeignet ist.

Peridynamics ist als Modul in dem Open-Source MD-Programm LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) implementiert, welches 1995 von Plimpton im *Sandia National Laboratories* entwickelt wurde [127, 124]. Die räumliche Diskretisierung in LAMMPS bedingt ein einfaches kubisches Gitter. Zur zeitlichen Diskretisierung verwendet

LAMMPS einen *Velocity-Verlet Scheme* in dem die Position sowie die Geschwindigkeit der Knotenpunkte explizit gespeichert werden. In freien Knotenpunkten, die keine Bindungen zu benachbarten Knoten besitzen, wirken kurz-reichweitige Kräfte, die abstoßend sind und dadurch verhindern, dass diese andere Knotenpunkte durchdringen. Das folgende Kapitel 3 beschreibt die experimentellen Untersuchungen zur Charakterisierung der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden.

3. Experimentelle Untersuchungen

Die meisten Materialien zeigen bei höheren Temperaturen teilweise ein signifikant abweichendes Verhalten im Vergleich zu ihrem Verhalten bei Raumtemperatur. Häufig ist der Zusammenhang zwischen Temperaturzunahme und Änderung des Verhaltens linear oder parabolisch. Jedoch kann es auch zu Phasenumwandlungen im Material kommen, die wiederum einen deutlichen, diskontinuierlichen Effekt auf die Temperaturabhängigkeit haben. Vor allem für Hochtemperaturanwendungen, wie es bei Festoxidbrennstoffzellen der Fall ist, ist es essentiell, das Verhalten aller beteiligten Materialien auch bei hohen Temperaturen zu kennen. Im Folgenden werden die relevanten Materialeigenschaften, wie z.B. der E-Modul, der thermische Ausdehnungskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit, etc. und deren Temperaturabhängigkeit beschrieben, sowie die Methoden, wie diese Eigenschaften im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden [128]. Bei der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von spröden Materialien wird häufig eine gewisse Streuung der Messergebnisse festgestellt. Diese Streuung der gemessenen Werte ist auf Defekte im Material zurückzuführen: So können speziell in keramischen Werkstoffen Mikrorisse oder Poren auftreten, die makroskopische Risse initiieren und dadurch die messbaren Materialeigenschaften deutlich beeinflussen. Eine weitere Beobachtung bei Untersuchungen an spröden Materialien ist, dass mit zunehmender Größe der Probe bzw. des Bauteils, d.h. des betrachteten Volumens, die Festigkeit herabgesetzt wird. Dieses Verhalten ist auf einen statistischen Effekt zurückzuführen. Denn die Wahrscheinlichkeit, dass ein Defekt mit einer kritischen Größe vorhanden ist, der einen makroskopischen Riss initiiert, nimmt mit zunehmenden Bauteilvolumen zu. Der größte Defekt bestimmt daher die Beanspruchbarkeit der Keramik. Diese Beobachtung wird auch als Weakest-Link-Prinzip bezeichnet. Die Versagenswahrscheinlichkeit des Gesamtbauteils errechnet sich somit aus den Versagenswahrscheinlichkeiten der Teilvolumina. Dieser statistische Effekt äußert sich im Gegensatz zu Metallen in einer sogenannten Gaußschen Normalverteilung. Diese kann mit der sogenannten Weibullstatistik dargestellt werden. Der Weibullmodul ist Teil dieser Weibullstatistik und beschreibt die Form der Verteilung bzw. ist ein Maß für die Streuung der Festigkeit. Angenommen wird ein normalverteiltes Auftreten von Defekten [129, 130]. Damit mit der Weibullstatistik zuverlässige Aussagen getroffen werden können, sind eine gewisse Anzahl an Messungen, sogenannte Stichproben, notwendig. In der Norm DIN EN 843-5 wird empfohlen, die Anzahl an Stichproben nicht kleiner als 30 zu wählen. Jedoch können bereits ab einer Anzahl von fünf Proben tendenziell aussagekräftige Ergebnisse erzielt werden [131]. Einen Einfluss auf die effektiven mechanischen Materialeigenschaften können bei plasma-gespritzten Materialien auch die prozessbedingten Eigenspannungen haben. Daher wurde im Rahmen der experimentellen Untersuchungen ebenso der Eigenspannungszustand in den Beschichtungen mit Hilfe der inkrementellen Bohrlochmethode bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen finden sich am Ende dieses Kapitels.

3.1. Elastizitätsmodul

Der Elastizitätsmodul oder auch E-Modul (E) ist eine materialabhängige Proportionalitätskonstante, die das elastische Verhalten eines Materials beschreibt. Typischerweise kann für viele Materialien ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen dem E-Modul und der Temperatur beobachtet werden. Unterschiede sind vorwiegend in der Ausprägung der Abnahme bzw. Gradient des E-Moduls mit der Temperatur feststellbar. Die Oxidkeramiken MgO und poröses Y_2O_3

beispielsweise weisen über den gesamten Temperaturbereich eine linear fallende Abhängigkeit auf [132]. Das typische Messverfahren zur Bestimmung des E-Moduls ist der Zugversuch. Keramiken verhalten sich im Allgemeinen sehr spröde und reagieren daher sehr sensitiv auf Zugbelastung weshalb für diese Werkstoffklasse Drei-Punkt- oder Vier-Punkt-Biegung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls laut Norm DIN EN 843-2 empfohlen wird [133].

Vier-Punkt-Biegung

Neben dem Druckversuch oder der Drei-Punkt-Biegung ist die Vier-Punkt-Biegung ein Messverfahren, das häufig zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von keramischen Werkstoffen eingesetzt wird. Die entsprechenden Normen, die dieses Verfahren beschreiben, sind die DIN EN 843-1 sowie die DIN EN 843-2 [133, 134]. Hier wird die Vier-Punkt-Biegung wie folgt beschrieben: „Biegebeanspruchung eines balkenförmigen Probekörpers, bei der der Probekörper auf Auflagerrollen nahe den Enden des Probekörpers aufliegt und der durch zwei symmetrisch zu den Auflagerrollen angreifende Kräfte gleichmäßig beansprucht wird.“

In Abbildung 3.1 ist die Vier-Punkt-Biegung schematisch dargestellt. Die balkenförmige Probe liegt auf zwei Auflagerrollen auf, die nach Norm 20 mm bzw. 40 mm voneinander entfernt sein dürfen. Über die Widerlager bzw. die Stempel an der Probenoberseite, die eine Distanz von 10 mm bzw. 20 mm aufweisen dürfen, wird die Prüfkraft aufgebracht. Aufgrund der Symmetrie wirkt auf jedes Lager jeweils die Hälfte der aufgetragenen Prüfkraft.

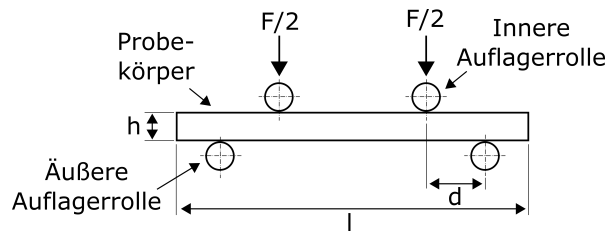


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Vier-Punkt-Biegung nach [134].

Durch die Durchbiegung der Probe stellt sich während der Prüfung auf der Seite der lasteinbringenden Stempel (Oberseite in Abbildung 3.1) senkrecht zur Belastungsrichtung ein Druckzustand ein. Auf der gegenüberliegenden Seite der Probe (Unterseite in Abbildung 3.1) stellt sich dagegen ein Zugspannungszustand senkrecht zur Belastungsrichtung ein mit einer neutralen Faser in der Mitte der Probe im Übergangsbereich vom Druck- in den Zugbereich. Üblicherweise versagen keramische Proben im Zugbereich wegen der höheren Sensitivität gegenüber Druckbelastung. Bei Verbundproben aus einem duktilen und spröden Werkstoff kann es hingegen auch zu Delaminationen oder dem sogenannten *Buckling* im Druckbereich kommen bei dem sich die spröde Schicht „aufwölbt“. Es gilt bei der Vier-Punkt-Biegung für die nominale Biegefestigkeit σ_f [134]:

$$\sigma_f = \frac{3Fd}{bh^2} \quad (3.1)$$

mit der Maximalkraft F beim Bruch, dem Mittelwert der Abstände zwischen den Achsen der inneren und äußeren Auflagerrollen d , der Breite b und der Höhe h des Probekörpers (vgl. Abbildung 3.1). Der E-Modul E kann nach DIN EN 843-2 aus Verschiebungsmessungen mit einem Weg-Messwertaufnehmer mittels Vier-Punkt-Biegung wie folgt bestimmt werden [133]:

$$E = \frac{3(F_2 - F_1)d_1d_2^2}{bh^3d_t} \quad (3.2)$$

mit dem E-Modul E in Pa, der Kraft am unteren bzw. am oberen Ende des ausgewählten Aufzeichnungsbereiches F_1 bzw. F_2 in N, dem Abstand zwischen inneren und äußeren Belas-

tungsrollen d_1 in m , der Hälfte des inneren Auflagerabstandes der Belastungsrichtung d_2 in m sowie der vom Weg-Messwertaufnehmer aufgezeichneten Verschiebung zwischen Probenkörpermitte und innerem Belastungspunkt d_t in μm . Am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS) in Dresden wurden drei freistehende plasma-gespritzte Mg-Spinell-Schichten mittels Vier-Punkt-Biegung bei Raumtemperatur geprüft. Die gemessenen Kraft-Durchbiegungskurven sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Über den gesamten Prüfbereich verhalten sich die drei untersuchten Schichten linear-elastisch.

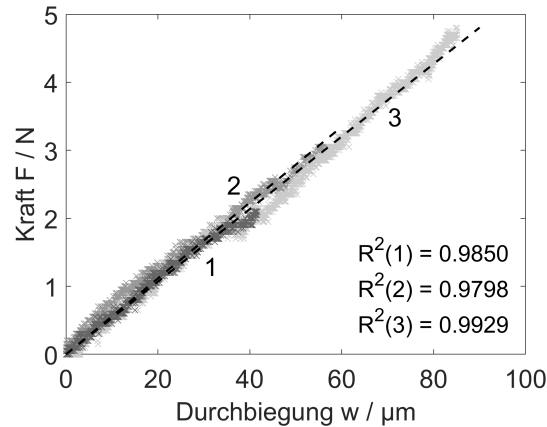


Abbildung 3.2.: Kraft-Durchbiegungskurve der Vier-Punkt-Biegung von drei freistehenden Mg-Spinell-Schichten bei Raumtemperatur nach DIN 843-1 [134].

Die Maße, die Messergebnisse sowie die daraus berechneten E-Moduln sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der mittlere E-Modul der Schichten wurde mit $49,5 \text{ GPa} \pm 1,8 \text{ GPa}$ bestimmt. Eine Herausforderung bei der Berechnung des E-Moduls ist hierbei die genaue Bestimmung der Dicke bzw. der Höhe der Biegeprobe. Die Form der freistehenden Proben entspricht aufgrund ihrer Herstellungsweise nicht der Norm, da sie Unebenheiten und Grate aufweisen. Dadurch sind sie nicht planparallel und lassen sich deshalb nicht exakt vermessen. Die Maße weisen daher eine große Unsicherheit auf.

Tabelle 3.1.: Probengeometrien und gemessene E-Moduln der drei freistehenden Mg-Spinell-Schichten.

Messung	Einheit	# 1	# 2	# 3	Mittel
Abstand d_1	mm	10,0	10,0	10,0	
Abstand d_2	mm	10,0	10,0	10,0	
Breite b	mm	7,6	7,7	8,0	
Höhe h	mm	0,74	0,75	0,76	
Kraft F_1	N	4,95	4,55	2,70	
Kraft F_2	N	7,00	7,45	7,35	
Durchbiegung w	μm	41,6	57,4	85,1	
E-Modul E	GPa	51,5	48,3	48,7	$49,5 \pm 1,8$
Biegefestigkeit σ_f	MPa	51,2	55,8	63,6	$56,9 \pm 6,3$

Neben den freistehenden Schichten wurden aufgrund der Fragilität des Materials, die sich auch durch die vergleichsweise geringe Biegefestigkeit zwischen 15 MPa und 30 MPa äußert, ebenfalls Schichten auf einem Substrat geprüft. Diese Prüfungen an den mehrlagigen, sogenannten Sandwich-Proben und deren Auswertung werden im folgenden Abschnitt erläutert.

Bestimmung der Eigenschaften mehrlagiger Proben

Die Vier-Punkt-Biegung kann ebenfalls zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Schichten in mehrlagigen Proben verwendet werden. Diese Probenart hat sich vor allem bei der Bestimmung der Eigenschaften sehr dünner bzw. fragiler Schichten bewährt. Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von keramischen Schichten können dazu sogenannte Sandwich-Proben verwendet werden. Diese Proben bestehen aus einem Metallsubstrat, welches auf beiden Seiten mit der zu untersuchenden Keramik beschichtet wird. Durch diesen Probenaufbau kann gewährleistet werden, dass in der Keramik sowohl ein Zug- als auch ein Druckbereich liegt und damit das vollständige Materialverhalten einen Einfluss auf das Messergebnis hat. Mit folgendem Zusammenhang kann unter der Voraussetzung der Kenntnis der Eigenschaften des Metallsubstrats der E-Modul der Keramikschiicht berechnet werden [135, 136]:

$$EI = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^n E_i b_i \left[\left(\sum_{j=1}^i h_j - h_{na} \right)^3 + \left(h_{na} - \sum_{j=1}^{i-1} h_j \right)^3 \right] \quad (3.3)$$

dem Flächenträgheitsmoment I , dem E-Modul E , der Probenhöhe h bzw. Probenbreite b und mit der neutralen Faser h_{na} :

$$h_{na} = \frac{\sum_{i=1}^n E_i b_i h_i \left(2 \sum_{j=1}^{i-1} h_j + h_i \right)}{2 \sum_{i=1}^n E_i b_i h_i} \quad (3.4)$$

Unter der Annahme, dass die Dicken der beiden Keramikbeschichtungen gleich sind gilt $h_1 = h_3$. Damit ist $E_1 = E_3 = E_c$, sodass die Gleichung 3.3 zu folgendem Ausdruck vereinfacht werden kann:

$$EI = 2E_c I_c + E_s I_s \quad (3.5)$$

hierbei stehen die Indizes „c“ und „s“ für die Beschichtung und für das Substrat. Das Flächenträgheitsmoment der Beschichtung I_c kann wie folgt berechnet werden:

$$I_c = \frac{b(h^3 - h_2^3)}{12} \quad (3.6)$$

und mit dem Flächenträgheitsmoment des Substrates I_s :

$$I_s = \frac{b h_2^3}{12} \quad (3.7)$$

Am Fraunhofer IKTS in Dresden wurden ebenfalls die mechanischen Eigenschaften dieser streifenförmige Proben unter Vier-Punkt-Biegung bei Raumtemperatur geprüft. Dazu wurden Sandwich-Proben mittels Vakuumplasmaspritzverfahren (VPS) am DLR Stuttgart hergestellt. Die Beschichtungstemperatur des Substrates lag bei etwa 500 °C. Dies bedeutet, dass das Stahlsubstrat sowie die Keramikschiicht bei dieser Temperatur im spannungsfreien Zustand vorlag. Das Stahlsubstrat ist ein ferritischer, hochtemperaturbeständiger Edelstahl mit dem Handelsnamen Crofer® 22 APU, der speziell für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen entwickelt wurde [46]. Das Trägermaterial besaß eine Dicke von 0,5 mm. Die beiden Keramikschiichten auf der Ober- bzw. Unterseite hatten eine Dicke von jeweils etwa 0,3 mm. Insgesamt wurden sechs Proben hergestellt. Die Kraft-Weg-Kurven dieser Messungen sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Zusätzlich wurden noch vier Proben aus dem Trägermaterial geprüft. Diese Messungen ergaben eine mittlere Biegefestigkeit von 402 ± 17 MPa.

Die Messkurven zeigen wie erwartet ein linear-elastisch, plastisches Materialverhalten, welches durch das Trägermaterial dominiert wird. Auffällig in den Kurven ist das Auftreten eines Knicks

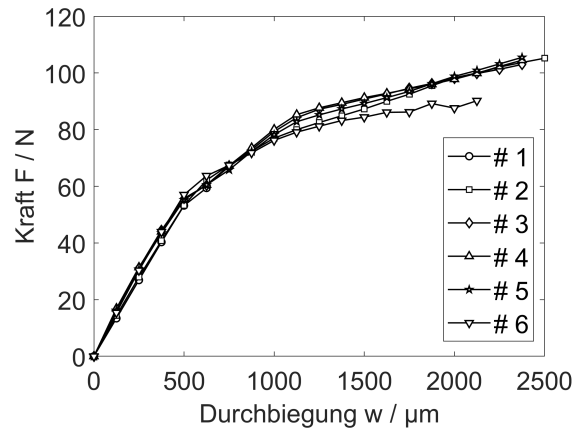


Abbildung 3.3.: Kraft-Durchbiegungskurven der Sandwich-Proben aus plasma-gespritzter Mg-Spinell-Beschichtung und Stahlsubstrat gemessen mittels Vier-Punkt-Biegung.

bei einer Kraft von ca. 70 N und einer Durchbiegung von $800 \mu\text{m}$. Bei dieser Belastung reduziert sich die Steifigkeit der Sandwich-Proben durch die Schädigung der Keramik-Beschichtung. Nun kann unter Anwendung von Gleichung 3.5, den Probenmaßen und dem E-Modul des Stahls von 220 GPa [46] der E-Modul der plasma-gespritzten Schichten berechnet werden. Die bestimmten Probenmaße der sechs Proben und die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Zur Bestimmung der Biegefestigkeit der Keramikschichten wird die Biegespannung beim beobachteten Knick ermittelt (219 MPa) und mit Hilfe der Biegefestigkeit des Trägermaterials sowie unter Verwendung der Mischungsregel die Biegefestigkeit der Keramik berechnet. Die resultierende Biegefestigkeit des Mg-Spinells ist für alle Messungen ebenfalls in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Tabelle 3.2.: Probengeometrien, gemessener E-Modul und berechneter E-Modul der Mg-Spinell-Schicht der untersuchten Sandwich-Proben bei Raumtemperatur.

Messung	Einheit	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	Mittel
Breite b	mm	6,91	6,89	6,93	6,93	6,90	6,90	
Höhe h	mm	1,23	1,23	1,23	1,24	1,21	1,22	
E-Modul E	GPa	110,3	108,0	107,3	105,1	107,6	117,7	
E-Modul E_c	GPa	52,0	50,2	49,5	50,6	44,3	52,5	$49,9 \pm 2,9$
Biegefestigkeit $\sigma_{f,c}$	MPa	32,7	44,2	48,0	44,2	57,6	80,6	$51,2 \pm 16,4$

Insgesamt ergibt sich so ein mittlerer E-Modul des plasma-gespritzten Mg-Spinells von $49,9 \pm 2,9$ GPa. Dieser Wert liegt sehr nahe am gemessenen Wert der freistehenden Schichten von $49,5 \pm 1,8$ GPa (vgl. Tabelle 3.1). Da beiden Probengeometrien (freistehend und Sandwich) vergleichbare Ergebnisse liefern, kann davon ausgegangen werden, dass der E-Modul der plasma-gespritzten Schicht bei ca. 50 GPa liegt. Die mittlere Biegefestigkeit der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schichten wurde mit $56,9 \pm 6,3$ MPa (freistehend) sowie mit $51,2 \pm 16,4$ MPa (Sandwich) bestimmt. Diese Werte sind ebenfalls sehr ähnlich. Weitere Untersuchungen zum statistischen Verhalten der Festigkeit mit Hilfe der Weibull-Analyse finden sich in Kapitel 3.8.

Temperaturabhängigkeit des E-Moduls

Die thermomechanischen Eigenschaften der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schichten wurden mittels Vier-Punkt-Biegung bestimmt. Dazu wurden sowohl freistehende Schichten als auch

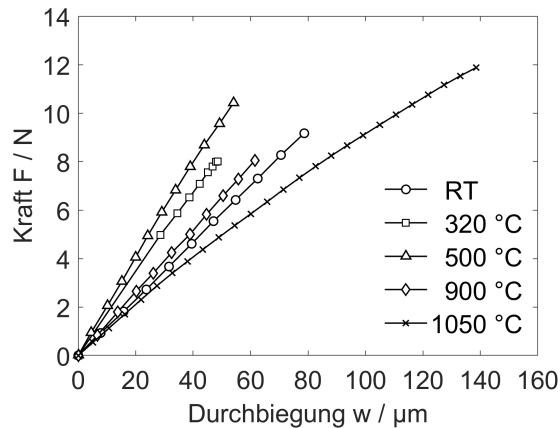


Abbildung 3.4.: Kraft-Durchbiegungskurven von freistehenden Beschichtungen in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen mittels Vier-Punkt-Biegung.

Sandwich-Proben mittels VPS am DLR Stuttgart hergestellt. Die Beschichtungstemperatur wurde mit etwa $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ angegeben. Dies bedeutet, dass das Stahlsubstrat sowie die Keramikschicht bei dieser Temperatur im spannungsfreien Zustand vorlag. Das Stahlsubstrat bestand aus Crofer[®] 22 APU ein ferritischer Hochtemperatur Edelstahl, der speziell für den Einsatz in Festoxidbrennstoffzellen entwickelt wurde [46]. Aufgrund der Überlagerung der mechanischen Eigenschaften der Keramikschicht durch das Trägermaterial waren die Sandwich-Proben für die Hochtemperatur-Untersuchungen ungeeignet. Daher wurden hierfür ebenfalls die freistehenden Keramikschichten getestet. Aufgrund von Voruntersuchungen zur Stabilität der Schichten wurde eine Probendicke für die freistehenden Schichten von $800\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Die Messungen wurde ebenfalls am Fraunhofer IKTS in Dresden durchgeführt. Da nur eine begrenzte Anzahl an Proben (14) zur Verfügung stand, wurden die Proben bei ausgewählten Temperaturen getestet. Diese lagen bei Umgebungstemperatur (2 Proben) bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 Proben), $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 Proben) sowie bei $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ (4 Proben). Versuchsweise wurde eine Hochtemperaturmessung bei $320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Das Ergebnis dieser Messung wurde zusätzlich in das Diagramm aufgenommen. Die gemessenen, gemittelten Kraft-Durchbiegungskurven sind in Abbildung 3.4 zu sehen.

Deutlich sichtbar ist der Einfluss der Temperatur. Hier scheint es ein Maximum der Steifigkeit bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Beschichtungstemperatur) zu existieren. Die geringste Steigung weist die Kurve bei $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf. Bei dieser Temperatur scheint sich das mechanische Verhalten vom linear-elastischen in ein nicht-linear-elastisches Verhalten zu wandeln. Aufgrund der nicht normgerechten Probenform war eine Berechnung des Biegemoduls nicht sinnvoll.

Das typische temperaturabhängige mechanische Verhalten von Oxidkeramiken ist im Allgemeinen nahezu linear abnehmend mit steigender Temperatur [137, 132]. Eine Abweichung von diesem Verhalten könnte durch den Einfluss von Eigenspannungen erklärt werden. Diesen Schluss legt die Tatsache nahe, dass die maximale Steigung der Kraft-Durchbiegungskurven bei der spannungsfreien Temperatur von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachtet wurde. Diesen vermeintlichen Widerspruch konnte im Rahmen dieser Ausarbeitung nicht endgültig aufgeklärt werden. Hierzu bedarf es mehr Proben und weitere Untersuchungen zu den Eigenspannungen bei erhöhten Temperaturen. Da keine weiteren Informationen zum temperaturabhängigen E-Modul vorlagen, wurde angenommen, dass das Temperaturverhalten der plasma-gespritzten Schicht vergleichbar mit der linearen Abhängigkeit des Vollmaterials ist. Zusätzlich wurden zwei Varianten betrachtet: Variante I vernachlässigt mögliche Eigenspannungen bei Raumtemperatur und Variante II nimmt einen spannungsfreien Zustand bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ an. Im ersten Fall wurde ausgehend vom bestimmten E-Modul bei Raumtemperatur in Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 und dem angenommenen linearen Verhalten für Temperaturen zwischen Raumtemperatur und

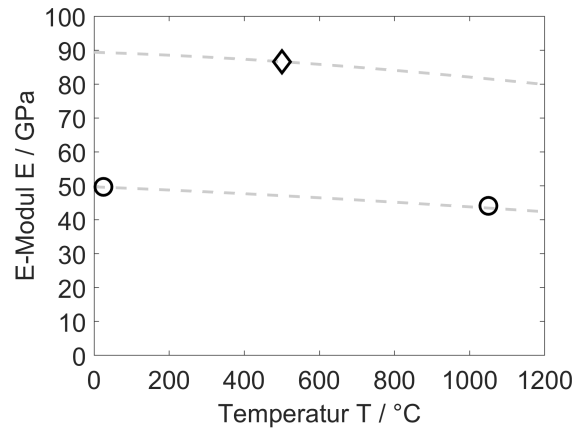


Abbildung 3.5.: Berechneter effektiver E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur nach [138]: Spannungsfrei bei 25 °C (Kreis) und spannungsfrei bei 500 °C (Raute).

1200 °C des plasma-gespritzten Mg-Spinells ein effektiver E-Modul berechnet. Dazu wurde die empirische Fitfunktion von Pabst et al. für Alumina verwendet [138]:

$$E(T) = E_0(1 + aT + bT^2 + cT^3), \quad (3.8)$$

mit den Fitparametern für Alumina $a = -86,6 \times 10^{-6}$, $b = -40,7 \times 10^{-9}$ und $c = 8,7 \times 10^{-12}$. Für die Variante II wurde aus der gemessenen Kurven bei 500 °C in Abbildung 3.4 ein effektiver E-Modul von 86,6 GPa berechnet. Dieser Wert wurde als E_0 in Gleichung 3.8 berücksichtigt. Unter der Annahme, dass die Schichten bei 500 °C im spannungsfreien Zustand vorliegen, ergibt sich ein effektiver E-Modul bei Raumtemperatur von 89,4 GPa. Die berechneten effektiven E-Moduln in Abhängigkeit von der Temperatur sind für beide Varianten in Abbildung 3.5 zu sehen.

3.2. Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient (α) beschreibt den Zusammenhang von Temperaturänderung und Ausdehnung eines Materials. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist dafür verantwortlich, dass bei Kontakt von zwei Materialien mit verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bei einer Temperaturänderung thermische Spannungen im Verbund auftreten (vgl. Gleichung 2.6). Nach der Norm DIN 51045-1 und DIN EN 821-1 wird der thermische Ausdehnungskoeffizient mittels Dilatometer gemessen [139, 140]. Bei den Untersuchungen am Fraunhofer IKTS wurden je Probe zwei Messläufe durchgeführt. Damit sollte geprüft werden, ob sich die Eigenschaften durch Wärmebehandlung weiter ändern. Insgesamt wurden zwei Proben von zwei Chargen untersucht. In Abbildung 3.6 ist der gemessene thermische Ausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von Umgebungstemperatur bis 1000 °C für den ersten und zweiten Messlauf dargestellt.

Zunächst kann festgestellt werden, dass zwischen erstem und zweitem Messlauf keine signifikanten Abweichungen auftreten. Zudem wird deutlich, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient über dem betrachteten Temperaturbereich nicht konstant ist. Bei Raumtemperatur beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient $4,9 \times 10^{-6} 1/K$. Die thermische Ausdehnung nimmt mit steigender Temperatur zu, bis sie in einen Sättigungsbereich von etwa $8,5 \times 10^{-6} 1/K$ bei 1000 °C gelangt. Mit diesen Untersuchungen sollte überprüft werden, in wie weit der thermische Ausdehnungskoeffizient der Mg-Spinell-Beschichtung abweicht von dem thermischen Ausdehnungskoeffizient des Vollmaterials sowie vom Koeffizient des Interkonnektor-Werkstoffes Crofer

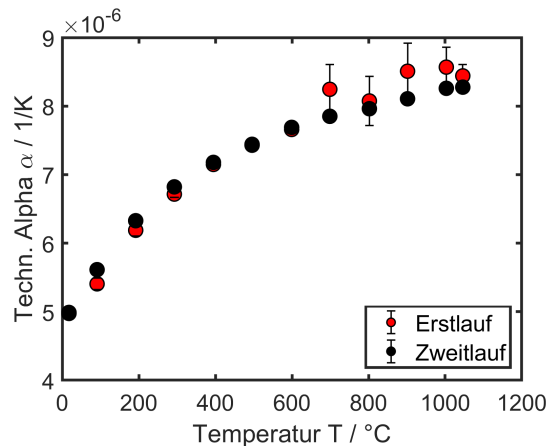


Abbildung 3.6.: Thermischer Ausdehnungskoeffizient von Mg-Spinell zwischen Umgebungstemperatur und 1000 °C.

22 APU. Das Mg-Spinell-Vollmaterial weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizient von $5,5 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ bei Raumtemperatur auf [141] und liegt damit im Bereich der Messunsicherheit. So kann geschlossen werden, dass der Beschichtungsvorgang keinen nachweisbaren Einfluss auf diese Materialeigenschaft hat. Laut Datenblatt des Herstellers besitzt Crofer 22 APU einen thermischen Ausdehnungskoeffizient zwischen $10,3 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ bei Raumtemperatur und $12,7 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ bei 1000 °C [46]. Damit besitzt der Keramik-Metall-Verbund im Vergleich zu anderen Materialsystemen einen geringen Unterschied beim thermischen Ausdehnungskoeffizient.

3.3. Wärmekapazität

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität C_p ist ein wichtiger Bestandteil der thermophysikalischen Charakterisierung des Mg-Spinells. Die spezifische Wärmekapazität gibt an wie groß die Wärmemenge ist, die benötigt wird, um die Temperatur von 1 g eines Stoffes bei einer bestimmten Temperatur bei konstantem Druck um 1 °C zu erhöhen. Nach den Normen DIN 51007 und DIN EN 821-3 wird die spezifische Wärmekapazität mittels thermischer Analyse ermittelt [142, 143]. Dabei werden die Probe und die Referenzprobe einem Temperaturprogramm unterworfen. Zu den Messverfahren zählen die Differenzthermoanalyse (DTA) sowie die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. *Differential Scanning Calorimetry*) (DSC). Laut DIN EN 821-3 soll zur Messung der Wärmekapazität einer monolithischen Keramik die DSC verwendet werden. Diese misst die Differenz der abgegebenen bzw. aufgenommenen Wärmemenge zwischen der Probe und einer Kalibrierprobe. Diese Differenz ist mit der Differenz der spezifischen Wärmekapazität zwischen Probe und Kalibrierprobe verknüpft. Üblicherweise ist die Messzelle der Kalibrierprobe leer. Wird beim Aufheizvorgang gemessen, zeigt sich bei einem exothermen Vorgang, d.h. einem Vorgang bei dem Energie frei wird, wie beispielsweise bei einer chemischen Reaktion, ein lokales Minimum in der Messkurve. Findet ein endothermer Vorgang statt, d.h. ein Vorgang bei dem Energie verbraucht wird, wie beispielsweise beim Schmelzen (fest/flüssig) oder bei einer polymorphen Umwandlung (fest/fest), ist ein lokales Maximum in der Messkurve feststellbar. Diese Umwandlungen werden nach Ehrenfest auch als Umwandlungen erster Ordnung bezeichnet, da sie eine Unstetigkeit der thermodynamischen Eigenschaften beim Phasenübergang aufweisen [144]. Eine moderne Klassifizierung der Phasenübergänge wurde von Landau vorgenommen [145]. Er definierte Phasenübergänge allgemeiner als eine Folge von Symmetriebrüchen von ungeordneten Phasen zu geordneten Phasen und führte dazu einen sogenannten Ordnungsparameter ein, der ebenfalls eine Unstetigkeit im

Temperaturverlauf bei der Phasenumwandlung erster Ordnung aufweist.

Bei den Untersuchungen am Fraunhofer IKTS hat sich gezeigt, dass sich die beim Aufheißvorgang gemessene spezifische Wärmekapazität nach einem Messlauf noch einmal verändert. Aus diesem Grund wurden bei jeder Messung zwei Messläufe durchgeführt. Zwischen dem ersten und dem zweiten Messlauf zeigten sich signifikante Unterschiede, die in diesem Umfang nicht erwartet wurden. Die spezifische Wärmekapazität in Abbildung 3.7 zeigt die Ergebnisse beider Messläufe in Abhängigkeit der Temperatur. Bei einer niedrigen Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist kein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Messläufen zu sehen. Hier liegt eine mittlere Wärmekapazität von $1,03\text{ J/gK}$ vor. Dann verlaufen die Kurven beider Messläufe zunächst parallel bis $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis auf einen Wert von $1,45\text{ J/gK}$. Oberhalb dieser Temperatur fällt im ersten Messlauf die Wärmekapazität bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf ein lokales Minimum von $1,35\text{ J/gK}$ ab, um mit steigender Temperatur bis zu einem Wert von $1,5\text{ J/gK}$ bei $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ wieder anzusteigen. Im zweiten Messlauf hingegen steigt die Wärmekapazität auch oberhalb von $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis zu einem Maximum von $1,65\text{ J/gK}$ bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ an.

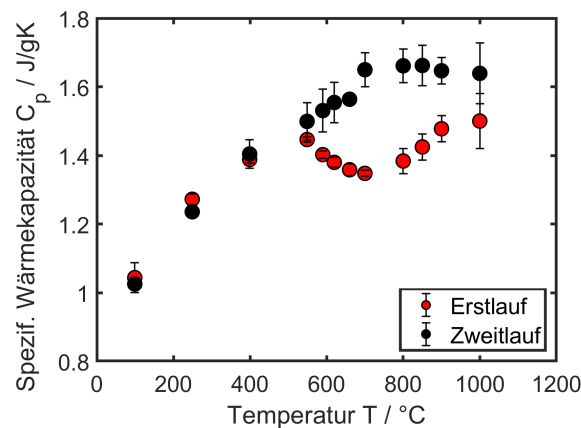


Abbildung 3.7.: Gemessene spezifische Wärmekapazität von Mg-Spinell zwischen Umgebungstemperatur und $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Da sich im ersten Messlauf ein lokales Maximum ausgebildet hat, wird von einem endothermen Vorgang ausgegangen, der ab $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu beobachten ist. Hierbei könnte es sich um einen Sintervorgang handeln, bei dem Defekte, wie z.B. kleine Poren oder Mikrorisse, ausheilen und so zu einer Verdichtung des Materials führen. Diese Verdichtung wiederum ist nicht reversibel und kann zu einer Veränderung der Wärmekapazität führen. Eine anderer Mechanismus, der zu einer Änderung der Wärmekapazität führen kann, ist eine polymorphe Umwandlung, d.h. eine Umwandlung von fest zu fest unter Änderung der Struktur. Diese ist ebenfalls nicht reversibel. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung wurden durchgeführt. Diese werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

3.4. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist eine weitere wichtige Materialeigenschaft, die das Materialverhalten bei hohen Temperaturen beeinflusst. Bestimmt wurde die Wärmeleitfähigkeit indirekt aus der Dichte, der Wärmekapazität und der Temperaturleitfähigkeit. Mit Hilfe der Laserflash-Methode wurde am Fraunhofer IKTS in Dresden nach der Norm EN 821-2 die Temperaturleitfähigkeit (a) gemessen [146]. Demnach wird die Temperaturleitfähigkeit über den Temperaturanstieg als Funktion der Zeit bestimmt. Dazu wird die Vorderseite der Probe mit einem Energiepuls für eine kurze Dauer aufgeheizt und der resultierende Temperaturanstieg an der Unterseite mit

einem Temperaturdetektor gemessen. Die gemessene Temperaturleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 3.8 zu sehen.

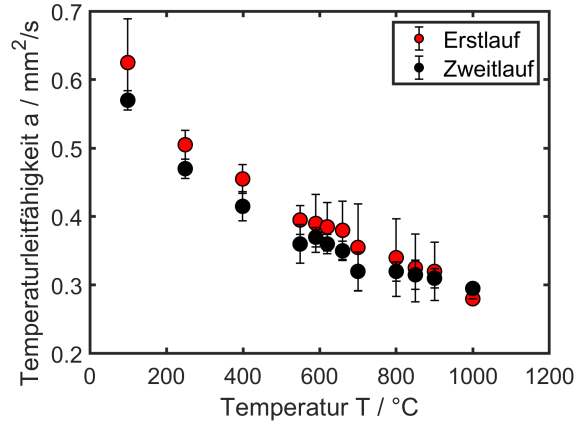


Abbildung 3.8.: Temperaturleitfähigkeit von Mg-Spinell zwischen Umgebungstemperatur und 1000 °C.

Mit Kenntnis der Dichte ρ , die nach dem archimedischen Prinzip bestimmt wurde, und der spezifischen Wärmekapazität c_p (vgl. Abbildung 3.7) lässt sich mit folgender Gleichung die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen [146]:

$$\lambda(T) = \rho(T) \cdot c_p(T) \cdot a(T) \quad (3.9)$$

Die resultierende Wärmeleitfähigkeit von Mg-Spinell zwischen Umgebungstemperatur und 1000 °C ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Aufgrund der Messanordnung wurde die Temperaturleitfähigkeit parallel zur Spritzrichtung gemessen. Im Gegensatz zur Wärmekapazität fällt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur. Dies ist auf das temperaturabhängige Verhalten der Dichte sowie der Temperaturleitfähigkeit zurückzuführen, die beide mit steigender Temperatur fallen. Im ersten Messlauf wurde eine Wärmeleitfähigkeit von $1,85 \text{ W/mK} \pm 0,21 \text{ W/mK}$ bei Umgebungstemperatur gemessen. Diese fällt mit steigender Temperatur linear ab bis auf $1,6 \text{ W/mK}$ bei 500 °C. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Wärmeleitfähigkeit stärker ab bis auf $1,15 \text{ W/mK}$ bei 1000 °C. Im zweiten Messlauf wurde eine Wärmeleitfähigkeit von $1,65 \text{ W/mK}$ bei Umgebungstemperatur gemessen. Diese bleibt nahezu unverändert bis 500 °C. Oberhalb dieser Temperatur fällt sie ebenfalls, nur nicht so stark wie im ersten Messlauf. Bei 1000 °C wird eine Wärmeleitfähigkeit von $1,3 \text{ W/mK}$ gemessen. Die Steigung der Messkurve ist im ersten Messlauf daher größer, sodass sich die Kurven des ersten und zweiten Messlaufs bei 500 °C kreuzen.

Bei dieser Eigenschaft zeigt sich ebenfalls bedingt durch den Einfluss der Wärmekapazität gemäß Gleichung 3.9, dass sich bei ca. 500 °C das Material verändert.

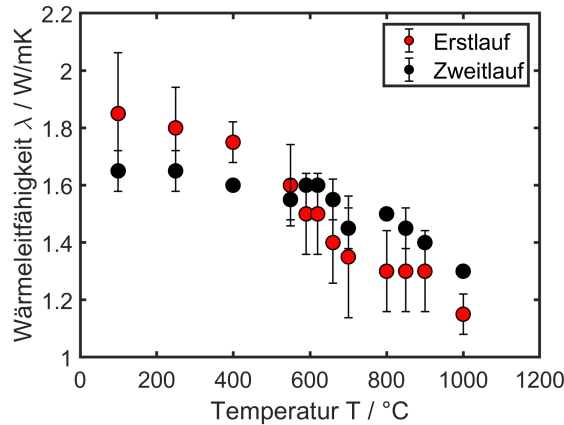


Abbildung 3.9.: Wärmeleitfähigkeit von Mg-Spinell zwischen Umgebungstemperatur und 1000 °C.

3.5. Porosität

Im Allgemeinen werden Keramiken mit Hilfe des Sinterverfahrens aus einem sogenannten Schlicker bei hohen Temperaturen hergestellt. Dabei entstehen bzw. verschwinden, je nach Dauer der Temperaturbehandlung, Poren bzw. Defekte im Material. Die Porosität ist daher eine typische Größe zur Beschreibung der Mikrostruktur einer Keramik. Dadurch hat sie auch einen signifikanten Einfluss auf die effektiven Eigenschaften der Keramik. Eine Analyse von Aufnahmen der Mikrostruktur liefert daher erste Hinweise auf die resultierenden effektiven Eigenschaften [147]. Neben der Bestimmung der Porosität durch Bildanalyse von Aufnahmen der Mikrostruktur hat sich die Quecksilberporosimetrie (*engl. Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)*) als Messmethode etabliert [148]. Die Quecksilberporosimetrie ist ein Eindringverfahren. Es basiert darauf, dass eine nicht-benetzende Flüssigkeit unter Druck in ein Material eindringt. In Abhängigkeit des Druckes kann unter Verwendung der Washburn-Gleichung die Porengrößen bzw. die Porendurchmesser d wie folgt bestimmt werden:

$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p} \quad (3.10)$$

mit der Oberflächenspannung von Quecksilber γ , dem Kontaktwinkel θ zwischen Porenwand und Quecksilber und dem aufgebrachten Druck p zur Intrusion. Der Nachteil dieser Messmethode ist, dass ausschließlich offene Porosität erfasst werden kann, da nur in diese Poren Quecksilber eindringen kann. Weiterhin liegt der Washburn-Gleichung die Annahme einer zylindrischen Pore zugrunde. Die tatsächlichen Formen und Größen weichen häufig davon ab. So kann eine komplexe Porenkonnektivität, verzögertes Eindringen des Quecksilbers oder flaschenförmige Poren, zum bekannten Flaschenhalseffekt (*engl. bottle-neck effect*) führen, die die Messergebnisse beeinflussen [148]. Der Flaschenhalseffekt suggeriert beispielsweise eine geringere Porengröße aufgrund des flaschenhalsförmigen Zugangs zur Pore und des damit verbundenen höheren Druckes, der zur Infiltration der Pore mit Quecksilber notwendig ist. Insgesamt wird durch diesen Effekt daher eine geringere Porosität gemessen. Studien an plasma-gespritzten Keramiken haben ergeben, dass durch die Anisotropie der Porenverteilung und -orientierung sowie der verschiedenen Porengeometrien in den Materialien eine zusätzliche Unsicherheit bei der Bestimmung der Porosität entsteht. Die Porosität der Mg-Spinell-Schichten wurde am DLR Stuttgart mit Hilfe der Quecksilberporosimetrie mit 4 bis 6 % bestimmt. Messungen mit einer hydrostatischen Waage, die auf dem archimedischen Prinzip basiert, am Fraunhofer IKTS ergaben hingegen eine Gesamtporosität von 21,1 %. Die große Differenz zwischen beiden Methoden ist kein

Widerspruch. Dieses Phänomen bei plasma-gespritzten Keramiksichten wurde bereits in der Literatur beobachtet [149, 150]. Zurückgeführt wird diese Beobachtung auf die verschiedenen Porengeometrien und Vorzugsorientierungen der Poren. Dadurch kann es sein, dass eine große Anzahl an Poren mit der Quecksilberporosimetrie nicht erfasst wird. Zudem ist bekannt, dass beim Plasmaspritzverfahren zwischen den einzelnen Splats Poren entstehen, die keine Konnektivität mit der Probenoberfläche haben.

3.6. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit wird vorwiegend durch die Kristallstruktur und die Defekte bzw. Unregelmäßigkeiten im Kristallgitter, wie z.B. Leerstellen oder Fremdatome, bestimmt. Nichtmetallische Werkstoffe wie Keramiken zeigen im Allgemeinen keine nennenswerte elektrische Leitfähigkeit. Sie werden daher auch als Nichtleiter oder Isolatoren bezeichnet. Bei Raumtemperatur liegt deren elektrische Leitfähigkeit unterhalb von $1 \times 10^{-8} \text{ S m}^{-1}$. Gute Leiter wie z.B. Kupfer oder Gold besitzen elektrische Leitfähigkeiten im Bereich von $50 \times 10^6 \text{ S m}^{-1}$. Zusätzlich weisen Keramiken im Gegensatz zu Metallen eine steigende elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur auf. Dies ist hauptsächlich mit der zunehmenden Ionenleitfähigkeit bei hohen Temperaturen erklärbar. Insgesamt zeigen Keramiken jedoch eine um Größenordnungen niedrigere elektrische Leitfähigkeit als Metalle. Die elektrische Leitfähigkeit von Keramiken bewegt sich im Allgemeinen zwischen $1 \times 10^{-12} \text{ S m}^{-1}$ bei 750 K und $1 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ bei 750 K . Mg-Spinell kann daher auch als guter elektrischer Isolator bezeichnet werden [151, 128]. Diese Eigenschaft ist insbesondere für den Einsatz als Dichtungsmaterial in Festoxidbrennstoffzellen geeignet, da hier gutes elektrisches Isolationsvermögen notwendig ist, um einen Kurzschluss zwischen den metallischen Interkonnektoren zu vermeiden.

3.7. Indentationsprüfung und Biegeversuche

Das Bestreben Werkstoffe sowie Bauteile hinsichtlich ihrer Festigkeit bzw. ihrer Schadenstoleranz beurteilen zu können resultierte in der Entwicklung der Bruchmechanik. Die Theorien der Pioniere in diesem Themengebiet der Mechanik, wie Alan A. Griffith (1921) oder George R. Irwin (1957), besitzen größtenteils bis heute ihre Gültigkeit. Deren grundlegenden Untersuchungen zu Rissentstehung und Risswachstum sowie der theoretischen Beschreibung sind wichtige Fundamente für die heutige Bruchmechanik mit ihrer Vielzahl an Modellen und unterschiedlichen Simulationsmethoden. Die Basis der Bruchmechanik bildet die linear elastische Bruchmechanik. Diese kann sehr gut auf spröde Materialien, wie z.B. Keramiken, angewendet werden [152]. Beobachtungen von Bruchvorgängen haben gezeigt, dass grundsätzlich drei verschiedene Arten der Rissöffnung unterschieden werden können:

- Modus I: Dieser Modus beschreibt die Rissöffnung parallel zur Zugbelastung bzw. die Risswachstumsrichtung senkrecht zur Belastungsrichtung.
- Modus II: Der ebene Schermodus beschreibt die Rissöffnung in der Rissebene in Scherichtung.
- Modus III: Der nicht-ebene Schermodus beschreibt die Rissöffnung in der Rissebene senkrecht zur Scherrichtung.

Jede Art des Bruches kann durch eine dieser Rissöffnungsarten oder eine Überlagerung dieser angesehen werden.

Zur quantitativen Beschreibung der Bruchvorgänge dienen sogenannte asymptotische Nahfeldlösungen. Diese Nahfeldlösungen an den Risspitzen besitzen immer die gleiche mathematische

Form für isotropes linear-elastisches Materialverhalten. Die Stärke dieser mathematischen Beschreibung des Rissspitzenfeldes ist, dass es nur durch die sogenannten Spannungsintensitätsfaktoren K_I , K_{II} und K_{III} bestimmt wird, die je nach Bruchmodus den Index I, II oder III besitzen. Diese K-Faktoren hängen von der Geometrie des Körpers, der Größe und Lage des Risses sowie von der Belastung und den Lagerbedingungen ab. Irwin postulierte 1957 ein Bruchkriterium auf Basis der Spannungsintensitätsfaktoren. Eine schematische Darstellung des Konzeptes zeigt Abbildung 3.10. Folgende Überlegungen liegen diesem Spannungsintensitätskonzept zu Grunde [153]:

- Der K_I -Faktor beschreibt die Beanspruchungssituation in einem endlichen Gebiet um die Rissspitze mit dem Radius r_K .
- Die K_I -Singularität existiert nicht, da sich in unmittelbarer Nähe zur Rissspitze eine Bruch-Prozesszone ausbildet in der die Grenzen der linearen Elastizitätstheorie erreicht sind. Wenn gilt $r_B \ll r_K$, werden alle Bruchprozesse durch die „als Randbedingung“ anliegende Nahfeldlösung kontrolliert, wobei r_B der Radius der Bruch-Prozesszone an der Rissspitze ist.
- Über das „Autonomieprinzip der Rissspitzensingularität“ kann die gesamte Körpergeometrie und Belastung auf den K_I -Faktor zurückgeführt werden.
- Das Risswachstum setzt ein, wenn in der Prozesszone ein kritischer Materialzustand erreicht wird. Dieser materialspezifische Grenzwert der Beanspruchbarkeit wird als Bruchzähigkeit K_{Ic} bezeichnet.

Abbildung 3.10 zeigt schematisch die Spannungssituation mit den beiden relevanten Zonen an der Rissspitze.

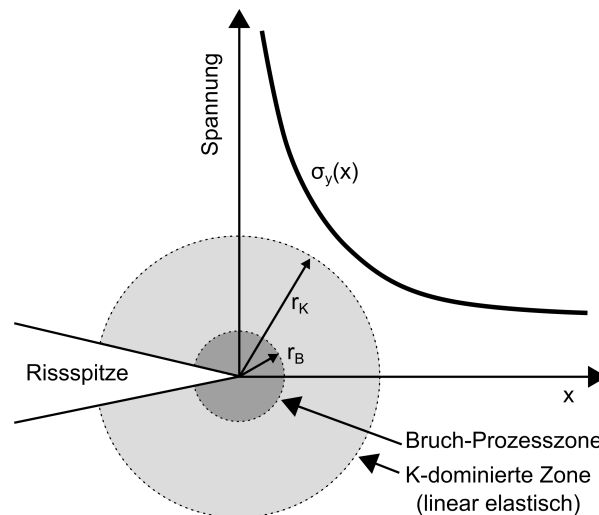


Abbildung 3.10.: Schematische Darstellung der Prozesszone vor einer Rissspitze.

Diese Überlegungen können auch auf die anderen Arten der Rissöffnung übertragen werden und führen zum Bruchkriterium $K_I = K_{Ic}$ [153].

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi a_c} Y(\text{Geometrie}) \quad (3.11)$$

mit der kritischen Risslänge a_c , der kritischen Nennspannung σ_c und einer Funktion Y , die den Einfluss der Geometrie beschreibt. Durch Gleichung 3.11 wird deutlich, dass nun bei Überschreiten der kritischen Nennspannung σ_c der Bruch eintritt. Diese wird daher auch als

spannungsbasiertes Kriterium bezeichnet. Die Bruchzähigkeit K_{Ic} kann experimentell mit genormten Prüfkörpergeometrien bestimmt werden. Für eine monolithische Keramik mit einer einseitig gekerbten Biegeprobe wurde beispielsweise die Norm DIN EN ISO 23146 definiert [154]. Eine weitere Methode zur Bestimmung der Bruchzähigkeit nach der Norm DIN EN 843-4 ist die Methode nach Shetty [155, 156].

Energetisches Bruchkriterium nach Griffith

Im Gegensatz zum spannungsbasierten Kriterium aus dem vorherigen Abschnitt, kann die Rissinitiierung sowie das Risswachstum auch auf Basis der potentiellen und kinetischen Energie beschrieben werden. Beim Anlegen einer Last, jedoch aber zunächst im ungeschädigten Ausgangszustand, ist das System im Gleichgewicht und es gilt die kinetische Energie W_k ist 0. Bei weiterer Belastung findet schließlich Rissinitiierung statt und damit die Bildung einer freien Oberfläche. Die Änderung der Energien im System kann nun mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\delta W_p + \delta W_k + G_c \delta S = 0 \quad (3.12)$$

mit den Änderungen der potentiellen Energie δW_p und der kinetischen Energie δW_k , der Entstehung der neuen Oberfläche δS und der für die Erzeugung der Oberfläche notwendigen Bruchenergie pro Einheitsfläche G_c , die Risswiderstand oder häufig auch Bruchzähigkeit genannt wird [157]. Im quasi-statischen Zustand ist $\delta W_k \geq 0$, sodass Gleichung 3.12 sich zu folgendem Ausdruck umformen lässt:

$$-\frac{\delta W_p}{\delta S} \geq G_c \quad (3.13)$$

Oder anders ausgedrückt: „Zur Initiierung und zur Aufrechterhaltung einer quasistatischen Rissausbreitung in einem konservativen System muss die bereitgestellte Energiefreisetzungsrate bzw. Risswiderstand oder Risswiderstandskraft größer als die dissipierte Bruchenergie pro Rissfläche sein.“ Bei linear elastischem Materialverhalten kann ein direkter Zusammenhang zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate und der Bruchzähigkeit aufgestellt werden. Für einen ebenen Verzerrungszustand gilt der folgende Zusammenhang von kritischer Energiefreisetzungsrate G_{Ic} mit der Bruchzähigkeit K_{Ic} [157]:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E(1 - \nu^2)} \quad (3.14)$$

mit dem E-Modul E und der Querkontraktionszahl ν . Dagegen gilt für einen ebenen Spannungszustand folgender Zusammenhang:

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (3.15)$$

Für einen quasi-statischen Rissfortschritt muss die freigesetzte Energie gleich der für den Bruchprozess benötigten Energie sein. In dem von A. A. Griffith postulierten Bruchkriterium sah er die Energie nicht als Bruchflächenenergie, sondern als Oberflächenenergie, wodurch der Bruchvorgang formal als reversibel bezeichnet werden konnte.

Das Zwei-Parameter-Kriterium von Leguillon berücksichtigt sowohl das Energie-Kriterium als auch das Spannungskriterium zur Beschreibung des Größeneffektes bei sehr kleinen Poren und Mikrorissen und führt dazu eine charakteristische Länge ein [158]. Das Modell basiert auf den experimentellen Beobachtungen von Parvizi et al., die bereits 1978 bei faserverstärkten Werkstoffen festgestellt haben, dass mit abnehmender Faserlagendicke die angelegte Last, bei der Schädigung eintritt, zunächst konstant bleibt. Ab einer hinreichend dünnen Faserlage jedoch

nimmt die Last, die zur Initiierung der Schädigung notwendig ist, stark zu. Dieses scheinbare Paradoxon konnte damit erklärt werden, dass sowohl das energiebasierte Kriterium als auch das spannungsbasierte Kriterium, parallel ihre Gültigkeit besitzen, jedoch bei größeren Strukturen das spannungsbasierte Kriterium gegenüber dem energiebasierte Kriterium dominiert. Unterhalb einer bestimmten Längenskala dominiert dann das energetische Bruchkriterium [159].

Experimentelle Untersuchung

Im Rahmen dieser Arbeit dienen Eindringprüfungen mit einem Vickersprüfkörper als Grundlage zur experimentellen Bestimmung der Bruchzähigkeit mit der Methode nach Shetty sowie der Bestimmung der Brucharbeit. Die Eigenschaften können aus der Risslänge, der Geometrie des Eindruckes sowie der Prüfkraft berechnet werden. Zur Berechnung der Bruchzähigkeit können verschiedene Rissmodelle verwendet werden, die auf zwei unterschiedlichen Annahmen basieren wie die in die Oberfläche eingebrachten Risse verlaufen. Der sogenannte *Median Riss* basiert auf der Vorstellung, dass der Riss senkrecht zur Oberfläche münzförmig jeweils durch zwei Ecken des Eindruckes verläuft. Dahingegen bildet sich beim sogenannten *Palmqvist Riss* nur an den Ecken des Eindruckes jeweils ein deutlich kleinerer münzförmiger Riss senkrecht zur Oberfläche aus. Untersuchungen von Spiegler et al. [160] haben gezeigt, dass das Rissmodell von Palmqvist zu genaueren Ergebnissen führt. Insbesondere die darauf basierende Herleitung von Shetty et. al [155] lieferte die Ergebnisse mit der größten Genauigkeit. Mit folgendem Zusammenhang kann unter der Annahme eines Median Risses die Bruchzähigkeit K_{Ic} berechnet werden [161, 162]:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{\tilde{c}^{3/2}} \right) \quad (3.16)$$

mit der Prüfkraft P , dem E-Modul E , der Härte H und der Risslänge \tilde{c} . Die Methode nach Shetty [155] mit der folgenden Formulierung hat sich in der Literatur unter der Annahme eines Palmqvist Risses insbesondere bei Schichten oder sehr dünnen Proben als geeignet zur Bestimmung der Bruchzähigkeit K_{Ic} herausgestellt.

$$K_{Ic} = \beta(HW)^{1/2} \quad (3.17)$$

mit der Härte H , dem Risswiderstand W sowie einem Geometriefaktor β . Für einen Vickersprüfkörper wurde der Wert $\beta = 0,0889$ gefunden [155]. Für den Risswiderstand W gilt:

$$W = \frac{P}{4l} \quad (3.18)$$

mit der Prüfkraft P und der mittleren radialen Risslänge l . Durch Zusammenfügen von Gleichung 3.17 mit Gleichung 3.18 kann direkt aus den Ergebnissen der Eindringprüfung die Bruchzähigkeit bestimmt werden:

$$K_{Ic} = \beta \frac{(HP)^{1/2}}{(4l)^{1/2}} \quad (3.19)$$

Im Rahmen der Untersuchungen an den plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schichten wurde die Bruchzähigkeit mittels Härteprüfung nach Vickers mit der Methode nach Shetty gemessen. Diese Messungen wurde ebenfalls am Fraunhofer IKTS in Dresden durchgeführt. Dazu wurden die Proben, welche aus einer plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht auf einem Stahl-Substrat bestanden, zunächst vorsichtig geschliffen und poliert, sodass die Oberflächen zur besseren Detektion der Risse eben waren. Nach der Eindringprüfung mit einem Vickersindenter nach der Norm DIN EN 843-4 und einer Prüfkraft von 19,61 N (HV 2,0) wurden die Risse mit einem Lichtmikroskop identifiziert und ausgemessen [156]. Abbildung 3.11 zeigt eine Aufnahme der

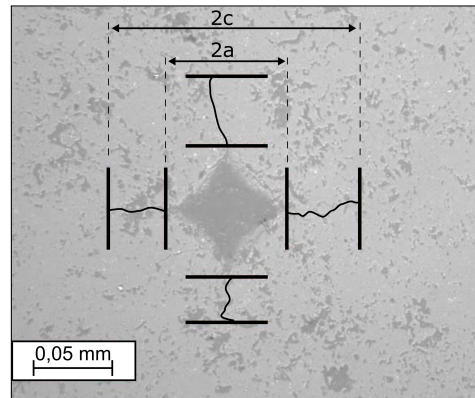


Abbildung 3.11.: Aufnahme der Probenoberfläche von Messung 1 nach Vickerseindruck zur Bestimmung der Risslänge und Eindruckgröße [IKTS].

Probenoberfläche von Messung 1. Aufgrund des geringen Kontrastes zwischen Probenoberfläche und den Rissen waren letztere schwer detektierbar.

Insgesamt wurden drei Proben präpariert. Auf allen drei Proben wurden für eine bessere Statistik jeweils Messserien mit fünf bzw. sechs Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse der drei Messserien sind in folgender Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3.: Messergebnisse der Bestimmung der Bruchzähigkeit nach Shetty mit einer Prüfkraft von 19,61 N (HV 2,0).

Messserie	Härte HV	Mittlere Diagonale a in mm	Mittlere Risslänge l in mm	K_{Ic} in $MPam^{1/2}$
1	597	0,0788	0,1543	2,5
2	487	0,0873	0,1720	2,1
3	552	0,0820	0,1656	2,2
Mittel				$2,27 \pm 0,21$

Für die Simulation kann die ermittelte Bruchzähigkeit nun mit dem E-Modul sowie der Querkontraktionszahl mittels Gleichung 3.14 in die Energiefreisetzungsrate G_c umgerechnet werden. Für den ebenen Verzerrungszustand (EDZ) ergibt sich mit einem E-Modul von 49.5 GPa und einer Querkontraktionszahl von 0,29 bei Raumtemperatur eine kritische Energiefreisetzungsrate G_c von $113,7 J/m^2$ und für einen ebenen Spannungszustand (ESZ) von $104,1 J/m^2$. Neben der quantitativen Charakterisierung des Bruchverhaltens der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Beschichtung kann die Inspektion der geprüften Biegeproben sowie der Bruchflächen der Proben der Vier-Punkt-Biegung weitere Indizien zum Bruchverhalten liefern. Beispielhaft sind in Abbildung 3.12 die Biegeproben der Vier-Punkt-Biegeprüfung bei einer Temperatur von $500^\circ C$ zu sehen. Die beiden Proben sind in zwei bzw. drei Teile zerbrochen, wobei die Bruchstellen unter den Belastungsrollen liegen. Nach der Norm DIN EN 843-1 lässt dies auf eine Keramik mit geringerer bzw. mittlerer Festigkeit schließen.

Ebenso wurde eine REM-Untersuchung an den mittels Vier-Punkt-Biegung geprüften Proben durchgeführt. Aufnahmen bei zwei verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 3.13a und Abbildung 3.13b dargestellt.

Die geringere Vergrößerung der Bruchfläche (Abbildung 3.13a) zeigt, dass neben dem makroskopischen Bruch weitere Mikrorisse entstanden sind, die aufgrund der Inhomogenität des Materials stufenartig durch dieses gewandert sind. Die größere Vergrößerung (Abbildung 3.13b) zeigt die aufgetreten Stufen deutlicher.

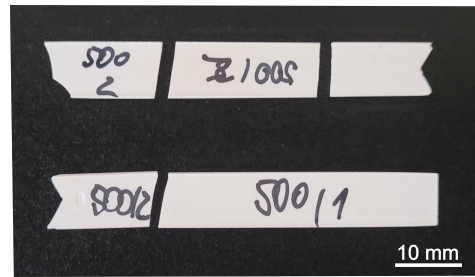


Abbildung 3.12.: Aufnahme der unter Vier-Punkt-Biegung bei einer Temperatur von 500°C geprüften Biegeprobe.

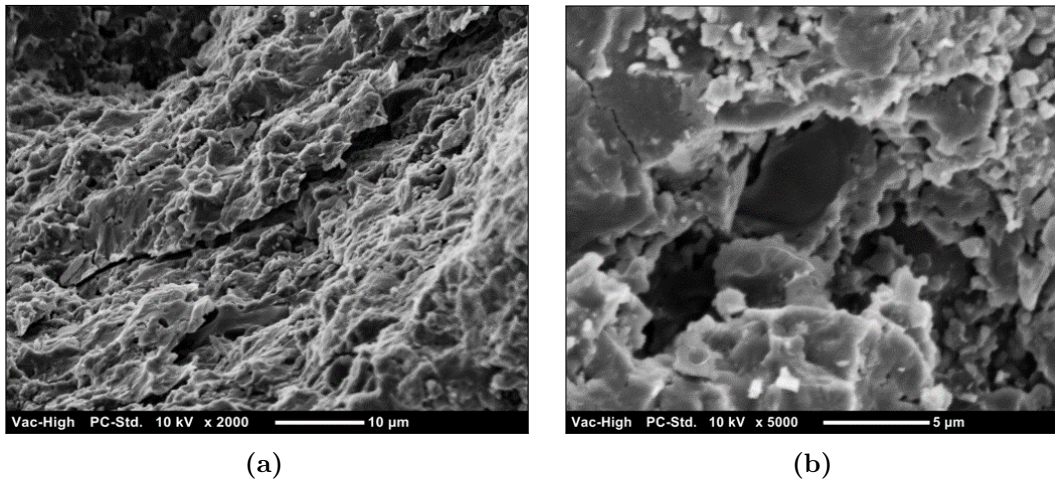


Abbildung 3.13.: REM-Aufnahmen der Bruchfläche der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit 2000 x Vergrößerung (a) und mit 5000 x Vergrößerung (b).

3.8. Festigkeit - Weibull-Statistik

Die Weibull-Statistik ist benannt nach dem schwedischen Mathematiker und Ingenieur Ernst Hjalmar Waloddi Weibull (1939). Ihr liegt die sogenannte Weibull-Verteilung zu Grunde. Sie kann zur Beschreibung der Ausfallwahrscheinlichkeit von Werkstoffen mit normal-verteilter Festigkeit verwendet werden. Die Anwendung der Weibull-Verteilung auf die Analyse der Festigkeit insbesondere von spröden Werkstoffen repräsentiert die Erkenntnis, dass in solchen Werkstoffen eine statistische Streuung der Ergebnisse vorliegt. Das Auftreten beispielsweise eines Defektes im Werkstoff mit kritischer Größe, der einen makroskopischen Riss initiiert, ist umso wahrscheinlicher je größer das untersuchte Bauteil ist. In der Norm DIN EN 843-5 ist festgehalten wie die gemessenen mechanischen Eigenschaften einer monolithischen Keramik statistisch ausgewertet werden sollen [131]. Je mehr Messdaten verfügbar sind, desto genauer ist das Ergebnis. Laut Norm werden mindestens 30 Stichproben empfohlen. Allerdings kann auch schon ab fünf Stichproben ein aussagekräftiges Ergebnis erlangt werden. Je nach Wahl des Skalierungsparameters λ und des Formparameters k kann die Weibull-Verteilung einer Normalverteilung oder einer Exponentialverteilung entsprechen. So zeigen Metalle i. A. eine andere statistische Streuung der Festigkeit als keramische Werkstoffe (Abbildung 3.14). Die Verteilung besagt auch, dass die gesamte Struktur eine maximale Festigkeit besitzt, die durch diesen kritischen Defekt bestimmt wird (Weakest-Link-Theorie) [129, 130]. Für die Dichtefunktion $f(x)$, die oft auch als Häufigkeit bezeichnet wird, gilt folgender Ausdruck:

$$f(x) = \lambda \cdot k(\lambda \cdot x)^{k-1} \exp(-\lambda \cdot x)^k \quad (3.20)$$

Die Integration der Dichtefunktion liefert die Verteilungsfunktion bzw. Ausfallwahrscheinlichkeit $F(x)$ nach Weibull:

$$F(x) = 1 - \exp(-\lambda \cdot x)^k \quad (3.21)$$

Die Zuverlässigkeit oder die Überlebenswahrscheinlichkeit $R(x)$ ist schließlich:

$$R(x) = 1 - F(x) = \exp(-\lambda \cdot x)^k \quad (3.22)$$

Zur Bestimmung der statistischen Festigkeit einer Keramik wird nun die allgemeine Form $R(x)$ in die Wahrscheinlichkeit W überführt, wobei der Skalierungsfaktor λ dem Volumen V und der Formparameter k dem Weibullmodul m entspricht:

$$W = \exp \left[-V \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (3.23)$$

mit der gemessenen Festigkeit σ und der charakteristischen Weibull-Festigkeit bzw. mittleren Festigkeit bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von $0,632 \sigma_0$.

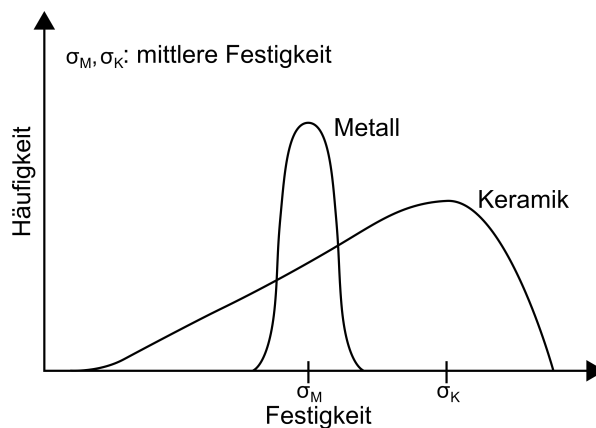


Abbildung 3.14.: Schematischer Vergleich der Versagenswahrscheinlichkeit von Metallen mit Keramiken.

Die praktische Bestimmung des Weibullmoduls m , welches ein Maß für die Streubreite der Festigkeit der Keramik ist, findet meist graphisch statt. Dazu wird Gleichung 3.23 in der Art umgestellt, sodass die Messdaten doppeltlogarithmisch nach folgender Gleichung aufgetragen werden können:

$$\ln \ln(1/W) = \ln V + m \cdot \ln(\sigma) - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (3.24)$$

Die gemessenen Festigkeitsdaten müssen dazu in aufsteigender Reihenfolge geordnet und mit einer Rangzahl versehen werden. Mit dem folgenden Zusammenhang kann nun jedem Datenpunkt ein Wahrscheinlichkeitswert zugeordnet werden [131]:

$$W = \frac{i - 0,5}{N} \quad (3.25)$$

mit der Gesamtzahl der Datenpunkte N und dem i -ten Rang jedes Datenpunktes. Nachdem die Messdaten der Größe nach geordnet wurden, kann durch die Auftragung von $\ln \ln(1/W)$ gegen $\ln \sigma$ aus der Steigung der Geraden der Weibullmodul m und dem Schnittpunkt der Abzisse die mittlere Festigkeit σ_0 bestimmt werden. Bei gesinterten Keramiken liegt der Weibullmodul m im Allgemeinen zwischen 5 und 20 [128]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die mittels Vier-Punkt-Biegung bei Raumtemperatur ermittelten Biegefestigkeiten für die Weibull-Analyse

verwendet. Hierzu wurden sowohl die drei Ergebnisse der Untersuchungen an den freistehenden Schichten, als auch die sechs Ergebnisse der sogenannten Sandwich-Proben berücksichtigt. Die Messwerte sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. So konnten insgesamt neun Datenpunkte für die Weibull-Analyse gewonnen werden.

Tabelle 3.4.: Experimentell bestimmte Biegefestigkeit der freistehenden Mg-Spinell-Schichten und der Sandwich-Proben bei Raumtemperatur.

Biegefestigkeit σ_f	Einheit	# 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	Mittel
Freistehende Probe	MPa	51,2	55,8	63,6	-	-	-	$56,9 \pm 6,3$
Sandwich-Probe	MPa	32,7	44,2	48,0	44,2	57,6	80,6	$51,2 \pm 16,4$

Nachdem die Messwerte in aufsteigender Ordnung sortiert wurden, konnte mit Hilfe von Gleichung 3.24 die graphische Auswertung durchgeführt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Mittels dieser Vorgehensweise wurde so ein Weibullmodul m von 4,62 sowie eine mittlere Festigkeit σ_0 von 58,1 MPa ermittelt. Im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen liegt der bestimmte Weibullmodul im unteren Bereich der Streubreite. Die mittlere Festigkeit jedoch ist im Vergleich zu dichtgesintertem Mg-Spinell (83 bis 220 MPa [141]) um den Faktor zwei bis drei niedriger. Dies stimmt mit der Erkenntnis aus der Analyse der Bruchstellen überein wonach nur eine geringe bzw. mittlere Festigkeit bei der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht zu erwarten ist.

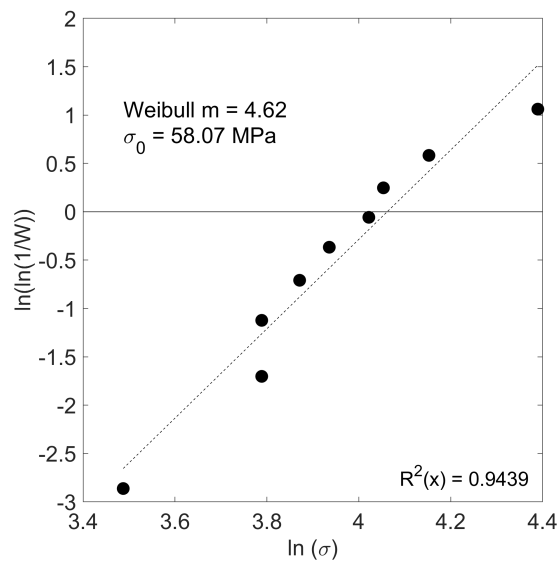


Abbildung 3.15.: Weibull-Darstellung der experimentellen Ergebnisse zur graphischen Bestimmung der mittleren Biegefestigkeit σ_0 und des Weibullmoduls m .

Mit Hilfe des Weibullmoduls kann nun eine Beziehung hergestellt werden zwischen der Biegefestigkeit, die mittels Vier-Punkt-Biegung bestimmt wurde, und der Zugfestigkeit. Für die Vier-Punkt-Biegung gilt folgender Zusammenhang für das Verhältnis R von Biegefestigkeit zu Zugfestigkeit [163, 164]:

$$R = \left[\frac{6(m+1)^2}{m+3} \right]^{1/m} \quad (3.26)$$

Überraschenderweise ist dieser Zusammenhang unabhängig von der Probendicke, die bei der

Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels Vier-Punkt-Biegung einen deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse hat. Nach Einsetzen des bestimmten Weibullmoduls m von 4,62 in Gleichung 3.26 ergibt sich ein R -Wert von 2,0. Dies bedeutet, dass die Biegefestigkeit des untersuchten plasma-gespritzten Mg-Spinells doppelt so groß ist im Vergleich zur Zugfestigkeit.

Wohingegen ein direkter Zusammenhang des Weibullmoduls mit der Bruchzähigkeit bisher nicht festgestellt wurde [165].

3.9. Bestimmung der Eigenspannungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenspannungen mittels inkrementeller Bohrlochmethode am IFKB, Universität Stuttgart ermittelt. Zur Vermeidung von Randeffekten auf die Ergebnisse wurden Proben hergestellt, die eine Substratdicke von 2 mm und einer Schichtdicke von $70\ \mu\text{m}$ besaßen. Die Abmessungen der Proben betragen $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$. Je Probe wurden vier Messungen durchgeführt. Insgesamt wurden zwei Proben untersucht. Dabei wurde eine Probe vor der Messung 1 h bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert, sodass bei der Messung eine Probe im gespritzten Zustand und eine Probe im ausgelagerten Zustand vorlag. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Zum Freisetzen der Dehnungen wurde ein Zahnarztbohrer verwendet. Die resultierenden Dehnungen wurden dann mit Hilfe einer DMS-Rosette gemessen. Anschließend wurden die gemessenen Dehnungen mittels einer Kalibrierfunktion in Spannungen umgerechnet. Diese gesamte Vorgehensweise ermöglichte die Bestimmung der Eigenspannungen in Abhängigkeit von der Probentiefe mit einer Tiefenauflösung von $10\ \mu\text{m}$. In Abbildung 3.17

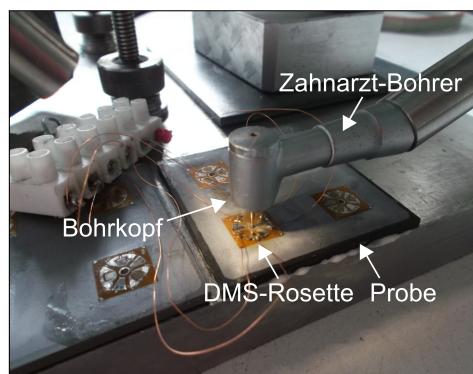


Abbildung 3.16.: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Eigenspannungen mittels Mikrobohrloch-Verfahren am IFKB.

sind die bestimmten Eigenspannungen über der Probentiefe für die Probe im gespritzten („as sprayed“) und im ausgelagerten Zustand dargestellt. Die Gesamtbohrtiefe betrug $400\ \mu\text{m}$, d.h. dass der Bohrer ebenfalls in das Substrat eingedrungen ist. Hierbei wurde erwartungsgemäß ein isotroper Spannungszustand ermittelt. Generell sind Druckeigenspannungen in den Beschichtungen beider Proben feststellbar. Die Eigenspannungen im Substrat bewegen sich im niedrigen einstelligen Zugbereich. Durch die Auslagerung konnte eine Zunahme der Druckeigenspannungen beobachtet werden. Dies kann mit einer Reduzierung von Defekten durch die Temperaturbehandlung erklärt werden, die eine Erhöhung der Steifigkeit zur Folge hat oder durch eine Oxid-Schichtbildung in der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung. So hat sich die maximale Druckspannung von 60 MPa auf ca. 120 MPa nahezu verdoppelt. Weiterhin wurde eine große Streuung beobachtet, die sich durch entsprechende Fehlerbalken im Diagramm zeigt, womöglich auch bedingt durch die Annahmen, die dieser Methode zu Grunde liegen, wie z.B. linear-elastisches Materialverhalten oder ein homogener Werkstoff. Daher ist diese große Unsicherheit bei der Bewertung der Absolutwerte der Eigenspannungen zu berücksichtigen.

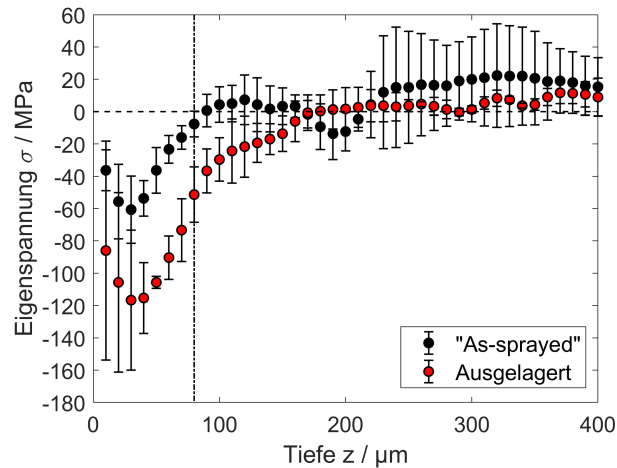


Abbildung 3.17.: Eigenspannungen in der Mg-Spinell-Beschichtung und im Substrat in Abhängigkeit von der Probentiefe im gespritzten Zustand und im ausgelagerten Zustand bestimmt am IFKB, Universität Stuttgart (Strichpunktlinie: Schicht-Substrat-Grenzfläche).

3.10. Fazit der experimentellen Untersuchungen

In diesem Abschnitt wurden die experimentellen Untersuchungen an den Mg-Spinell-Beschichtungen zur Bestimmung der thermophysikalischen und thermomechanischen Eigenschaften, die am Fraunhofer IKTS in Dresden, am DLR Stuttgart und am IFKB, Universität Stuttgart durchgeführt wurden, vorgestellt. Dabei wurde festgestellt, dass die Eigenschaften des plasma-gespritzten Materials deutlich abweichen von den Eigenschaften des Vollmaterials. Ebenso beeinflussen Eigenspannungen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften der Schichten. So wurde ein effektiver E-Modul bestimmt, der 25 bzw. 40 % des E-Moduls des Vollmaterials entspricht. Dies stimmt überein mit Beobachtungen beispielsweise von McPherson [61]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient liegt im Vergleich zu anderen Keramiken näher am Ausdehnungskoeffizient des Interkonnektor-Materials Crofer und ist damit vergleichsweise gut für ein Keramik-Metall-Verbund geeignet. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich nach erstmaligen Erwärmen auf 1000 °C insbesondere die thermophysikalischen Eigenschaften noch einmal ändern. Dies könnte auf eine Phasenumwandlung im Material oder ein „Ausheilen“ von prozess-bedingten Defekten hindeuten. Aufgrund der kurzen Messdauer von wenigen Minuten und damit kurzen Zeit zum Ausheilen wird nach derzeitigem Erkenntnisstand eher von einer Phasenumwandlung ausgegangen. Bezüglich der Porosität wurden die in der Literatur beschriebenen Differenzen [149, 150] zwischen den beiden verwendeten Methoden Quecksilberporosimetrie (4 bis 6 %) und hydrostatischer Waage (21,1 %) beobachtet. Hierzu sollen Modellierungsansätze durch Prüfung der Plausibilität weitere Erkenntnisse liefern. Der bestimmte Weibull-Modul aus den Biegefestigkeiten lag mit 4,6 am unteren Rand des für Keramiken typischen Bereiches zwischen 5 und 20 [128]. Trotz der umfangreichen Messkampagne waren Informationen zum richtungs-abhängigen Materialverhalten nicht experimentell zugänglich. Hierzu sollen analytische und numerische Modellierungsansätze im Folgenden weitere Erkenntnisse liefern.

4. Mikrostrukturerekonstruktion

Die exakte Rekonstruktion der Mikrostruktur ist essenziell für eine realitätsnahe, computergestützte Homogenisierung. Denn nur bei exakter Wiedergabe der realen Struktur bzw. eines hinreichend genauen Modells können auf der einen Seite die Mechanismen auf der Mikroskala untersucht und auf der anderen Seite die Simulationen anhand von Experimenten richtig validiert werden. Daher zeigt dieses Kapitel den Weg auf von der Datenaufnahme mit bildgebenden Verfahren, wie dem Rasterelektronenmikroskop (REM) im Zweidimensionalen sowie einem Nanotomographieverfahren zur Aufnahme von dreidimensionalen Bilddaten, über die Analyse und Aufbereitung der Aufnahmen bis hin zur Übertragung der rekonstruierten Struktur in ein Simulationsmodell. Im Rahmen dieser Arbeit diente die FIB/REM - Methode zur Aufnahme der 3D Bilddaten. Dazu wurde das Gerät AURIGA[®] von Carl Zeiss an der Materialprüfungsanstalt (MPA), Stuttgart verwendet. Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, setzt sich der gesamte Vorgang der Mikrostrukturerekonstruktion im Detail aus den folgenden vier Verfahrensschritten zusammen [83, 166]:

- 1) *Bilddatenerzeugung*: Es bieten sich verschiedene Methoden zur Bilddatenerzeugung an. Die Auswahl der Methode hängt u.a. von den Untersuchungszielen sowie vom zu untersuchenden Material und der notwendigen Auflösung ab. 2D Methoden sind z.B. Aufnahmen von Querschliffen mittels Lichtmikroskopie oder REM. Mit diesen Methoden lassen sich üblicherweise große Bereiche (μm bis mm) der Mikrostruktur erfassen. Typische 3D Methoden sind μ -XCT oder FIB/REM. Diese erzeugen Stapel von Bildern, die in einem weiteren Schritt am Computer zu einem Volumen zusammengesetzt werden können. Bei 2D Untersuchungen fällt dieser Prozessschritt naturgemäß weg.
- 2) *3D Rekonstruktion der Mikrostruktur*: Die Aufnahmen im Stapel werden in diesem Schritt exakt zueinander angeordnet. Dies ist notwendig, da es bei Verwendung der FIB/REM-Methode während der Bilddatenerzeugung aufgrund der Anordnung von Elektronenstrahl und Ionenstrahl zu einer Verschiebung der Aufnahmen sowohl in der Ebene, als auch in der Tiefe kommt. Bei μ -XCT-Daten ist dies nicht notwendig. Diese Verschiebungen werden im Rahmen dieses Prozessschrittes, der sogenannten Registrierung, entfernt. Abhängig von den Abständen der aufgenommenen Bilder muss die Bildinformation in den Zwischenräumen durch Interpolation rekonstruiert werden. Im Allgemeinen wird dafür eine lineare Interpolation genutzt. Anschließend lässt sich die gesamte Mikrostruktur als Volumen analysieren und in die einzelnen Phasen segmentieren. Die resultierenden Aufnahmen werden im nächsten Schritt der Bildanalyse weiter aufbereitet und bearbeitet.
- 3) *Bildanalyse und Segmentierung*: Die Bildanalyse ist einer der wichtigsten Schritte auf dem Weg zur Mikrostrukturerekonstruktion. Unter diesem Prozessschritt fällt ebenso die Aufbereitung der Aufnahmen mit Hilfe von Filtern wie z.B. mit Filtern zur Entfernung von Rauschen oder von Helligkeitsgradienten oder der Bestimmung der Grauwertverteilung. Insbesondere die Bestimmung adäquater Grauwertgrenzwerte zur Separierung der einzelnen Phasen hat einen großen Einfluss auf das spätere Ergebnis. Dieser Vorgang der Phasentrennung wird allgemein auch Segmentierung genannt. Bei zwei Phasen wird häufig auch von Binarisierung gesprochen. An den segmentierten Aufnahmen können dann Parameter wie Porosität, Tortuosität oder Korrelationsfunktionen zur genaueren Beschreibung der Mikrostruktur bestimmt werden.

- 4) *Erzeugung eines Simulationsmodells*: Die vollständig rekonstruierte Mikrostruktur kann in einem letzten Schritt für computergestützte Untersuchungen in FE-Modelle oder in andere Simulationsmodelle überführt werden. Für die Erzeugung von FE-Modellen stehen unterschiedliche Methoden zur Verfügung. Eine Methode wandelt jeden dreidimensionalen Pixel, den sogenannten Voxel, des Bilderstapels in ein hexaedrisches Element um. Dies ist eine sehr schnelle und daher effiziente Methode, die jedoch den Nachteil hat, dass beispielsweise Krümmungen nicht explizit abgebildet werden, sondern sich Stufen bilden. Vor allem in bruchmechanischen Simulationen können diese Stufen als unnatürliche Kerben wirken. Ein weiterer Nachteil, vor allem bei Aufnahmen mit hoher Auflösung, ist die resultierende sehr hohe Elementanzahl, die eine effiziente Simulation nicht mehr zulässt. Abhilfe kann hierbei eine Vergrößerung der Aufnahmen im Vorfeld leisten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Mikrostruktur ausreichend genau repräsentiert wird. Die zweite, genauere Methode umgibt die Strukturen mit Isoflächen. Diese Isoflächen bilden die Begrenzungen der einzelnen Phasen im Modell. Die Volumina innerhalb dieser Flächen werden im Allgemeinen mit Tetraeder-Elementen vernetzt. Dadurch können Krümmungen in der Geometrie exakt abgebildet werden. Zudem lässt sich durch adaptive Vernetzung, d.h. iterative Anpassung der Diskretisierung an die Geometrie, die eine Vergrößerung des Netzes in Grenzflächen fernen Bereichen ermöglicht, die Anzahl an Elementen signifikant reduzieren. Die Verwendung von *Peridynamics* in LAMMPS bedingt eine Diskretisierung der Struktur durch Massepunkte, die eine kubisch primitive Anordnung haben. Daher werden zur Erzeugung der Mikrostruktur-Modelle die Mittelpunkte der Pixel bzw. Voxel in den Aufnahmen bestimmt und so die Koordinaten für die Massepunkte ermittelt. Diese werden dann in einem für LAMMPS lesbaren Format exportiert. Mit diesen Simulationsmodellen lassen sich nun im Weiteren Verlauf nach Hinzufügen der Randbedingungen, wie der Belastung sowie der Lagerungsbedingungen, Simulationen durchführen.

Die oben beschriebenen Prozessschritte werden in diesem Kapitel der Reihe nach mit dem zugrunde liegenden Material durchschritten und die Zwischenergebnisse detailliert dargestellt und diskutiert.

4.1. Bilddatenerzeugung

Wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, stehen unterschiedliche licht- oder elektronenmikroskopische Verfahren zur Erzeugung von Bilddaten zur Verfügung. Die Standardverfahren zur Untersuchung der Mikrostruktur in 2D sind REM-Verfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum Vergleich sowohl REM-Aufnahmen für 2D Untersuchungen als auch Nanotomographie-Daten für 3D Untersuchungen verwendet. Die Verwendung von REM-Aufnahmen ermöglichte die Untersuchung von größeren Bereichen der Mikrostruktur, sodass statistische Effekte besser berücksichtigt werden konnten. Weiterhin wurden hochauflösende FIB/REM-Aufnahmen erstellt, die eine dreidimensionale Rekonstruktion der Mikrostruktur ermöglichten. Dadurch konnte die Mikrostruktur zusätzlich in der dritten Raumrichtung untersucht werden.

Zweidimensionale Bilddaten - Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen dienen als Grundlage für die Modellerzeugung im zweidimensionalen Fall. Zur Untersuchung von plasma-gespritzten Mikrostrukturen werden im Allgemeinen die Rückstreuelektronen (*engl.: backscattered electrons (BSE)*) zur Bildgebung verwendet, da dieser Aufnahmemodus im Vergleich zum Standardmodus (Bildgebung durch Sekundärelektronen) Abbildungen mit einem höheren Kontrast erzeugt. Die Rückstreuelektronen sind durch Streuprozesse (elastisch und inelastisch) abgelenkte sowie

abgebremste Primärelektronen deren Intensität von der mittleren Ordnungszahl abhängen. Da der Ablenkwinkel der Elektronen mit der Ordnungszahl zunimmt, sorgen schwere Elemente mit einer hohen Ordnungszahl für eine starke Rückstreuung mit einer hohen Intensität. Sie erscheinen hell in der Aufnahme. Dagegen führen leichtere Elemente zu einer weniger starken Rückstreuung mit einer geringeren Intensität. Diese Materialien erscheinen daher dunkler. Aufgrund dieser Eigenschaft liefern die BSE-Aufnahmen für die Mg-Spinell-Proben einen guten Materialkontrast. Bei der Analyse von BSE-Aufnahmen ist zu beachten, dass die Topographie der Probe durch beispielsweise Flächenneigung, Abschattung oder Aufladung der Oberfläche ebenfalls einen Einfluss auf den Kontrast der Aufnahme haben kann. [167]

Die Beschichtungen sowie die REM-Aufnahmen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes am DLR, Stuttgart erstellt. Abbildung 4.1 zeigt den Querschliff einer Mg-Spinell-Schicht auf einem Stahlsubstrat mit 500x Vergrößerung. Die Aufnahme wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Arbeitsabstand (engl.: *Working Distance*) *WD* von 8,1 mm aufgenommen. Sichtbar ist die Oberfläche der Probe sowie das Stahlsubstrat. Die Luft an der Oberfläche sowie die Poren in der Schicht erscheinen aufgrund der geringen Rückstreuung schwarz. Da die mittlere Ordnungszahl von $MgAl_2O_4$ niedriger ist als die von Stahl bzw. Eisen erscheint die Keramik dunkler als das Stahlsubstrat. Das Stahlsubstrat zeigt durch die hohe detektierte Intensität eine starke Rückstreuung der Elektronen. Die Beschichtung ist ca. 120 μm dick. Auffällig ist zum einen, dass sich neben kleinen, runden Poren auch größere, unförmige Poren in der Beschichtung befinden. Eine weitere Auffälligkeit sind die mäanderartigen Strukturen in der Keramik. Sie deuten auf den lagenweisen Aufbau der Schicht beim Plasmaspritzen hin (siehe Kapitel 2.2).

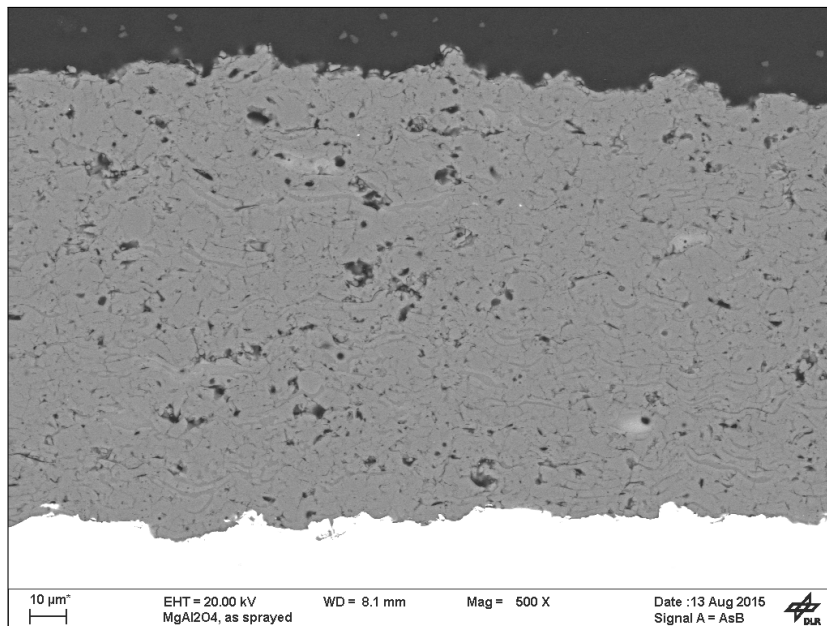


Abbildung 4.1.: REM-Aufnahme einer plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit 500x Vergrößerung [DLR, Stuttgart].

Zur Identifizierung aller charakteristischen Merkmale dieser Mikrostruktur und deren Quantifizierung sowie zur Überführung der Struktur in ein Simulationsmodell sind höhere Vergrößerungen notwendig. Daher wurden zusätzlich Aufnahmen mit 2000x und 5000x Vergrößerung erstellt. Abbildung 4.2a und Abbildung 4.2b zeigen diese Aufnahmen der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht im unbehandelten Zustand direkt nach dem Spritzprozess. Beide Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Arbeitsabstand *WD* von 8,2 mm aufgenommen. Die Aufnahme der 2000x Vergrößerung in Abbildung 4.2a zeigt ebenfalls

werden. Im sogenannten *Dual Beam*-Modus sind die beiden Säulen für das FIB und das REM in einem Winkel von 54° zueinander fest angeordnet. In Abbildung 4.3 ist die Anordnung der Systeme schematisch dargestellt. Das FIB ist vertikal zur Probenoberfläche angeordnet. Da die Abtragsrichtung parallel zur Oberfläche ist, können die Schnitte durch die Anordnung des FIB vertikal zur Oberfläche gesetzt werden. Zur Reproduzierbarkeit der Aufnahmen wird mit zunehmendem Abtrag das REM dem FIB nachgeführt. Dadurch ist gewährleistet, dass der Winkel während des gesamten Vorganges hinweg konstant bleibt.

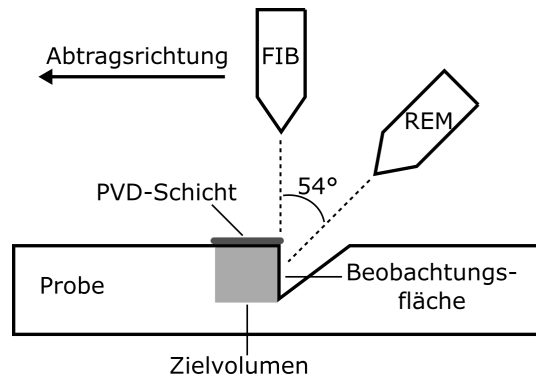


Abbildung 4.3.: Schematische Darstellung des FIB/REM-Verfahrens im Zwei-Strahl-Modus (*Dual Beam*).

Zu Beginn der Untersuchung werden die Proben präpariert indem die Probenoberfläche poliert wird, damit Abschattungseffekte der fokussierten Ionen vermieden werden. In einem zweiten Schritt wird mittels FIB ein Graben um das zu betrachtende Volumen erzeugt. Dieser hat die Funktion, seitliche Abschattungseffekte durch das umliegende Material zu verringern. Weiterhin wird eine Platin- bzw. eine Kohlenstoffschicht zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Materials auf die Oberfläche mittels PVD aufgedampft. Dadurch werden Aufladungen der Oberfläche reduziert und so die Bildqualität weiter gesteigert. Die aufgedampfte Schicht hat zusätzlich den Effekt, dass eine scharfe Schnittkante erzeugt wird. Durch diese Stabilisierung der Oberfläche wird das Schnittbild exakter, da die Ar-Ionen des FIB-Strahls daran gehindert werden die Kante an der Oberfläche abzutragen [166, 83]. Die REM-Aufnahmen mit niedriger Vergrößerung vor (Abbildung 4.4a) und nach (Abbildung 4.4b) dem Aufnahmevorgang zeigen die erwähnten Präparationsschritte, wie den Graben um das zu rekonstruierende Volumen. Die Beschichtung auf der Oberfläche ist ebenfalls deutlich erkennbar durch den sehr hellen Bereich aufgrund der höheren Ordnungszahl des beschichteten Materials. Beim Vergleich der beiden Aufnahmen zeigt sich, dass es sich hierbei um ein zerstörendes Verfahren handelt, da das betrachtete Volumen nach dem Prozess entfernt ist.

Bei porösen Materialien sind häufig vertikale Streifen in den Aufnahmen des FIB/REM-Verfahrens feststellbar. Diese Artefakte werden auch als Vorhang-Effekte (*engl.: curtain effect*) bezeichnet. Dieser Effekt zeigt sich beispielsweise im unteren Bereich der Aufnahme in Abbildung 4.5 durch vertikale Streifen. Verursacht werden diese Streifen durch Ablagerungen von gelöstem Material während des FIB-Vorganges in Poren und an Kanten [166, 168]. Reduziert werden kann dieser Effekt durch das Füllen der Poren und Hohlräume mit einem Epoxid-Harz im Vorfeld der Bilddaten-Erzeugung. Jedoch sind offenporige Strukturen notwendig, damit der Harz vor dem Aushärten die Hohlräume in der Mikrostruktur vollständig durchdringen kann. Dies ist mit dem vorliegenden Material mit einer erwarteten Porosität von nur 4 – 6 % nicht möglich. Den Vorhang-Effekt nachträglich vollständig aus den Aufnahmen zu entfernen ist ausgesprochen schwierig. Da dieser Effekt in diesen Aufnahmen vorwiegend im unteren Bereich auftritt, wurde daher zur Rekonstruktion nur der obere Bereich der Aufnahmen ausgewählt. Für ein durchschnittliches Volumen von $15 \times 10 \times 10 \mu\text{m}^3$ wurden etwa 300 Aufnahmen angefertigt.

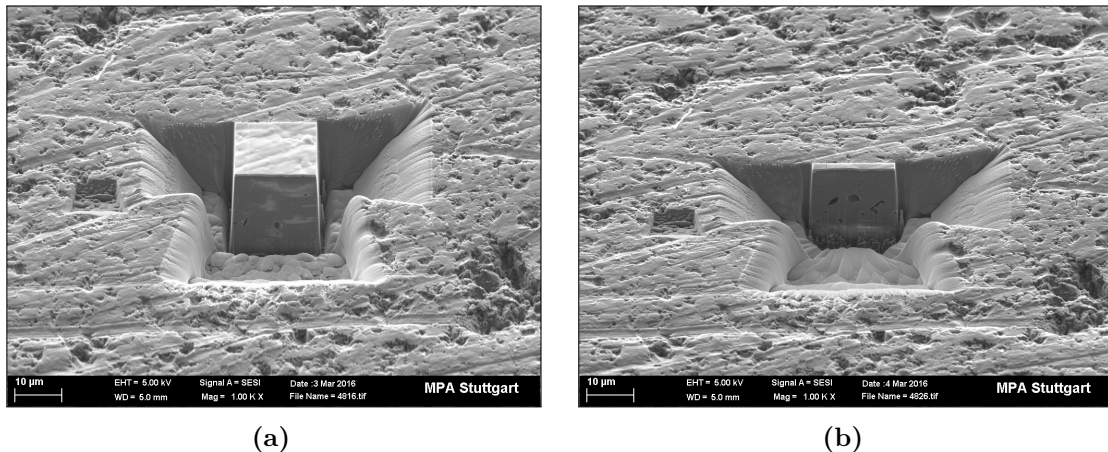


Abbildung 4.4.: REM-Aufnahmen der Oberfläche zu Beginn (a) und am Ende (b) des Nanotomographieverfahrens [MPA, Stuttgart].

Hierbei wurde im FIB-Modus mit 200 pA sowie 30 kV gearbeitet. Die Schichtdicke jeder Lage betrug 20 nm . Die Auflösung des REMs betrug $20,3\text{ nm/pixel}$. Damit der Kontrast ausreichend war, wurden die Aufnahmen im Rückstreu-Modus des REMs mit 5 kV erstellt. Die gesamte Aufnahmezeit des Volumens betrug etwa 8 h . Aufgrund der Crossbeam-Anordnung mit den zwei Strahlengängen für den Ionen- und den Elektronenstrahl, welche in einem Winkel von 54° angeordnet sind, wandert mit zunehmender Aufnahmedauer die Bildoberfläche aus dem Aufnahmebereich des Rasterelektronenmikroskops. Dies macht ein kontinuierliches Nachführen des Fokuses notwendig. Zudem entsteht ein Versatz durch die geometrische Anordnung der beiden Strahlengänge (siehe Abbildung 4.3). Über eine Aufnahmetiefe von mehreren Mikrometern ist daher eine signifikante Gesamtverschiebung der Aufnahmen zueinander feststellbar. Nachdem das zu rekonstruierende Volumen freigelegt ist, wird eine Kante entlang der Abtragsrichtung in die Oberfläche eingebracht (Kreis in Abbildung 4.5). Diese Kante dient als Orientierung zur exakten Positionierung der Aufnahmen in der Ebene bei der Stapelung der Aufnahmen im Prozessschritt der Registrierung. Durch diese Maßnahme kann der prozessbedingte Versatz der Aufnahmen zueinander ausgeglichen werden. Abbildung 4.5 zeigt eine Original-Aufnahme aus dem Bilderstapel. Deutlich zu sehen ist, dass die Aufnahmen neben der Oberfläche des abgetragenen Bereiches zusätzlich den Graben sowie die Oberfläche der Probe zeigen. Diese Randbereiche sind nicht Teil des zu rekonstruierenden Volumens und werden daher nach der Rekonstruktion entfernt.



Abbildung 4.5.: REM-Aufnahme des Bilderstapels mit Orientierungskante (Kreis).

Diese REM-Aufnahme der Mikrostruktur zeigt die oben bereits erwähnten Merkmale. Kleine,

runde Poren, Durchgangsporen sowie Mikrorisse sind deutlich erkennbar. Zusätzlich sind schleierartige, hellgraue Bereiche in der Mikrostruktur beobachtbar. Es wird angenommen, dass dies wiederaufgeschmolzene Bereiche an den Splat-Grenzflächen, den sogenannten Kontaktzonen, sind, welche durch den Herstellungsprozess entstanden sind.

4.2. Rekonstruktion

Durch das serielle Abtragen der einzelnen Lagen beim FIB / REM-Verfahren entsteht aus geometrischen Gründen eine Verschiebung der Aufnahmen in alle drei Raumrichtungen. Diese Verschiebung muss zur realitätsnahen Rekonstruktion der Mikrostruktur bei der folgenden Stapelung der Aufnahmen berücksichtigt werden. Als Referenz wird vor Beginn des Aufnahmevorgangs mit Hilfe des FIB eine Orientierungskante in die Probenoberfläche eingebracht. Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft eine Aufnahme des Stapels. Die Orientierungskante ist mit einem Kreis markiert. Durch den prozessbedingten Versatz verschiebt sich diese Kante von Aufnahme zu Aufnahme. Im Bildanalyse-Schritt wird dieser Versatz nun mit Hilfe der sogenannten *Registration* rückgängig gemacht. Bei dieser Anpassung wird mit Hilfe einer Funktion diese Orientierungskante in jeder Aufnahme erfasst und die Aufnahmen in der Art verschoben, dass die Orientierungskante in jeder Aufnahme möglichst deckungsgleich ist. Zur Erfassung der Bildmerkmale stehen verschiedene Algorithmen zur Verfügung, die ein automatisiertes Erkennen dieser Merkmale ermöglicht. Die Bewegung der Aufnahmen zur Anpassung muss festgelegt werden. Im einfachsten Fall werden die Aufnahmen nur linear verschoben (*Translation*). In manchen Fällen genügt eine lineare Verschiebung nicht aus, dann kann eine vollständige Starrkörperbewegung (lineare Verschiebung + Rotation) erlaubt werden. Sollten die Aufnahmen dann immer noch nicht deckungsgleich sein, kann im Extremfall zusätzlich eine Verzerrung der Aufnahmen erlaubt werden. Letzte Option wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet, da davon ausgegangen wird, dass sich durch eine Verzerrung die Längen in den Aufnahmen im Vergleich zu den realen Längen verändern. Bewährt hat sich die *Registration* mit Hilfe eines manuell festgelegten Kontrollpunktes bzw. einer Referenzlinie in einem Zielbild sowie im anzupassenden Bilderstapel. Die Registrierung wurde mit dem nicht-kommerziellen Bildanalyse-Programm ImageJ durchgeführt [169]. Nachdem der Vorgang der sogenannten Registrierung abgeschlossen ist und damit alle Aufnahmen im Stapel ausgerichtet sind, wird ein möglichst großes Volumen ausgewählt.

In Abtragsrichtung (z-Richtung) wurde zur Beschleunigung des Aufnahmevorgangs nur jede zweite Lage mit dem REM aufgenommen. Dies bedeutet, dass der Abstand zwischen zwei Aufnahmen der doppelten Pixelgröße entspricht und damit 40 nm beträgt. Daher muss beim Stapeln der Aufnahmen darauf geachtet werden, dass der ursprüngliche Abstand mit Hilfe einer Skalierungsfunktion wiederhergestellt wird. Diese Skalierungsfunktion interpoliert linear den Grauwert zwischen zwei Pixeln, sodass keine Grauwerte-Diskontinuität im Bilderstapel entsteht. Das ausgewählte und rekonstruierte Volumen ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Mit diesem Volumen werden dann die weiteren Schritte bis zur vollständigen Rekonstruktion durchlaufen.

Nach der Ausrichtung und Stapelung der Aufnahmen sowie der Auswahl des zu untersuchenden Bereiches folgt der Schritt der Bildanalyse und Segmentierung.

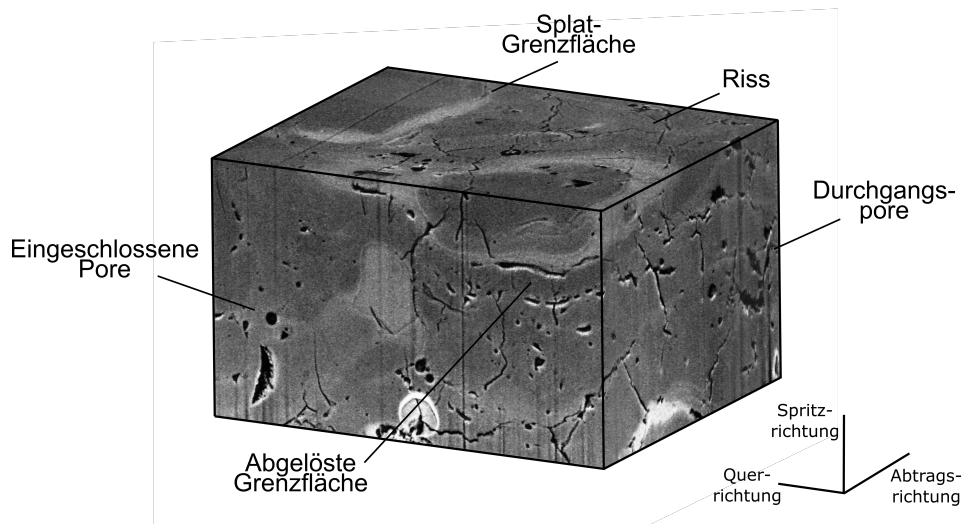


Abbildung 4.6.: Rekonstruiertes Volumen.

4.3. Bildanalyse und Segmentierung

Die Segmentierung ist einer der wichtigsten Schritte zur Rekonstruktion der Mikrostruktur, da hierbei die in der Mikrostruktur vorhandenen Phasen voneinander getrennt werden. Zur Durchführung der Segmentierung ist die vorherige Analyse der Aufnahmen unerlässlich. In diesem Abschnitt werden sowohl die REM-Aufnahme mit der $2000\times$ Vergrößerung in 2D als auch das rekonstruierte Volumen analysiert und segmentiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren zur pixelorientierten Segmentierung angewendet. Ein erster Schritt zur Segmentierung ist zunächst die Bildanalyse mit der Untersuchung der Grauwertverteilung der Aufnahmen. Im 8 Bit Format liegen die Grauwerte in einem Bereich zwischen 0 (schwarz) und 255 (weiß) vor. Zu Beginn wurde ein Glättungsfilter auf die Aufnahmen angewendet. Er sorgt dafür, dass das Rauschen verringert wird und dadurch die Form der Grauwertverteilung deutlicher erkennbar wird. Zur Erstellung der Grauwertverteilung werden alle Pixel eines Grauwertes aufsummiert. Die Wiederholung dieses Vorganges für alle 256 Grauwerte und der Darstellung der gezählten Pixel in Abhängigkeit der Grauwerte liefert schließlich die Grauwertverteilung. Im Allgemeinen sieht die Grauwertverteilung von BSE REM-Aufnahmen plasma-gespritzter Schichten einer schmalen Gaußnormalverteilung sehr ähnlich (Abbildung 4.7a). Die REM-Aufnahme, die Gegenstand der Segmentierung ist, ist in Abbildung 4.8a dargestellt. Bei der Grauwertverteilung in Abbildung 4.7a wurde die Pixelanzahl normiert, sodass schließlich die Klassenhäufigkeit eines Grauwertes vorlag. Die Gaußkurve ist sehr spitz, da die meisten Pixel den Grauwert der Mg-Spinell-Phase besitzen. Am linken Fuß der Kurve ist ein Absatz zu erkennen. Dieser Absatz ist durch die dunkleren Pixel der Poren sowie der Zwischenphase in der Verteilung entstanden. Zur Trennung der hellgrauen Pixel von den dunklen Pixeln, wurde zunächst eine Tangente an die linke Seite der Gaußkurve angelegt. Wie in Abbildung 4.7a zu sehen ist, liefert schließlich der Schnittpunkt der Tangente mit der Grauwert-Achse den Grenzwert. Dieser wurde für die REM-Aufnahme mit $2000\times$ zu 168 bestimmt.

Zur Überprüfung des ermittelten Grenzwertes auf Richtigkeit wurde dieser Wert eingesetzt und die resultierende binarisierte Aufnahme sowohl visuell mit dem Originalbild verglichen, als auch die Porosität bestimmt und mit der gemessenen Porosität verglichen. Abbildung 4.8b zeigt die binarisierte Aufnahme. Ein sehr hoher Anteil an schwarzen Pixeln sind in der Aufnahme zu sehen. Beim Vergleich mit dem Originalbild in Abbildung 4.8a wird deutlich, dass der mit der Tangente bestimmte Grenzwert auch die dunkelgraue Zwischenphase den Poren bzw. den Mikrorissen zuordnet. Dies führt zu einer Überschätzung der Porosität in

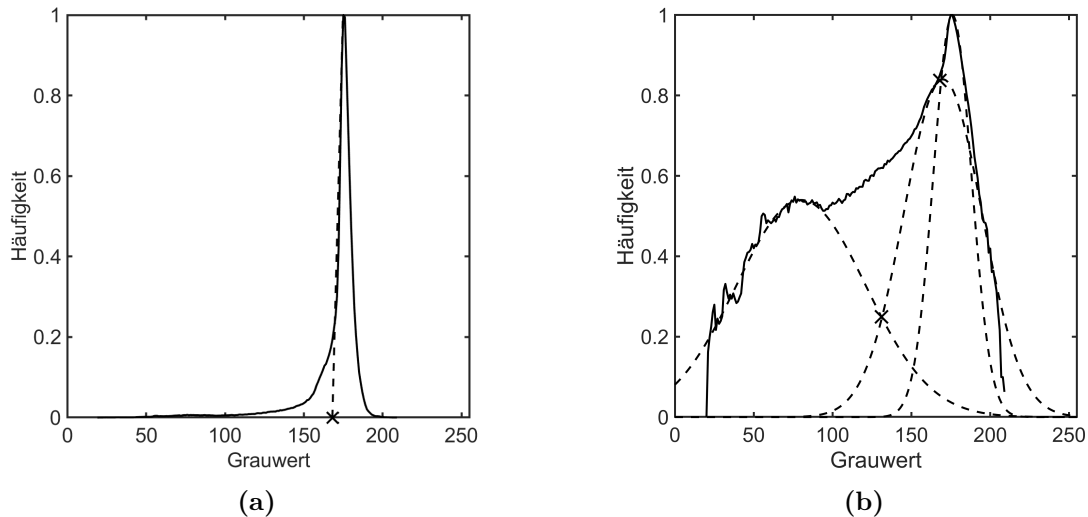


Abbildung 4.7.: Grauwertverteilung der REM-Aufnahme mit $2000\times$ Vergrößerung und angelegter Tangente, die einen Grenzwert von 168 zwischen Spinell und den Poren bzw. der Zwischenphase liefert (a) und Grauwertverteilung der REM-Aufnahme zur Bestimmung des Grenzwertes zur Segmentierung der Poren (131) und der Zweitphase (168) mit der Methode nach Tsai (b).

der Abbildung. Zur Bestimmung der Porosität wurden die schwarzen Pixel ins Verhältnis zur Gesamtpixelanzahl gesetzt. Davor wurde jedoch noch ein Filter eingesetzt, der einzelne Pixel bzw. kleine Pixelcluster in der binarisierten Aufnahme löscht, die aufgrund ihrer Größe als Artefakte identifiziert wurden. Die so berechnete Porosität liegt mit 22,1 % tatsächlich signifikant über dem gemessenen Bereich von 4 % – 6 %.

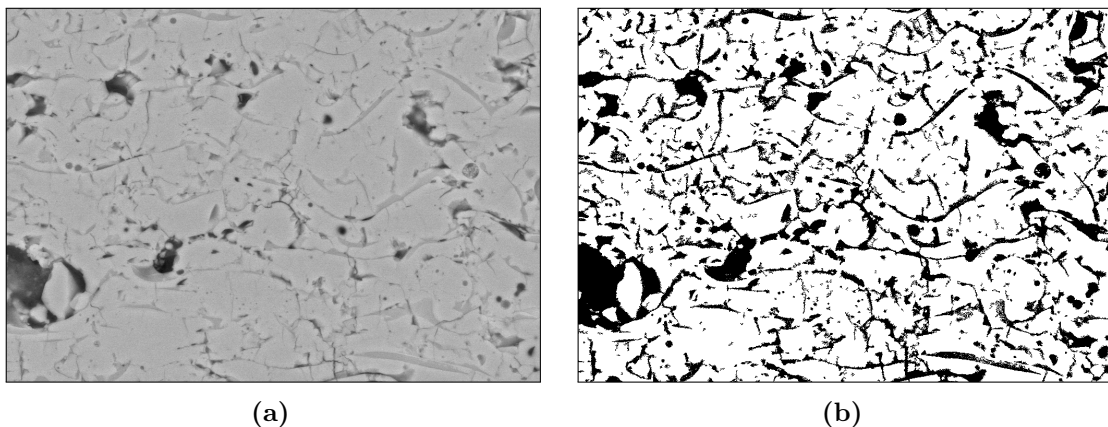


Abbildung 4.8.: REM-Aufnahme der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit $2000\times$ Vergrößerung (a) und resultierende Binarisierung bei einem Grenzwert von 168 (b).

Eine Alternative zur offensichtlich für dieses Material ungeeigneten Tangenten-Methode ist die Methode nach Tsai. Zur Anwendung der Methode nach Tsai wurde zunächst die Grauwertverteilung halblogarithmisch aufgetragen und dann ebenfalls normiert. Durch dieses Vorgehen wurde besonders der Absatz bzw. die Schulter der Verteilungskurve hervorgehoben (Abbildung 4.7b). Es zeigten sich zwei weitere lokale Maxima in der Kurve und damit die multimodale Verteilung der Kurve. Dadurch kann nun jedes lokale Maximum in der Kurve einer Phase zugeordnet werden. Die Methode nach Tsai reproduziert jedes lokale Maximum mit einer Gauß-

kurve. Die Schnittpunkte der Gaußkurven ergeben dann die gesuchten Grenzwerte zwischen den Phasen (siehe Kapitel 2.3.3). Abbildung 4.7b zeigt die halblogarithmische Grauwertverteilung mit den überlagerten Gaußkurven sowie den markierten Schnittpunkten zur Bestimmung der Porosität sowie der Zweitphase. Diese Methode ergab die Grenzwerte von 131 und 168. Das resultierende segmentierte Bild ist in Abbildung 4.11a zu sehen. Durch den niedrigeren Grenzwert hat sich ebenfalls deutlich der Anteil der schwarzen Pixel reduziert. Zusätzlich hat sich eine Zwischenphase (graue Pixel) zwischen den Splats herausgebildet. Der visuelle Abgleich der Poren und Mikrorisse mit denen der originalen REM-Aufnahme in Abbildung 4.8a weist eine hohe Übereinstimmung auf. Diese bestätigt sich durch die Bestimmung der Porosität zu 5,2 %. Dieser Wert liegt innerhalb des gemessenen Bereiches. Aufgrund dieser hohen Übereinstimmung wurde die Methode nach Tsai zur Segmentierung der Aufnahmen ausgewählt.

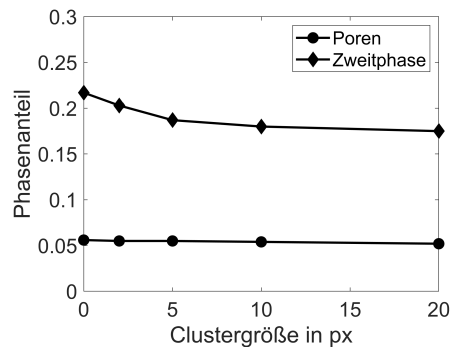


Abbildung 4.9.: Phasenanteile in Abhängigkeit der Clustergröße in der REM-Aufnahme mit $2000\times$ Vergrößerung.

Beim Segmentieren der Phasen durch das Setzen eines Grenzwertes kann es aufgrund von leichten Schwankungen des Grauwertes innerhalb einer Phase zu einzelnen Pixeln oder zu kleinen Pixel-Agglomeraten kommen, die der jeweils anderen Phase zugeordnet werden. Solche künstlichen Artefakte müssen in einem Zwischenschritt aus den segmentierten Bildern entfernt werden. In Abbildung 4.10a ist der Zustand der segmentierten Aufnahme nach dem Setzen des oberen Grenzwertes mit den entstandenen Artefakten anhand eines vergrößerten Ausschnittes dargestellt. Daher wird in einem Zwischenschritt mit Hilfe eines Filters einzelne Pixel oder kleinere Pixelansammlungen herausgelöscht. Neben den schwarzen Pixeln wurde der Reinigungsschritt auch mit den grauen Pixeln durchgeführt. Der Einfluss der Größe der entfernten Cluster auf die jeweiligen Phasenanteile ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Deutlich zu sehen ist, dass bis zu einer Clustergröße von fünf Pixeln ein Einfluss auf den Anteil der Zweitphase feststellbar ist. Der Anteil der Poren verringert sich nur minimal von 5,6 % auf 5,2 %. Bei größeren Pixelclustern ist keine Änderung mehr feststellbar. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Artefakte mit einem Filter, der Pixelcluster mit einer Größe von 20 Pixel zuverlässig entfernt werden können. Das Ergebnis der Entfernung der Artefakte ist in Abbildung 4.10b und für beide Phasen in Abbildung 4.10c zu sehen.

Durch Kanteneffekte beim Aufnehmen der REM-Bilder erscheinen die Ränder der Poren meist heller, obwohl sie nicht in der Bildebenen sondern leicht dahinter liegen. Durch das Anwenden des unteren Grenzwertes 131 werden diese jedoch aufgrund ihrer Helligkeit der festen Phase zugeordnet. Dies kann schließlich zu Fehlern bei der Bestimmung der tatsächlichen Porosität führen. Zur automatisierten Entfernung dieser zweiten Art an Artefakten wurde ein zellulärer Automat auf Basis der Mooreschen Nachbarschaftsbeziehung, d. h. die Berücksichtigung der acht nächsten Nachbarn, entwickelt. Dazu wurden Regeln definiert, die auf jedes Pixel in der Aufnahme angewendet wurden. Je nachdem welcher Grauwert bzw. wie häufig ein Grauwert in der Nachbarschaft auftaucht, wurde das betrachtete Pixel einer Phase zugeordnet. Im

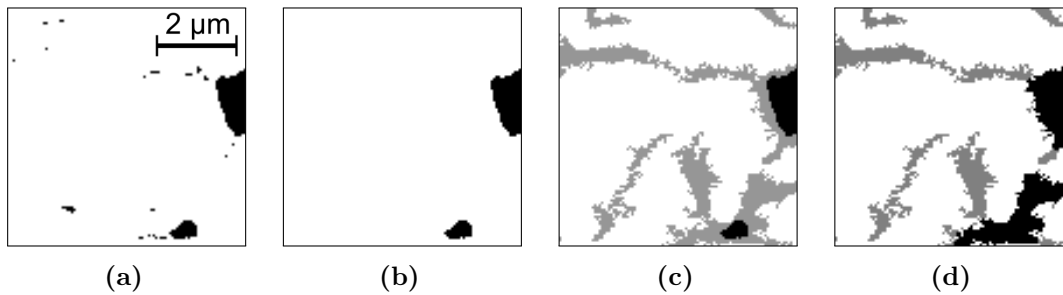


Abbildung 4.10.: Darstellung der angewendeten Schritte der Bildbearbeitung: Segmentierung der Poren und der Zweitphase (a), Entfernen der Artefakte (b), Hinzufügen der Zweitphase (c) und Bearbeitung des Bildes mit einem zellularen Automaten (d).

vorliegenden Fall lautete die Regel: Wenn das betrachtete Pixel der Zweitphase zugeordnet wird sowie fünf oder mehr der umliegenden Pixel der Poren zugeordnet werden, soll das betrachtete Pixel ebenfalls den Poren zugeordnet werden. Es hat sich gezeigt, dass zur Verbesserung der resultierenden Phasenverteilung zusätzlich zu den nächsten Nachbarn, die acht übernächsten Nachbarn berücksichtigt werden müssen. Die Optimierung der Mikrostruktur verläuft iterativ. Dazu werden wiederholt alle Pixel der Aufnahme betrachtet und die Regeln angewendet. Jeder Durchlauf wird als sogenannte Generation bezeichnet. Hierbei werden so viele Generationen durchlaufen bis das System in ein Minimum bezüglich der Änderung der Zustände innerhalb einer Generation gelaufen ist und somit Konvergenz erhalten wurde. Die Analyse ergab eine Konvergenz ab 40 Generationen. Danach haben sich die Phasenanteile in der Aufnahme nicht mehr verändert. Der Ausschnitt nach Anwendung des zellularen Automaten mit 50 Generationen ist in Abbildung 4.10d dargestellt. Die Gegenüberstellung der gesamten Struktur mit und ohne Anwendung des zellularen Automaten zeigt Abbildung 4.11.

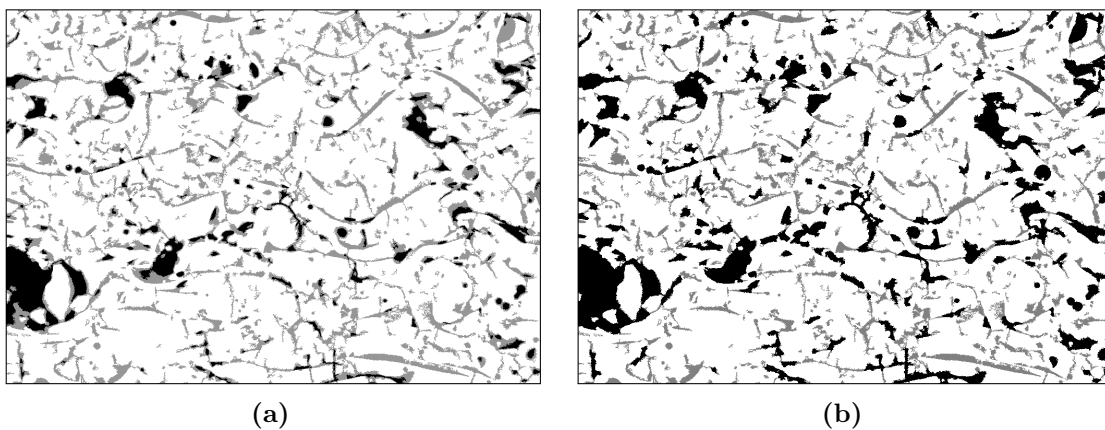


Abbildung 4.11.: Resultierende Segmentierung der REM-Aufnahme mit $2000\times$ Vergrößerung mit der Methode nach Tsai bei einem Grenzwert von 131 (Poren) und 168 (Zweitphase) mit einer Clustergröße von 20 Pixeln (a) und nach Nachbehandlung des Bildes mit einem zellularen Automaten (b).

Die resultierenden Phasenverteilungen nach der Durchführung der einzelnen Prozessschritte bei der Bildbearbeitung der REM-Aufnahme mit $2000\times$ Vergrößerung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Festzuhalten ist, dass durch die Prozessierung der Aufnahme mit jedem der drei in diesem Abschnitt vorgestellten Verfahrensschritte, wie der direkten Segmentierung durch das Setzen der Grenzwerte, der Entfernung von Pixel-Clustern und der Anwendung des zellularen Automaten, zum einen die Porosität kontinuierlich zunimmt und zum anderen der

Anteil der Zweitphase abnimmt. Insbesondere der letzte Verfahrensschritt (Anwendung des Zellularen Automaten) führt zu einer deutlichen Erhöhung der Porosität, die einer Verdopplung von 5,2 % auf 12,6 % entspricht. Der Vergleich mit experimentellen Werten in Kapitel 3.5 zeigt, dass die mittels Bildanalyse bestimmten Werte innerhalb der gemessenen Werte liegen. Jedoch wurde bei den Messungen auch eine große Streuung zwischen einer Porosität von 4 % (Quecksilberporosimetrie) und 21,1 % (hydrostatische Waage) beobachtet. Ein abschließender visueller Abgleich der segmentierten Aufnahme in Abbildung 4.11b mit der originalen Aufnahme in Abbildung 4.8a bestätigt den Eindruck, dass mit den drei Prozessschritten eine realitätsnahe Segmentierung gelungen ist.

Tabelle 4.1.: Phasenanteile in Abhängigkeit des Prozessschrittes in der REM-Aufnahme mit 2000 x Vergrößerung.

Prozessschritt	Porosität	Anteil der Zweitphase
1: Grauwerte Verteilung	0,056	0,217
2: Clusterentfernung	0,052	0,180
3: Zellulärer Automat	0,126	0,106

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die weiteren Schritte und Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit mit der Aufnahme mit 2000 x Vergrößerung durchgeführt. Die Aufnahme in Abbildung 4.11b kann nun in Simulationsmodelle übertragen werden. Die Vorgehensweise der Übertragung in ein Simulationsmodell wird dann in Kapitel 4.4 beschrieben. Zunächst wurde jedoch die resultierende Porosität der segmentierten Aufnahme charakterisiert. So können im Anschluss an die Simulationen Korrelationen zwischen den effektiven mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur hergestellt werden.

Bildanalyse: Charakterisierung der Porosität

Die Analyse der segmentierten REM-Aufnahme der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht kann erste Hinweise zu den effektiven mechanischen Eigenschaften liefern. So können auch Gefüge-Eigenschaften-Korrelationen identifiziert werden. Dazu wurde mit Hilfe eines *Matlab*[®]-Skriptes sowohl der Anteil der Poren und Risse, als auch deren Form und Orientierung analysiert. Dazu wurden zunächst die runden Poren von den länglichen Rissen separiert. Dies konnte durch die Berechnung der Exzentrizität jedes Pixel-Clusters, welches einer Pore oder eines Risses entspricht, in der segmentierten Aufnahme realisiert werden. Die Exzentrizität ist ein Maß für die Form einer Geometrie zwischen einem Kreis (0) und einer Linie (1). Je kleiner der Wert der Exzentrizität desto eher kann die Form der Geometrie als Kreis identifiziert werden. Die Analyse ergab, dass bei einer vergleichsweise hohen Exzentrizität von 0,85 die runden Poren in der Mikrostruktur gut erfasst werden können. In Abbildung 4.12a sind die separierten, runden Poren dargestellt.

Die übrigen Strukturen wurden dann den Rissen zugewiesen. Zur Bewertung einer Vorzugsorientierung der Risse in der Struktur wurden die Risse in zwei Klassen eingeteilt: horizontal und vertikal zur Spritzrichtung. Risse mit einer Vorzugsorientierung zwischen 0° und 45° sind vertikal zur Spritzrichtung orientiert und zwischen 45° und 90° horizontal zur Spritzrichtung. Die resultierende Aufteilung der Rissorientierungen sind in Abbildung 4.12b und Abbildung 4.12c zu sehen.

Die Bildanalyse ergab nun, dass 7,35 % bei einer Gesamtporosität von 12,6 % in der segmentierten REM-Aufnahme den runden Poren zugeordnet werden konnte und 3,43 % den horizontal-liegenden Rissen bzw. 1,80 % den vertikal-liegenden Rissen. Die runden Poren setzen

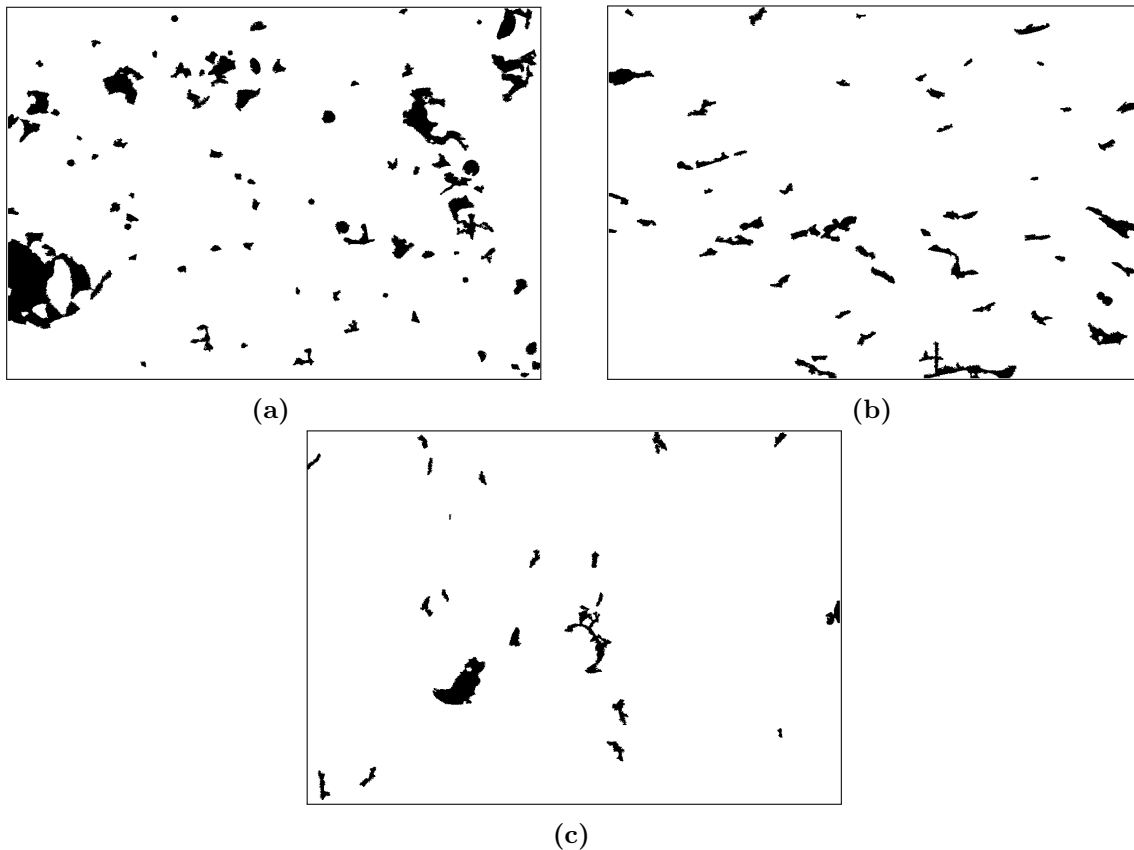


Abbildung 4.12.: Separierte Poren mit einer Exzentrizität von 0,85 (a), separierte Risse mit horizontaler Orientierung (b) und mit vertikaler Orientierung (c) in der binarisierten REM-Aufnahme der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht mit 2000 x Vergrößerung.

in der Mikrostruktur die effektive Steifigkeit herab. Die orientierten Risse hingegen unterstützen die typische Anisotropie von plasma-gespritzten Schichten. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in die analytische Materialmodellierung im folgenden Kapitel mit eingegangen.

Nanotomographie

Im Folgenden wird die Vorgehensweise der Bildanalyse und Segmentierung für das in Abbildung 4.6 gezeigte Volumen beschrieben. Diese gleicht sich mit der oben beschriebenen pixelorientierten Segmentierung im 2D Fall. Zunächst wurde dazu die Grauwertverteilung des gesamten Bilderstapels ermittelt (Abbildung 4.13a). Die Grauwertverteilung zeigt deutlich zwei Maxima: das erste Maximum liegt beim Grauwert „0“ (schwarz), das zweite Maximum liegt bei 100. Dazwischen liegt das lokale Minimum zwischen dem Grauwert 20 und 30. Eine genaue Analyse ergab einen Grenzwert von 27.

Anschließend wurde jede Aufnahme im Stapel durch Anwendung des Grenzwertes segmentiert. Dazu wurde im Vorfeld die Grauwertverteilung von einigen Aufnahmen, die aus verschiedenen Bereichen des Stapels stammten, ermittelt und untersucht. Exemplarisch sind in Abbildung 4.14 die erste und letzte Aufnahme im Stapel dargestellt. Deutlich zu sehen sind die Poren bzw. Mikrorisse, die in den Aufnahmen schwarz erscheinen. Die Matrix erscheint dunkelgrau. Zusätzlich sind hellgraue Bereiche erkennbar, die vermutlich entlang der *Splat*-Grenzen aufgrund wiederholter Aufschmelzung entstanden sind.

Durch eine halblogarithmische Darstellung der korrespondierenden Grauwertverteilung konnten Gaußkurven für jede Phase in der Grauwertverteilung bestimmt werden. Die Schnittpunkte

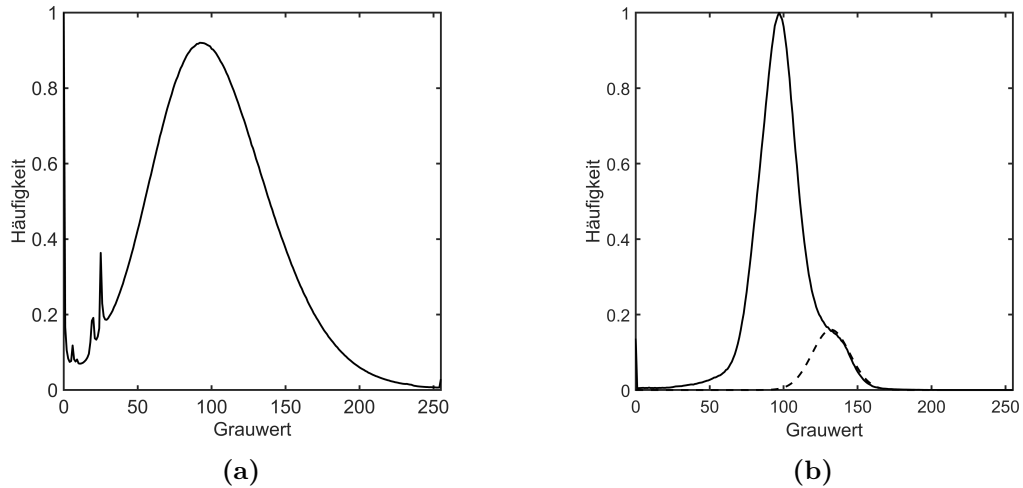


Abbildung 4.13.: Grauwertverteilung des ausgewählten Gesamtvolumens (a) und des untersuchten Würfels mit gefitteter Gauß-Normalverteilung zur Bestimmung des Grenzwertes zwischen Matrix und Zweitphase (b) (vgl. Abbildung 4.16).

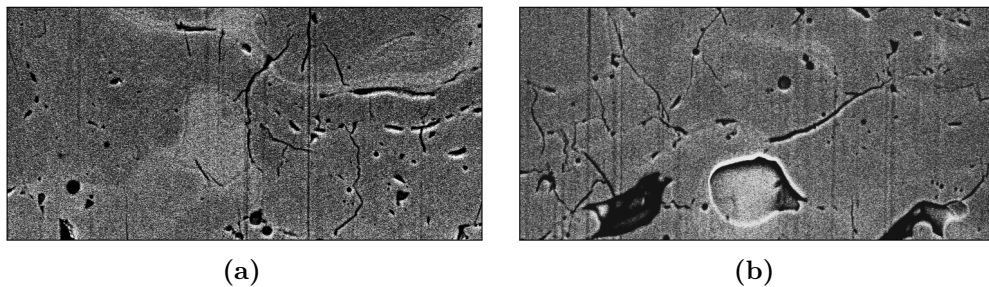


Abbildung 4.14.: Erste (a) und letzte (b) Aufnahme des Bilderstapels im Original.

der Kurven lieferten dann die Grenzwerte zur Segmentierung der Phasen. Bei diesen Bilddaten wurde ein Grenzwert von 27 zur Segmentierung der Poren und Risse von der Festphase bestimmt. Da aufgrund der Angleichung der Helligkeit in allen Aufnahmen die Schnittpunkte der Gaußkurven die gleichen Grenzwerte lieferten, wurde der Grenzwert von 27 für alle Aufnahmen übernommen. Das Ergebnis der Segmentierung durch Anwendung des Grenzwertes ist in Abbildung 4.15a dargestellt. Deutlich erkennbar ist, dass neben den kleinen Poren und den Mikrorissen einzelne Pixel sind über das gesamte Bild verteilt. Zusätzlich ist ein vertikaler Streifen im Bild erkennbar. Diese Artefakte, die durch das Aufnahmeverfahren bzw. durch den Segmentierungsvorgang entstanden sind und nicht zur Mikrostruktur des Materials gehören, müssen in einem weiteren Bearbeitungsschritt aus den Aufnahmen entfernt werden. Durch die unerwünschten zusätzlichen Pixel erhöht sich auch die Porosität dieser Struktur zu 7,4%. Zur Reduktion der einzelnen Pixel wird daher zunächst eine Funktion aus der Bildbearbeitungsbibliothek von Matlab zum Entfernen von Pixelclustern mit einem definierten Radius verwendet. Daneben wird eine Funktion genutzt, die die Ränder der Poren und Risse glättet. Das Resultat des Nachbearbeitungsschrittes ist in Abbildung 4.15b zu sehen. Insgesamt hat sich die Porosität so auf 3,0% reduziert.

Wie in Abbildung 4.14a zu sehen, ist entlang der horizontalen, länglichen Poren eine hellere Zweitphase zu erkennen. Vergleichbar mit den Analysen der 2D Aufnahme zu Beginn des Kapitels, wird angenommen, dass diese Zweitphase bei der Herstellung der Schichten zwischen zwei Splats durch wiederholtes Aufschmelzen der Splat-Oberfläche entsteht. Aufgrund der hellen Grauwerte der Zweitphase müsste sie als drittes Maximum im Bereich größerer Grauwerte

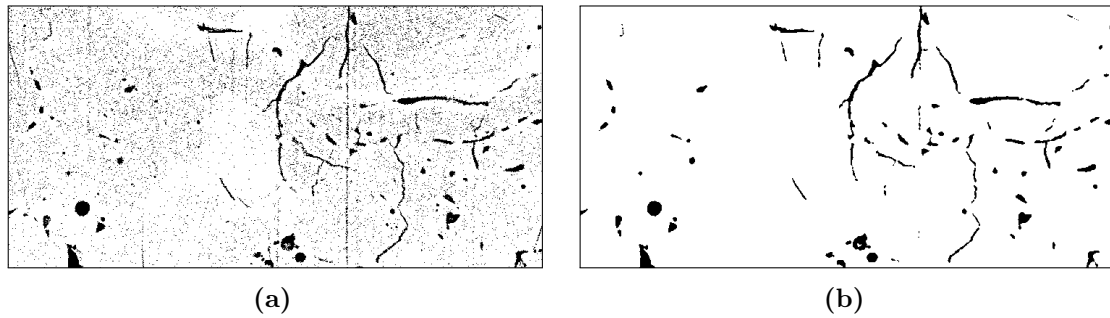


Abbildung 4.15.: Erste Aufnahme des Bilderstapels als segmentierte Bilder nach dem Setzen des Grenzwertes (a) und nach dem Entfernen von Artefakten (b).

in der Grauwertverteilung in Abbildung 4.13a auftauchen. Jedoch wird dieses Maximum offensichtlich von den Pixeln des Volumenmaterials verdeckt. Zur genaueren Analyse der Struktur wurden Würfel mit verschiedenen Kantenlängen aus dem rekonstruierten Volumen erstellt. Abbildung 4.16a zeigt das rekonstruierte Volumen und die Position eines Würfels mit einer Kantenlänge von 200 px, der im weiteren Verlauf beispielhaft näher diskutiert wird.

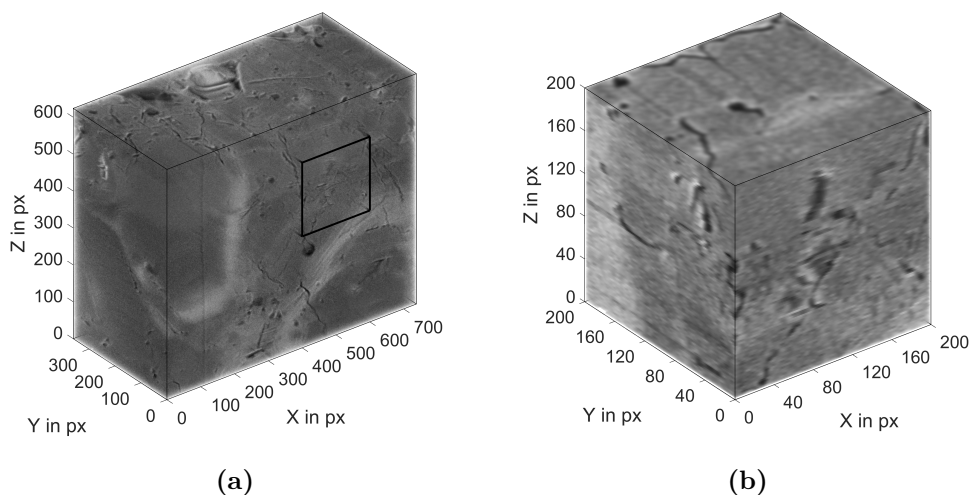


Abbildung 4.16.: Rekonstruiertes Gesamtvolumen mit Position des diskutierten Ausschnittes (a) und ausgewählter Würfel aus dem Gesamtvolumen mit einer Kantenlänge von 200 px (b).

Die Grauwertverteilung des Würfels ist in Abbildung 4.13b zu sehen. Ein erstes lokales Minimum liegt wie bereits in der Grauwertverteilung des gesamten Volumens zu sehen ist zwischen einem Grauwert von 10 und 40. Die genaue Analyse ergab einen Grenzwert von 27 zur Segmentierung der Poren von der Matrix. Die Zweitphase erscheint in den REM-Aufnahmen hellgrau. Daher muss für diese Phase ein Grenzwert gefunden werden, der oberhalb des Grauwertes der Matrix liegt. Bei genauer Analyse der Grauwertverteilung ist eine Schulter in der Verteilung zwischen dem Grauwert 110 und 150 zu erkennen. Durch das Anfitzen mit einer Gauß-Normalverteilung kann so der Grenzwert zur Segmentierung der Matrix von der Zweitphase ermittelt werden. Im untersuchten Fall wurde ein Grenzwert von 128 bestimmt.

Abbildung 4.17 zeigt den segmentierten Würfel. Es konnten sowohl die Poren als auch die Zweitphase segmentiert werden. Zur besseren Sichtbarkeit sind hier die Grenzflächen zwischen den Phasen als Isoflächen dargestellt. Die Phase des Vollmaterials ist aus Gründen der Visualisierung ausgeblendet. Die Poren sind grau dargestellt und die Zweitphase in cyan. Es wird deutlich, dass die Zweitphase einen höheren Phasenanteil besitzt als die Poren. Dies

bestätigt ebenfalls die Analyse der Voxelanzahl.

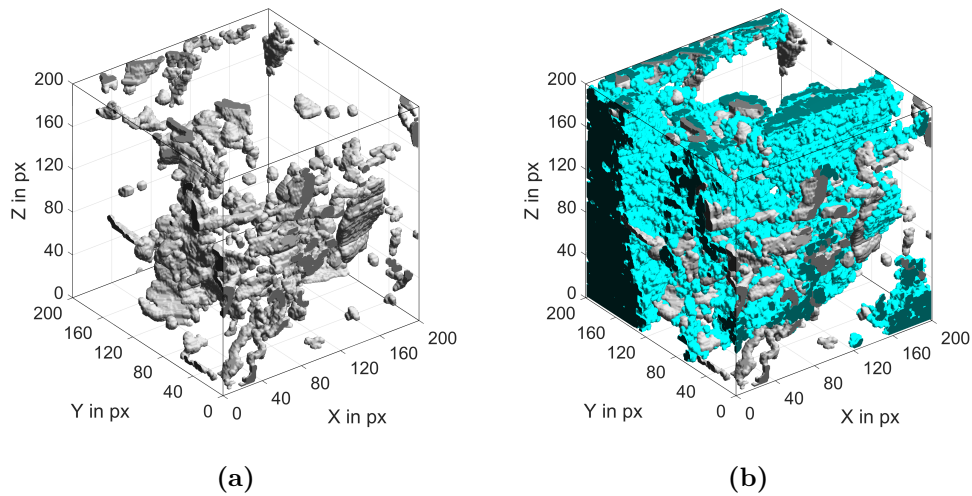


Abbildung 4.17.: Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 200 px (vgl. Abbildung 4.16b): Darstellung der Porenoberflächen als Isoflächen (a) und Darstellung der Poren und der Zweitphase als Isoflächen (b).

Die Analyse der einzelnen Aufnahmen sowie des gesamten Bilderstapels der Porosität ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Beachtenswert ist die Schwankung der Porosität zwischen erster mit 3,4 % und letzter Aufnahme mit 9,5 %. Die Gesamtporosität des Bilderstapels liegt mit 4,5 % im Rahmen der experimentell ermittelten Porosität. Die ausgewählten Ausschnitte liegen mit 4,1 %, 5,0 % und 6,4 % ebenfalls in diesem Bereich der Porosität.

Tabelle 4.2.: Ergebnisse der pixelorientierten Segmentierung der Nanotomographie-Daten.

Daten	Porosität	Zweitphasenanteil
Erste Aufnahme	0,034	
Letzte Aufnahme	0,095	
Stapel	0,045	
Ausschnitt, 200 px	0,041	0,216
Ausschnitt, 150 px	0,050	0,117
Ausschnitt, 100 px	0,064	0,124

Das segmentierte Volumen ist in diesem Zustand bereit für die Diskretisierung. Jedoch ist aufgrund der Vielzahl an Details die vollständige Diskretisierung kaum möglich. Das hieraus resultierende Simulationsmodell würde die verfügbaren Berechnungskapazitäten übersteigen. Daher wurden, vor dem Schritt der Diskretisierung, verschiedene Ausschnitte mit unterschiedlichen Größen ausgewählt. Diese wurden dann im nächsten Schritt diskretisiert.

4.4. Erzeugung des Simulationsmodells - Diskretisierung

Nach der Rekonstruktion der Mikrostruktur ist der nächste Schritt die Erstellung des Simulationsmodells, die sogenannte Diskretisierung bzw. bei Verwendung der FEM die Vernetzung der Struktur. Die Qualität der Diskretisierung hat einen großen Einfluss auf die Simulation und deren Ergebnis. Im Fall der FEM wird sie beispielsweise beeinflusst durch die Homogenität des

Netzes sowie der Form der Elemente. Die Form der Elemente definiert sich durch die Kantenlängen sowie die Winkel zwischen den Elementkanten. Vorteilhaft sind Elemente bei denen alle Kanten gleich lang sind. Dadurch bedingt sind die Winkel ausreichend groß. Zusätzlich bedeutet eine hohe Übereinstimmung des FE-Netzes mit den Merkmalen der Mikrostruktur, wie z.B. Poren, Einschlüsse oder Körner, eine hohe Qualität der Diskretisierung, da dies bedeutet, dass die mikrostrukturellen Merkmale exakt nachmodelliert wurden. Bei komplexen Strukturen ist die Folge eines homogenen Netzes mit einer hohen Übereinstimmung mit der Struktur oft ein sehr feines Netz, da nur so Krümmungen in der Geometrie, wie z.B. Poren oder runde Einschlüsse in Mikrostrukturen, exakt abgebildet werden können. Dadurch gelangt die Gesamtanzahl der Elemente in einen Bereich, der eine Handhabung der Daten sehr aufwendig macht. Daher werden häufig Techniken verwendet, wie beispielsweise die adaptive Vernetzung, die ausgehend von einem groben Netz, Bereiche um Grenzflächen herum feiner vernetzt. Bereiche, die weiter entfernt sind von Grenzflächen, werden gröber vernetzt. Dadurch kann insgesamt die Anzahl an Elementen reduziert werden, bei gleichbleibender Genauigkeit der Diskretisierung der Struktur. Die Festlegung des Gradienten der Elementgröße hat wiederum einen Einfluss auf die Form der Elemente. Daher muss bei der Diskretisierung ein Optimum gefunden werden, bei der die Qualität des Netzes möglichst gut und die Anzahl an Elementen im Netz möglichst gering ist. Dies ist auch gleichbedeutend mit dem Zielkonflikt der Berechnungszeit und der Ergebnisgenauigkeit. Innerhalb dieses Kapitels wird das Vorgehen bei der Diskretisierung der REM-Aufnahmen in 2D sowie der Nanotomographie-Daten in 3D vorgestellt. Dazu wurden verschiedene Programme verwendet. In beiden Fällen musste jedoch eine finale Bearbeitung der Aufnahmen durchgeführt werden, bei der einzelne Pixel bzw. Voxel oder kleine Cluster aus den Aufnahmen entfernt wurden, da sie meistens bei der Segmentierung als Artefakte in den segmentierten Aufnahmen aufgetreten sind und die Vernetzung der Aufnahmen erschwert, obwohl ihr Einfluss auf das Simulationsergebnis vernachlässigbar ist. In diesem Abschnitt werden die zweidimensionalen und dreidimensionalen Simulationsmodelle, welche aus den Rekonstruktionen hervorgegangen sind, vorgestellt. Dies beinhaltet sowohl die Diskretisierung der FE-Modelle als auch die Erstellung der PD-Modelle. In diesem Zusammenhang werden auch die Positionen der Modelle innerhalb der Gesamtstruktur beschrieben sowie die Zusammensetzung aus Poren und Zwischenphase bzw. Kontaktzone sowie deren Verteilung in den Modellen vorgestellt.

Zweidimensionale Modelle

Da die gesamte REM-Aufnahme zu groß zum Vernetzen ist, wurden zuerst quadratische Ausschnitte ausgewählt, die eine Kantenlänge von $20 \mu m$ hatten. Dies entsprach einer Pixelanzahl von $365 px$ bzw. einer Auflösung von $5,5 \times 10^{-2} \mu m/px$. Durch die Größe des Ausschnittes kann verhindert werden, dass einzelne mikrostrukturelle Merkmale, wie beispielsweise eine überdurchschnittlich große Pore, in einer Aufnahme einen signifikanten Einfluss auf die Simulationsergebnisse haben. Um eine statistische Aussage machen zu können, wurden die Untersuchungen zusätzlich an sechs verschiedenen Ausschnitten mit den gleichen Kantenlängen durchgeführt. Die Positionen der sechs Ausschnitte in der segmentierten REM-Aufnahme sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Aufgrund der Größe der Ausschnitte im Vergleich zur REM-Aufnahme waren Überlappungen der Ausschnitte unvermeidbar.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, diente für die zweidimensionalen Simulationsmodelle eine REM-Aufnahme als Basis. Aus dieser analysierten und segmentierten REM-Aufnahme wurden sechs rechteckige Ausschnitte mit einer Kantenlänge von $20 \mu m$ extrahiert, die in Simulationsmodelle überführt wurden. Diese sechs Ausschnitte wurden von links nach rechts durchnummeriert und werden im Folgenden als Position I bis VI bezeichnet. Die segmentierten Ausschnitte und deren Positionen in der REM-Aufnahme sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Zur Bewertung des effektiven mechanischen Verhaltens der einzelnen Mikrostrukturmodelle ist es wichtig, den jeweiligen Anteil der Poren sowie der Zwischenphase zu kennen. So kann im Anschluss

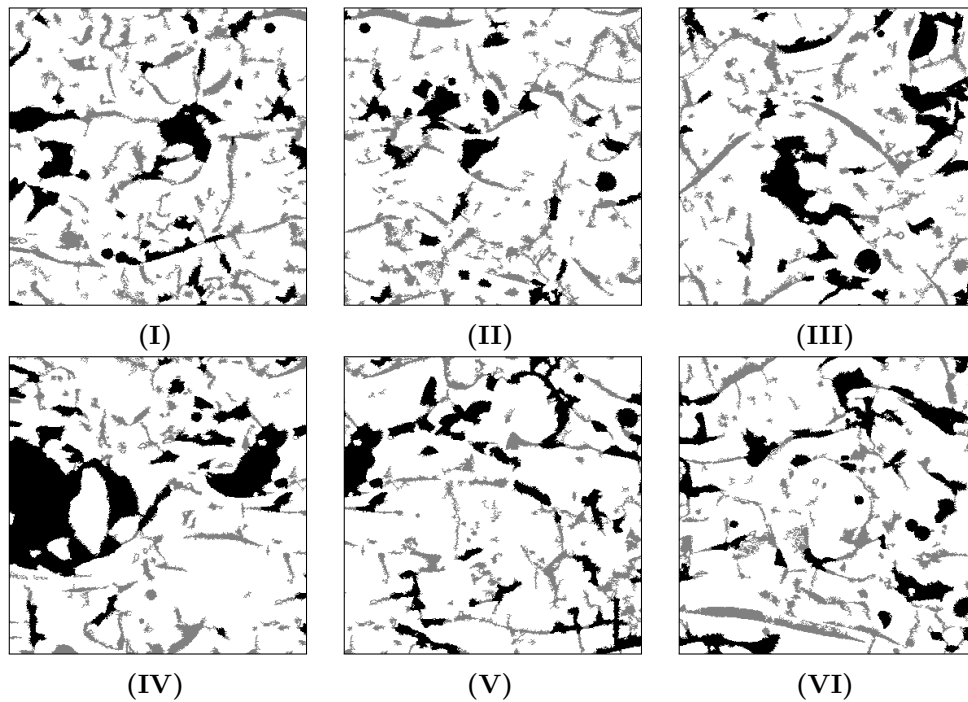


Abbildung 4.18.: Mikrostrukturmodelle (I - VI) entsprechend ihrer Positionen in der REM-Aufnahme mit Poren (schwarz) und der Zwischenphase (grau) mit einer jeweiligen Kantenlänge von $20 \mu\text{m}$.

der Einfluß der einzelnen Phasen auf die effektiven mechanischen Eigenschaften sowie auf die Richtungsabhängigkeit ermittelt werden. Die Anteile der Poren und der Zwischenphase bzw. Kontaktzone sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3.: Ergebnisse der Bildanalysen der 2D Simulationsmodellen: Phasenanteile von Poren und Kontaktzone.

Position	Porosität [%]	Anteil Zwischenphase [%]
I	10,1	12,5
II	7,4	12,6
III	12,7	10,5
IV	19,4	8,2
V	12,7	8,9
VI	11,9	11,0

Bei den Analysen der Mikrostrukturmodelle fallen insbesondere die Modelle III, IV und V durch einen hohen Anteil der Porosität von 12,7% in Modell III und V sowie einen sehr hohen Wert von 19,4% in Modell IV auf sowie einem hohen Anteil an der Zwischenphase von 12,5% in Modell I und 12,6% in Modell II. Bei Betrachtung der Modelle fällt auch die Verteilung der Kontaktzone (grau) auf, die in länglichen Bereichen horizontal verteilt sind. Zur Erzeugung von FE-Modellen wurden die segmentierten Ausschnitte mit Hilfe des nicht-kommerziellen Programmes OOF2, welches vom US *National Institute of Standards and Technology* (NIST) entwickelt wurde, vernetzt [170]. Folgende Schritte müssen dazu nacheinander ausgeführt werden:

- 1) Einlesen der segmentierten Aufnahme und Definieren der einzelnen Phasen
- 2) Erstellung des *Skeleton* mit Hilfe von Optimierungsfunktionen
- 3) Überführung des *Skeleton* in ein FE-Netz
- 4) Exportieren als ABAQUS Input-Datei

Die segmentierten Bilddaten können in unterschiedlichen Formaten, wie beispielsweise TIFF, PNG oder BMP eingelesen werden. Durch das Öffnen eines Fensters im Programm können dann die einzelnen Pixel ausgewählt und diese einer Phase zugeordnet werden. Hierzu hat sich die Auswahlfunktion als hilfreich herausgestellt, die eine Auswahl der Pixel nach ihrer Farbe ermöglicht. Im nächsten Schritt muss ein Ersatz-Material erzeugt und den Phasen zugewiesen werden, sodass im folgenden Schritt ein sogenanntes Skeleton erstellt werden kann. Ein *Skeleton* ist ein Netz, das vergleichbar mit einem FE-Netz über das segmentierte Bild gelegt wird. Ein *Skeleton*-Netz kann aus tetraedrischen oder quadratischen Elementen bestehen, besitzt jedoch im Unterschied zum FE-Netz keine Gaußpunkte. Da das *Skeleton*-Netz zu Beginn des Vernetzungsprozesses homogen ist, ist die Übereinstimmung mit dem zugrundeliegenden Bild gering. Mit Hilfe verschiedener Funktionen lässt sich nun das Netz an die Strukturen der Aufnahme anpassen, sodass sie schließlich hinreichend genau abgebildet sind. Diese Funktionen können eine Netzverfeinerung bzw. Netzvergrößerung bedeuten oder eine Verschiebung einzelner Knoten an den Grenzflächen mittels eines Optimierungsalgorithmus. Nach jedem Netzoptimierungsschritt berechnet OOF2 die Übereinstimmung des *Skeleton*-Netzes mit der segmentierten Aufnahme. Liegt der berechnete Wert bei 1 oder sehr nahe an 1 kann von einer nahezu vollständigen Übereinstimmung ausgegangen werden. Nach der Optimierung wird dieses *Skeleton*-Netz dann in einem weiteren Schritt in ein FE-Netz überführt. Abschließend wird das erstellte FE-Netz mit Hilfe einer Exportfunktion als ABAQUS-Input Datei exportiert. In ABAQUS können danach die Randbedingungen definiert, das Materialverhalten hinzugefügt und die FE-Simulationen dann durchgeführt werden.

Die Peridynamics-Methode bedingt ebenfalls die Erstellung von Simulationsmodellen. Dies bedeutet eine Diskretisierung der zu untersuchenden Struktur. Da Peridynamics in LAMMPS partikel-basiert ist, müssen regelmäßig angeordnete Massepunkte innerhalb der Struktur definiert werden. Wie in Kapitel 2.4.3 beschrieben, sind diese Massepunkte über Bindungen untereinander verbunden. Die Koordinaten der einzelnen Massepunkte werden mit Hilfe eines entwickelten Skriptes erstellt. Dieses Skript bestimmt, nach Definition der Abstände und damit der Punktdichte im Modell, den Mittelpunkt jedes Pixels eines vorher definierten Grauwertes bzw. einer Phase und damit dessen Koordinaten. Die Koordinaten werden dann im LAMMPS-Format exportiert. Abbildung 4.19 zeigt diesen Transfer schematisch.

Die so erzeugten 2D Simulationsmodelle wurden in den mikrostrukturbasierten Simulationen, welche in Kapitel 7 näher beschrieben werden, verwendet. Die Erstellung der 3D Simulationsmodelle werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

Dreidimensionale Modelle

Die zur Rekonstruktion erstellten Bilderstapel dienen als Grundlage für die Erstellung von 3D FE-Modellen und 3D PD-Modellen. Zur Generierung eines FE-Netzes, welches für numerische Simulationen verwendet werden kann, wurde die kommerzielle Software Simpleware™ mit dem Modul Scan IP von Synopsis, Inc. verwendet. In diesem Programm müssen nacheinander mehrere Prozessschritte durchlaufen werden. Als Ausgangssituation lagen die ausgewählten Ausschnitte der segmentierten Aufnahmen als Bilder-Stapel vor. Eine Beschränkung auf kleinere Ausschnitte ist notwendig, da durch die große Detailtreue des Datensatzes, das FE-Netz so fein diskretisiert wird, dass das resultierende FE-Modell so groß ist, dass es in den folgenden Arbeitsschritten nicht mehr handhabbar ist:

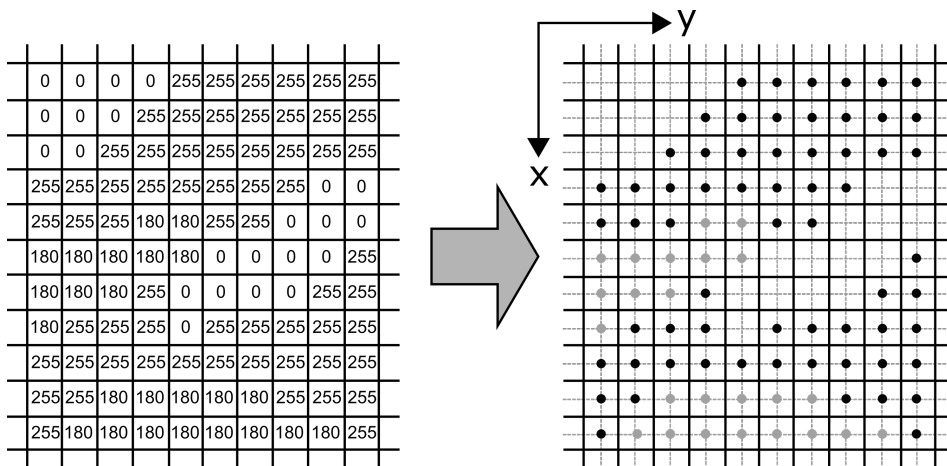


Abbildung 4.19.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise beim Transfer der Bildinformationen in ein Simulationsmodell.

- 1) Einlesen des Bilderstapels
- 2) Auswahl der Phasen und Erzeugung von sogenannten Masken
- 3) Anwendung von morphologischen Filtern zur Optimierung der Strukturen
- 4) Erstellung eines Volumennetzes aus Tetraedern in den Ausschnitten
- 5) Exportierung des FE-Volumennetzes als ABAQUS-Input-Datei

Am Ende der Vorgehensweise liegt ein 3D FE-Modell vor, das über die Definition der Knoten sowie der Elemente die Struktur vollständig beschreibt. In einem letzten Schritt werden die vorhandenen Knoten und Elemente in einem Format ausgegeben, welches der Solver ABAQUS versteht. Die Randbedingungen sowie die Materialdaten zur Vervollständigung der Modellierung werden in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

Die dreidimensionalen Modelle wurden aus dem in Kapitel 4 beschriebenen Nanotomographie-Datensatz erzeugt. Die Vorgehensweise zur Rekonstruktion des Volumens sowie der Erzeugung der Modelle ist in Kapitel 4 im Detail beschrieben. Aus dem gesamten Datensatz wurden insgesamt sechs würfelförmige Simulationsmodelle erstellt. Die Reduktion der Größe war notwendig aufgrund der Größe des Datensatzes. Diese wurden entlang einer imaginären Diagonalen aus dem Gesamtvolumen entnommen. Bei der Auswahl der Modellvolumina wurde darauf geachtet, dass Modelle mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von Matrix, Zwischenphase und Poren erzeugt werden, um möglichst alle mikrostrukturellen Merkmale der plasma-gespritzten Schicht zu erfassen. Die Positionen der sechs Simulationsmodelle im rekonstruierten Volumen sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Modellgröße wurde mittels einer Sensitivitätsanalyse in Bezug auf Berechnungszeit und Größe der Poren sowie der Zwischenphase im Vorfeld der Untersuchungen mit einer Kantenlänge von 100 px festgelegt. Dies entspricht aufgrund der Auflösung der REM Aufnahmen eine Kantenlänge von $2,03 \mu\text{m}$ und einem effektiven Volumen von $8,365 \mu\text{m}^3$. Die räumliche Verteilung der Kontaktphase in der Mikrostruktur ist ebenfalls horizontal flächig.

Aufgrund der geringeren Größe der Ausschnitte, der höheren Auflösung und der konstanten Dimensionen der einzelnen Phasen im Material kann festgestellt werden, dass im Vergleich zu den zweidimensionalen Modellen der Anteil der Kontaktzone zugenommen hat. Dies wird deutlich bei der Betrachtung der dreidimensionalen Simulationsmodelle in Abbildung 4.21. Hier

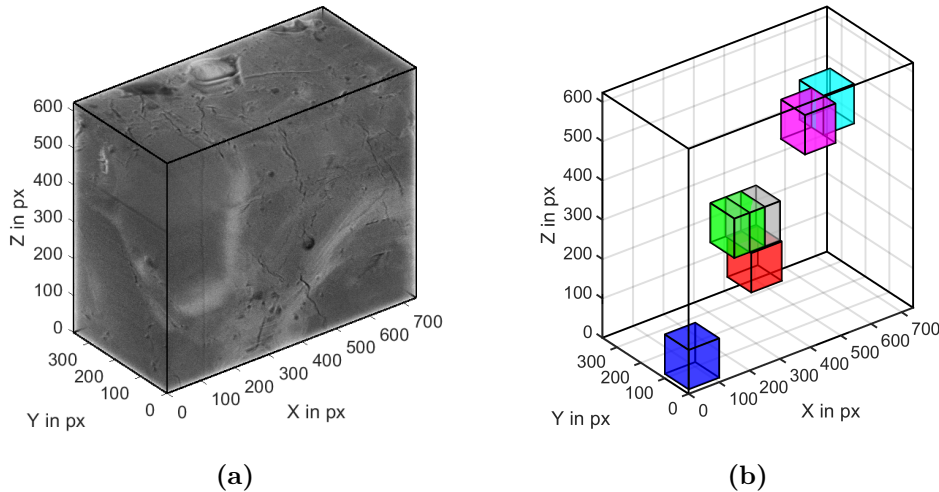


Abbildung 4.20.: Rekonstruiertes Volumen mit der Matrix (dunkelgrau), der Kontaktphase (hellgrau) und Risse bzw. Poren (schwarz) (a) und Darstellung der Positionen der Simulationsmodelle mit einer Boxkantenlänge von 100 px ($2,03 \mu\text{m}$) (b).

entsprechen die hellblauen Bereiche in den Modellen der Matrixphase und die roten Bereiche repräsentieren die Zwischenphase. Insbesondere Modell (II) und Modell (IV) weisen große rote Bereiche auf, die einem Phasenanteil von 49,7 % sowie 50,3 % der Gesamtstruktur entsprechen. Das Modell (IV) besitzt ebenfalls einen großen Porenanteil, der sich in einer länglichen Pore zeigt, die diagonal im Modellvolumen liegt.

Die detaillierten Analysen der Phasenzusammensetzungen in den Simulationsmodellen sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Tabelle 4.4.: Bildanalysen der 3D Simulationsmodelle zur Bestimmung der Phasenanteile von Poren und Zwischenphase.

Position	Porosität %	Anteil Zwischenphase %
I	6,1	2,3
II	6,7	49,7
III	7,9	17,5
IV	26,2	50,3
V	5,6	25,9
VI	6,6	17,2

Zur Erzeugung des 3D Simulationsmodells für die Peridynamics-Simulationen wurde das Skript für die Erzeugung der 2D Modelle als Grundlage verwendet und weiterentwickelt. Dies bedeutete, dass die Identifizierung der Pixel in Abhängigkeit ihres Grauwertes für jedes Bild im Stapel wiederholt wurde. Schließlich wurden alle Koordinaten in einem Format herausgegeben, welches der Solver LAMMPS lesen kann. Die erzeugten zweidimensionalen und dreidimensionalen Simulationsmodelle dienen den mikrostruktur-basierten Untersuchungen in Kapitel 7. In Kapitel 6 wurde zunächst die Peridynamic-Methode anhand verschiedener Beispiele validiert.

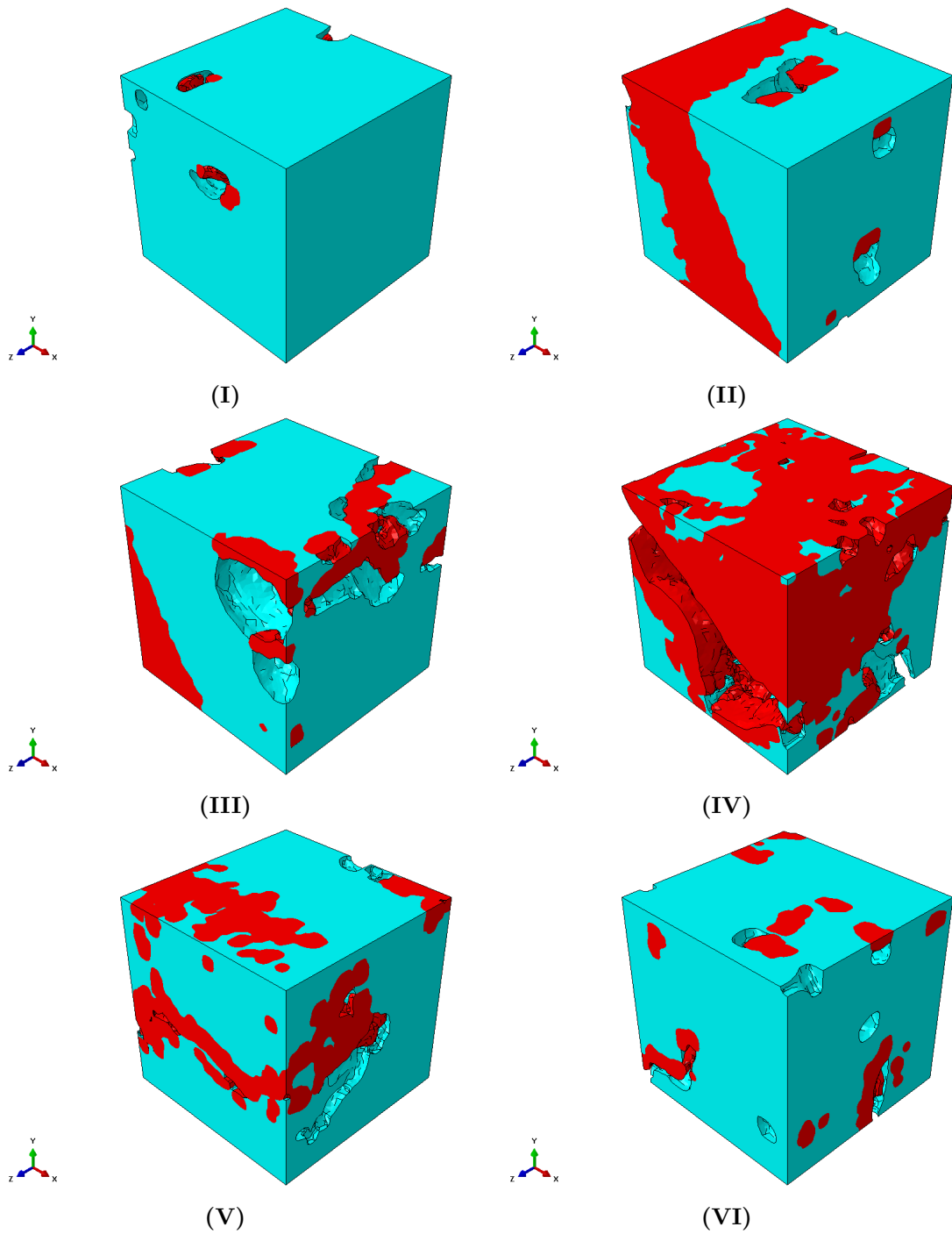


Abbildung 4.21.: Mikrostrukturmodelle (I - VI) entsprechend der Position in der im rekonstruierten Volumen mit der Matrix (hellblau) und der Zwischenphase (rot).

4.5. Fazit der 2D und 3D Mikrostrukturekonstruktion

Die Mikrostrukturekonstruktion ist ein entscheidender Schritt bei der mikrostrukturbasierten Materialmodellierung. Die einzelnen Methoden zur Rekonstruktion sind anerkannt und bereits seit Jahren im Einsatz. Bereits für die unterschiedlichsten Werkstoffe, wie beispielsweise an Metallen mit Einschlüssen und Poren, bei faserverstärkten Werkstoffen oder auch Keramiken, konnte die Anwendbarkeit des Verfahrens gezeigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode an plasma-gespritzten Mg-Spinell-Beschichtungen angewandt. Bei den Bildanalysen zeigte sich, dass die REM-Aufnahmen von rückgestreuten Elektronen die besten Kontraste lieferten. Dennoch waren die Kontraste nicht so ausgeprägt, sodass die Anwendung von Filtern notwendig war. Bei der Rekonstruktion der plasma-gespritzten Keramik lag der Fokus neben der Separation der Poren von der Phase des Vollmaterials insbesondere auf dem Herausarbeiten der Grenzflächenphase zwischen den einzelnen Splats, da angenommen wurde dass diese einen signifikanten Einfluss auf die effektiven mechanischen Eigenschaften hat. Die Analyse anhand der Grauwertverteilung und der Identifizierung einer bimodalen Verteilung, sodass das lokale Minimum als Phasengrenzwert bestimmt werden konnte, war ein erster Schritt zur Phasenseparation. In weiteren Schritten galt es die Qualität der Aufnahmen durch Entfernen einzelner Pixel und kleinerer Pixelcluster sowie dem Einsatz eines zellularen Automaten zur Optimierung der Phasenränder in den segmentierten Aufnahmen zu verbessern. Es hat sich gezeigt, dass jeder Prozessschritt der Bildbearbeitung mit einer Veränderung der Phasenanteile einherging. So hat sich die Porosität mit jedem Prozessschritt erhöht, wohingegen der Anteil der Zweitphase an den Grenzflächen der Splats sich reduziert hat. Ein abschließender visueller Abgleich der segmentierten Aufnahme mit der originalen Aufnahme unter Berücksichtigung der Messdaten aus Kapitel 3.5 bestätigt den Eindruck, dass mit den drei Prozessschritten eine realitätsnahe Segmentierung gelungen ist. Durch dieses Vorgehen konnten sowohl zweidimensionale REM-Aufnahmen als auch dreidimensionale FIB/REM-Daten segmentiert und abschließend in Simulationsmodelle für FEM- und PD-Simulationen überführt werden. Insgesamt wurden so sechs 2D Modelle und sechs 3D Modelle für FE- und PD-Berechnungen erstellt. Zusätzlich wurden für den 2D Fall bestimmte Mikrostrukturparameter, wie z.B. Porosität, Exzentrizität sowie die Vorzugsorientierung von Rissen, als Eingangsdaten zur analytischen Materialmodellierung verwendet werden. Die mittels Bildanalyse bestimmte Porosität steht im Einklang mit Porositäten aus der Literatur. Ebenso hat sich durch diese Struktur-Parameter bereits die erwartete Transversalisotropie der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Beschichtungen gezeigt, die in den folgenden Kapiteln quantifiziert wird.

5. Analytische Materialmodellierung

Verschiedene Methoden existieren zur Berechnung von effektiven Materialeigenschaften. Neben numerischen Methoden, die es ermöglichen mit Hilfe der Simulation auf Basis von Modellen der Mikrostruktur oder Konstitutivmodellen effektive Materialeigenschaften zu berechnen, können ebenso analytische Modelle genutzt werden. Der große Vorteil analytischer Methoden ist die Existenz einer Gleichung mit exakter Lösung. Dadurch kann erheblich schneller als durch Simulation ein Ergebnis berechnet werden. Der Nachteil an diesen Modellen ist, dass vereinfachende Annahmen getroffen werden müssen, die die Realität nur bis zu einem gewissen Grad annähern. Häufig reicht dies aber auch aus, um erste Erkenntnisse zu gewinnen oder aufgrund unsicherer Datenlage, die eine genauere Berechnung der Eigenschaften erschwert. Die Information über die Mikrostruktur geht bei den analytischen Modellen meist in Form skalarer Werte oder als Verteilungsfunktion beispielsweise als Porosität, Porenform, Rissdichte oder Orientierung in die Berechnung ein.

Für plasma-gespritzte Werkstoffe existieren analytische Modelle zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit oder des effektiven E-Moduls. Im folgenden Kapitel werden für beide Eigenschaften analytische Modelle vorgestellt und angewendet. Ebenso kann für plasma-gespritzte Materialien eine Beziehung zwischen der effektiven Wärmeleitfähigkeit und dem effektiven E-Modul aufgestellt werden. Abschließend wird ein analytisches Modell zur Berechnung von Eigenspannungen in einer keramischen Beschichtung, die durch das Plasmaspritzverfahren induziert werden, vorgestellt und angewendet.

5.1. Thermophysikalische Eigenschaften

Im Hinblick auf den Einsatz von plasma-gespritzten Keramiksichten, wie z.B. als Wärmedämmschichten für Turbinenschaufeln oder in Hochtemperaturbrennstoffzellen, sind neben den thermomechanischen Eigenschaften ebenso die thermophysikalischen Eigenschaften entscheidend. Hier spielen insbesondere die elektrische Leitfähigkeit oder die Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Rolle. So ist für den Einsatz als Dichtungsmaterial in Festoxidbrennstoffzellen entscheidend, dass eine elektrisch isolierende Schicht den Stromfluss zwischen den Interkonnektoren unterbindet. Auf der anderen Seite sollte die Wärmeleitfähigkeit so eingestellt sein, dass ein gutes Thermomanagement in den Zellen möglich ist. Für Wärmedämmschichten gilt, dass die Wärmeleitfähigkeit so gering wie möglich sein sollte, damit das darunterliegende Material thermisch nicht zu stark belastet wird.

5.1.1. Modell von Sevostianov

Ein analytisches Modell zur Beschreibung von plasma-gespritzten Materialien wurde von Sevostianov et al. entwickelt [171]. Das Modell berücksichtigt die ausgeprägte Transversalisotropie dieser Materialien, die die effektiven Eigenschaften, wie beispielsweise die Wärmeleitfähigkeit oder die elastischen Konstanten, beeinflusst. Insbesondere wird in diesem Modell unterschieden zwischen der Porosität, die bestimmt wird durch globulare Poren und der Porosität, die durch Mikrorissnetzwerke im Material bestimmt wird, welche für die Anisotropie verantwortlich sind. Die globularen Poren verringern die effektive Steifigkeit des Materials in seiner Gesamtheit und wirken sich nicht auf die Anisotropie des Materials aus. Dagegen werden die richtungsabhängigen

Mikrorisse durch die Größe $\tilde{\rho}$, der sogenannten Rissdichte, in diesem Modell abgebildet. Hierbei gilt die Annahme, dass Risse ideale Isolatoren sind und daher keine Wärmeübertragung durch Wärmestrahlung oder durch Wärmeleitfähigkeit des Gases im Inneren der Risse stattfindet. Für die Wärmeleitfähigkeit λ in Abhängigkeit von der Richtung kann folgender Zusammenhang hergeleitet werden [171]

$$\lambda_i = \lambda_0 \left[1 + \frac{8\tilde{\rho}_{ii}}{3(1-\tilde{p})} + \frac{3}{2} \frac{\tilde{p}_p}{1-\tilde{p}} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit des Vollmaterials λ_0 , den Rissdichten der entsprechenden Raumrichtung $\tilde{\rho}_{ii}$, der Gesamtporosität \tilde{p} und der Porosität, die von runden Poren ausgeht \tilde{p}_p . Um den Effekt der Reduzierung der Gesamtsteifigkeit durch die Grenzflächenphase im analytischen Modell berücksichtigen zu können, wurde dieser Phasenanteil der Gesamtporosität \tilde{p} hinzuge-rechnet. Die Werte wurden in Kapitel 4.3 bildanalytisch bestimmt und von dort übernommen. Im Rahmen der analytischen Modelle steht der Index 1 für die Spritzrichtung sowie der Index 3 für die Richtung senkrecht zur Spritzrichtung. Aufgrund der angenommenen Transversali-sotropie gilt Richtung 2 = 3. Die Werte zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Rissdichte $\tilde{\rho}$ sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1.: Materialparameter als Eingangsgrößen in die Modellierung: Wärmeleitfähigkeit und E-Modul von Mg-Spinell sowie mittels Bildanalyse berechnete Porositäten.

Eigenschaften	Einheit	Wert
Wärmeleitfähigkeit λ_0	W/mK	6,8 [172]
E-Modul E_0	GPa	210 [173]
Querkontraktionszahl ν_0	-	0,29 [174]
Gesamtporosität \tilde{p}	-	0,232
Anteil der runden Poren \tilde{p}_p	-	0,0735

Die Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit von der Rissdichte $\tilde{\rho}$ gemäß Gleichung 5.1 sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{exp} = 1,85 \text{ W/mK}$ wurde als horizontale Linie in die Abbildung eingefügt. Der Schnittpunkt der berechneten Wärmeleitfähigkeit mit dem experimentellen Wert (gestrichelte Linie) liefert die Rissdichte in Spritzrichtung. Daraus wurde für das Experiment eine Rissdichte in Spritzrichtung $\tilde{\rho}_{11}$ von 0,73 bestimmt.

Eine Aussage zur Rissdichte senkrecht zur Spritzrichtung $\tilde{\rho}_{33}$ lässt sich aufgrund des Modells und der Messungen an dieser Stelle nicht treffen. Weitere Erkenntnisse werden die Ergebnisse des analytischen Modells zur Berechnung des effektiven E-Moduls sowie der Cross-Property-Verknüpfung von effektiver Wärmeleitfähigkeit und effektivem E-Modul im Folgenden liefern.

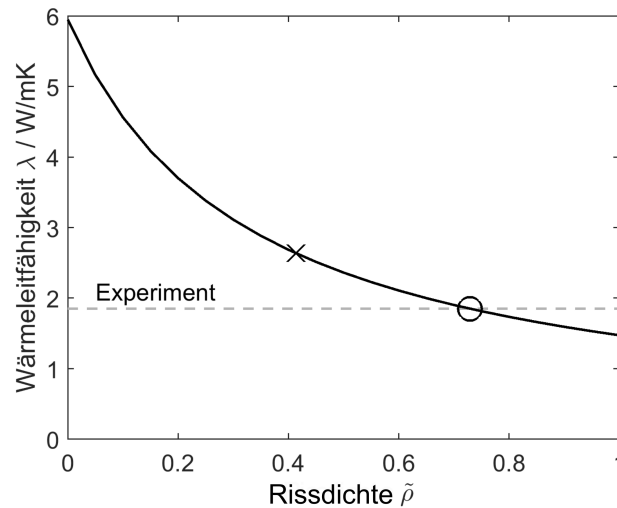


Abbildung 5.1.: Effektive Wärmeleitfähigkeit von Mg-Spinell in Abhängigkeit von der Rissdichte $\tilde{\rho}$, Messwert parallel zur Spritzrichtung (gestrichelte Linie) und mittels Cross-Property-Verknüpfung aus den mechanischen Eigenschaften senkrecht zur Spritzrichtung bestimmte Wärmeleitfähigkeit (Kreuz).

5.2. Mechanische Eigenschaften

Vergleichbar mit dem analytischen Modell zur Berechnung der effektiven Wärmeleitfähigkeit können auch analytische Modelle verwendet werden, um die effektiven mechanischen Eigenschaften von plasma-gespritzten Werkstoffen zu berechnen bzw. abzuschätzen. Verschiedene analytische Modelle wurden bisher zur Beschreibung der mechanischen Eigenschaften von plasma-gespritzten Keramiksichten entwickelt. Dazu zählen beispielsweise das Modell nach Kroupa sowie das Modell nach Sevostianov [171, 175]. Aufgrund ihrer komplexen Mikrostruktur mit z.B. runden Poren, Delaminationen oder Mikrorissen wird in diesen Modellen neben der Porosität auch eine sogenannte Rissdichte zur Beschreibung der Richtungsabhängigkeit der effektiven Eigenschaften berücksichtigt. Im Folgenden werden die beiden analytischen Modelle nach Kroupa und nach Sevostianov zur Berechnung des effektiven E-Moduls verwendet und deren Ergebnisse miteinander verglichen.

5.2.1. Modell von Sevostianov

Wie in Kapitel 5.1 bereits erwähnt, kann vergleichbar mit dem analytischen Modell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit eine Beziehung zwischen E-Modul und Porosität bzw. Rissorientierung zur Berechnung des effektiven E-Moduls aufgestellt werden. Die Grundannahmen hierbei sind, dass das Material rein linear-elastisches Materialverhalten aufweist und dass in den Grenzflächen der Splats sogenannte Rissinseln auftreten. Diese kreisrunden Risse interagieren aber nicht miteinander, beeinflussen aber die Steifigkeit signifikant. Eine weitere Annahme ist, dass Poren mit einem geringen Aspekt-Verhältnis ($< 0, 1$) als Riss betrachtet wird, da der Effekt der geringen Kraft- und Wärmeübertragung ebenso gilt. Die Transversalisotropie mündet in folgende Gleichung, die auf der Theorie von Kachanov basiert [171, 176]:

$$E_i = E_0 \left[1 + \frac{32(1 - \nu_0^2)}{3(2 - \nu_0)} \frac{\tilde{\rho}_{ii}}{1 - \tilde{p}} + \frac{3(1 - \nu_0)(9 + 5\nu_0)}{2(7 - 5\nu_0)} \frac{\tilde{p}_p}{1 - \tilde{p}} \right]^{-1} \quad (5.2)$$

mit dem E-Modul E_0 und der Querkontraktionszahl des Vollmaterials ν_0 . Die entsprechenden Eigenschaften sowie die Porositäten \tilde{p} und \tilde{p}_p sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. In

Abbildung 5.2 ist der berechnete Zusammenhang von effektivem E-Modul und Rissdichte zu sehen.

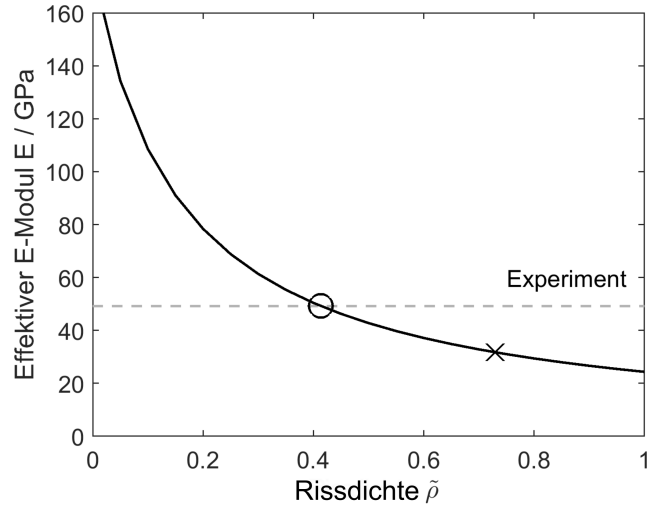


Abbildung 5.2.: Effektiver E-Modul von Mg-Spinell in Abhängigkeit von der Rissdichte $\tilde{\rho}$, Messwert senkrecht zur Spritzrichtung (gestrichelte Linie) und mittels Cross-Property-Verknüpfung aus der Wärmeleitfähigkeit parallel zur Spritzrichtung bestimmter effektiver E-Modul (Kreuz).

Durch den Schnittpunkt der Kurve des Modells mit der gestrichelten Linie, die das Ergebnis des Experiments zeigt, kann eine Rissdichte senkrecht zur Spritzrichtung $\tilde{\rho}_{33}$ von 0,41 bestimmt werden. In Kombination mit dem Ergebnis zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bei der eine Rissdichte parallel zur Spritzrichtung $\tilde{\rho}_{11}$ von 0,73 durch den Vergleich mit dem Experiment ermittelt werden konnte, stehen somit die Rissdichten für beide Richtungen fest, welche die effektiven Eigenschaften in den beiden Richtungen bestimmen. Eingesetzt in Gleichung 5.1 und in Gleichung 5.2 können nun sowohl die effektive Wärmeleitfähigkeit als auch der effektive E-Modul parallel und senkrecht zur Spritzrichtung bestimmt werden. Vergleichbare Werte für die Rissdichte hat Sevostianov et al. in Untersuchungen zu plasma-gespritzten YSZ-Beschichtungen ermittelt [171]. Die Ergebnisse des Modells nach Sevostianov sind für die Mg-Spinell-Beschichtungen in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2.: Rissdichten, effektive Wärmeleitfähigkeiten und effektive E-Moduln der Mg-Spinell-Schicht parallel (Index 1) und senkrecht (Index 3) zur Spritzrichtung berechnet nach Sevostianov et al. [171].

$\tilde{\rho}_{11}$	$\tilde{\rho}_{33}$	λ_1 in W/mK	λ_3 in W/mK	E_1 in GPa	E_3 in GPa
0,73	0,41	1,85	2,60	31,7	49,2

Ein effektiver E-Modul senkrecht zur Spritzrichtung E_3 von 49,2 GPa und damit ein Viertel des Bulkmoduls entspricht den Untersuchungen von McPherson zu plasma-gespritzten Werkstoffen [61]. Es kann insgesamt eine deutliche Anisotropie sowohl bei der effektiven Wärmeleitfähigkeit als auch beim effektiven E-Modul festgestellt werden. Ein Maß für die Anisotropie ist das Verhältnis E_3/E_1 , das in diesem Fall einen Wert von 1,55 aufweist. Ebenso gilt für beide Eigenschaften, dass sie parallel zur Spritzrichtung geringere Werte aufweisen als senkrecht dazu.

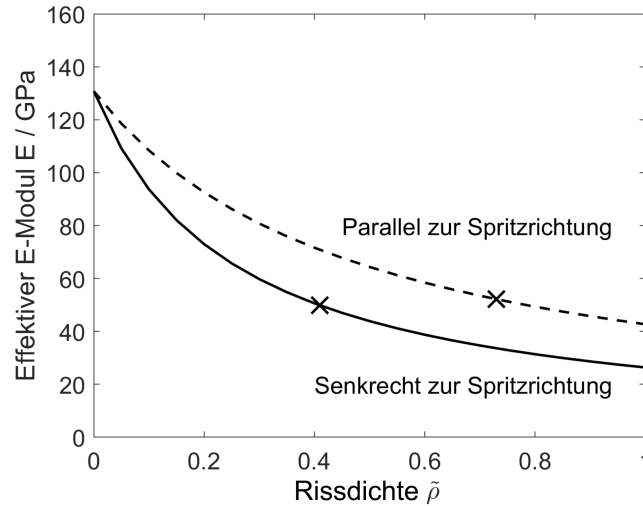


Abbildung 5.3.: Einfluss der Rissdichte auf den effektiven E-Modul parallel (Index 1) und senkrecht (Index 3) zur Spritzrichtung nach Kroupa et al. [175] und die berechneten Rissdichten nach Sevostianov et al. [171].

5.2.2. Modell von Kroupa

Das analytische Modell von Kroupa et al. ermöglicht ebenfalls die Berechnung des anisotropen E-Moduls unter Berücksichtigung der Porosität \tilde{p} sowie der richtungsabhängigen sogenannten Rissdichte $\tilde{\rho}$ [175, 177]. Im Parameter Rissdichte werden beispielsweise die Einflüsse von Mikrorissen oder Delaminationen an Splat-Grenzflächen auf die Steifigkeit der Beschichtung zusammengefasst. Im Gegensatz zum Modell nach Sevostianov bei dem sich die Richtungsabhängigkeit ausschließlich über die Rissdichte ergibt, leitet das Modell nach Kroupa je nach Spritzrichtung unterschiedliche Zusammenhänge her. So kann für den effektiven E-Modul in Spritzrichtung E_1 ein Zusammenhang mit der Porosität und der Rissdichte in der selben Richtung aufgestellt werden:

$$E_1 = E_0 / \left(1 + \left(\frac{\tilde{p}}{1 - \tilde{p}} \right) \left[\frac{3(1 - \nu_0)}{2(7 - 5\nu_0)} \right] + \left(\frac{\tilde{\rho}_{11}}{1 - \tilde{p}} \right) \left[\frac{8(1 - \nu_0^2)(1 - 3\nu_0/8)}{3(1 - \nu_0/2)} \right] \right) \quad (5.3)$$

analog dazu kann der effektive E-Modul senkrecht zur Spritzrichtung E_3 mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$E_3 = E_0 / \left(1 + \left(\frac{\tilde{p}}{1 - \tilde{p}} \right) \left[\frac{3(1 - \nu_0)}{2(7 - 5\nu_0)} \right] + \left(\frac{\tilde{\rho}_{33}}{1 - \tilde{p}} \right) \left[\frac{16(1 - \nu_0^2)}{3} \right] \right) \quad (5.4)$$

wobei E_0 der E-Modul und ν_0 die Querkontraktionszahl der dichtgesinterten Keramik ist (siehe Tabelle 5.1). Die Bildanalyse in Kapitel 4.3 ergab einen Anteil von 7,35 % an Poren. Durch die Existenz der Grenzflächenphase, die ebenfalls eine Reduzierung der effektiven Steifigkeit bewirkt, ergibt sich eine Gesamtporosität im Modell von 23,2 %. Damit wurde die Abhängigkeit des richtungsabhängigen effektiven E-Moduls von der Rissdichte berechnet. Abbildung 5.3 zeigt die berechneten Zusammenhänge.

McPherson fand heraus, dass in plasma-gespritzten Keramiken aufgrund des Plasmaspritzverfahrens typische Defekte vorhanden sind, die für eine Reduzierung des effektiven E-Moduls auf ein Viertel des E-Moduls der dichtgesinterten Keramik verantwortlich sind [61]. Mit dieser Erkenntnis ergibt sich in Abbildung 5.3 ein Bereich mit einer Rissdichte $\tilde{\rho} > 0,4$, der zu realistischen effektiven Steifigkeiten der Beschichtung in Spritzrichtung und senkrecht zur

Spritzrichtung führt. Die Vorgehensweise bei den Untersuchungen zum Modell nach Kroupa wurden in [178] publiziert. Zusätzlich wurde geprüft zu welchen Ergebnissen die Rissdichten, die mit Hilfe des Modells nach Sevostianov in Kapitel 5.1 Kapitel 5.2.1 bestimmt wurden, führen. Die Ergebnisse für beide Richtungen sind in Abbildung 5.3 als Kreuze dargestellt. Es zeigt sich, dass der effektive E-Modul parallel zur Spritzrichtung mit 52,2 GPa etwas höher liegt als der Wert, der nach Sevostianov berechnet wurde (31,7 GPa). Eine weitere Beobachtung ist, dass für beide Richtungen der effektive E-Modul nahezu gleich, d.h. isotrop, ist. Die resultierende Isotropie wurde auch von Lima et al. für dieses Modell bereits beobachtet [177].

5.3. Cross-Property-Verknüpfung

Sevostianov et al. beobachtete eine Ähnlichkeit der Abhängigkeit der effektiven Wärmeleitfähigkeit sowie der effektiven elastischen Konstanten von der Mikrostruktur. Daraus wurde schließlich die sogenannte Cross-Property-Verknüpfung zwischen beiden Eigenschaften entwickelt. Hierbei ist die Verknüpfung durch einen Proportionalitätsfaktor bestimmt, der wiederum abhängig ist von der Durchschnittsform und Verteilung der Inhomogenitäten im Material. Im allgemeinen Fall gilt für eine beliebige Orientierungsverteilung der Risse folgender Ausdruck [171]:

$$\frac{E_0 - E_i}{E_i} \approx \frac{4(1 - \nu_0^2)}{2 - \nu_0} \frac{\lambda_0 - \lambda_i}{\lambda_i} \quad (5.5)$$

Der Index i steht hierbei für die betrachtete Raumrichtung und der Index 0 bezeichnet die Eigenschaften des Vollmaterials. Mit einer angenommenen Querkontraktionszahl von 0,29 ergibt sich ein Proportionalitätsfaktor von 2,14 zwischen dem effektiven E-Modul und der effektiven Wärmeleitfähigkeit. Mit Hilfe dieser Verknüpfung lassen sich die elastischen Konstanten, die in den vergangenen Kapiteln bestimmt wurden, zusätzlich überprüfen. Mit $\tilde{\rho}_{11} = 0,73$ kann ein E-Modul parallel zur Spritzrichtung von 31,7 GPa berechnet werden. In Richtung senkrecht zur Spritzrichtung ist der berechnete E-Modul 47,0 GPa. Dieser Wert hat eine hohe Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert. Dies bedeutet, dass die Steifigkeit der plasma-gespritzten Schicht parallel zur Spritzrichtung geringer ist als senkrecht dazu. Des Weiteren können mit dieser Cross-Property-Verknüpfung durch Erweiterung der Gleichung 5.5 wie folgt auch richtungsübergreifend die effektiven Eigenschaften berechnet werden. So können die berechneten effektiven Eigenschaften zusätzlich überprüft werden:

$$\frac{E_0 - E_i}{E_i} = \frac{4(1 - \nu_0^2)}{2 - \nu_0} \frac{\tilde{\rho}_{ii}}{\tilde{\rho}_{jj}} \frac{\lambda_0 - \lambda_j}{\lambda_j} \quad (5.6)$$

Die Ergebnisse der Materialmodelle von Sevostianov und von Kroupa zur Berechnung des effektiven E-Moduls parallel zur Spritzrichtung, E_1 , sowie senkrecht dazu, E_3 sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Den gleichen Zusammenhang zwischen der effektiven Steifigkeit parallel und senkrecht zur Spritzrichtung, wie Sevostianov et al. in ihren Untersuchungen festgestellt haben [171], haben auch Malzbender et al. dokumentiert [179].

Wie in Kapitel 2.2.4 beschrieben, werden bei der Herstellung der Beschichtungen mittels Plasmaspritzverfahren immer auch Eigenspannungen in die Beschichtung induziert. Diese Eigenspannungen beeinflussen die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von plasma-gespritzten Beschichtungen [179, 180]. In diesem Kontext werden daher neben der Modellierung zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften auch ein Modell diskutiert, welches die Berechnung der Eigenspannungen durch das Plasmaspritzverfahren erlaubt. Dieses Modell und die entsprechenden Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Tabelle 5.3.: E-Modul der Mg-Spinell-Schicht parallel und senkrecht zur Spritzrichtung aus dem Experiment und berechnet nach Sevostianov et al. [171] und Kroupa et al. [175].

	E_1 GPa	E_3 GPa
Experiment	-	49,7
nach Sevostianov (Gleichung 5.2)	31,7	-
nach Sevostianov (Gleichung 5.5)	31,2	47,9
nach Sevostianov (Gleichung 5.6)	30,1	49,4
nach Kroupa	52,2	49,8

5.4. Eigenspannungen

Ein analytisches Modell ermöglicht die Vorausberechnung der Eigenspannungen und somit ein Abschätzen der Höhe der Eigenspannungen, die durch den thermischen Spritzprozess in die Keramiksicht induziert werden [76]. Ein vielversprechendes analytisches Modell wurde von Tsui et al. für ebene Proben entwickelt [181]. Das Modell von Tsui et al. berücksichtigt die beim Spritzprozess ursächlichen Einflüsse auf die Eigenspannungen in den Schichten. Zusätzlich zu den thermischen Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entstehen, können Spannungen in die Berechnung aufgenommen werden, die durch das sehr schnelle Erstarren der schmelzflüssigen Keramikpartikel an der Oberfläche entstehen, den sogenannten Abschreckspannungen. Das analytische Modell berücksichtigt das lagenartige Wachstum der Schicht während des Herstellungsprozesses und die damit verbundene Änderung der Eigenspannungen. Grundsätzlich wird bei der Berechnung zuerst die Eigenspannung, die durch das Abschrecken des schmelzflüssigen Beschichtungsmaterials bei Beschichtungstemperatur entsteht, bestimmt. In einem zweiten Berechnungsschritt wird dann die Komponente der thermischen Spannung, die durch das Abkühlen auf Umgebungstemperatur am Ende des Beschichtungsprozesses entsteht, hinzugefügt. Das Schichtsystem reagiert auf die zusätzlichen Dehnungen, welche durch die Abschreckspannungen bzw. die thermischen Spannungen induziert werden, aufgrund der festen Verbindung von Beschichtung und Substrat und der damit einhergehenden notwendigen Kompatibilität der Verschiebung an der Grenzfläche mit einer Reaktionskraft in der Beschichtung sowie im Substrat von gleicher Größe aber gegenläufiger Richtung. Diese gegenläufigen Reaktionskräfte führen wiederum zu einem Biegemoment im Schichtsystem. Dieser Zustand wiederum verursacht eine Krümmung κ , die das Biegemoment M auszugleichen versucht. Die Krümmung am Ende der Berechnungsschritte wird schließlich in die resultierende Eigenspannung an der Ober- und Unterseite des Substrates sowie in der Mitte jeder aufgetragenen Schicht umgerechnet.

5.4.1. Modell von Tsui und Clyne

Die Formulierung wurde von Tsui et al. für eine planare Geometrie und linear elastisches Materialverhalten der Beschichtung und des Substrates hergeleitet. Als Randbedingung ist das Substrat auf einer Seite eingespannt. Auf der gegenüberliegenden Seite kann sich das Substrat frei bewegen. Die Keramiksichten können sich vollständig frei bewegen. In Abbildung 5.4 sind das Modell und die Randbedingungen dargestellt. Im Folgenden wird zunächst die Berechnung des Einflusses der Abschreckspannungen auf das Beschichten der ersten Lage vorgestellt. Anschließend werden die Formulierungen zum Beschichten basierend auf der Herleitung der Beschichtung der zweiten Lage für die n-te Lage sowie die Berechnung der thermischen Spannungen gezeigt.

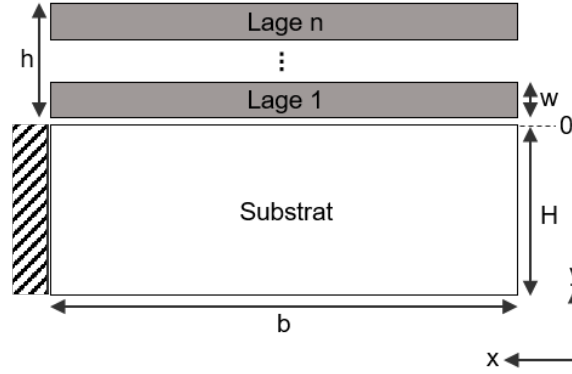


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung des Modells und der Randbedingungen nach [181].

Beschichtung der ersten Lage

Die Beziehungen zur Berechnung der Eigenspannungen bei der Beschichtung der ersten Lage werden im Folgenden gezeigt. Die Abschreckspannung σ_q in der Beschichtung führt zu einer Dehnungsänderung $\Delta\varepsilon$. Für linear-elastisches Materialverhalten gilt dann:

$$\Delta\varepsilon = \frac{\sigma_q}{E_d} \quad (5.7)$$

Das Aufprägen der Dehnungsänderung führt wiederum zu einem Paar gleicher aber gegenläufiger Kräfte in der Beschichtung und im Substrat (Abbildung 5.5), die wie folgt ausgedrückt werden können:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_d - \varepsilon_s = \frac{F_1}{bwE_d} + \frac{F_1}{bHE_s} \quad (5.8)$$

wobei H die Substratdicke, w die Dicke der ersten Lage, b die Breite der Probe, E_s und E_d der E-Modul des Substrates bzw. der Beschichtung ist. Die Indizes d und s werden hier und im Folgenden zur Bezeichnung der Beschichtung bzw. des Substrates verwendet. Durch Umstellen und Auflösen nach F_1 von Gleichung 5.8 ergibt sich für die resultierende Kraft in der ersten Lage F_1 :

$$F_1 = \sigma_q bw \left(\frac{HE_s}{HE_s + wE_d} \right) \quad (5.9)$$

Typischerweise wirkt eine Zugkraft in der Beschichtung während eine Druckkraft mit gleicher Größe im Substrat wirkt. Dieses gegenläufige Kräftepaar erzeugt ein Biegemoment M_1 :

$$M_1 = F_1 \left(\frac{H + w}{2} \right), \quad (5.10)$$

Zum Ausgleich des entstehenden Biegemoments tritt eine Änderung der Krümmung auf:

$$\kappa_1 - \kappa_0 = \frac{M_1}{\Sigma_1} = \frac{(w + H) F_1}{2\Sigma_1}, \quad (5.11)$$

mit der Steifigkeit des Verbunds der ersten Lage und des Substrates Σ_1 . Damit die Änderung der Krümmung berechnet werden kann, müssen Formulierungen für die Position der neutralen Faser des Verbundes δ_1 und der Verbundsteifigkeit Σ_1 gefunden werden. Diese sind für die Position der neutralen Faser:

$$\delta_1 = \frac{w^2 E_d - H^2 E_s}{2(wE_d - HE_s)} \quad (5.12)$$

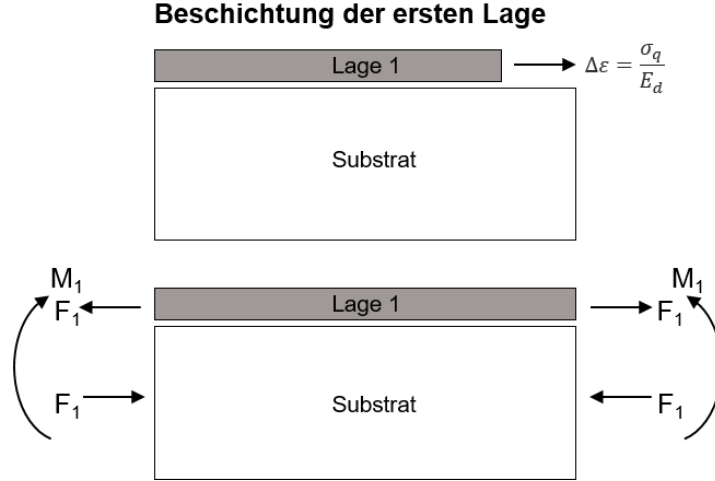


Abbildung 5.5.: Schematische Darstellung der Kräfte bei der Beschichtung der ersten Lage.

und für die Verbundsteifigkeit Σ_1 gilt:

$$\Sigma_1 = E_d b w \left(\frac{w^2}{3} - w \delta_1 + \delta_1^2 \right) + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} + H \delta_1 + \delta_1^2 \right) \quad (5.13)$$

Unter der Annahme linear-elastischem Materialverhaltens kann nun anhand von zwei Positionen an der Ober- und Unterseite des Substrates und der linearen Interpolation zwischen diesen Punkten das Spannungsprofil berechnet werden. Per Definition entspricht die y -Richtung der Dicke des Schichtsystems mit $y = 0$ an der Substratoberseite. Weiterhin wird ein biaxialer Spannungszustand ($\sigma_x = \sigma_z$) angenommen mit einer vernachlässigbaren Spannung über die Probendicke ($\sigma_y = 0$). Dadurch induziert die Spannung in z -Richtung eine Dehnung in x -Richtung aufgrund der Querkontraktion. Die Gleichung zur Berechnung der Spannungen an der Unterseite des Substrates ($y = -H$) σ_{sb1} lautet entsprechend der Herleitung von Tsui et al. [181] dann:

$$\sigma_{sb1} = \sigma_s|_{y=-H} = \frac{-F_1}{bH} + E_s \kappa_1 (H + \delta_1), \quad (5.14)$$

und entsprechend die Formulierung für die Spannungen an der Oberseite des Substrates ($y = 0$) σ_{st1} :

$$\sigma_{st1} = \sigma_s|_{y=0} = \frac{-F_1}{bH} + E_s \kappa_1 \delta_1 \quad (5.15)$$

Mit einer Lagendicke w kann für die Spannung in der Mitte der ersten Lage ($y = w/2$) σ_{d1} der folgende Ausdruck hergeleitet werden:

$$\sigma_{d1} = \sigma_d|_{y=w/2} = \frac{F_1}{bw} - E_d \kappa_1 \left(\frac{w}{2} - \delta_1 \right). \quad (5.16)$$

Da beim Beschichtungsprozess des Plasmaspritzverfahrens ein kontinuierlicher Materialauftrag stattfindet und dieser Materialauftrag mit jeder Lage den Eigenspannungszustand in der Beschichtung beeinflusst, müssen die vorangegangenen Gleichungen verallgemeinert werden. Über eine Schleife kann dann ein kontinuierlicher Materialauftrag abgebildet werden. Aus der Formulierung für die Beschichtung der zweiten Lage (siehe Anhang Kapitel B) wird die Verallgemeinerung (Beschichtung der n -ten Lage) im Folgenden erläutert.

Beschichtung der n-ten Lage

Für die n -te Lage gilt dann für die Kraft F_n entsprechend der Gleichung 5.9:

$$F_n = \sigma_q b w \left(\frac{H E_s + (n-1) w E_d}{H E_s + n w E_d} \right), \quad (5.17)$$

und für die Änderung der Krümmung

$$\kappa_n - \kappa_{n-1} = \frac{\left(\left(n - \frac{1}{2} \right) w - \delta_{n-1} \right) F_n}{\Sigma_n}, \quad (5.18)$$

mit der Position der neuen neutralen Faser δ_n

$$\delta_n = \frac{(n w)^2 E_d - H^2 E_s}{2((n w) E_d + H E_s)}, \quad (5.19)$$

und der Verbundsteifigkeit Σ_n

$$\begin{aligned} \Sigma_n = & E_d b (n w) \left(\frac{(n w)^2}{3} - (n w) \delta_n + \delta_n^2 \right) \\ & + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} + H \delta_n + \delta_n^2 \right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

Aus den vorherigen Gleichungen kann nun wieder ein Ausdruck für die Spannung an der Unterseite des Substrates ($y = -H$) hergeleitet werden

$$\sigma_{sbn} = \sigma_s|_{y=-H} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} + E_s (\kappa_i - \kappa_{i-1}) (H + \delta_i) \right), \quad (5.21)$$

und entsprechend gilt für die Spannung an der Oberseite des Substrates ($y = 0$)

$$\sigma_{stn} = \sigma_s|_{y=0} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} + E_s (\kappa_i - \kappa_{i-1}) \delta_i \right) \quad (5.22)$$

sowie für die Spannung im Mittelpunkt der j -ten Lage ($y = (j-1/2) w$)

$$\begin{aligned} \sigma_{dj} = \sigma_d|_{y=(j-1/2)w} = & \frac{F_j}{b w} - E_d (\kappa_j - \kappa_{j-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_j \right) \\ & + \sum_{i=j+1}^n \left(\frac{-E_d F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} - E_d (\kappa_i - \kappa_{i-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_i \right) \right) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Eine Schleife über die vorher definierte Anzahl an Lagen liefert so die Spannung, die durch die Beschichtung induziert wird. Zur Berechnung der Eigenspannungen muss dazu noch der Anteil der thermischen Spannungen hinzuaddiert werden.

Abkühlung

Durch das Abkühlen der beschichteten Proben nach dem Beschichtungsprozess entstehen durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall-Substrat und Keramik-Beschichtung thermische Spannungen im Schichtsystem. Diese müssen ebenfalls in der Berechnung berücksichtigt werden. Im analytischen Modell wird die Berechnung vergleichbar mit der Berechnung der Beschichtungsspannungen über die Bestimmung der Krümmung

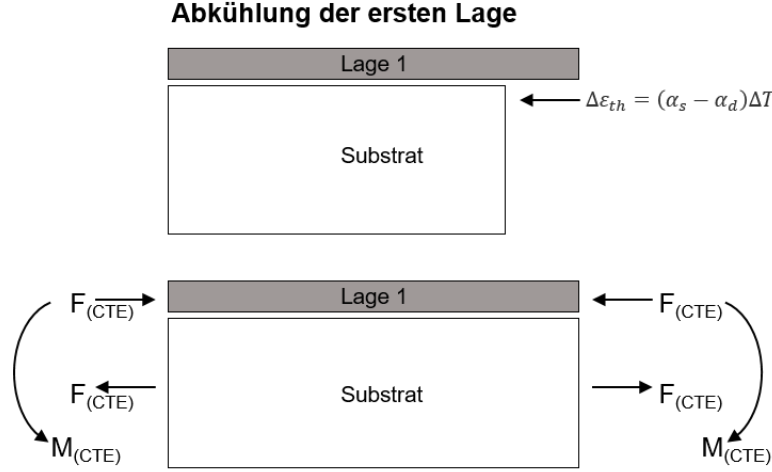


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung der Kräfte bei der Abkühlung nach der Beschichtung der ersten Lage.

realisiert und am Ende des Prozesses zu den Beschichtungsspannungen hinzugerechnet [181]. Die Änderung der Dehnungen $\Delta\varepsilon$ durch die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten lässt sich mit folgender Beziehung berechnen:

$$\Delta\varepsilon = (\alpha_s - \alpha_d) \Delta T, \quad (5.24)$$

wobei α_s und α_d die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates und der Beschichtung sind. Zum Ausgleichen dieser Dehnungsänderung reagiert das Schichtsystem mit einer Gegenkraft F_{CTE} (Abbildung 5.6) woraus ein Biegemoment M_{CTE} resultiert, die wie folgt berechnet werden können:

$$F_{CTE} = b\Delta\varepsilon \left(\frac{HE_s h E_d}{HE_s + E_d h} \right) \quad (5.25)$$

und

$$M_{CTE} = F_{CTE} \left(\frac{H + h}{2} \right) \quad (5.26)$$

wobei h die Gesamtdicke der Beschichtung ist.

Diese führen wiederum zu einer Krümmung im Schichtsystem. Für die Änderung dieser Krümmung gilt [181]:

$$\kappa_c - \kappa_n = \frac{M_{CTE}}{\Sigma_c} \quad (5.27)$$

mit der Verbundsteifigkeit Σ_c

$$\Sigma_c = E_d b h \left(\frac{h^2}{3} - h\delta + \delta^2 \right) + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} + H\delta + \delta^2 \right) \quad (5.28)$$

sowie der Position der neutralen Faser

$$\delta = \frac{h^2 E_d - H^2 E_s}{2(hE_d - HE_s)} \quad (5.29)$$

Analog zu den Herleitungen zur Berechnung der Beschichtungsspannung gilt an der Oberseite der Beschichtung ($y = h$) für die thermische Spannung

$$\sigma_d|_{y=h} = \frac{F_{CTE}}{bh} - E_d(\kappa_c - \kappa_n)(h - \delta), \quad (5.30)$$

An den Mittelpunkten der einzelnen Lagen gilt zur Berechnung der thermischen Spannungen

$$\sigma_d|_{y=(j-1/2)w} = \frac{F_{CTE}}{bh} - E_d(\kappa_c - \kappa_n) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta \right), \quad (5.31)$$

An der Grenzfläche zwischen Substrat und Beschichtung ($y = 0$) gilt für die thermische Spannung

$$\sigma_d|_{y=0} = \frac{F_{CTE}}{bh} + E_d(\kappa_c - \kappa_n) \delta \quad (5.32)$$

An der Oberseite des Substrates ($y = 0$) kann die thermische Spannung mit folgendem Ausdruck berechnet werden

$$\sigma_s|_{y=0} = \frac{-F_{CTE}}{bh} + E_s(\kappa_c - \kappa_n) \delta \quad (5.33)$$

An der Unterseite des Substrates ($y = -H$) gilt für die thermische Spannung

$$\sigma_s|_{y=-H} = \frac{-F_{CTE}}{bh} + E_s(\kappa_c - \kappa_n)(H + \delta) \quad (5.34)$$

Durch die Superposition der Beschichtungsspannungen mit den thermischen Spannungen können dann die Eigenspannungen berechnet werden. Für die Spannungen an der Unterseite des Substrates gilt folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \sigma_{sb} = \sigma_s|_{y=-H} = & \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} + E_s(\kappa_i - \kappa_{i-1})(H + \delta_i) \right) \\ & - \frac{F_{CTE}}{bh} + E_s(\kappa_c - \kappa_n)(H + \delta_n), \end{aligned} \quad (5.35)$$

An der Oberseite des Substrates gilt der Ausdruck zur Berechnung der Eigenspannungen

$$\begin{aligned} \sigma_{st} = \sigma_s|_{y=0} = & \sum_{i=1}^n \left(\frac{-E_s F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} + E_s(\kappa_i - \kappa_{i-1}) \delta_i \right) \\ & - \frac{F_{CTE}}{bh} + E_s(\kappa_c - \kappa_n) \delta_n \end{aligned} \quad (5.36)$$

Für die Eigenspannung im Mittelpunkt der jeweiligen Lage der Beschichtung gilt Folgendes:

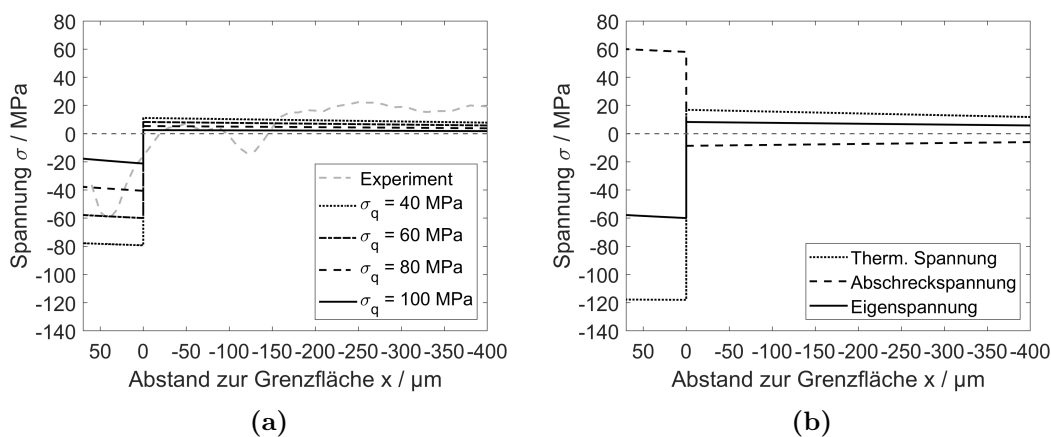
$$\begin{aligned} \sigma_{dj} = \sigma_d|_{y=(j-1/2)w} = & \frac{F_j}{bw} - E_d(\kappa_j - \kappa_{j-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_j \right) \\ & + \sum_{i=j+1}^n \left(\frac{-E_d F_i}{b(H E_s + (i-1) w E_d)} - E_d(\kappa_i - \kappa_{i-1}) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_i \right) \right) \\ & + \frac{F_{CTE}}{bh} - E_d(\kappa_c - \kappa_n) \left(\left(j - \frac{1}{2} \right) w - \delta_n \right) \end{aligned} \quad (5.37)$$

Im Modell von Tsui et al. [181] werden die Materialeigenschaften bei Raumtemperatur verwendet. Die Materialeigenschaften von Mg-Spinell und dem Stahlsubstrat sowie die Modellparameter sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Tabelle 5.4.: Materialeigenschaften und Modellparameter für das Modell nach Tsui et al. [181].

Eigenschaften	Einheit	Wert
E-Modul der Beschichtung E_d	GPa	49,7
E-Modul des Substrates E_s	GPa	220,0
Therm. Ausdehnungskoeffizient der Beschichtung α_d	$\times 10^{-6}1/K$	9,8
Therm. Ausdehnungskoeffizient des Substrates α_s	$\times 10^{-6}1/K$	4,9
Modellparameter		
Beschichtungstemperatur ΔT	°C	500
Beschichtungsdicke h	mm	0,07
Substratdicke H	mm	2,0
Probenbreite b	mm	50,0

Zur Berechnung der Eigenspannungen mit dem Modell von Tsui et al. sind neben den Parametern in Tabelle 5.4 noch die Abschreckspannungen notwendig. Eine direkte experimentelle Bestimmung der Abschreckspannungen bedarf einen erheblichen Messaufwand. Untersuchungen dazu wurden von Kuroda et al. [71] für metallische und keramische Beschichtungen durchgeführt. Ein Ergebnis dabei war, dass die keramischen Beschichtungen signifikant niedrigere Abschreckspannungen aufweisen im Vergleich zu den metallischen Beschichtungen. Beispielsweise wurde für Alumina ein Wert von 10 MPa bei einer Substrattemperatur bei Raumtemperatur bestimmt. Jedoch kann sich die Abschreckspannung mit zunehmender Substrattemperatur bis auf 20 MPa erhöhen bei einer Substrattemperatur von ca. 700 K. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde eine Sensitivitätsanalyse mit Abschreckspannungen zwischen 40 MPa und 100 MPa durchgeführt. Das analytische Modell erlaubt eine Untersuchung des Einflusses der Abschreckspannungen auf die Eigenspannungen im Schichtsystem. Das Ergebnis der Sensitivitätsanalyse ist in Abbildung 5.7a dargestellt.

**Abbildung 5.7.:** Berechnete Eigenspannungen und experimentelle Werte in der Mg-Spinell-Beschichtung in Abhängigkeit von der Probentiefe und Variation der Abschreckspannungen σ_q sowie das Messergebnis der gespritzten Probe (a) und das Tiefenprofil der Eigenspannung mit den einzelnen Spannungskomponenten (b).

Im Vergleich zu den experimentell bestimmten Eigenspannungen in Kapitel 3.9 der nicht ausgelagerten Probe kann eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Der Druckspannungszustand mit -60 MPa in der Mg-Spinell-Schicht sowie die Zugspannungen von 5 MPa - 10 MPa

im Substrat können abgebildet werden. Mit Hilfe von Gleichung 2.6 wurden die thermischen Spannungen σ_{th} mit $-121,8 \text{ MPa}$ berechnet. In Abbildung 5.7b sind die berechneten Eigenspannungen sowie die beiden Beiträge (Thermische Spannungen und Abschreckspannungen) über der Probentiefe dargestellt. In diesem Beispiel wurden entsprechend der Sensitivitätsanalyse in Abbildung 5.7a Abschreckspannungen von 60 MPa angenommen. Deutlich erkennbar ist, ist dass die berechnete Eigenspannung eine Superposition der positiven Abschreckspannung und der negativen thermischen Spannung in der Beschichtung ist. Wobei die thermische Spannung die resultierende Eigenspannung dominiert. Insgesamt liegen die Eigenspannungen in einem niedrigen Druckspannungsbereich (ca. -60 MPa), der keine plastische Verformung des Substrates verursacht. Der Vergleich mit dem Experiment in Abbildung 5.7a zeigt, dass die Eigenspannungen im Schichtsystem abgebildet werden können. Ein Prozessparameter, der einen Einfluss auf die thermischen Spannungen und damit auf die Eigenspannungen hat, ist die Beschichtungstemperatur. Um beispielsweise die Druckspannungen in der Beschichtung zu erhöhen, könnte die Beschichtungstemperatur erhöht werden. Dies zeigen die Ergebnisse der Untersuchungen in Abbildung 5.8a. Hierbei wurde die Beschichtungstemperatur von 200°C bis 800°C variiert. Die Berechnungen zeigen, dass sich dadurch die resultierende Druckeigenspannung in der Beschichtung von 10 MPa bis auf -130 MPa erhöhen lässt. Eine Überprüfung dieser Vorausberechnung wurde im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt.

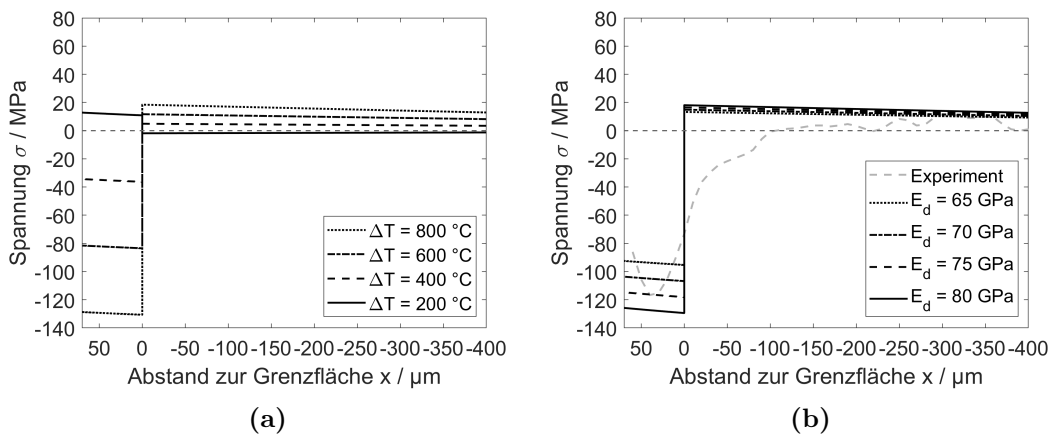


Abbildung 5.8.: Berechnete Eigenspannungen in der Mg-Spinell-Beschichtung in Abhängigkeit von der Probentiefe und Variation der Beschichtungstemperatur (a) und in Abhängigkeit der Probentiefe und Variation des E-Moduls der Beschichtung sowie das Messergebnis der ausgelagerten Probe (b).

5.4.2. Untersuchung zum Einfluss der Auslagerung

Untersuchungen verschiedener Autoren zum Effekt der Auslagerung auf plasma-gespritzte Beschichtungen haben gezeigt, dass durch die Wärmebehandlung der plasma-gespritzten Proben Defekte, wie z.B. Poren oder Mikrorisse ausheilen [182, 183]. Dadurch erhöht sich nicht nur die Dichte der Beschichtung sondern auch die Steifigkeit. Da linear-elastisches Materialverhalten angenommen wird, führt die Erhöhung des E-Moduls zu einer Erhöhung der thermischen Spannung und damit der Druckeigenspannungen in der Beschichtung. Die Abschreckspannungen können als konstant angenommen werden. Dies geht auf Untersuchungen von Totemeier et al. zurück, welche die Spritzbedingungen und das Beschichtungsmaterial als die einzigen Einflussgrößen auf die Abschreckspannungen festgestellt haben [76]. Das Ergebnis zur Untersuchung des Einflusses des E-Moduls der Beschichtung auf die Eigenspannungen sind in Abbildung 5.8b zu sehen. Durch den Vergleich mit experimentellen Daten von einer ausgelagerten Probe über 1 h bei

1050 °C Kapitel 3.9 kann die Zunahme des E-Moduls der Beschichtung durch die Auslagerung berechnet werden. Der generelle Verlauf der Eigenspannungen über der Bohrtiefe ändert sich nicht im Vergleich zu den vorangegangenen Untersuchungen zu den Eigenspannungen: An der Grenzfläche ist ein Wechsel beobachtbar von einem Druckspannungsbereich in der Beschichtung in einen Zugspannungsbereich im Substrat. Deutlich erkennbar ist der Trend, dass mit zunehmendem E-Modul der Beschichtung E_d die Druckeigenspannungen in der Beschichtung zunehmen. Ein E-Modul von 75 GPa und damit ein um 50% größerer E-Modul führt zu Druckeigenspannungen von -118 MPa, die eine hohe Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Druckeigenspannungen zeigen. Eine vergleichbare Erhöhung des E-Moduls durch eine ähnliche Auslagerung einer plasma-gespritzten Keramik wurde von Basu et al. [182] gezeigt.

5.5. Fazit der analytischen Materialmodellierung

In diesem Kapitel wurde überprüft, in wie weit analytische Materialmodelle geeignet sind, um die effektiven Eigenschaften von plasma-gespritzten keramischen Beschichtungen zu berechnen. Zu den untersuchten Eigenschaften zählten neben der effektiven Wärmekapazität auch der effektive E-Modul. Insbesondere sollten die Modelle die Richtungsabhängigkeit der Beschichtungen wiedergeben, sodass die effektiven Eigenschaften sowohl parallel als auch senkrecht zur Spritzrichtung ermittelt werden können. Experimentelle Methoden liefern meist nur die effektive Eigenschaft in einer Richtung der Beschichtung. Eine experimentelle Bestimmung senkrecht dazu ist mit großem Mehraufwand verbunden. Bei den analytischen Modellen zur Beschreibung des effektiven Materialverhaltens von plasma-gespritzten Keramik-Beschichtungen bietet hier die sogenannte Cross-Property-Verknüpfung, welche u.a. von Kachanov et al. [176] und später dann von Sevostianov et al. [171] beobachtet wurde, die Möglichkeit zur Berechnung der Eigenschaften in beiden Raumrichtungen. Über die Wärmeleitfähigkeit ist der Einfluss der Mikrostruktur parallel zur Spritzrichtung zugänglich und über die Bestimmung des E-Moduls mittels Vier-Punkt-Biegung senkrecht zur Spritzrichtung, sodass für beide Raumrichtungen experimentelle Ergebnisse vorliegen. Die jeweils andere Raumrichtung lässt sich dann demnach berechnen. Da die nach dem Modell von Sevostianov et al. berechneten effektiven mechanischen Eigenschaften bei direkter Berechnung sowie die Berechnung mittels Cross-Property-Verknüpfung aus der effektiven Wärmeleitfähigkeit gleich sind, konnte so zum einen die Gültigkeit der Cross-Property-Verknüpfung als auch der berechneten Materialeigenschaften in Kapitel 5.3 gezeigt werden.

Bei der Herstellung der plasma-gespritzten Beschichtungen werden auch immer Eigenspannungen in die Beschichtungen induziert. Diese können Vorteilhaft bei Druckeigenspannungen als auch nachteilig bei Zugeigenspannungen sein. Selbst zu große Druckeigenspannungen können sich negativ auf die Stabilität des Schichtverbundes auswirken, da sie zu sogenanntem Buckling führen können bei dem sich die Beschichtung vom Substrat ablöst. Diverse Autoren haben auch einen Einfluss der Eigenspannungen auf die Messung der effektiven mechanischen Eigenschaften beobachtet [180, 182]. Daher wurde zur Betrachtung der Eigenspannungen im Substrat/Schicht-System ebenfalls ein analytisches Modell ausgewählt. Das Modell nach Tsui et al. bietet die Möglichkeit die Entstehung der Eigenspannungen im Plasmaspritzverfahren, die eine Superposition von Abschreckspannungen und thermischen Spannungen sind, zu berechnen. Durch den Vergleich mit experimentellen Daten konnte eine Abschreckspannung von 60 MPa bestimmt werden. So war es möglich, die Zunahme des E-Moduls durch Auslagerung der Beschichtung für 1 h bei 1050 °C zu berechnen. Dieses Ergebnis gibt einen Hinweis darauf, dass eine Wärmebehandlung im Bereich der Sintertemperatur des Werkstoffes eine Strategie zur Verbesserung der effektiven Materialeigenschaften der plasma-gespritzten Keramik-Schicht sein kann. Ebenso haben diese Untersuchungen gezeigt, dass eine exakte Nachbildung des Tiefenprofils der Eigenspannungen mit dem analytischen Modell nicht möglich ist. Insbesondere

an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat bildet sich ein gradueller Übergang durch die Auslagerung aus, der nicht genau wiedergegeben werden kann.

Dennoch bieten die vorgestellten analytischen Modelle die Möglichkeit, mit sehr kurzer Berechnungszeit erste Abschätzungen zu den Gefüge-Eigenschaften-Korrelationen von plasma-gespritzten Keramik-Beschichtung vorzunehmen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass auch die effektiven Eigenschaften in der Raumrichtung berechnet werden können, die experimentell nicht zugänglich sind. Die berechneten effektiven mechanischen Eigenschaften dienen im Folgenden nun auch zur Validierung der mikrostrukturmechanischen Simulationen in Kapitel 7.

6. Numerische Voruntersuchungen und Validierung

Ein wichtiger Aspekt bei der Nutzung von numerischen Methoden ist die Validierung bzw. Verifizierung mit Hilfe von Experimenten oder von einer Problemstellung mit exakter analytischer Lösung. Es ist ebenfalls möglich, eine numerische Methode durch eine andere numerische Methode, welche bereits verifiziert wurde, zu validieren. Insbesondere die Verwendung einer neuartigen Simulationsmethode wie die Peridynamics (PD)-Methode erfordert eine umfassende Validierung. Im Rahmen dieser Voruntersuchungen wurden zur umfassenden Validierung verschiedene Problemstellungen vorab ausgewählt und nachgerechnet. Zunächst galt es das allgemeine mechanische Verhalten, wie die Spannungsverteilung sowie die Positionen der Spannungskonzentrationen in einer Probe zu verifizieren. Danach galt es das Schädigungsmodell mit einer anderen bekannten Problemstellung zu validieren. Im Detail wurden die folgenden beiden Problemstellungen ausgewählt und untersucht:

- Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung
- Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung

In beiden Fällen kann mit Hilfe einer analytischen Lösung ein exaktes Ergebnis berechnet werden, welches mit den Simulationsergebnissen verglichen werden kann. Zusätzlich werden FEM Ergebnisse zur Validierung hinzugezogen. Die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen wurden in Guski et al. (2020) publiziert [184]. Diese Arbeiten liefern die Basis für die Übertragung der Simulationsmethode auf die mikrostrukturbasierten Simulationsmodelle zur schädigungsmechanischen Untersuchung der plasma-gespritzten Keramiksichten aus Mg-Spinell im folgenden Kapitel 7.

6.1. Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung

Zur Validierung der Spannungsverteilung in den PD-Simulationen wurde eine mechanische Problemstellung ausgewählt, deren Ergebnis sich mit Hilfe von analytischen Gleichungen berechnen lässt. Hierzu wurde der Fall *Loch in Platte unter einachsiger Last* ausgewählt. Dieses mechanische Problem wurde bereits im Jahre 1898 von Kirsch untersucht und ein analytischer Ansatz dazu publiziert [185]. Zusätzlich wurde der Fall mittels FEM nachgerechnet. Die drei unabhängigen Methoden wurden anschließend anhand der resultierenden Verschiebungen sowie der Spannungsverteilung auf der Platte miteinander verglichen. Die Randbedingungen des mechanischen Problems sind in Abbildung 6.1a dargestellt. Ein Loch mit dem Radius a befindet sich in der Mitte einer zweidimensionalen Platte, welche hinreichend groß ist, sodass ihr Rand die Spannungsverteilung an der Lochkante nicht beeinflussen kann. Die Platte besitzt in Zugrichtung freie Oberflächen an der die Last aufgebracht ist. Quer zur Belastung wird von einer unendlichen Ausdehnung der Platte ausgegangen [184].

Mit Hilfe der analytischen Lösungen kann sowohl die Verteilung der Verschiebung als auch die Verteilung der Spannung auf der Platte für linear-elastisches Materialverhalten berechnet werden. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse dieser analytischen Lösung und der FEM Simulation diskutiert und mit den Ergebnissen der PD-Simulation verglichen.

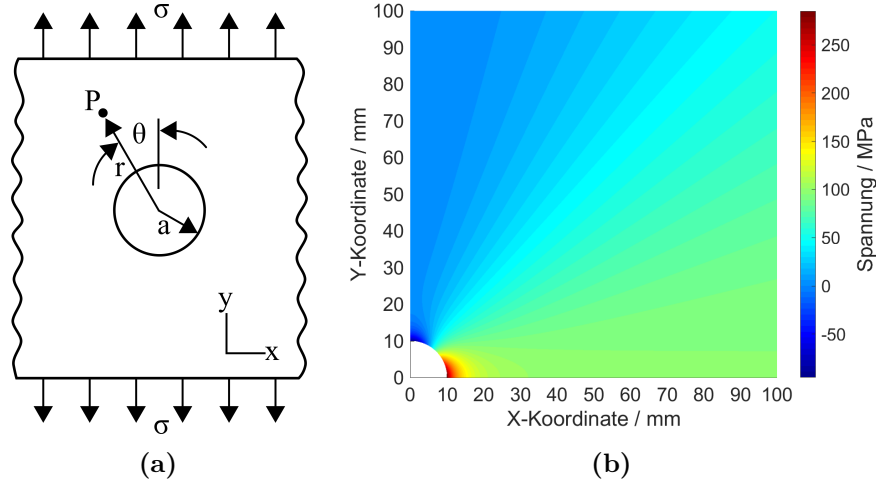


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung des mechanischen Problems *Platte mit Loch unter einachsiger Last* (a) und resultierende Spannungsverteilung in Tangentialrichtung berechnet mit Hilfe der analytischen Gleichung nach Kirsch für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ mit einer angelegten Zugspannung von 95 MPa (b).

6.1.1. Analytische Lösung: Kirsch's Gleichung

Mit Hilfe der analytischen Gleichungen von Kirsch (1898) kann die Spannung unter einachsigem Zug in einem beliebigen Punkt P auf der Platte in Abhängigkeit der angelegten Spannung σ mit den folgenden Gleichungen in Zylinderkoordinaten berechnet werden [185]. Die Position des betrachteten Punkts P wird hierbei definiert durch den Winkel zur Zugachse θ und durch den Abstand vom Zentrum des Loches r . Für die Radialspannung σ_{rr} gilt:

$$\sigma_{rr} = \frac{\sigma}{2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) + \frac{\sigma}{2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \left(1 - \frac{3a^2}{r^2} \right) \cos 2\theta \quad (6.1)$$

Für die Tangentialspannung $\sigma_{\theta\theta}$ kann folgender Zusammenhang hergestellt werden:

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\sigma}{2} \left(1 + \frac{a^2}{r^2} \right) - \frac{\sigma}{2} \left(1 + \frac{3a^4}{r^4} \right) \cos 2\theta \quad (6.2)$$

Die Schubspannung $\tau_{r\theta}$ kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\tau_{r\theta} = -\frac{\sigma}{2} \left(1 - \frac{a^2}{r^2} \right) \left(1 + \frac{3a^2}{r^2} \right) \sin 2\theta \quad (6.3)$$

mit dem Radius des Loches a , dem Abstand vom Zentrum des Loches zum jeweiligen Punkt auf der Platte r , dem Winkel zur Symmetrieachse θ sowie der angelegten Spannung σ (siehe Abbildung 6.1a). Für den Fall, dass der Punkt P an der Lochkante liegt gilt $r = a$ ($\sigma_{rr} = \tau_{r\theta} = 0$) und damit gilt für die Spannung $\sigma_{\theta\theta}$:

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma(1 - 2\cos 2\theta) \quad (6.4)$$

Für $\theta = \pi/2$ und $3\pi/2$ erreicht $\sigma_{\theta\theta}$ den Maximalwert mit $\sigma_{\theta\theta(max)} = 3\sigma$.

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der numerischen Methoden wurden die in Zylinderkoordinaten berechneten Spannungen in Spannungen mit kartesischen Koordinaten umgerechnet. Die Koordinatentransformation wurde mit den trigonometrischen Funktionen zwischen Zylinderkoordinaten und kartesischen Koordinaten durchgeführt [186]:

$$\begin{aligned} \cos\theta &= \frac{y}{r}, \quad \sin\theta = \frac{x}{r}, \quad \cos 2\theta = 2\frac{y^2}{r^2} - 1, \\ \sin 2\theta &= 2\frac{xy}{r^2} \quad \text{und} \quad \sin^2 2\theta = 4\frac{y^2}{r^2} \left(1 - \frac{y^2}{r^2}\right) \end{aligned}$$

Dadurch ergibt sich für die Spannungen in x-Richtung σ_x folgender Ausdruck:

$$\sigma_x = \sigma_r \sin^2\theta + \sigma_\theta \cos^2\theta + \tau_{r\theta} \sin 2\theta \quad (6.5)$$

Für die Spannung in y-Richtung σ_y ergibt sich:

$$\sigma_y = \sigma_r \cos^2\theta + \sigma_\theta \sin^2\theta - \tau_{r\theta} \sin 2\theta \quad (6.6)$$

Die Schubspannung kann mit folgender Gleichung im kartesischen Koordinatensystem berechnet werden:

$$\tau_{xy} = (\sigma_r - \sigma_\theta) \sin\theta \cos\theta + \tau_{r\theta} \cos 2\theta \quad (6.7)$$

Für den ebenen Spannungszustand kann die Spannungsverteilung mit Hilfe der Lösungen nach Michell (1899) in das Verschiebungsfeld in Zylinderkoordinaten umgerechnet werden [187]. Für die radiale Komponente gilt nach Umformen, Zusammenfassen und Auflösen folgender Ausdruck:

$$u_r = \frac{\sigma r \cos(2\theta)}{4G} \left(1 + (\kappa + 1) \frac{a^2}{r^2} - \frac{a^4}{r^4}\right) + \frac{\sigma r}{8G} \left((\kappa - 1) + 2\frac{a^2}{r^2}\right) \quad (6.8)$$

Die tangentielle Komponente der Verschiebung u_θ kann wie folgt berechnet werden:

$$u_\theta = -\frac{\sigma r \sin(2\theta)}{4G} \left(1 + (\kappa - 1) \frac{a^2}{r^2} + \frac{a^4}{r^4}\right) \quad (6.9)$$

Die Übertragung in kartesische Koordinaten gelingt mit Hilfe der Gleichungen:

$$u_x = u_r \cos\theta - u_\theta \sin\theta \quad \text{und} \quad u_y = u_\theta \cos\theta + u_r \sin\theta \quad (6.10)$$

Damit können schließlich die beiden folgenden Gleichungen zur Berechnung der Verschiebungen in x- und y-Richtung im kartesischen Koordinatensystem hergeleitet werden. Für die Verschiebung in x-Richtung u_x gilt [186]:

$$u_x(r, \theta) = \frac{\sigma a}{8G} \left(\frac{r}{a} (\kappa - 3) \sin\theta + \frac{2a}{r} ((1 - \kappa) \sin\theta + \sin 3\theta) - \frac{2a^3}{r^3} \sin 3\theta \right) \quad (6.11)$$

Für die Verschiebung in y-Richtung u_y gilt entsprechend:

$$u_y(r, \theta) = \frac{\sigma a}{8G} \left(\frac{r}{a} (\kappa + 1) \cos\theta + \frac{2a}{r} ((1 + \kappa) \cos\theta + \cos 3\theta) - \frac{2a^3}{r^3} \cos 3\theta \right) \quad (6.12)$$

mit dem Schubmodul $G = E/2(1 + \nu)$ und der Konstanten $\kappa = (3 - \nu)/(1 + \nu)$. Aufgrund der Symmetrie der Platte ist es ausreichend, nur ein Viertel der Platte zu betrachten. Die x- und die y-Achse sind in diesem Fall die Spiegelachsen. Zur Durchführung der Berechnung wurden virtuelle mechanische Materialeigenschaften sowie Modellparameter definiert, die sowohl in das analytische Modell eingesetzt als auch in den Simulationsmodellen verwendet wurden. In Tabelle 6.1 sind die linear-elastischen Materialeigenschaften sowie der Modellparameter Lochradius, mit denen die Validierung durchgeführt wurde, zusammengefasst.

Tabelle 6.1.: Materialeigenschaften und Modellparameter für die Validierung der PD-Methode.

Eigenschaft / Parameter	Einheit	Wert
E-Modul E	GPa	100
Querkontraktionszahl ν	-	1/3
Lochradius a	mm	10

Zur Abschätzung der geeigneten Modellgröße wurde zunächst eine hinreichend große Plattenkantenlänge von 300 mm gewählt und damit die Verteilung der Verschiebungen sowie der Spannungen berechnet. In Abbildung 6.2 (a) und (b) sind die entsprechenden Profile entlang der Symmetrieachsen dargestellt. Die Verschiebungen in Abbildung 6.2a zeigen abgesehen von einem nahezu horizontalen Verlauf direkt am Loch einen linear steigenden (in y-Richtung) bzw. einen linear fallenden (in x-Richtung) Verlauf entlang der Symmetrieachsen ohne dass sie gegen einen Grenzwert laufen würden. Dies bedeutet erwartungsgemäß, dass sich die Platte in Zugrichtung verlängert und senkrecht zur Belastungsrichtung kontrahiert. Durch die Analyse dieser Verläufe der Verschiebungen kann keine Kantenlänge als Grenzwert ermittelt werden. Im Gegensatz dazu laufen die Verläufe der Spannungsprofile in Abbildung 6.2b auf Grenzwerte zu. So kann für die Spannung in y-Richtung ein Grenzwert von 95 MPa und für die Spannung in x-Richtung ein Grenzwert von 0 MPa beobachtet werden. Die Spannungsverläufe nähern sich bereits ab einer Kantenlänge von etwa 100 mm den ermittelten Grenzwerten an.

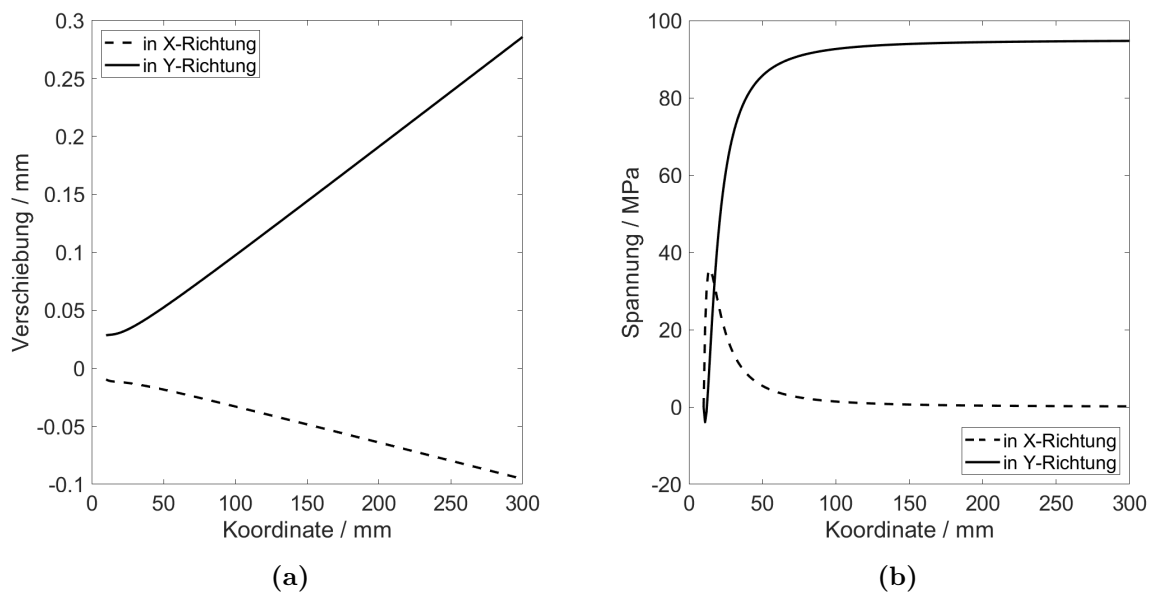


Abbildung 6.2.: Verschiebung in x- und y-Richtung entlang der jeweiligen Symmetrieachse (a) und Spannung in x- und y-Richtung entlang der Symmetrieachsen (b) berechnet mit Hilfe der analytischen Gleichung nach Kirsch.

Aus dieser Untersuchung lässt sich durch die Analyse der Spannungsprofile somit eine Mindestkantenlänge von 100 mm für die Simulationsmodelle identifizieren. Darunter wäre die Abweichung signifikant, darüber wäre der Berechnungsaufwand unverhältnismäßig hoch. Daher wurde in allen folgenden Untersuchungen eine Kantenlänge von 100 mm in den Simulationsmodellen verwendet. Die resultierende tangentielle Spannungsverteilung auf der Platte ist in Abbildung 6.1b abgebildet. Die Zugspannung beträgt 95 MPa . Gemäß der Theorie konzentriert sich an der Lochkante in Zugrichtung die Druckspannung. Im Gegensatz dazu ist

senkrecht zur Zugrichtung, also am Loch-Äquator, eine Konzentration der Zugspannung von 285 MPa in dreifacher Höhe der angelegten Spannung an der Lochkante zu beobachten. Dies ist gleichzeitig die maximale Spannung auf der Platte und stimmt mit der theoretischen Herleitung in Gleichung 6.4 überein. Die resultierenden Spannungen umgerechnet ins kartesische Koordinatensystem parallel (y-Richtung) und senkrecht (x-Richtung) zur Belastungsrichtung sind in Abbildung 6.3 dargestellt. In Belastungsrichtung sind ausschließlich Zugspannungen beobachtbar mit einem Maximum von 285 MPa im Bereich der Lochkante an der horizontalen Symmetrieachse (Abbildung 6.3b). Die Spannungsverteilung in x-Richtung (senkrecht zur Belastungsrichtung) in Abbildung 6.3a ist grundsätzlich niedriger. An zwei Positionen auf der Platte liegen Spannungskonzentrationen sowohl im Druck- als auch im Zugbereich vor. Eine maximale Druckspannung von -95 MPa wurde an der Lochkante in Zugrichtung an der Symmetrieachse sowie eine Zugspannung von 53 MPa wurde an der Lochkante in einem Winkel von 45° vom Lochmittelpunkt identifiziert.

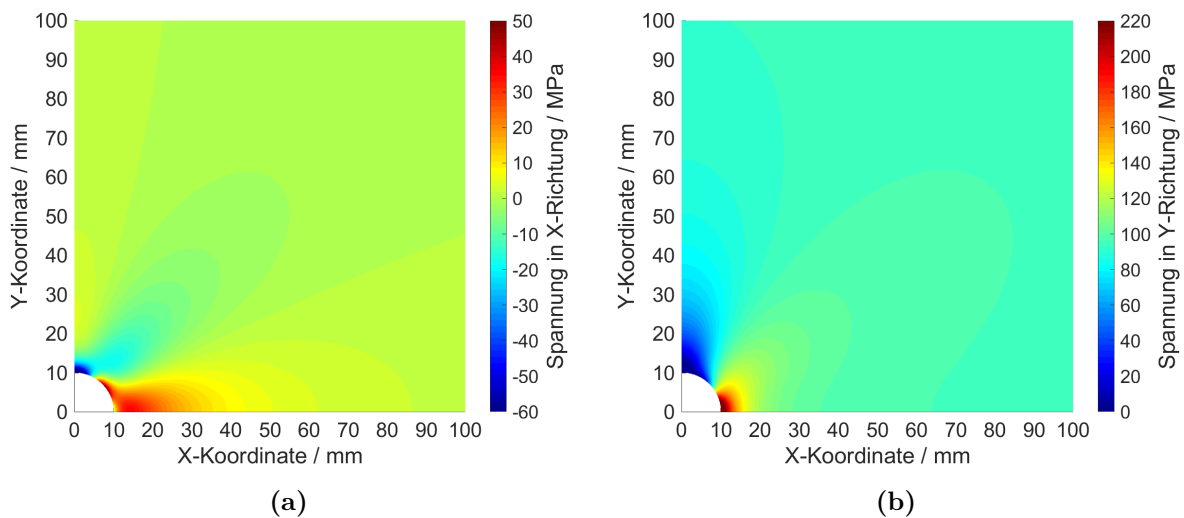


Abbildung 6.3.: Spannungsverteilung in der Platte berechnet mit Hilfe der analytischen Gleichung nach Kirsch für einen Lochradius $a = 10$ mm mit einer angelegten Zugspannung von 95 MPa in kartesische Koordinaten umgerechnet in x-Richtung mit Gleichung 6.5 (a) und in y-Richtung mit Gleichung 6.6 (b).

Die Verschiebungen in Zugrichtung (y-Richtung) und quer zur Zugrichtung (x-Richtung) in Abbildung 6.4 zeigen die erwartete Verteilung. In Zugrichtung sind die maximalen Verschiebungen an der Oberkante der Platte beobachtbar. Dies ist auch der Bereich auf der Platte an der die Last aufgebracht wird. Zudem ist feststellbar, dass durch die lokale Reduzierung der Steifigkeit der Platte, bedingt durch das eingebrachte Loch, die Verschiebung in y-Richtung an der Lochkante größer ist als im restlichen Teil der Platte, der den gleichen Abstand zur Oberkante hat. Die Verschiebung quer zur Zugrichtung in Abbildung 6.4a ist negativ. Dies ist bedingt durch die Querkontraktion, die durch die freien Kanten quer zur Zugrichtung wirken kann.

Die gleichen Symmetriebedingungen gelten für die FEM-Simulation. Das FE-Modell ist zweidimensional und besteht aus Elementen, die einen ebenen Spannungszustand (CPS4R) mit einer reduzierten Anzahl an Integrationspunkten abbilden. Das FE-Netz wurde mit 240.000 Elementen sehr fein gewählt. Eine Netzstudie wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt, da aufgrund des linear-elastischen Materialverhaltens und der Dimensionalität des FE-Modells die Berechnungszeit im Bereich von Sekunden liegt und damit sehr gering ist. Zur Vergleichbarkeit mit den PD-Simulationen wurde die gleiche Last mit einer maximalen Verschiebung von $0,1$ mm

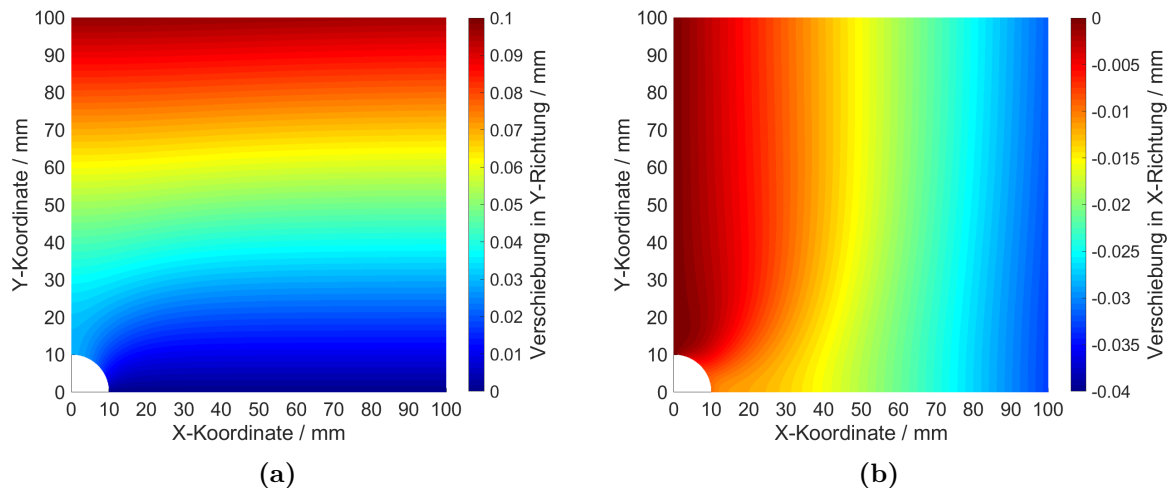


Abbildung 6.4.: Verschiebung auf der Platte berechnet mit Hilfe der analytischen Gleichung nach Kirsch für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ mit einer angelegten Zugspannung von 95 MPa in Zugrichtung (y -Richtung) mit Gleichung 6.11 (a) und senkrecht zur Zugrichtung (y -Richtung) (b) mit Gleichung 6.12.

aufgebracht. Ebenso wurde das explizite Lösungsschema verwendet. Eine Dehnratenabhängigkeit wurde aufgrund der quasistatischen Bedingungen nicht erwartet und auch nicht festgestellt. Die resultierenden Verteilungen der Verschiebungen und der Spannungen in x - und y -Richtung sind in Kapitel C im Anhang als Kontur-Darstellung dargestellt. Insbesondere die FEM-Ergebnisse der Verschiebungen sind mit den analytisch berechneten Verschiebungen nahezu identisch (Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8). Der Unterschied der maximalen und minimalen Spannung im Vergleich zum analytischen Modell kann auf numerische Ungenauigkeiten durch die Diskretisierung zurückgeführt werden. Jedoch bewegt sich die Abweichung bei etwa 2% bzw. 4%. Die Spannungen in x - und y -Richtung, die mit Hilfe der analytischen Lösung und dem FE-Modell berechnet wurden, wurden im Folgenden mit den Ergebnissen der *Peridynamics*-Methode verglichen.

6.1.2. Peridynamics

Zum direkten Vergleich mit dem analytischen Ergebnis und dem FE-Ergebnis wird für die peridynamischen Untersuchungen ein zweidimensionales Vollmodell erstellt. Die Geometrie und die Randbedingungen entsprechen denen der Skizze in Abbildung 6.1a. Die gesamte Kantenlänge der quadratischen Platte beträgt somit 200 mm . Der Radius des Loches im Zentrum der Platte wurde mit 10 mm ebenfalls aus den vorangegangenen Berechnungen übernommen. Die Last wird als Verschiebung über eine dünne Randschicht mit einer Dicke von vier Partikellagen an der Ober- und Unterkante des Modells aufgebracht. In LAMMPS wird dies über die Funktion *fix deform* gelöst. Hierbei wird die Länge und Breite der Box während der Simulation kontinuierlich verändert. In diesem Fall wurde eine Dehnratenrate vorgegeben. Die Modellkanten senkrecht zur Zugrichtung werden als freie Kanten angenommen. Dadurch ist das Modell in der Lage zu kontrahieren. Vorangegangene Untersuchungen beispielsweise von Silling und Askari (2005) oder Diehl et al. (2016) konnten einen großen Einfluss des Verhältnisses von Horizont zu Gitterkonstante auf die Ergebnisgenauigkeit feststellen. Diese Untersuchungen haben ein Optimum bei einem Verhältnis von drei identifiziert [121, 123]. Dieses Verhältnis wird daher in allen folgenden peridynamischen Simulationen als konstant angenommen. Zur Validierung werden dann das resultierende Verschiebungsfeld sowie die Spannungsverteilung mit

den analytischen Modellergebnissen sowie den FEM-Ergebnissen verglichen. Vergleichbar mit den Materialmodellen der FEM sind auch bei der PD-Konstitutivmodelle notwendig, die das Materialverhalten beschreiben. In LAMMPS sind bereits verschiedene Konstitutivmodelle für unterschiedliches Materialverhalten implementiert. Da sich die Untersuchungen auf das spröde Mg-Spinell konzentriert, wurde ein Materialmodell mit linear-elastischem Materialverhalten ausgewählt, das sogenannte Prototype Microelastic Brittle. Dieses wurde aufgrund der geringen Anzahl an Materialparametern und damit einer geringen Komplexität für die Simulation verwendet. Details zu dem *bond-based* PMB-Materialmodell finden sich in Kapitel 2.4.3.

Konstitutivmodell: Prototype Microelastic Brittle (PMB)

Das PMB-Modell ist ein Konstitutivmodell für PD-Simulationen mit der geringsten Anzahl an Materialparametern. Im Grunde beschreibt es Massepunkte in einer Gitterstruktur, die über elastische Federn miteinander verbunden sind. Bei einer festgelegten, kritischen Dehnung dieser Federn lösen sie sich. Das Lösen der Federn wiederum erhöht eine lokale Schädigungskonstante D . Ist diese Schädigungskonstante bei 1 angelangt bedeutet es, dass alle Federn bzw. Bindungen zu den Nachbarn gelöst wurden und Rissinitiierung oder Risswachstum eingesetzt hat. Durch die Einfachheit des Materialmodells ist das PMB-Modell daher am besten geeignet, die Einflussgrößen der *Peridynamics* Simulationen zu untersuchen. Da vorangegangene Experimente gezeigt haben, dass das untersuchte Material linear-elastisches Verhalten bis zum Bruch aufweist, kann angenommen werden, dass das PMB-Modell hinreichend genaue Simulationsergebnisse liefert. Die folgenden vier Parameter sind zur vollständigen Beschreibung des Materialmodells notwendig.

- Bindungskonstante c
- Horizont δ
- krit. Dehnung s_c
- Schädigungskonstante $\tilde{\alpha}$

Die Bindungskonstante c , die das elastische Verhalten definiert und sich mittels Gleichung 2.14 oder Gleichung 2.15 berechnen lässt sowie der Horizont δ , der üblicherweise dem dreifachen der Gitterkonstante entspricht, können als gegeben betrachtet werden. In Tabelle 6.2 sind die Materialeigenschaften sowie die Eingangsparameter für die PD-Simulation zusammengefasst.

Tabelle 6.2.: Materialeigenschaften und Eingangsparameter für die Untersuchungen zur Validierung der PD-Simulationsmethode.

Eigenschaft	Einheit	Wert
E-Modul E	GPa	100
krit. Energiefreisetzungsrate G_{Ic}	J/m^2	2
Bindungskonstante c	-	$1,13 \times 10^{23}$
Gitterabstand	m	0,0005
Dichte ρ	kg/m^3	2200
krit. Dehnung s_c	-	$3,963 \times 10^{-6}$
Horizont σ	m	0,0015001
Volumen V	m^3	$0,422 \times 10^{-9}$
Schädigungskonstante $\tilde{\alpha}$	-	0,25

Simulationsergebnisse

Abbildung 6.5 zeigt das resultierende Verschiebungsfeld im untersuchten Viertel der Platte. Die Farbskalierung entspricht zur direkten Vergleichbarkeit der Skalierung in der Darstellung der analytischen Lösung. Die Verschiebung in Belastungsrichtung in Abbildung 6.5a ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der analytischen Lösung (Abbildung 6.4b). Die Oberkante wird in Belastungsrichtung verschoben, wohingegen die Unterkante gar keine Verschiebung aufweist. Die Verteilung der Verschiebung senkrecht zur Belastungsrichtung in Abbildung 6.5b ist ebenfalls nahezu identisch mit dem analytischen Ergebnis (Abbildung 6.4a). Einzig im Bereich der vom Loch entfernten Plattenecke ist eine geringer Abweichung der Querverschiebung feststellbar. Hier ist die Kontraktion ausgeprägter im Vergleich zur analytischen Lösung.

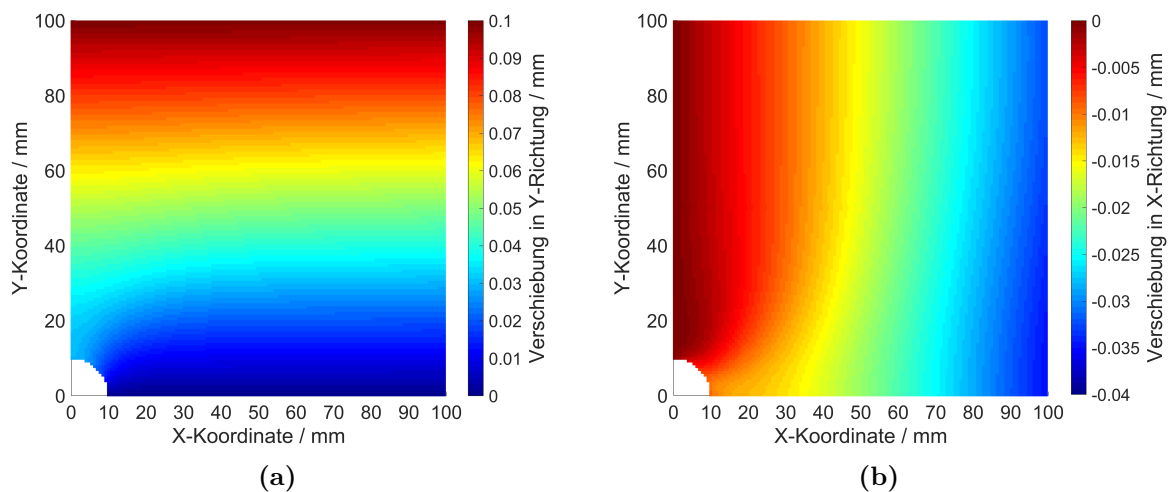


Abbildung 6.5.: Verschiebung in der Platte mit *Peridynamics* berechnet für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ in Belastungsrichtung (y-Richtung) (a) und senkrecht zur Belastungsrichtung (x-Richtung) (b).

Die resultierende Spannungsverteilung zeigt Abbildung 6.6. Durch den direkten Vergleich mit der Spannungsverteilung der analytischen Lösung in Abbildung 6.3 wird durch den Farbverlauf deutlich, dass die Spannungsniveaus sehr ähnlich sind. Die Positionen der Spannungskonzentrationen können für beide Spannungskomponenten gut reproduziert werden. Die Positionen der maximalen Spannungen liegen, wie analytisch berechnet, an der Lochkante. Für die Spannung in Belastungsrichtung liegt die Spannungskonzentration an der Lochkante senkrecht zur Belastungsrichtung mit einer maximalen Spannung von 147 MPa. Die maximale Spannung senkrecht zur Belastungsrichtung liegt in einem Winkel von 45° zu dieser mit einem Wert von 27 MPa. Beide Werte liegen ca. 10 % unter den Werten der analytischen Lösung. Bereits bekannt, durch die Beobachtung bei der Verteilung der Verschiebung und damit eine Folge daraus, ist die Abweichung in der Loch-entfernten Ecke.

Die Verteilungen der Verschiebung und der Spannung der PD-Simulationen sowie die analytischen Lösungen weisen visuell große Übereinstimmungen auf. Da dieser visuelle Abgleich jedoch ungenau ist, werden entlang der Symmetrieachsen Profile sowohl der Verschiebungen als auch der Spannungen erzeugt und mit den Ergebnissen der analytischen Lösungen sowie der FEM Simulationen verglichen. Abbildung 6.7 zeigt die Verschiebungsprofile in x- und y-Richtung. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist für beide Richtungen sehr hoch. Eine leichte Differenz von 5,1 % (FEM) und von 6,0 % (PD) zeigt sich in Abbildung 6.7a im Vergleich zur analytischen Lösung. In Abbildung 6.7b belaufen sich die größten Abweichung auf 3,7 % (FEM) bzw. 4,3 % (PD) im Vergleich zur analytischen Lösung. Diese geht auf die Annahme zurück, dass die Platte

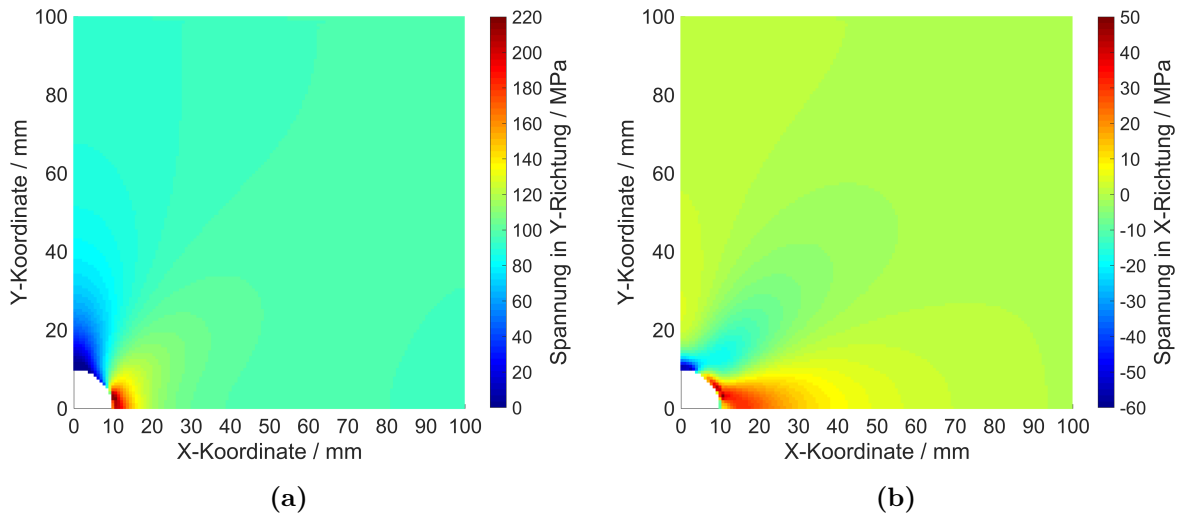


Abbildung 6.6.: Spannungen in der Platte mit Peridynamics berechnet für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ in Belastungsrichtung (y-Richtung) mit einer maximalen Spannung von 147 MPa (a) und senkrecht zur Belastungsrichtung (x-Richtung) mit einer maximalen Spannung von 27 MPa (b).

quer zur Belastung eine infinite Ausdehnung besitzt. Die Dimensionen der numerischen Modelle sind aufgrund des Berechnungsaufwandes jedoch begrenzt. Es kann angenommen werden, dass mit zunehmender Modellgröße die Übereinstimmung ebenfalls weiter zunimmt.

Das Profil entlang der Symmetrieachsen, der resultierenden Spannung in x- als auch in y-Richtung ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Diese Spannungen werden ebenfalls mit dem Ergebnis der Kirsch-Gleichungen (Gleichung 6.5 und Gleichung 6.6) sowie den FEM-Ergebnissen verglichen. Grundsätzlich ist eine gute Übereinstimmung aller Ergebnisse feststellbar. Eine Abweichung tritt hauptsächlich an der Kante zum Loch in der Plattenmitte sowie am äußeren Rand des Modells auf. Senkrecht zur Belastungsrichtung in Abbildung 6.8a zeigt sich die ausgeprägte Kontraktion der analytischen Lösung in einer Erhöhung der Spannung um 1,4 MPa an den Außenkanten. Hier sind die numerischen Ergebnisse mit 0,03 MPa bzw. 0,04 MPa nahezu identisch. Die Differenz zur analytischen Lösung deutet auf den Einfluss der Modellgröße hin. In Richtung Plattenmitte sind die Verläufe parallel. Die Spannungen in Belastungsrichtung an der Lochkante in Abbildung 6.8b weichen wiederum voneinander ab. Hier liegt das Spannungslevel des peridynamischen Ergebnisses unterhalb der Spannungen der analytischen Lösung sowie des FEM-Ergebnisses. Das Ergebnis der PD-Simulation folgt zunächst der analytischen Lösung, um dann am Rand des Loches diese zu unterschätzen. Das FEM-Ergebnis liegt an der Außenkante unterhalb der anderen Ergebnissen und nähert sich bis zur Lochkante an die analytische Lösung an. Die größten Abweichungen gegenüber der analytischen Lösung weisen die PD-Ergebnisse mit 14,3 MPa in x-Richtung und mit 3,9 MPa in y-Richtung auf. Demgegenüber zeigt das FEM-Modell Abweichungen von 2,55 MPa (x-Richtung) und 2,49 MPa (y-Richtung).

In der gezeigten Untersuchung wurde eine Dehnrates von $1,0 \times 10^{-2} \text{ 1/s}$ gewählt. Zur Sicherstellung des Gleichgewichtszustandes wurden Untersuchungen zum Einflusses der Dehnrates auf das Simulationsergebnis durchgeführt. Diese befinden sich im Anhang in Kapitel C. Nach den Untersuchungen zur Validierung des Verschiebungs- und des Spannungsfeldes anhand des Beispiels der Platte mit Loch, werden im folgenden Abschnitt die Schädigungsmechanik betrachtet.

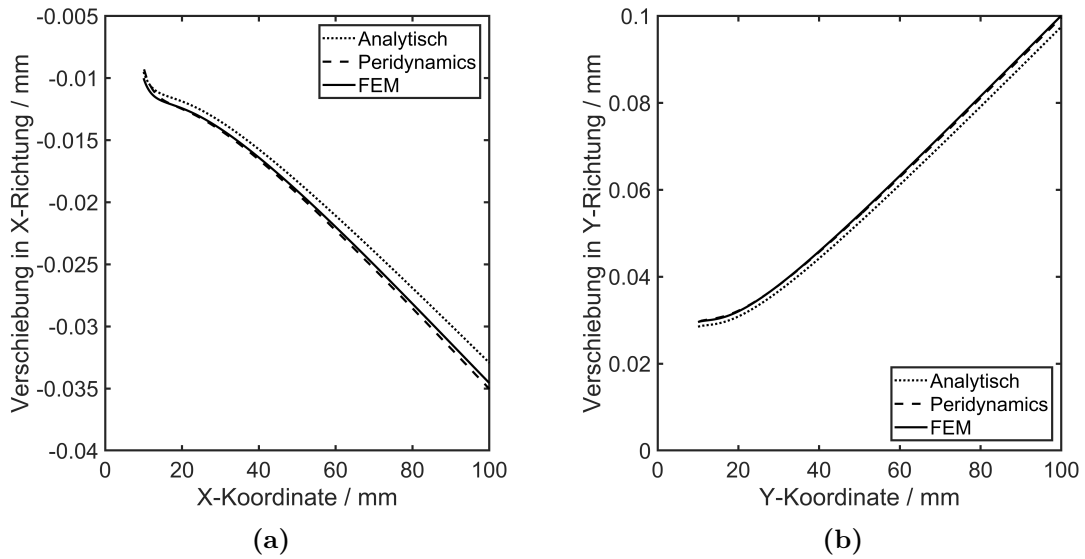


Abbildung 6.7.: Vergleich der berechneten Verschiebungen in der Platte für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ mit einer angelegten Zugspannung von 95 MPa in x-Richtung (a) und in y-Richtung (Belastungsrichtung) (b).

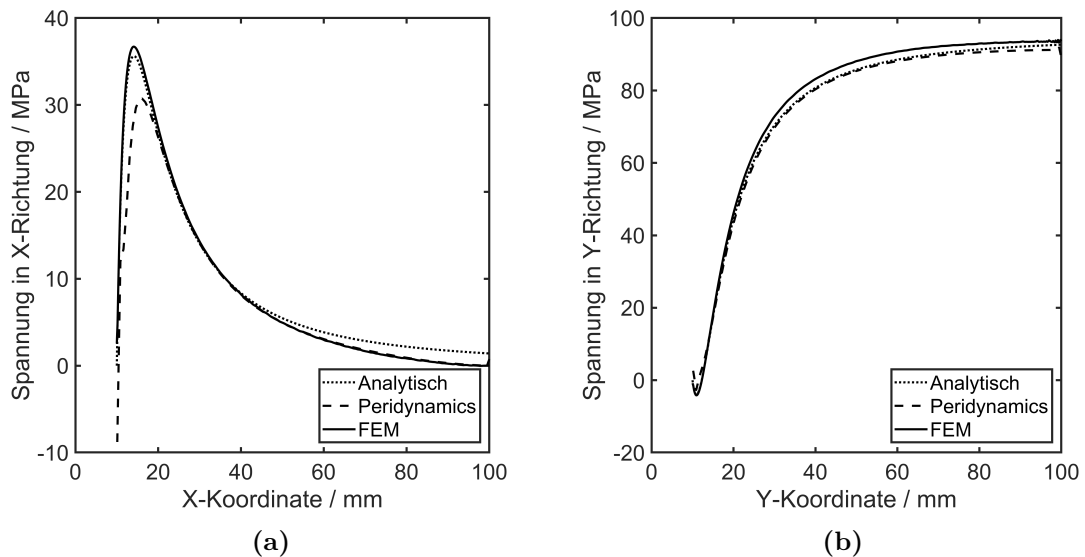


Abbildung 6.8.: Vergleich der berechneten Spannungen in der Platte für einen Lochradius $a = 10 \text{ mm}$ mit einer angelegten Zugspannung von 95 MPa in x-Richtung (a) und in y-Richtung (b).

6.2. Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung

Mit dem vorherigen Beispiel, der *Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung*, sollten die Verschiebungen sowie die daraus resultierenden Spannungen in den PD-Simulationen validiert werden. Das nun folgende Beispiel, der *Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung*, dient zur Validierung des Schädigungsmodells. Für dieses zweidimensionale Fallbeispiel existiert ebenfalls eine analytische Lösung, womit die Bruchspannung berechnet werden kann. Diese dient zum Abgleich mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen. Abbildung 6.9 zeigt dieses Fallbeispiel schematisch. Die Länge der Kerbe a steht hierbei in einem konstanten Verhältnis zur Breite L und Länge $2L$ der Platte. Da hier die eingebrachte Kerbe eine Länge von 5 mm besitzt, ergibt sich daraus für die Länge der Platte ein Wert von 80 mm und für die Breite 40 mm .

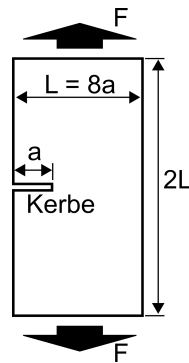


Abbildung 6.9.: Schematische Darstellung des Beispiels Zugbelastung an Platte mit einseitiger Kerbe.

Die Last entspricht einer Zugbelastung an der Ober- und Unterkante der rechteckigen Platte. Vergleichbar mit dem Beispiel im vorherigen Abschnitt handelt es sich um ein zweidimensionales Problem.

6.2.1. Analytische Lösung

Auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik kann für eine endliche Platte mit Kerbe mit der folgenden Gleichung die kritische Spannung σ_F zur Initiierung eines Risses berechnet werden [188]:

$$\sigma_F = K_{Ic} \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \left(1,12 - 0,23 \frac{a}{L} + 10,55 \frac{a^2}{L^2} - 21,72 \frac{a^3}{L^3} + 30,39 \frac{a^4}{L^4} \right)^{-1} \quad (6.13)$$

mit der Anfangsrisslänge a , der Breite der Platte L und der Bruchzähigkeit K_{Ic} des Materials. Die Bruchzähigkeit kann mit folgendem Zusammenhang der linear-elastischen Bruchmechanik berechnet werden:

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{G_{Ic} E}{1 - \nu^2}} \quad (6.14)$$

mit dem E-Modul E , der Querkontraktionszahl ν und der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} . Die verwendeten Materialeigenschaften sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Die resultierende Bruchzähigkeit $K_{Ic} = 0,47\text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ liefert, eingesetzt in die Gleichung 6.13, schließlich die Bruchspannung in Zugrichtung. Die berechnete Bruchspannung ergibt sich zu $\sigma_F = 3,1\text{ MPa}$. Dieser Wert dient nun als Vergleichswert in den folgenden PD-Simulationen. An

dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die berechnete Bruchspannung auf Basis von künstlichen Materialparametern berechnet wurde und daher nicht vergleichbar ist mit experimentellen Werten. Der Fokus lag hierbei auf dem Vergleich der Methoden. Ergebnisse, die experimentellen Werten entsprechen, könnten beispielsweise durch einen inversen Modellierungsansatz durch Anpassung der Eingangswerte erhalten werden.

6.2.2. Peridynamics

Zur Validierung der PD-Simulation wird der Moment der Rissinitiierung betrachtet. Dazu wird die mittlere Spannung in der Platte mit dem analytischen Ergebnis verglichen. Die kritische Dehnung s_c steht hier im Fokus der Untersuchungen. Da die Randbedingungen des analytischen Modells für den zweidimensionalen Fall vorliegen, wird für das Simulationsmodell die kritische Dehnung nach Gleichung 2.19 berechnet. In Abhängigkeit der kritischen Dehnung stellt sich die Bruchspannung im Simulationsmodell entsprechend ein. Die berechnete kritische Dehnung s_c liegt bei $0,13 \times 10^{-3}$. Der Gitterabstand betrug in den PD-Simulationen $0,4 \times 10^{-3} \text{ m}$ und die Größe des Zeitinkrements war $1,0 \times 10^{-07} \text{ s}$. Abbildung 6.10a zeigt die Verteilung der Spannungen auf der Platte in Zugrichtung zum Zeitpunkt des Anrisses. Die Spitze der Kerbe in der Mitte der Platte ist deutlich anhand der maximalen Spannung auf der Platte zu erkennen. Die umliegende Spannungsverteilung ist homogen und die mittlere Spannung entspricht etwa einem Drittel des Wertes an der Kerbspitze. In Abbildung 6.10b ist die resultierende, gemittelte Spannung in der Platte über der Dehnung bis zum Anriss dargestellt. Die Steigung der Kurve entspricht der Hooke'schen Gerade, die durch den E-Modul bestimmt wird. Dieser liegt mit 102 GPa leicht über dem vorgegebenen E-Modul von 100 GPa. Diese Abweichung von 2% liegt im Rahmen der numerischen Ungenauigkeit. Die aus dem Simulationsmodell bestimmte kritische Bruchspannung liegt bei 3,16 MPa. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem Wert, der mittels Gleichung 6.13 mit 3,1 MPa berechnet wurde. Die maximale Spannung an der Risspitze zum Zeitpunkt der Rissinitiierung wurde mit 11,9 MPa bestimmt.

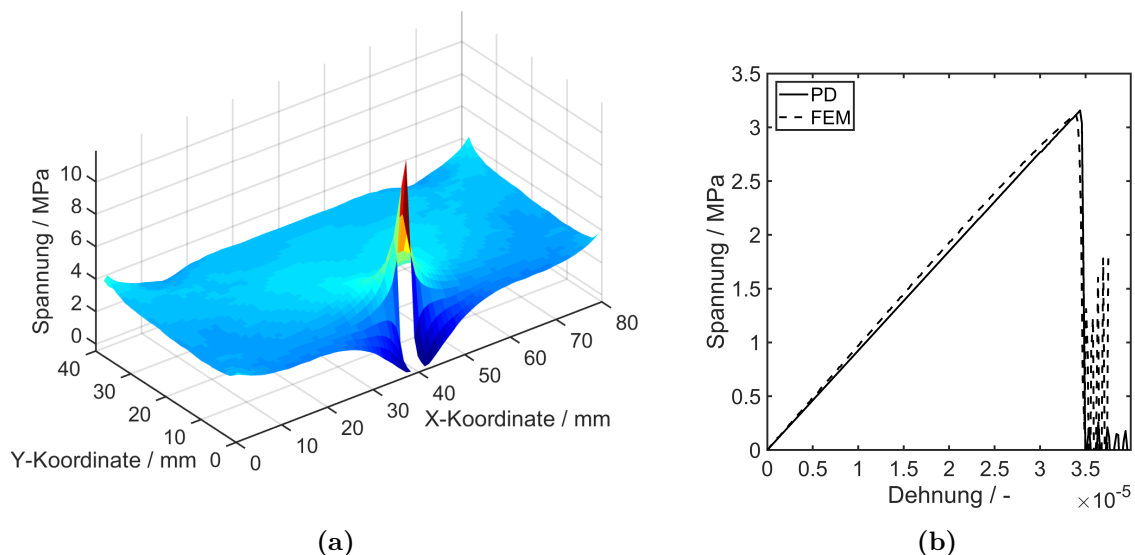


Abbildung 6.10.: Spannungsverteilung in Zugrichtung zum Zeitpunkt des Anrisses der Platte berechnet mit PD mit einer Bruchspannung von 3,16 MPa (a) und die resultierende Spannungs-Dehnungskurve (b).

Die Verteilung der Verschiebungen und die Spannungsverteilung in Zugrichtung ist in

Abbildung 6.11 zu sehen.

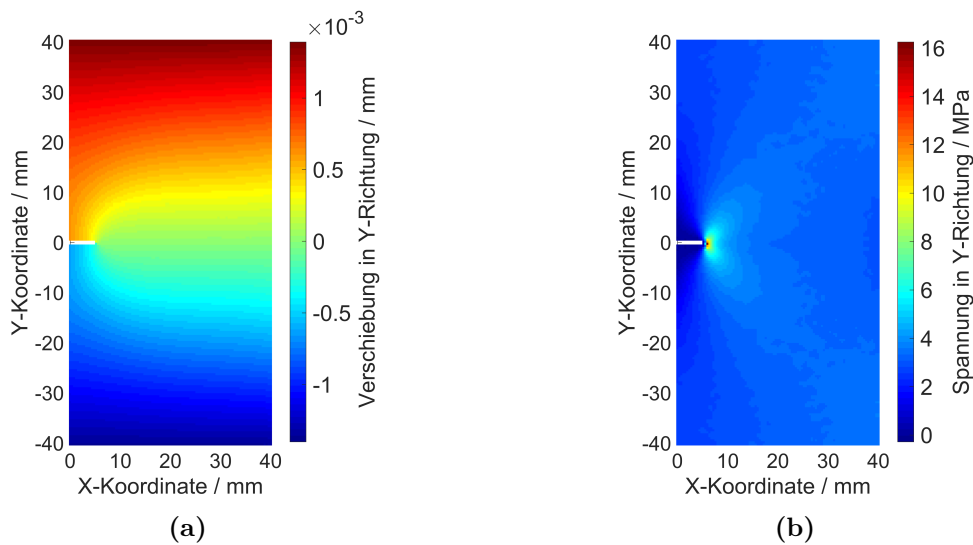


Abbildung 6.11.: Verteilung der Verschiebungen in Zugrichtung (a) und Spannungsverteilung in Zugrichtung zum Zeitpunkt des Anrisses der Platte (b) berechnet mit PD.

Aufgrund der guten Übereinstimmung der mit Gleichung 6.13 berechneten Bruchspannung mit der Bruchspannung, die mittels PD-Simulation aus der Spannungs-Dehnungskurve bestimmt wurde (Abbildung 6.10b) und dem E-Modul, der aus dem linearen Anteil der Spannungs-Dehnungskurve bestimmt wurde, kann von einer erfolgreichen Validierung gesprochen werden. Im folgenden Abschnitt wird die Gesetzmäßigkeit der Gleichung 6.13 überprüft, indem in der Simulation die Anrisslänge variiert und gegen die resultierende Bruchspannung aufgetragen wird.

6.2.3. Finite-Elemente-Methode

Die Untersuchungen mittels Finite-Elemente-Methode dienen ebenfalls zur Validierung der PD-Methode. Da in diesem Fallbeispiel Schädigung relevant ist, muss neben dem Materialmodell auch ein Schädigungsmodell verwendet werden. Dies macht einen schrittweisen Aufbau des Modells notwendig. In einem ersten Schritt wurde das Schädigungsmodell validiert. Hierzu wurden zunächst die virtuellen Materialeigenschaften verwendet, welche bereits in Kapitel 6.2.2 zum Einsatz kamen. Diese sind in Tabelle C.2 zusammengefasst. Die Validierung fand anhand des Fallbeispiels statt, welches ebenfalls bereits zur Validierung der PD-Methode verwendet wurde und eine analytische Auswertung zulässt. Das Beispiel ist in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Zum Einsatz kam ein Schädigungsmodell, welches für sprödes Materialverhalten geeignet und in ABAQUS bereits verfügbar ist. Da nicht alle Parameter des ausgewählten Schädigungsmodells experimentell zugänglich sind, wurde zur Bestimmung dieser Parameter vorab eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Insbesondere die Rissöffnungsdehnung wurde im Rahmen dieser Analysen genauer betrachtet.

Modellbeschreibung

Das Schädigungsmodell für sprödes Materialverhalten wird in ABAQUS als **BRITTLE CRACKING*-Schädigungsmodell bezeichnet [119]. Diesem **BRITTLE CRACKING*-Schädigungsmodell liegt ein Spannungs-Verschiebungsansatz mit einer bilinearen Form zu Grunde, wie er auch beispielsweise bei den Kohäsivzonen-Modellen für spröde Materialien zum Einsatz kommt. Das Schädigungsmodell besteht im Wesentlichen aus drei Funktionen. Alle drei Funktionen

müssen aktiviert sein, damit die Schädigung mit Hilfe der Elementausfall-Methode modelliert werden kann. Zusätzlich muss beachtet werden, dass die Feld-Variable *STATUS* gespeichert wird, sodass die jeweiligen geschädigten Elemente auch aus dem Netz herausgelöscht werden können. Weitere Details finden sich in den Grundlagen in Kapitel 2.4.2. Im Rahmen der Validierung wurden die Materialkennwerte, die in Tabelle 6.2 zusammengefasst sind, verwendet. Da experimentelle Daten zur kritischen Verschiebung u_c und zum Scherverhalten des Materials nach der Rissbildung fehlen und damit die Parameter für die Funktionen *BRITTLE FAILURE und *BRITTLE SHEAR nicht vorliegen, werden diese mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse ermittelt bzw. der Einfluss dieser Parameter auf das Rissbild sowie die berechnete Bruchenergie untersucht. Der sogenannte „shear-retention“-Faktor bewegt sich zwischen 1,0 und 0,0. ABAQUS verlangt einen tabellarischen Eintrag des Zusammenhangs von Scherretentionsfaktor mit Rissöffnungsdehnung. Das erste Wertepaar muss laut ABAQUS Handbuch $\rho = 1,0$ sowie $\varepsilon_{nn}^{ck} = 0,0$ betragen [119]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird angenommen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Parametern existiert. Das bedeutet, dass für $\rho = 0,0$ eine entsprechende Rissöffnungsdehnung gefunden werden muss. Für die kritische Verschiebung u_c wurde ein Wert von 0.0012 mm identifiziert. Die Randbedingungen für die FEM-Simulation entsprechen denen der PD-Simulation. Das FE-Modell ist zweidimensional und besteht aus Elementen, die einen ebenen Verzerrungszustand (CPE4R) mit einer reduzierten Anzahl an Integrationspunkten abbilden. Das FE-Netz besteht aus 3.235 Elementen und 3.364 Knoten. Das FE-Modell zur Durchführung der Sensitivitätsanalyse ist im Anhang in Abbildung C.4 dargestellt. Der Grundkörper (grau) besitzt linear-elastisches Materialverhalten. Die Elemente des modellierten Risspfades (rot) besitzen zusätzlich zum linear-elastischen Materialverhalten noch Schädigungseigenschaften. Dadurch können diese Elemente im Laufe der Simulation bei Erreichen des Schädigungskriteriums ausfallen und somit Risswachstum abbilden.

Simulationsergebnisse

Die Simulationsergebnisse der FE-Simulationen sind als Kontur-Darstellungen in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Verteilung der Verschiebung in Abbildung 6.12a zeigt eine sehr hohe Übereinstimmung mit den PD-Simulationsergebnissen in Abbildung 6.11a. Beim Vergleich der Spannungsverteilungen fällt auf, dass die Verteilungen das gleiche Niveau besitzen. Hier zeigt lediglich die Spannung an der Rissspitze eine deutliche Abweichung zu den PD-Simulationsergebnissen (Abbildung 6.11b). Dies könnte auf die Darstellung der Schädigung mittels der EET zurückzuführen sein, da durch die EET die Rissspitze eine finite Breite entsprechend der Diskretisierung aufweist, die signifikant von den realen Bedingungen und den Bedingungen bei der PD abweicht.

Dennoch wird das globale mechanische Verhalten korrekt abgebildet, wie die Spannungs-Dehnungskurve in Abbildung 6.10b zeigt, die mit der Kuve der PD-Simulation gut übereinstimmt.

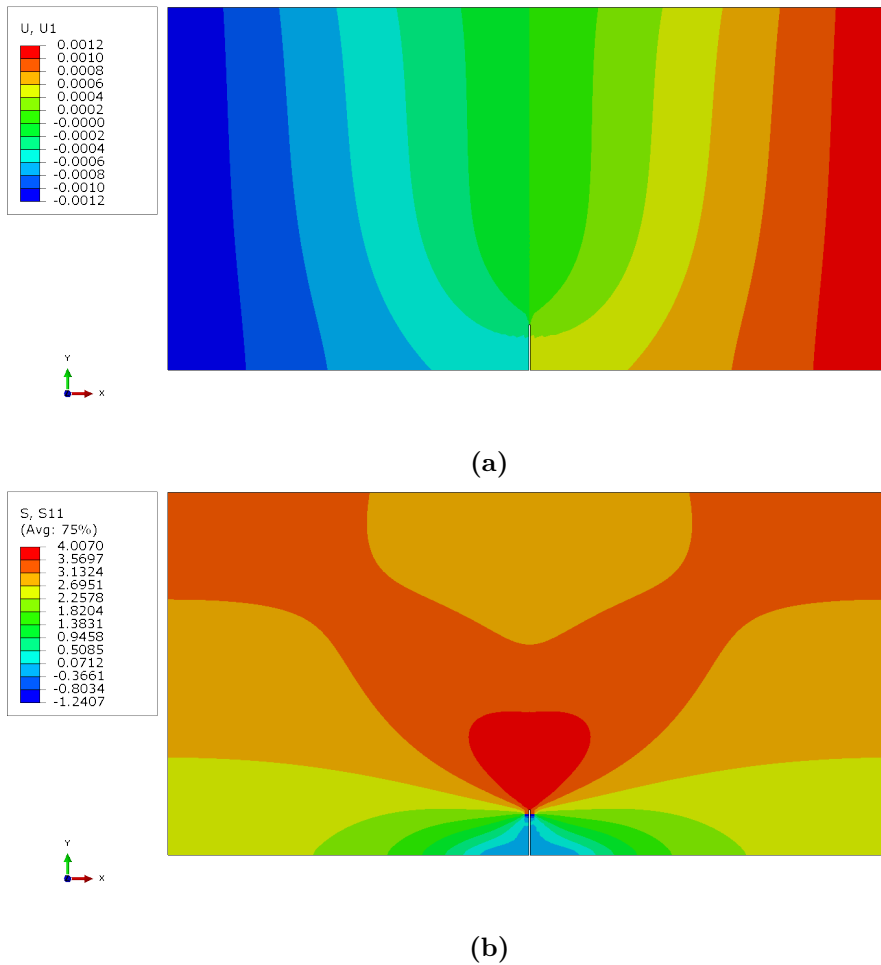


Abbildung 6.12.: Verteilung der Verschiebungen in Zugrichtung (a) und Spannungsverteilung in Zugrichtung zum Zeitpunkt des Anrisses der Platte (b) in den FE-Simulationen.

6.3. Fazit der numerischen Voruntersuchungen

In diesem Kapitel galt es, die neuartige kontinuumsmechanischen Simulationemethode Peridynamics für eine Verformungs- sowie Bruchanalyse zu validieren. Dazu wurden die Peridynamics-Simulationsergebnisse mit analytischen Lösungen sowie FEM-Ergebnissen verglichen. Als Fallbeispiele dienten die mechanischen Problemstellungen *Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung* und *Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung*. Hierbei wurden sowohl die Verformungen und die resultierenden mechanischen Spannungen im gesamten Bauteil betrachtet, als auch die Spannungen bei Schädigungsinitiierung. In beiden Fällen konnte jeweils eine gute Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den Ergebnissen der analytischen Lösungen erreicht werden. Die Untersuchungen zeigen auch deutlich, dass die numerischen Methoden im Vergleich zur exakten analytischen Lösung immer auch eine Restungenauigkeit aufweisen, die es bei der Bewertung der Simulationsergebnisse im Hinterkopf zu haben gilt. Insbesondere das PMB-Materialmodell weist aufgrund der Vereinfachungen mit einer konstanten Querkontraktion beim Scherverhalten Abweichungen zur analytischen Lösung auf. Bei den FE-Simulationen ist feststellbar, dass aufgrund der Rissfortschrittsmodellierung mittels EET und dem damit zugrundeliegenden Einfluss der Diskretisierung der Risspitze, die Spannungen an der Risspitze unterschätzt werden. Dies zeigt auch die Stärke der bond-based PD-Methode, die aufgrund der nicht-lokalen Beschreibung der Schädigung insbesondere im Bereich der Risspitze realistische Ergebnisse liefert. Jedoch hat sich im Verlauf der Voruntersuchungen

auch gezeigt, dass die PD-Formulierungen einen höheren rechnerischen Aufwand bedeuten. Dies hat die Beobachtungen von Bažant et al. (2016) bestätigt [189].

Weitere Untersuchungen zur Validierung der bond-based PD-Methode haben Hobbs et al. (2021) für gekerbte und ungekerbte Balkenproben unter Drei-Punkt-Biegung durchgeführt. Hierbei wurde insbesondere der Größeneffekt in quasi-spröden Materialien untersucht [190]. Die Autoren konnten zeigen, dass vor allem die Ergebnisse der gekerbten Proben mit unterschiedlichen Größen eine hohe Übereinstimmung mit experimentellen Werten aufweisen und kamen daher zum Schluss, dass die bond-based PD-Methode grundsätzlich physikalisch konsistent und deren charakteristische Länge unabhängig von den Materialeigenschaften ist. Gegenüber dem sogenannten Crack-band-model von Bažant et al. (1983) [191], welches eine Abhängigkeit von der Diskretisierung aufweist, bietet es daher Vorteile.

Insgesamt kann mit den Untersuchungen in diesem Abschnitt und den weiteren Beobachtungen aus der Literatur die PD-Methode als validiert betrachtet werden, sodass weitere Simulationen mit Modellen ohne vorhandene Vergleichslösungen zur Validierung mit einer hohen Ergebnisgenauigkeit durchgeführt werden können. Dies betrifft insbesondere mikrostrukturbasierte Modelle, die sich durch viele Inhomogenitäten auszeichnen. Die entsprechenden Modelle sowie deren Simulationsergebnisse werden im folgenden Kapitel im Detail beschrieben.

7. Simulationen zur Schädigung der Mikrostruktur

Ein tiefgehendes Verständnis über die Gefüge-Eigenschaften-Korrelation liefern schädigungsmechanische Untersuchungen an den Mikrostrukturen der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht. Numerische Methoden zeigen an dieser Stelle ihre Vorteile sowohl bei der zeitlichen als auch bei der räumlichen Auflösung der Werkstoffe und des Bruchvorganges. Insbesondere bei spröden Materialien liegt vorwiegend überkritisches bzw. instabiles Risswachstum vor, bei dem sich der Riss im Bereich der Schallgeschwindigkeit des jeweiligen Materials ausbreitet. Die zeitliche Auflösung dieses Vorganges im Experiment ist nur mit einem ausgesprochen großem Aufwand möglich. Numerische Methoden können diese Lücke schließen. Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, können Rissfortschrittssimulationen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) in Kombination mit dem Ansatz der Elementausfall-Technik oder mit der PD-Methode durchgeführt werden, welche beide mit Hilfe des expliziten Lösungsgleichers die zeitliche Auflösung der hochdynamischen Vorgänge leisten können. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass mit Hilfe der FEM eine Rissfortschrittssimulation auf der Mikroskala zuverlässig mit der Elementausfall-Technik durchgeführt werden kann [192, 193]. Die Elementausfall-Technik als Funktion in der FEM kann mit verschiedenen Schädigungskriterien kombiniert werden, sodass unterschiedliches Materialversagen, wie duktiles oder auch sprödes Versagen, abgebildet werden kann. Da der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Werkstoff mit Mg-Spinell eine spröde Oxid-Keramik ist, wird für die schädigungsmechanischen Untersuchungen ein energiebasiertes Sprödbrechungskriterium ausgewählt. Die Validierung des Schädigungsmodells sowie die Anwendung in FE-Modellen mit realer Mikrostruktur werden in diesem Kapitel thematisiert. Hierfür werden sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Simulationsmodelle betrachtet. Zum Vergleich wird die Peridynamics (PD)-Methode herangezogen. Ähnlich wie bei der Rissfortschrittssimulation mit FEM ist der Lösungsgleicher auch hierbei explizit. Der Unterschied liegt neben der Modellierung des Kontinuums in der Darstellung der Schädigung. Die Elementausfall-Technik realisiert die Rissinitiierung und das Risswachstum durch Löschen der jeweiligen Elemente aus dem FE-Netz, die ein definiertes Schädigungskriterium erreicht haben. Wohingegen die PD-Methode eine Schädigung durch das Auflösen von Bindungen zwischen den Massepunkten, die das Kontinuum repräsentieren, darstellt. In den folgenden Abschnitten werden mit diesen beiden Methoden mikrostrukturbasierte Simulationen durchgeführt und miteinander verglichen. Dabei werden die grundlegenden Erkenntnisse und Einstellungen aus dem vorangegangenen Kapitel 6 verwendet und auf zwei- bzw. dreidimensionale mikrostrukturbasierte Modelle, welche, wie in Kapitel 4 beschrieben, basierend auf REM-Aufnahmen und Nanotomographie-Daten erzeugt wurden, schädigungsmechanisch untersucht. Abschließend wird mittels Weibull-Analyse die mittlere Festigkeit, welche die Festigkeit am Maximum der Weibull-Verteilung ist, sowie die Streubreite der Ergebnisse über den Weibull-Modul statistisch bewertet. Die untersuchten Lastfälle ergeben sich aus den experimentellen Untersuchungen: Hierbei wurden zur mechanischen Charakterisierung Vier-Punkt-Biege-Versuche durchgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Größenordnungen von Mikrostruktur-Modell und Vier-Punkt-Biegung im Experiment, wurden hier die relevanten Lastfälle, Zug- und Druckbelastung, die an der Ober- und Unterseite der Biegeproben auftreten, betrachtet (siehe Kapitel 3.1). Relevant für die Schädigung bei der Vier-Punkt-Biegung ist jedoch vorwiegend die Zugseite der Probe. Aufgrund der hohen Festigkeiten unter Druckbelas-

tung und der damit verbundenen längeren Berechnungszeiten bis zum Versagen beschränken sich die Simulationen der Druckbelastung auf die zweidimensionalen FE-Modelle. Gut bekannt aus der Literatur ist, dass plasma-gespritzte Schichten anisotropes mechanisches Verhalten zeigen [61, 194, 171, 110, 63]. Zur Untersuchung dieser sogenannten Transversalisotropie in den vorliegenden plasma-gespritzten Keramiken werden die Mikrostrukturen in alle zwei bzw. drei Raumrichtungen belastet und deren effektives mechanisches Verhalten analysiert.

7.1. Untersuchungen mit der Finite-Elemente-Methode

Neben der zu untersuchenden Geometrie, welche in diesem Fall eine Mikrostruktur darstellt, sind für den vollständigen Aufbau eines Simulationsmodells die Definition der Randbedingungen sowie des Materialverhaltens notwendig. Letzteres setzt sich, im Rahmen dieser Untersuchungen, aus einem linear-elastischen Konstitutivmodell und einem spröden Schädigungsmodell zusammen. Hier bietet das kommerzielle FE-Programm ABAQUS mit der implementierten Funktion *BRITTLE CRACKING ein Schädigungskriterium für die Elementausfall-Methode, welches sprödes Schädigungsverhalten abbilden kann, an. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, kann mit der Elementausfall-Methode Rissinitiierung und Risswachstum modelliert werden, indem durch kontinuierliches Entfernen der Elemente aus dem FE-Netz das Wachstum eines Risses dargestellt wird. Da nicht alle Parameter des Schädigungsmodells experimentell zugänglich sind, ist eine Parametrisierung des Schädigungsmodells durch eine Sensitivitätsanalyse notwendig. Die Parameter zur Beschreibung des Schädigungsmodells für die Mg-Spinell-Schicht wurden entweder aus der Literatur entnommen und gegebenenfalls umgerechnet oder mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse numerisch ermittelt. Im Anschluss an diese Voruntersuchungen wurden umfangreiche numerische Untersuchungen an allen mikrostrukturbasierten Modellen bestehend aus den drei Phasen Poren, Mg-Spinell und Kontaktzone durchgeführt. Die resultierenden Rissbilder und die Spannungs-Dehnungskurven aus denen die effektiven mechanischen Eigenschaften bestimmt wurden, werden in diesem Kapitel diskutiert und zur Bewertung jeweils gegenübergestellt.

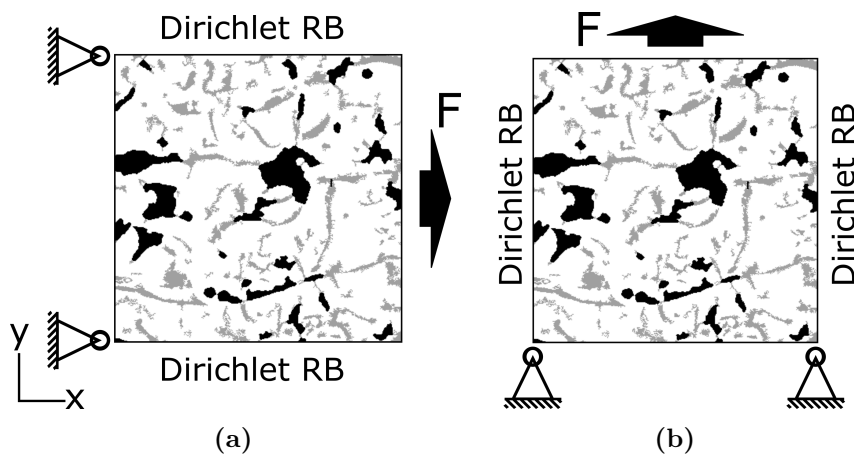
7.1.1. Beschreibung der zweidimensionalen Modelle

Zur zweidimensionalen schädigungsmechanischen Untersuchung der Mikrostruktur wurden die sechs mikrostrukturbasierten FE-Modelle, die in Kapitel 4.4 vorgestellt wurden, sowie das oben beschriebene Schädigungsmodell für sprödes Materialverhalten implementiert. Dazu muss das explizite Lösungsschema in ABAQUS verwendet werden. Die verwendeten Materialdaten von dichtgesintertem Mg-Spinell bzw. des Vollmaterials wurden der Literatur entnommen sowie mittels Sensitivitätsanalyse bestimmt [173]. Die Sensitivitätsanalysen zur kritischen Verschiebung und zur Rissöffnungsdehnung befinden sich im Anhang in Kapitel C. Die Zusammenfassung der Eingangsdaten für die Simulationen sind in Tabelle 7.1 zu finden. Um der Beobachtung Rechnung zu tragen, dass in realen Bauteilen eine Schubkraftübertragung über die Risse stattfindet, wird in diesem Schädigungsmodell zusätzlich ein vom aktuellen Verzerrungszustand abhängiger sogenannter „shear-retention“ Faktor definiert. Dieser liegt in den vorliegenden Simulationen bei „1“, wenn der Riss geschlossen ist und bei „0“ bei einer Rissöffnungsdehnung von 0,01.

In Abbildung 7.1 ist ein FE-Modell der Mikrostruktur mit den definierten Randbedingungen exemplarisch an Modell I für den Fall der Zugbelastung in x-Richtung und in y-Richtung dargestellt. Bei diesen Untersuchungen wurden die Freiheitsgrade der Knoten an der fixierten Seite in x- bzw. y-Richtung und die entsprechenden rotatorischen Freiheitsgrade eingeschränkt. Diese Randbedingung entspricht der Lagerung als Loslager. Damit keine Starrkörperbewegung stattfindet wurde zusätzlich der Freiheitsgrad eines Knoten an der Ecke in y-Richtung bzw.

Tabelle 7.1.: Materialeigenschaften von Mg-Spinell bei Raumtemperatur verwendet in der Simulation [173].

Eigenschaft	Einheit	Wert
E-Modul E	GPa	210
Querkontraktionszahl ν	-	0,24
Dichte ρ	kg/m^3	3645
Energiefreisetzungsrate G_{Ic}	J/m	20,21
Bruchspannung σ_f	MPa	132
Rissöffnungsdehnung ε_{nn}^{ck}	-	0,01
kritische Verschiebung u_c	μm	0,000001

**Abbildung 7.1.:** Schematische Darstellung des 2D FE-Simulationsmodells mit den aufgegebenen Randbedingungen unter Zug-Last in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) (a) und in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) (b) mit den unterschiedlichen Phasen Matrix (weiß), Zwischenphase (grau) und Poren (schwarz).

x-Richtung eingeschränkt. Dadurch war die Lagerung nun exakt definiert. An der entgegengesetzten Modellkante wurden die Freiheitsgrade aller Knoten senkrecht zur Belastungsrichtung eingeschränkt. Die Bewegung in Zugrichtung (x- bzw. y-Richtung) wurde über eine Verschiebung aufgebracht. Dazu wurde ein Leitknoten bzw. Referenzknoten außerhalb des Modells definiert, welcher über die Funktion **EQUATION* mit den Knoten auf der Modellkante verbunden ist. Da eine weggesteuerte Belastung realisiert werden sollte, wurde an diesem Leitknoten eine Verschiebung aufgebracht. Die über die **EQUATION*-Funktion verknüpften Knoten an der Modellkante haben nun die Bewegung des Leitknotens exakt wiedergegeben. Zur Auswertung der Simulationsergebnisse wurde die Reaktionskraft dieses Leitknotens verwendet. Diese entsprach der Summe der Reaktionskräfte der Knoten an der Modellkante. Senkrecht zur Belastungsrichtung wurden Dirichlet-Randbedingungen für die Freiheitsgrade der Verschiebung an den Modellkanten definiert. Diese schränkten sowohl alle rotatorischen Freiheitsgrade (um die x-, y- und z-Achse) als auch die translatorischen Freiheitsgrade senkrecht zur Modellkante ein.

Im Rahmen der FE-Untersuchungen wurden die sechs in Abbildung 4.18 gezeigten 2D Mikrostrukturmodelle vernetzt und die oben beschriebenen Materialdaten und Randbedingungen übernommen. Aufgrund der inhomogenen Struktur wurden die FE-Modelle aus Dreieckselementen mit einer mittleren Kantenlänge von $0,055 \mu m$ vernetzt. Dadurch haben sich

FE-Netze mit einer Elementanzahl zwischen 210.000 und 250.000 Elementen ergeben. Eine detaillierte Auflistung der Elementanzahl und Knotenanzahl der Simulationsmodelle findet sich im Anhang in Tabelle D.1. Die Elemente sind vom ABAQUS-Typ CPE3 und repräsentieren einen ebenen Dehnungszustand. Die sechs resultierenden 2D FE-Modelle sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Simulationen mussten hierbei mit der Maschinengenauigkeit, die gemäß der Norm *IEE 754* eine doppelte Genauigkeit (engl. *double precision*) ermöglicht, durchgeführt werden. Der Grund dafür sind die ungenügend numerisch aufgelösten Energien und Kräfte, die nicht exakt genug dargestellt werden können und so zu starken Fluktuationen in den Ergebnissen des expliziten Gleichungslösers führten. Die Auswertung der Simulationen erfolgte über die resultierenden Kraft-Verschiebungskurven, die für eine Vergleichbarkeit mit anderen Modellen bzw. Modellgrößen in Spannungs-Dehnungskurven umgerechnet wurden, den effektiven mechanischen Eigenschaften sowie visuell über das Rissbild.

7.1.2. Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse der 2D FE-Simulationen vorgestellt. Insbesondere werden im Rissbild der sechs Mikrostrukturen die Vorgänge Rissinitiierung und Risswachstum betrachtet. Weiterhin wird die Anisotropie sowie das Verhalten unter Druckbelastung analysiert. Zum Abschluss dieses Abschnittes wird das Konzept der Kontaktzone anhand von Materialeigenschaften mit geringerer Steifigkeit und Festigkeit untersucht. Die Evaluierung der resultierenden Spannungs-Dehnungskurven lieferten die effektiven mechanischen Eigenschaften, die zur Bewertung der Ergebnisse verwendet wurden.

Rissinitiierung und -wachstum

Das Schädigungsverhalten von plasma-gespritzten Keramikschichten zeigt Rissinitiierungen an verschiedenen Stellen in der Mikrostruktur. Hier zeigt sich auch der Vorteil der Elementausfall-Methode gegenüber anderer Methoden zur Abbildung von Rissfortschritt, die multiples Risswachstum nicht zulassen. Bei weiterer Belastung wachsen einige der initiierten Risse weiter zu Mikrorissen. Manche von diesen Mikrorissen wachsen anschließend weiter und verbinden sich zu Makrorissen, die die Struktur schließlich zum Versagen bringen. Die Rissinitiierung setzt, wie zu erwarten war, an verschiedenen Stellen in der Mikrostruktur ein. In Abbildung 7.2a ist die Mikrostruktur I unter Zugbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) mit der Rissinitiierungsstelle (blauer Kreis) dargestellt. Die Rissinitiierungsstelle findet sich an bei der Herstellung der plasma-gespritzten Schicht entstandenen Pore oder Mikroriss, die bei der Schrumpfung der Splats beim Abkühlen aus der Schmelze, entstehen. Einige der initiierten, günstig zur Belastungsrichtung liegende Mikrorisse wachsen bei weiterer Belastung. Andere Risse wiederum stoppen kurz nach der Initiierung. Die Risse, die weiter wachsen, können schließlich zu einem Makroriss zusammenwachsen bis der Riss durch die vollständige Struktur gewandert ist. Dabei wird der Risspfad beeinflusst durch die Lage der Poren im Volumen. Zwischen den Poren im Volumen wächst der Riss entlang der kürzesten Strecke. Dadurch entsteht im Volumen ein geradliniger Risspfad. Das entstandene Rissbild nach Ausfall der Struktur in der Mikrostruktur I zeigt Abbildung 7.2b. In der Abbildung sind die ausgefallenen Elemente rot dargestellt. Vergleichbare Rissbilder sind in den anderen Strukturen im Anhang zu sehen (Abbildung D.4). Die Beobachtungen an diesen Strukturen mit den geradlinigen Risspfaden zeigen jedoch eine geringe Übereinstimmung mit Aufnahmen von Rissflanken bzw. Risspfaden im Experiment [67]. Ebenso hat sich, entgegen der experimentellen Beobachtungen, nur eine Rissinitiierungsstelle in der Mikrostruktur gezeigt. Im Experiment beeinflussen weitere Faktoren im Volumen den Risspfad. Diese Beobachtung führt zum Konzept der Kontaktzone zwischen den einzelnen Splats, welches im folgenden Abschnitt näher untersucht und diskutiert wird. Dieses Konzept nimmt an, dass zwischen den Splats bei der Herstellung der Schicht ein

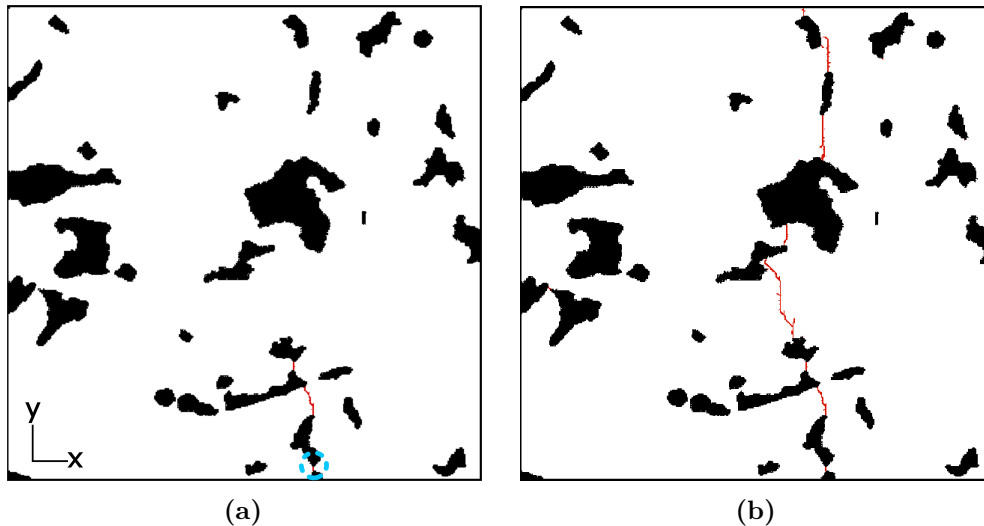


Abbildung 7.2.: Berechnete Rissinitiierung (blauer Kreis) (a) und resultierendes Rissbild (b) in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) ohne Kontaktzone (Elementkanten sind ausgeblendet).

Bereich entsteht, der andere mechanische Eigenschaften besitzt.

Der große Vorteil der Simulation ist, dass Bereiche in Strukturen zugänglich werden, die experimentell nur schwer zu erreichen sind. Ein anschauliches Beispiel sind hier die Bestimmung von effektiven mechanischen Eigenschaften in Beschichtungen. Durch Biegung beispielsweise sind die Eigenschaften in der Schichtebene experimentell zugänglich. Hingegen sind die Eigenschaften in Schichtdicken-Richtung nur sehr schwer beispielsweise über Eindringversuche messbar. Dies bedeutet einen hohen experimentellen Aufwand und ist beschränkt auf eine Mindestdicke, die nicht unterschritten werden darf, da sonst Einflüsse u.a. des Substrates eine Rolle spielen. In der Simulation können vergleichsweise einfach die Randbedingungen angepasst werden, sodass an der gleichen Struktur der Einfluss der Belastungsrichtung untersucht werden kann. Weiterhin kann anders als bei zerstörenden Prüfmethoden, wie beispielsweise die Drei-Punkt- oder Vier-Punkt-Biegung sowie die Eindringmethoden, die gleiche Mikrostruktur mehrmals untersucht werden, sodass ein Einfluss der Mikrostruktur deutlich bestimmt werden kann. Insbesondere plasma-gespritzte Beschichtungen zeigen starke Richtungsabhängigkeiten parallel und senkrecht zur Spritzrichtung, der sogenannten Transversalisotropie, bei ihren effektiven mechanischen Eigenschaften. So wird im Folgenden die Anisotropie der effektiven mechanischen Eigenschaften der Mikrostrukturen näher betrachtet. Zusätzlich zur Anisotropie der Mikrostruktur werden ebenso der Einfluß der Druckbelastung und der sogenannten Kontaktzone zwischen den Splats auf das Simulationsergebnis untersucht.

Anisotropie des mechanischen Verhaltens

Die berechneten Spannungs-Dehnungskurven aller sechs Mikrostrukturen unter Zugbelastung in x-Richtung sind in Abbildung 7.3a dargestellt. Alle Kurven zeigen ein nahezu linear-elastisches Materialverhalten bis zum Versagen. Auf den ersten Blick können die sechs Mikrostrukturen aufgrund der effektiven Steifigkeit und der effektiven Festigkeit in zwei Gruppen unterteilt werden: Gruppe 1 betrifft Mikrostruktur I, II und VI mit größerer Steifigkeit und Festigkeit sowie Gruppe 2 mit Mikrostruktur III - V mit geringeren mechanischen Kennwerten. Diese Beobachtung lässt sich sowohl mit der Gesamtporosität der Mikrostrukturausschnitte als auch mit der Orientierung der Defekte in den Mikrostrukturen erklären. So weisen die Mikrostrukturen I, II und VI im Vergleich niedrigere Gesamtporositäten von 10,1 %, 7,4 % und 11,9 % aus

und Mikrostruktur III, IV und V höhere Porositäten von 12,7 %, 19,4 % und 12,7 %.

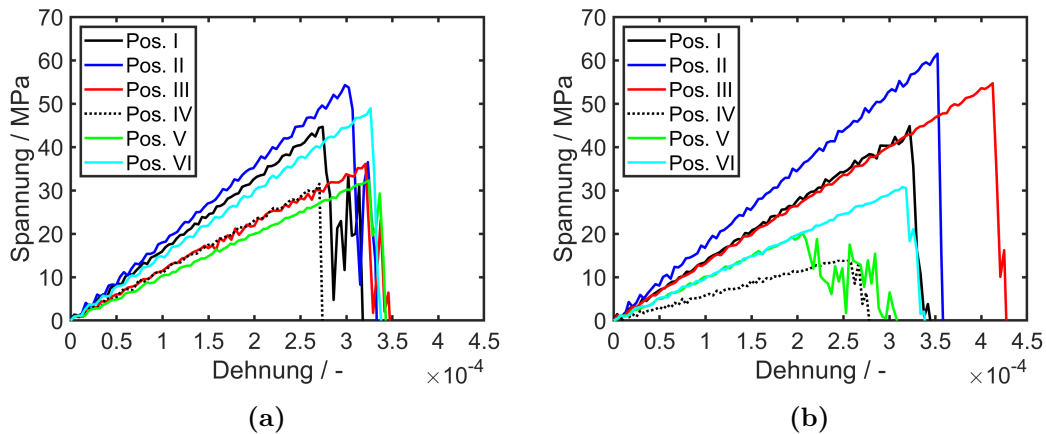


Abbildung 7.3.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven unter Belastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) (a) und unter Belastung in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) (b) von allen sechs 2D Mikrostrukturmodelle mit FEM berechnet.

Im Rahmen der Untersuchungen an den Mikrostrukturen wurde ebenso die Belastungsrichtung variiert. Der Aufbau der Simulationsmodelle zur Belastung parallel und senkrecht zur Spritzrichtung sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven der Simulationen mit der Belastungsrichtung parallel zur Spritzrichtung (y-Richtung) zeigt Abbildung 7.3b. Im Vergleich zu den Spannungs-Dehnungskurven der Simulationen mit einer Belastungsrichtung senkrecht zur Spritzrichtung (x-Richtung) in Abbildung 7.3a ist ebenfalls das linear-elastische Materialverhalten feststellbar. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen in Bezug zur effektiven Steifigkeit und effektiven Festigkeit sind deutlich ausgeprägter. Dies ist darauf zurückzuführen, dass neben der Gesamtporosität die Poren, welche horizontal (senkrecht zur Spritzrichtung) angeordnet sind, ebenso einen Einfluss auf die effektive Steifigkeit haben. Letztere Poren sind jedoch nicht homogen über die Mikrostruktur verteilt, sondern zeigen eine größere Häufigkeit in den Mikrostrukturen V und VI. Ein gegenteiliger Effekt ist bei Mikrostruktur II zu beobachten. Diese Mikrostruktur weist mit 7,4 % die geringste Gesamtporosität auf und nur eine geringe Anzahl an horizontalen Poren (siehe Abbildung 4.12b). Daher besitzt diese Struktur auch die höchste effektive Steifigkeit. Die Rissinitiierung und das Risswachstum in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung parallel zur Spritzrichtung sind in Abbildung 7.4 zu sehen.

Auch bei Änderung der Zugrichtung von senkrecht zu parallel zur Spritzrichtung ist in Abbildung 7.4b zu beobachten, dass die Risse geradlinig die Struktur durchlaufen. Im Modell Mikrostruktur I ist die Rissinitiierung nur an einer Position zu beobachten. Die Stelle ist in Abbildung 7.4a mit einem blauen Kreis markiert. Das Verhalten unter Druckbelastung wird im folgenden Abschnitt für die beiden Belastungsrichtungen parallel (y-Richtung) und senkrecht (x-Richtung) zur Spritzrichtung betrachtet. Die effektiven mechanischen Eigenschaften, welche aus der Analyse der Spannungs-Dehnungskurven hervorgehen, sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

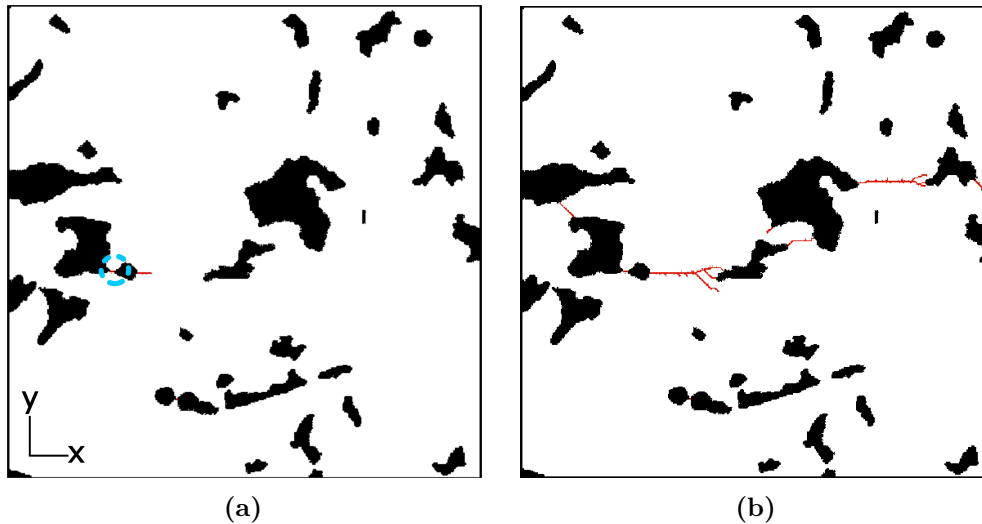


Abbildung 7.4.: Berechnete Rissinitiierung (blauer Kreis) (a) und resultierendes Rissbild (b) in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) ohne Kontaktzone.

Druckbelastung

Entsprechend der Randbedingungen in Abbildung 7.1 wurde aus der Zugbelastung durch Umkehren der Vorzeichen eine Druckbelastung realisiert. Neben der Belastung senkrecht zur Spritzrichtung (x-Richtung) wurden ebenso die effektiven mechanischen Eigenschaften parallel zur Spritzrichtung für alle sechs Mikrostrukturmodelle untersucht. Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven sind in Abbildung 7.5 zu sehen. Bei der Betrachtung der maximalen Spannungen wird deutlich, dass, wie bei keramischen Werkstoffen üblich, die Druckfestigkeit signifikant größer ist im Vergleich zur Zugfestigkeit. Es wurden Druckfestigkeiten zwischen -500 MPa und -1.000 MPa erreicht. Bei diesen Ergebnissen zeigt auch wieder Mikrostruktur II (dunkelblau) die größten effektiven Eigenschaften aufgrund der geringen Porosität. Ebenso kann beobachtet werden, dass Mikrostruktur III (rot) gute effektive Eigenschaften besitzt, obwohl ein höhere Gesamtporosität vorliegt. Dies kann mit der geringen Anzahl an orientierten länglichen Poren begründet werden. Diese länglichen Poren zeigen ihren Einfluss bei den Ergebnissen von Mikrostruktur V (grün) und Mikrostruktur VI (hellblau). Diese beiden Strukturen besitzen die geringsten effektiven Eigenschaften.

Bei der Betrachtung der Rissbilder fällt auf, dass im Gegensatz zu den Rissbildern, die unter Zugbelastung entstanden sind, kein durchgängiger makroskopischer Riss entsteht. Vielmehr ist zu beobachten, dass nach Rissinitiierung an verschiedenen Positionen (blaue Kreise) bei weiterer Belastung ein Kollaps der Struktur auftritt. Dies gilt sowohl für die Belastung parallel zur Spritzrichtung als auch senkrecht zur Spritzrichtung, wie in Abbildung 7.6 zu sehen.

Die Analysen aller Spannungs-Dehnungskurven, die den effektiven E-Modul, die effektive Zugfestigkeit und die effektive Druckfestigkeit parallel (y-Richtung) und senkrecht (x-Richtung) zur Spritzrichtung geliefert haben, sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst. Es lässt sich beobachten, dass der mittlere effektive E-Modul in beiden Richtungen mit 140,8 GPa (x-Richtung) bzw. 112,4 GPa (y-Richtung) deutlich größer ist im Vergleich zum experimentellen Wert von 49,9 GPa. Ebenso zeigt sich eine für keramische Werkstoffe übliche deutlich höhere effektive Festigkeit unter Druckbelastung im Vergleich zur Zugbelastung um etwa einen Faktor 20. Dieses Ergebnis zeigt aufgrund der hohen Druckfestigkeit auch, dass die Druckbelastung für die Schädigung bei Biegung weniger relevant ist im Vergleich zur Zugbelastung.

Die Transversalisotropie ist leicht ausgeprägt bei allen effektiven mechanischen Eigenschaften,

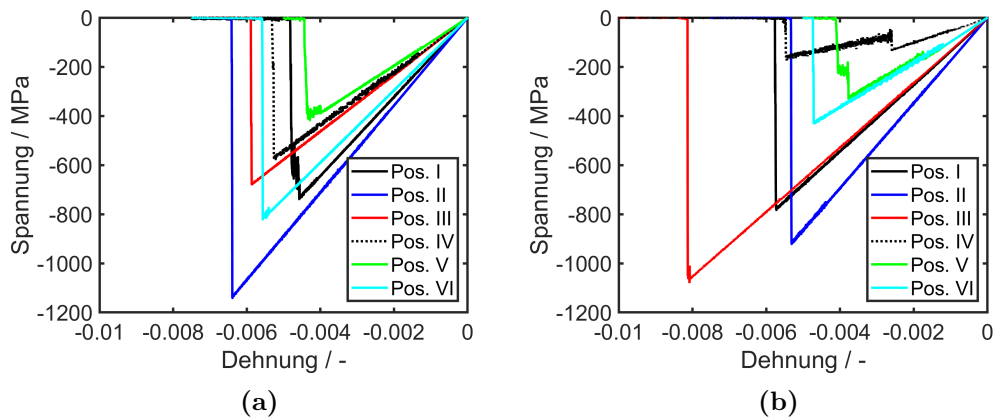


Abbildung 7.5.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven unter Druckbelastung in x-Richtung (a) und y-Richtung (b) für alle sechs Mikrostrukturmodelle ohne Kontaktzone.

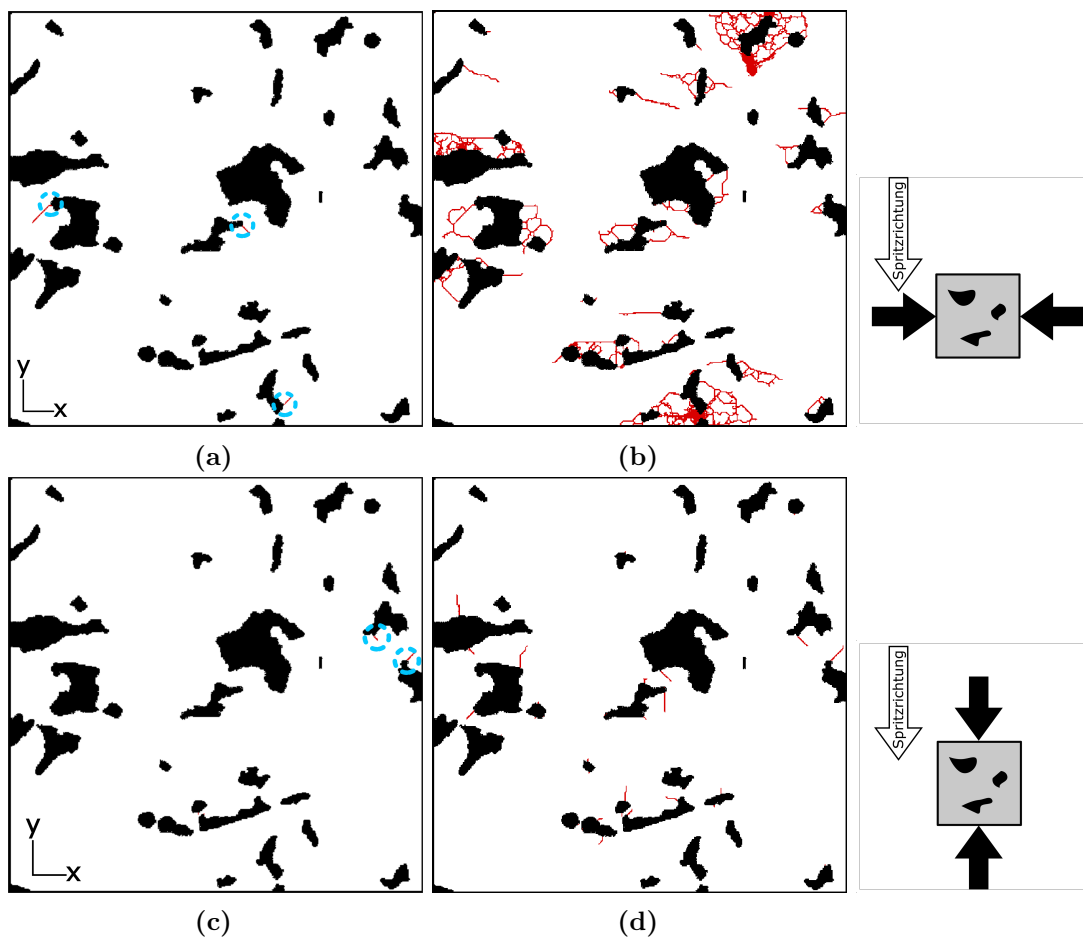
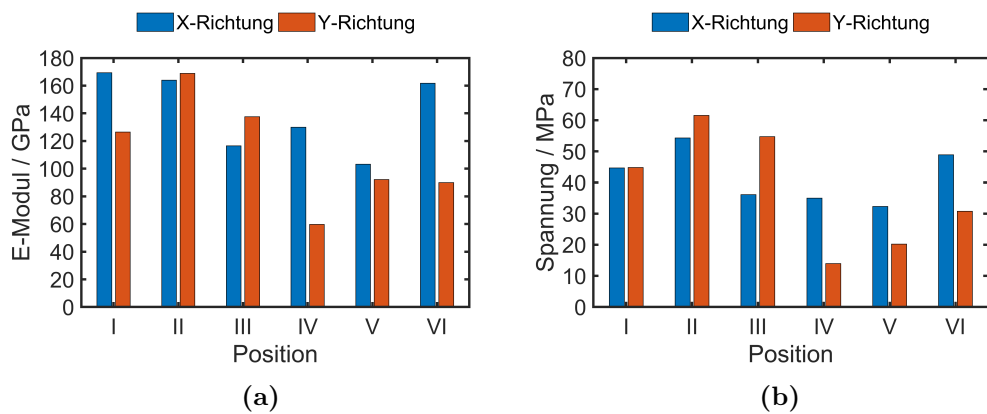


Abbildung 7.6.: Berechnete Rissinitiation (blaue Kreise) und resultierende Rissbilder in der Mikrostruktur I unter Druckbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) (a) und (b) sowie in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) (c) und (d) ohne Kontaktzone.

Tabelle 7.2.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der Mikrostrukturen in den 2D FEM-Simulationen ohne Kontaktzone.

Position	E-Modul E		Zugfestigkeit σ_m		Druckfestigkeit σ_m	
	GPa		MPa		MPa	
	X	Y	X	Y	X	Y
I	169,3	126,4	44,7	44,7	-738,6	-782,8
II	164,0	168,9	54,3	61,5	-1.141,1	-921,3
III	116,5	137,5	36,1	54,7	-678,8	-1.080,6
IV	130,0	59,8	35,0	14,0	-576,0	-174,8
V	103,1	92,2	32,3	20,2	-417,4	-330,6
VI	161,8	89,9	48,9	30,8	-821,5	-430,2
Mittel	140,8±28,0	112,4±39,3	41,9±8,8	37,7±19,1	-728,9±245,6	-620,0±359,8

**Abbildung 7.7.:** Simulationsergebnisse der 2D FE-Simulationen unter Zugbelastung ohne Kontaktzone in beide Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

wobei die Richtung senkrecht zur Spritzrichtung (x-Richtung) höhere Werte liefert. Ein Maß zur Bestimmung der Anisotropie ist das Verhältnis von E-Modul senkrecht zur Spritzrichtung und parallel zur Spritzrichtung. Bei den zweidimensionalen FE-Simulationen ergibt sich ein Wert von 1,25, welcher eine leichte Ausprägung der Anisotropie bedeutet. Die Zugfestigkeit weist einen Anisotropiefaktor von 1,11 aus und besitzt daher eine geringere Ausprägung der Anisotropie. Die Beobachtungen der Transversalanisotropie zeigen sich ebenfalls in den Balkendiagrammen der effektiven E-Moduln sowie der effektiven maximalen Spannungen in Abbildung 7.7. Ebenso zeigt sich deutlich die große Streubreite in der Höhe der effektiven Eigenschaften, die mit der Porosität der jeweiligen Mikrostruktur korreliert (vgl. Tabelle 4.3).

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse und deren Abweichungen von den experimentellen Ergebnissen wird davon ausgegangen, dass das Konzept der Kontaktzone mit mechanischen Eigenschaften, die verschieden sind zu den Eigenschaften des Vollmaterials, bessere Ergebnisse liefert im Hinblick auf die effektiven mechanischen Eigenschaften und die Ausprägung der Transversalanisotropie sowie die Rissbilder. Die Untersuchungen zu diesem Kontaktzonen-Konzept werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

Einfluss der Kontaktzone

Das Konzept der Kontaktzone nimmt an, dass zwischen den einzelnen Splats der plasma-gespritzten Beschichtung während des Beschichtungsprozesses durch wiederholtes Erstarren und Aufschmelzen ein Bereich entsteht, der andere Eigenschaften besitzt als das Vollmaterial. Aus der Literatur ist bekannt und wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die experimentellen Ergebnisse in Kapitel 3.1 bestätigt, dass insbesondere die effektive Steifigkeit der Beschichtungen deutlich auf ein Drittel oder ein Viertel des E-Moduls des Vollmaterials reduziert wird [61, 110, 171, 63]. Ohne Berücksichtigung der Kontaktzone in den Simulationen werden aufgrund der initial vorhandenen Poren und Risse eine Reduzierung der effektiven Steifigkeit von 210 GPa des Vollmaterials auf 141 GPa (senkrecht zur Spritzrichtung) bzw. 112 GPa (parallel zur Spritzrichtung) beobachtet (siehe Tabelle 7.2). Dies bedeutet, dass zusätzlich eine Reduzierung der Eigenschaften der Kontaktzone notwendig ist, um mit dem Experiment vergleichbare Ergebnisse in der Simulation zu erhalten. Daher wurde im Rahmen dieses Abschnittes zunächst eine Sensitivitätsanalyse im Hinblick auf die effektiven mechanischen Eigenschaften und der resultierenden Rissbilder durchgeführt bei der die Eigenschaften der Kontaktzone kontinuierlich reduziert wurden. Die Ergebnisse dieser Sensitivitätsanalyse sind im Anhang in Kapitel D dargestellt. Aufgrund der Erkenntnisse aus dieser Sensitivitätsanalyse, dass die effektiven Eigenschaften der plasma-gespritzten Keramik-Schicht durch eine Reduzierung der Eigenschaften der Zwischenphase wiedergeben kann, wurden die mechanischen Eigenschaften der Kontaktzone auf 10% der Eigenschaften des Vollmaterials festgelegt. Die Materialeigenschaften, die sich aus der Sensitivitätsanalyse ergeben haben und in den folgenden Simulationen verwendet wurden, sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst. Der Zusammenhang von Schubkraftübertragung über die Rissflanken („shear-retention“ Faktor) mit dem Verzerrungszustand wurde von den Simulationen ohne Kontaktzone übernommen (siehe Kapitel 7.1.1).

Tabelle 7.3.: Materialeigenschaften der Kontaktzone bei Raumtemperatur verwendet in den FE-Simulationen.

Eigenschaft	Einheit	Wert
E-Modul E	GPa	21,0
Querkontraktionszahl ν	-	0,24
Dichte ρ	kg/m^3	3645
Energiefreisetzungsrate G_{Ic}	J/m	10,105
Bruchspannung σ_f	MPa	66
Rissöffnungsdehnung ε_{nn}^{ck}	-	0,01
kritische Verschiebung u_c	μm	0,000001

Mit diesen Eigenschaften der Kontaktzone wurden dann die Simulationen der sechs 2D Mikrostrukturmodelle sowohl unter Zugbelastung als auch unter Druckbelastung parallel und senkrecht zur Spritzrichtung wiederholt. Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven der Simulationen unter Zugbelastung sind in Abbildung 7.8 und unter Druckbelastung in Abbildung 7.9 zu sehen. Bei Betrachtung der Spannungs-Dehnungskurven beider Belastungsarten fällt zunächst die deutliche Reduzierung der Kurven und damit einhergehend eine Reduzierung sowohl der effektiven Steifigkeit als auch der effektiven Festigkeit auf im Vergleich zu den Simulationsergebnissen der Mikrostrukturmodelle ohne Kontaktzone. Jedoch kann festgestellt werden, dass die Reihenfolge der Kurven in Bezug auf Steigung des linear-elastischen Bereiches sowie maximale Festigkeit mit den Simulationsergebnissen ohne Kontaktzone übereinstimmt. Dies zeigt, dass die grundsätzliche Gefüge-Eigenschaften-Korrelation im Hinblick auf den Einfluss der initialen Poren und Risse auch für die Modelle mit Kontaktzone Bestand hat.

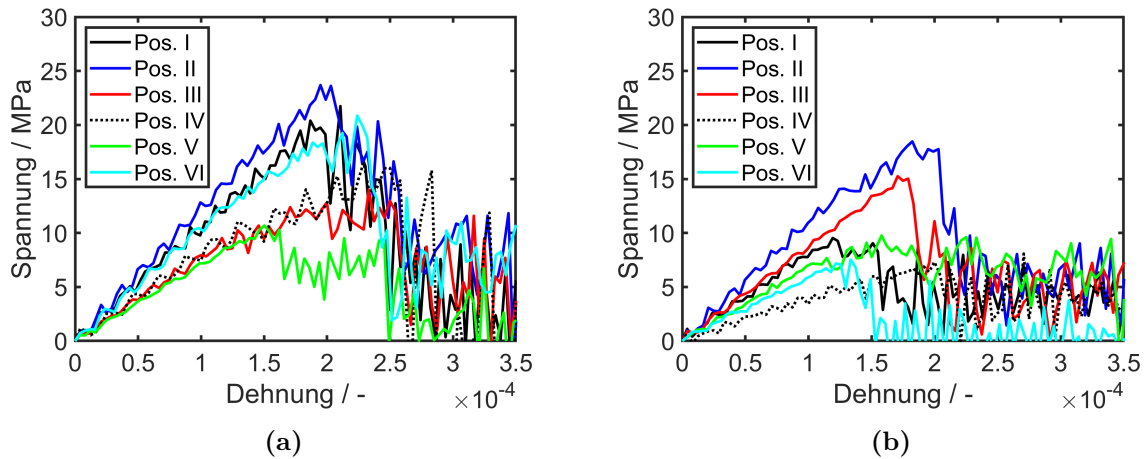


Abbildung 7.8.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven der 2D FEM Simulationen der sechs Mikrostrukturmodelle unter Zuglast in x-Richtung (a) und in y-Richtung (b) unter Berücksichtigung einer Kontaktzone mit reduzierten mechanischen Eigenschaften.

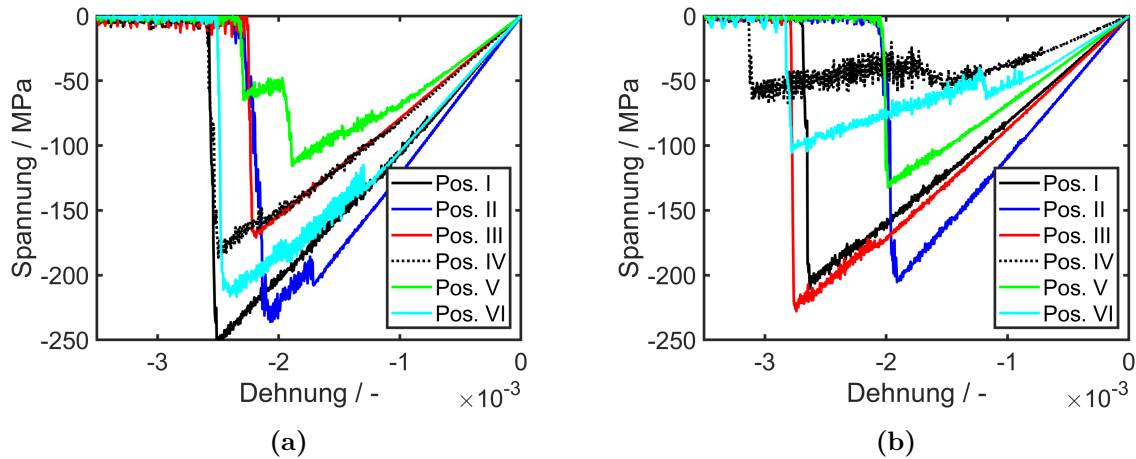


Abbildung 7.9.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven der 2D FEM Simulationen der sechs Mikrostrukturmodelle unter Druckbelastung in x-Richtung (a) und in y-Richtung (b) unter Berücksichtigung einer Kontaktzone mit reduzierten mechanischen Eigenschaften.

Beim Vergleich des effektiven mechanischen Verhaltens unter Zugbelastung mit dem Verhalten unter Druckbelastung ist wie bei den Ergebnissen der Simulationen ohne Kontaktzone eine deutlich höhere Festigkeit unter Druckbelastung feststellbar. Interessanterweise ändert sich unter Druckbelastung in x-Richtung (Abbildung 7.9a) die Reihenfolge der Kurven im Vergleich zu den Simulationsergebnissen ohne Kontaktzone (siehe Abbildung 7.5). Jedoch weisen tendenziell weiterhin die Mikrostrukturen I und II die höheren Werte auf. Ebenso liegen die Kurven deutlich näher zusammen, was für eine Reduzierung der Standardabweichung spricht.

Die effektiven mechanischen Eigenschaften, die aus den Kurven in Abbildung 7.8 und Abbildung 7.9 ermittelt wurden, sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die effektiven mechanischen Eigenschaften deutlich reduziert sind im Vergleich zu den Simulationsergebnissen ohne Kontaktzone. Dies zeigt sich ebenfalls in den Balkendiagrammen der effektiven Eigenschaften in Abbildung 7.10. Jedoch liegt der mittlere effektive E-Modul immer noch über dem experimentell bestimmten Wert ohne Berücksichtigung der Eigenspannungen. Der Anisotropiefaktor des E-Moduls liegt mit 1,23 nahe bei dem Wert

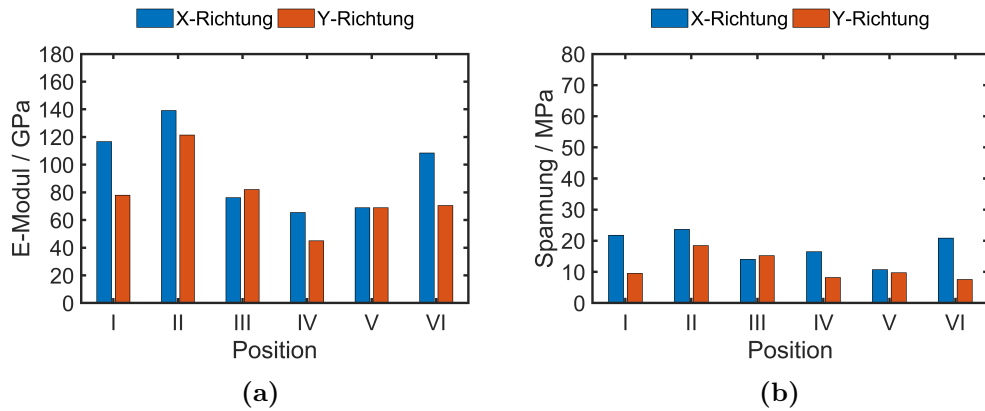


Abbildung 7.10.: Simulationsergebnisse der 2D FE-Simulationen unter Zugbelastung mit Kontaktzone in beide Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

der Simulationen ohne Kontaktzone. Im Vergleich zu dem Anisotropiefaktor des effektiven E-Moduls, der mittels der Cross-Property-Beziehung mit 1,55 berechnet wurde, ist der Wert aus den Simulationen niedriger. Jedoch besitzt die Zugfestigkeit einen Anisotropiefaktor von 1,57 und zeigt damit eine deutliche Vergrößerung der Anisotropie im Vergleich zu den Simulationen ohne Kontaktzone.

Tabelle 7.4.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 2D FEM-Simulationen mit Kontaktzone.

Position	E-Modul E		Zugfestigkeit σ_m		Druckfestigkeit σ_m	
	GPa		MPa		MPa	
	X	Y	X	Y	X	Y
I	116,7	77,9	21,7	9,5	-253,4	-210,4
II	139,1	121,4	23,7	18,5	-236,1	-236,1
III	76,2	82,1	14,0	15,2	-170,9	-170,9
IV	65,4	45,0	16,5	8,2	-186,4	-186,4
V	69,0	68,9	10,7	9,8	-115,7	-115,7
VI	108,4	70,5	20,9	7,5	-216,7	-216,7
Mittel	$95,8 \pm 30,0$	$77,6 \pm 25,0$	$17,9 \pm 5,0$	$11,5 \pm 4,4$	$-196,5 \pm 50,0$	$-158,3 \pm 65,4$

Die Rissbilder der Simulationen der Mikrostrukturen unter Zugbelastung mit Kontaktzone in Abbildung 7.11 zeigen deutlich den Einfluss dieser Kontaktzone. Es bildet sich insgesamt eine höhere Anzahl an Rissen in der Mikrostruktur. Der Pfad des finalen makroskopischen Risses ist im Gegensatz zu den Rissbildern der Simulationen ohne Kontaktzone (Abbildung 7.2 und Abbildung 7.4) weniger geradlinig. Dies gilt insbesondere für die Belastung parallel zur Spritzrichtung. Bei der Mikrostruktur mit einer Belastung senkrecht zur Spritzrichtung entsteht ein gerader Riss aufgrund der horizontal angeordneten Kontaktzone, die die beiden relevanten Poren in der Struktur verbindet (Abbildung 7.11b).

Mit den vorgestellten Ergebnissen sind die schädigungsmechanischen FE-Simulationen an den 2D Mikrostrukturmodellen abgeschlossen. Im folgenden Abschnitt werden nun die 3D FE-Simulationsmodelle sowie die Simulationsergebnisse vorgestellt, welche im weiteren Verlauf der Arbeit mit den zweidimensionalen Ergebnissen im Hinblick auf die effektiven mechanischen Eigenschaften sowie die Rissbilder verglichen werden.

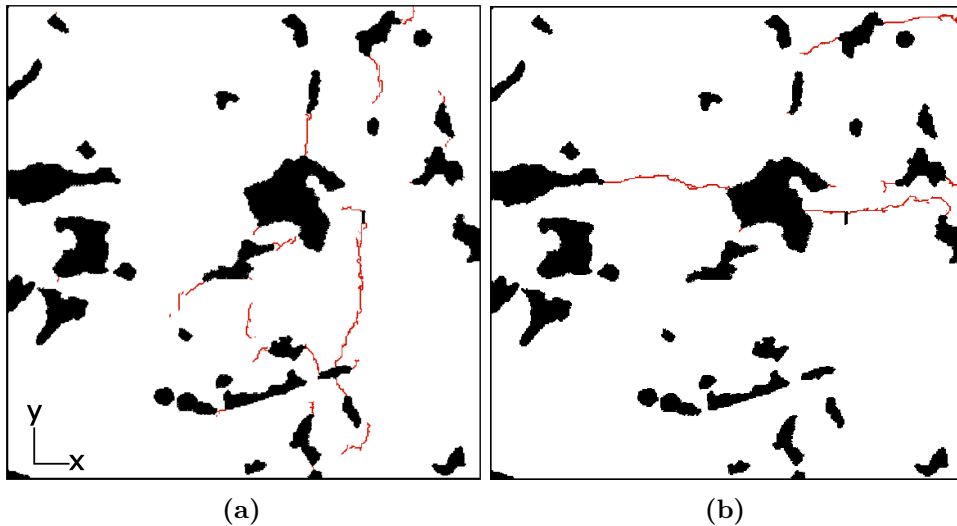


Abbildung 7.11.: Berechnete Rissbilder in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) (a) und in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) (b) mit Kontaktzone.

7.1.3. Beschreibung der dreidimensionalen Modelle

Vergleichbar mit den zweidimensionalen Simulationen wurden das gleiche linear-elastische Materialmodell und Schädigungsmodell für das spröde Bruchverhalten bei den dreidimensionalen Simulationen verwendet. Dazu wurde auch die Funktion `*BRITTLE CRACKING` als Schädigungskriterium für die Elementausfall-Methode aktiviert. Ebenfalls wurden die Dirichlet-Randbedingungen an den fünf Flächen definiert, welche nicht belastet wurden. Die Lastaufbringung an der sechsten Fläche wurde mit Hilfe der Funktion `*EQUATION` über einen Referenzknoten zur Vergleichbarkeit mit den Simulationsergebnissen der zweidimensionalen Simulationen realisiert. Die Zugbelastung wurde für jedes Modell in die drei Raumrichtungen x-, y- und z-Richtung aufgebracht, wobei die x-Richtung, die sogenannte Querrichtung, die y-Richtung die Spritzrichtung und die z-Richtung die Abtragsrichtung im FIB-Prozess bei der Datengewinnung darstellt. Die Randbedingungen in den 3D FE-Simulationen sind exemplarisch in Abbildung 7.12 dargestellt.

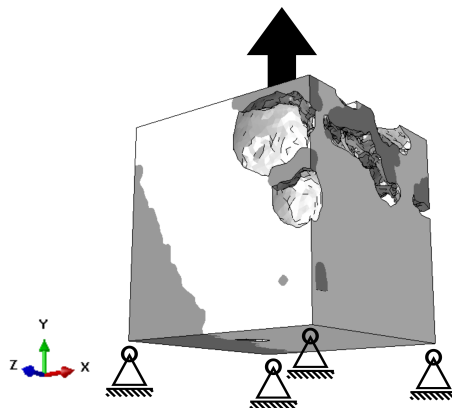


Abbildung 7.12.: Schematische Darstellung des 3D FE-Simulationsmodells mit den aufgebrachten Randbedingungen unter Zug-Last in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) mit den unterschiedlichen Phasen Matrix (weiß) und Kontaktzone (grau) exemplarisch an Mikrostruktur III.

Die Materialdaten des Vollmaterials finden sich in Tabelle 7.1. Für die Simulationen wurden die sechs Modelle in Abbildung 4.21 vernetzt. Aufgrund der höheren Dimensionalität ist eine größere Anzahl an Elementen zur Vernetzung bei gleicher Elementkantenlänge notwendig. Zur Verringerung der Elementanzahl wurde ein adaptiver Vernetzungsansatz gewählt, der Tetraeder-Elemente mit einer Elementkantenlänge von $0,06 \mu\text{m}$ im Inneren der Matrix oder der Zwischenphase bzw. Kontaktzone generiert und zu den Phasengrenzen hin Tetraeder-Elemente mit einer kleineren Elementkantenlänge von $0,025 \mu\text{m}$ erzeugt. Die Elemente sind vom ABAQUS-Typ C3D4. Daraus ergeben sich 3D FE-Modelle mit einer Elementanzahl von 230.000 bis 470.000 Elemente. Die genaue Elementanzahl der sechs dreidimensionalen FE-Modelle kann im Anhang der Tabelle D.2 entnommen werden. Die Netze der sechs 3D FE-Modelle sind in Abbildung D.1 im Anhang dargestellt.

7.1.4. Simulationsergebnisse der dreidimensionalen Modelle

In diesem Abschnitt werden die Simulationsergebnisse der 3D FE-Simulationen vorgestellt. Die sechs Mikrostrukturen wurden in alle drei Raumrichtungen belastet, um einen Einfluss der Richtung auf die effektiven mechanischen Eigenschaften feststellen zu können. Im Gegensatz zu den zweidimensionalen Simulationen wurden die dreidimensionalen Modelle aufgrund des sehr hohen Berechnungsaufwandes und der zusätzlichen Raumrichtung nur unter Zugbelastung simuliert. Dieser Belastungstyp ist für das Bruchverhalten unter Biegebeanspruchung auch entscheidend. So werden zunächst die Mechanismen der Rissinitiierung und des Risswachstums unter Zugbelastung betrachtet. Ebenso werden die Spannungs-Dehnungskurven ermittelt und analysiert, um die effektiven mechanischen Eigenschaften zu bestimmen. Dabei liegt auch der Fokus auf der Richtungsabhängigkeit der Simulationsergebnisse. Zuletzt wird der Einfluss der Kontaktzone in den drei Raumrichtungen untersucht.

Rissinitiierung und -wachstum

Bei den plasma-gespritzten Keramiksichten haben die Poren und initialen Mikrorisse einen wesentlichen Einfluss auf die Rissinitiierung und das Risswachstum, wie schon die 2D Simulationsergebnisse gezeigt haben. Die inhomogene Porenverteilung in den sechs dreidimensionalen Mikrostrukturmodellen zeigt Abbildung D.2 im Anhang. Auffällig ist insbesondere, dass die Porosität zum einen keine gleichmäßige Verteilung über das Volumen aufweist und zum anderen ein Porennetzwerk bildet. Solche Erkenntnisse konnten bisher nicht aus den 2D Modellen gewonnen werden. Dadurch wird wiederum ein Einfluss auf die effektiven mechanischen Eigenschaften erwartet. Wie in Tabelle 4.4 zusammengefasst, weist das Modell V mit 5,6 % die geringste Porosität auf. Dahingegen besitzt Modell IV mit 26,2 % die größte Porosität. Entsprechend ist zu erwarten, dass die effektive Steifigkeit bei Modell IV deutlich geringer ist als bei Modell V. Die beobachteten Porennetzwerke dienen unter Zugbelastung auch als Stellen der Rissinitiierung. Exemplarisch sind die Stadien der Rissentwicklung im Simulationsergebnis des FE-Modells der Position I unter Zugbelastung in x-Richtung in Abbildung 7.13 dargestellt. Bei diesen Darstellungen sind die Elementkanten des Netzes ausgeblendet und die Matrix teiltransparent gezeigt. In (1) ist der Ausgangszustand zu sehen mit einem Porencluster in der oberen Hälfte des Volumens. Nach Erreichen der maximalen Belastung in (2) beginnt die Rissinitiierung an verschiedenen Orten an diesen Poren (dunkelgraue Bereiche). Bei weiterer Belastung in (3) vereinigen sich die initiierten Risse und bilden eine Rissfront zwischen den Poren senkrecht zur Belastungsrichtung in der oberen Hälfte des Volumens. Abschließend wandert der Riss nach unten und zerteilt das FE-Modell vollständig in zwei Teile (4). Diese Mechanismen gehen einher mit einer Kraft-Wiederaufnahme nach der Rissinitiierung bei weiterer Belastung (vgl. Abbildung 7.14a). Vergleichbare Beobachtungen können auch für das Modell II gemacht werden. Dahingegen zeigen die anderen Modelle einen sofortigen Kraftabfall bis zum totalen Versagen

nach der Rissinitiierung. Ursächlich sind für dieses Verhalten Poren, die gleichmäßiger über das Volumen verteilt sind und dazu führen, dass der Riss von zwei Seiten zusammenläuft (vgl. Modell VI im Anhang Abbildung D.7).

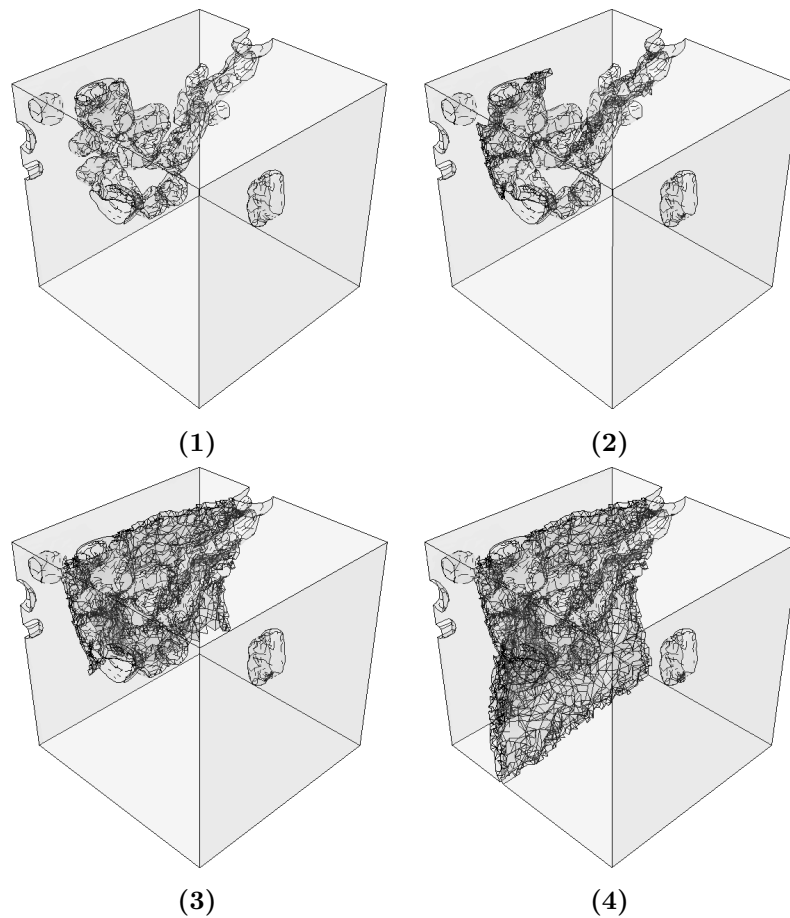


Abbildung 7.13.: Simulierte Rissentwicklung im FE-Modell Position I unter Zugbelastung in x-Richtung ohne Kontaktzone: (1) Ausgangszustand, (2) Rissinitiierung und Verbindung der Poren, (3) Risswachstum in horizontaler Richtung (z-Richtung) und (4) Risswachstum in senkrechter Richtung (y-Richtung) (Teiltransparente Darstellung des Netzes und Deaktivierung der Elementkanten).

Anisotropie des mechanischen Verhaltens

Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven für die drei Raumrichtungen unter Zugbelastung sind in Abbildung 7.14 zu sehen. Hierbei wird deutlich, dass die Modelle der Positionen I, II und V sowohl die höchsten effektiven Steifigkeiten als auch die höchsten effektiven Festigkeiten aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigt das Modell der Position IV die geringsten mechanischen Kennwerte. Diese Ergebnisse korrelieren mit dem Anteil der Porosität (siehe Tabelle 4.4), der bei den drei erstgenannten Modellen am geringsten und beim letzten Modell am höchsten ist. Weiterhin fällt auf, dass aufgrund der inhomogenen Verteilung der Poren im Volumen eine Richtungsabhängigkeit der effektiven mechanischen Eigenschaften vorhanden ist. Beispielsweise weisen das Modell an Position V im Vergleich zu den anderen Modellen in x-Richtung, das Modell an Position II in y-Richtung und das Modell an Position I in z-Richtung die größten maximalen Festigkeiten auf.

Die Analysen der Spannungs-Dehnungskurven ergeben den effektiven E-Modul sowie die

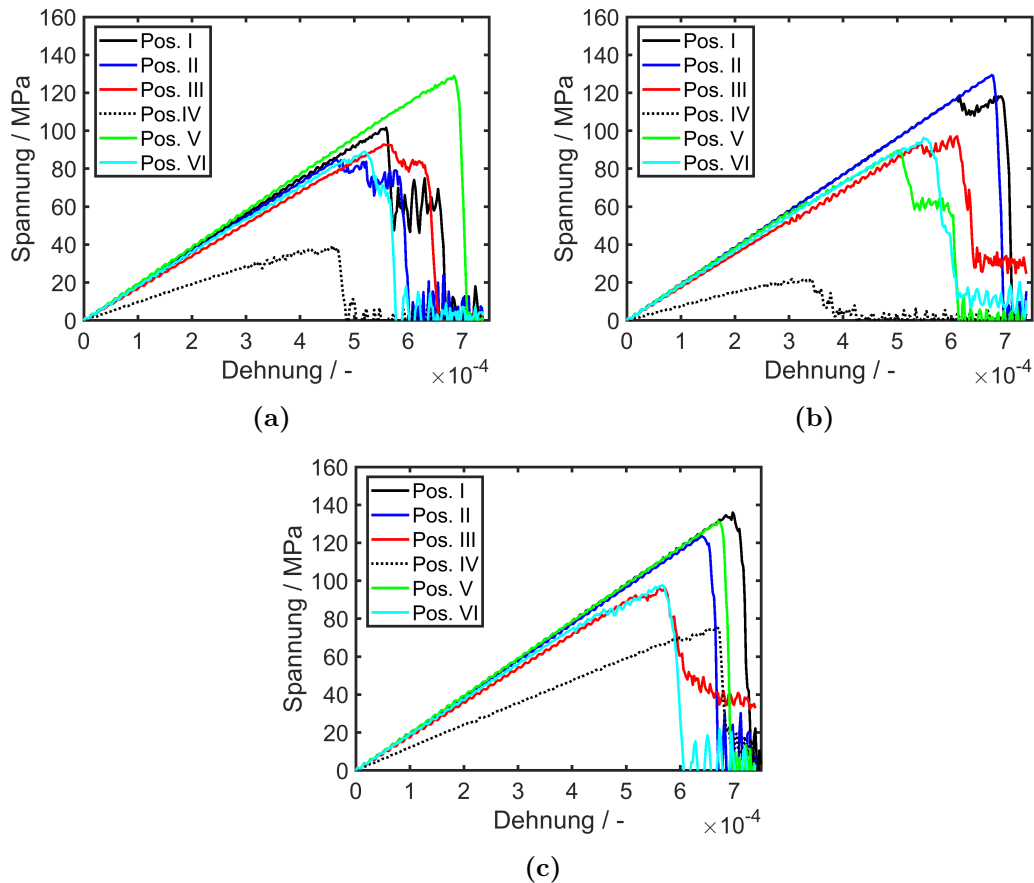


Abbildung 7.14.: Berechnete Spannungs-Dehnungskurven der sechs 3D FE-Modelle ohne Kontaktzone unter Zugbelastung: x-Richtung (a), y-Richtung (b) und z-Richtung (c).

effektive Zugfestigkeit. Die effektiven mechanischen Kennwerte, deren arithmetische Mittelwerte sowie die Standardabweichung sind für alle sechs Modelle in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Die Ergebnisse zeigen, dass die effektiven mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu den Ergebnissen der zweidimensionalen Modelle höhere effektive Steifigkeiten und effektive Zugfestigkeiten aufweisen. Dies lässt sich damit erklären, dass die Poren in 3D eine endliche Ausdehnung in die dritte Raumrichtung aufweisen. Dahingegen verhalten sich in 2D die Poren wie Röhren mit einer unendlichen Länge wodurch die Struktur insgesamt eine geringere Steifigkeit besitzt. Auffällig sind ebenfalls die effektiven mechanischen Kennwerte des Modells von Position IV durch die im Vergleich deutlich geringeren Werte. Jedoch lässt sich keine deutliche Vorzugsorientierung in den Balkendiagrammen in Abbildung 7.15 erkennen. Dies lässt sich auf die besondere Struktur der Poren sowie den hohen Porenanteil im Modell zurückführen.

Die Analysen aller Spannungs-Dehnungskurven der sechs Mikrostrukturen ohne Kontaktzone, die den effektiven E-Modul, die effektiven Zugfestigkeiten parallel (y-Richtung) und senkrecht (x- und z-Richtung) zur Spritzrichtung geliefert haben, sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst. Im Gegensatz zu den Balkendiagrammen zeigt sich bei den Mittelwerten eine leichte Anisotropie in z-Richtung beim effektiven E-Modul sowie bei der effektiven Zugfestigkeit.

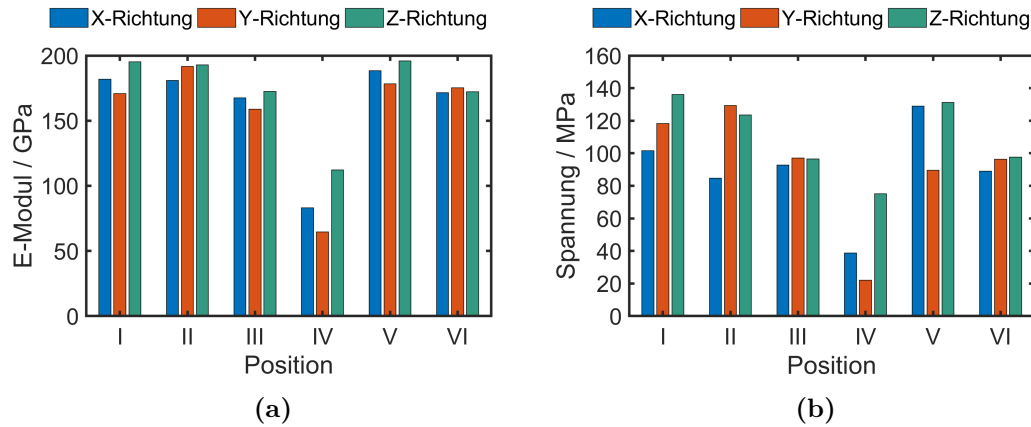


Abbildung 7.15.: Simulationsergebnisse der 3D FE-Simulationen unter Zugbelastung ohne Kontaktzone in alle drei Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

Tabelle 7.5.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 3D FE-Simulationen unter Zugbelastung ohne Kontaktzone.

Position	E-Modul E			Zugfestigkeit σ_m		
	X	Y	Z	X	Y	Z
I	181,8	170,8	195,1	101,6	118,2	136,0
II	180,9	191,7	192,7	84,7	129,4	123,5
III	167,4	158,9	172,5	92,8	97,1	96,5
IV	83,1	64,6	112,1	38,7	22,0	75,1
V	188,3	178,2	195,9	128,9	89,6	131,3
VI	171,4	175,4	172,3	89,1	96,3	97,6
Mittel	162,2±39,4	156,6±46,3	173,5±32,0	89,3±29,4	92,1±37,5	110,0±23,9

Bei der Analyse der Richtungsabhängigkeit der Rissbilder zeigt sich, dass wie bei Belastung in x-Richtung, in y-Richtung und z-Richtung in Abbildung 7.16a sowie in Abbildung 7.16b das Porennetzwerk im oberen Bereich des Volumens als Ausgangspunkt für die Rissentwicklung dient. Bei weiterer Belastung wächst der Riss durch die Struktur und führt zum vollständigen Versagen.

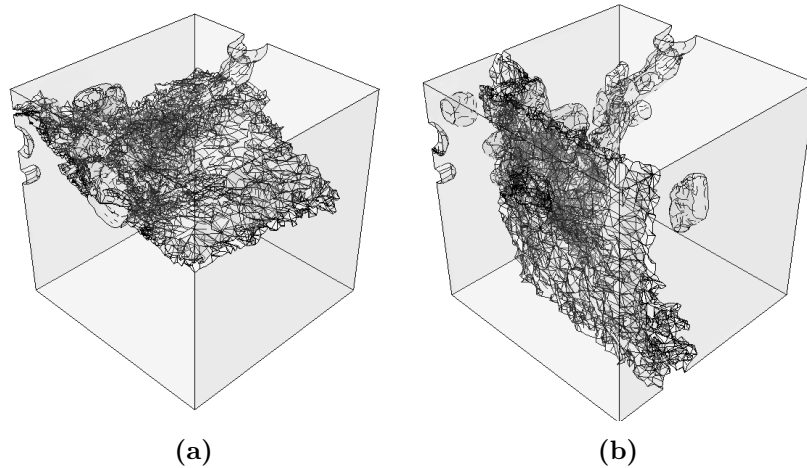


Abbildung 7.16.: Risswachstum in Mikrostruktur I unter Belastung in Querrichtung (y-Richtung) ohne Kontaktzone (a) und unter Belastung in Spritzrichtung (z-Richtung) (b) (Teiltransparente Darstellung des Netzes und Ausblenden der Elementkanten).

Einfluss der Kontaktzone

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Kontaktzone auf die effektiven mechanischen Eigenschaften wurden die Materialkennwerte der zweidimensionalen Simulationen für die Kontaktzone verwendet (siehe Tabelle 7.3). Die Phasenanteile der Kontaktzone bzw. Zwischenphase in den Modellen variieren sehr stark: von sehr gering mit einem Wert von 2,3 %, wie in dem Modell der Position I, bis hin zu einem sehr großen Anteil von 49,7 % und 50,3 % in den Modellen der Position II und IV. Die Zusammenfassung der Phasenanteile der Zwischenphase in allen sechs Modellen findet sich in Tabelle 4.4. Die räumliche Verteilung der Zwischenphase ist im Anhang in Abbildung D.3 zu sehen. Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven unter Zugbelastung sind in Abbildung 7.18 für alle drei Raumrichtungen dargestellt. Auffällig sind hierbei insbesondere die Kurven der Positionen II und IV, welche im Vergleich zu den anderen Modellen deutlich flacher verlaufen. Dies ist auf den hohen Phasenanteil der Zweitphase zurückzuführen, die stark verringerte mechanische Eigenschaften besitzt.

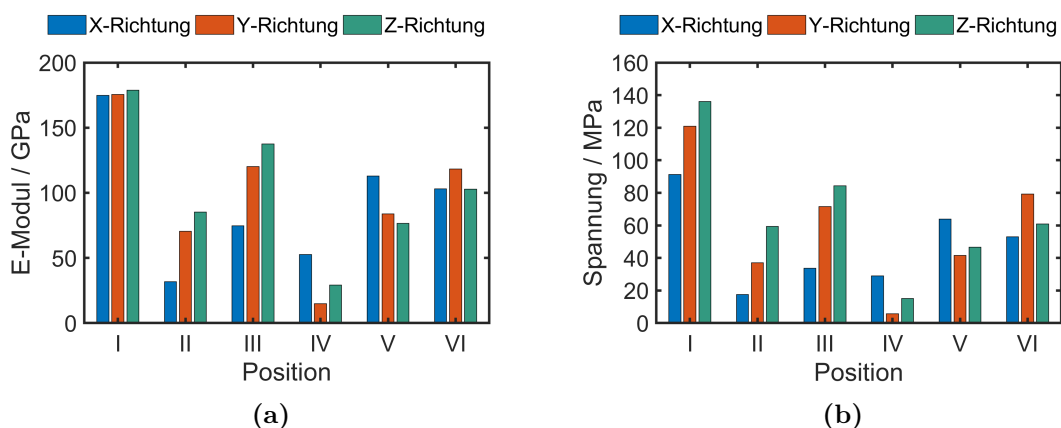


Abbildung 7.17.: Simulationsergebnisse der 3D FE-Simulationen unter Zugbelastung für den Fall mit Kontaktzone in alle drei Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

Zur Evaluierung der Simulationen wurden auch hier der effektive E-Modul und die effektive

Zugfestigkeit aus den Spannungs-Dehnungskurven bestimmt. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Tabelle 7.6 zusammengefasst. Vergleichbar mit den Ergebnissen der zweidimensionalen Simulationen kann ein erheblicher Einfluss der Kontaktzone auf die effektiven Eigenschaften festgestellt werden. Sowohl die effektive Steifigkeit, als auch die effektive Festigkeit reduzieren sich deutlich. Allerdings verringern sich im Vergleich zu den Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle die effektiven mechanischen Kennwerte durch die Kontaktzone nicht ganz so stark. Jedoch reduzieren sich die effektiven E-Moduln und Zugfestigkeiten immer noch um den Faktor zwei. Im Vergleich zu den Ergebnissen der dreidimensionalen Modelle ohne die Kontaktzone verändert sich auch die Reihenfolge der effektiven Eigenschaften der verschiedenen Modelle aufgrund der unterschiedlichen Phasenanteile der Zweitphase.

Tabelle 7.6.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 3D FE-Simulationen unter Zugbelastung mit Kontaktzone.

Position	E-Modul E GPa			Zugfestigkeit σ_m MPa		
	X	Y	Z	X	Y	Z
I	174,9	175,4	178,7	91,3	121,0	136,0
II	31,8	70,5	85,3	17,5	37,1	59,4
III	74,7	120,2	137,6	33,7	71,6	84,4
IV	52,6	15,0	29,2	29,0	5,7	15,2
V	112,9	83,8	76,6	63,9	41,5	46,6
VI	103,1	118,2	102,9	53,1	79,2	60,8
Mittel	91,7±50,8	97,2±54,3	101,7±51,7	48,1±27,0	59,4±40,0	67,1±40,7

Aufgrund der geringen Größe der dreidimensionalen Modelle schwanken die resultierenden effektiven Eigenschaften stark. Dies äußert sich in einer großen Standardabweichung und kann auch den Balkendiagrammen in Abbildung 7.17 entnommen werden. Insbesondere das Modell an Position IV, welches eine hohe Porosität sowie einen hohen Anteil an der Zweitphase aufweist, besitzt nur noch eine stark verringerte effektive Steifigkeit und effektive Festigkeit. Zusätzlich kann auch ein Einfluss auf die Richtungsabhängigkeit der mechanischen Kennwerte beobachtet werden. Diese vergrößert sich durch die Kontaktzone.

Zusätzlich zu den Einflüssen auf die effektiven mechanischen Kennwerte, kann der Einfluss der Kontaktzone auch auf die Rissausbreitung beobachtet werden. In Abbildung 7.19 ist das Simulationsmodell der Position I zu verschiedenen Zeiten während der Belastung in x-Richtung dargestellt. Dadurch kann die Rissinitiierung sowie die Rissausbreitung im Modell beobachtet werden. Hier zeigt sich vor allem in (4), dass durch die Kontaktzone eine Ablenkung des Risses stattfindet, die den Risspfad verlängert und somit zusätzliche Bruchenergie dissipiert wird.

Zur Verfolständigung der Ergebnisse sind die Rissbilder in Modell Position I unter Zugbelastung in y-Richtung und z-Richtung in Abbildung 7.20 dargestellt. Beide Ergebnisse zeigen deutlich, dass der finale Riss jeweils durch den Bereich des Porennetzwerkes verläuft, der senkrecht zur Zugrichtung die größte Ausprägung und damit die größte Schwächung des Materials aufweist.

Mit diesen Ergebnissen sind die FEM-Untersuchungen abgeschlossen. In den folgenden Abschnitten werden die peridynamischen Modelle in 2D und 3D vorgestellt und deren Simulationsergebnisse analysiert.

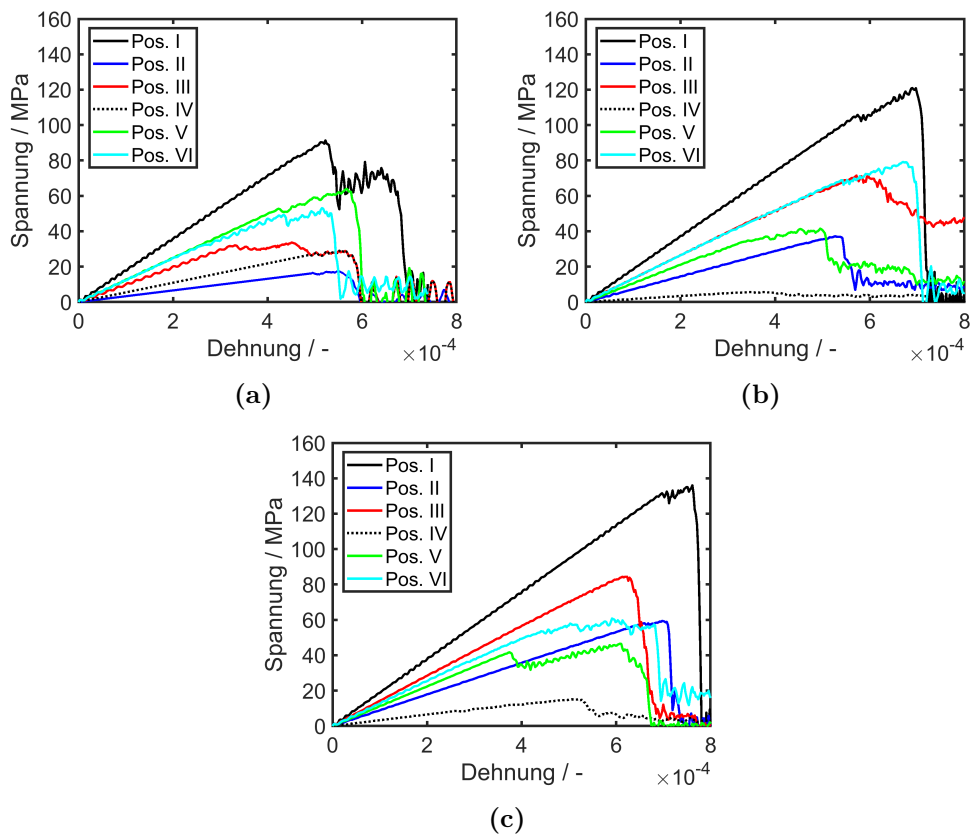


Abbildung 7.18.: Berechnete Spannungs-Dehnungskurven der 3D FE-Modelle mit Kontaktzone: Belastung in x-Richtung (a), Belastung in y-Richtung (b) und Belastung in z-Richtung (c).

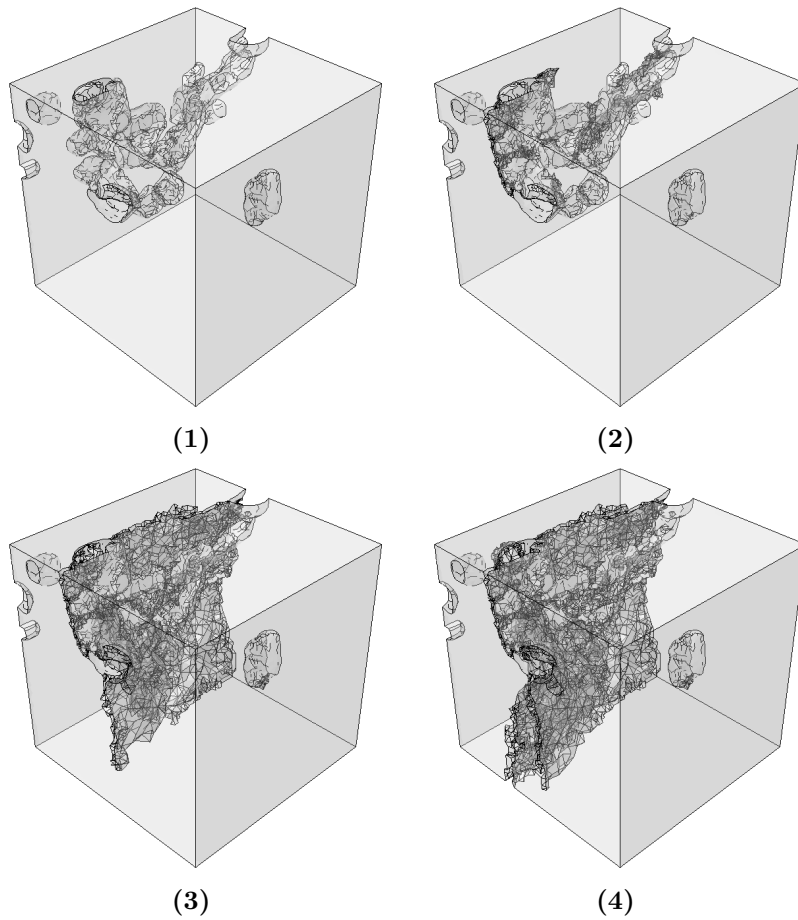


Abbildung 7.19.: Simulierte Rissentwicklung im FE-Modell Position I mit Kontaktzone unter Zugbelastung in x-Richtung: (1) Ausgangszustand, (2) Rissinitiierung und Verbindung der Poren, (3) Risswachstum in horizontaler Richtung (z-Richtung) und (4) Risswachstum in senkrechter Richtung (y-Richtung).

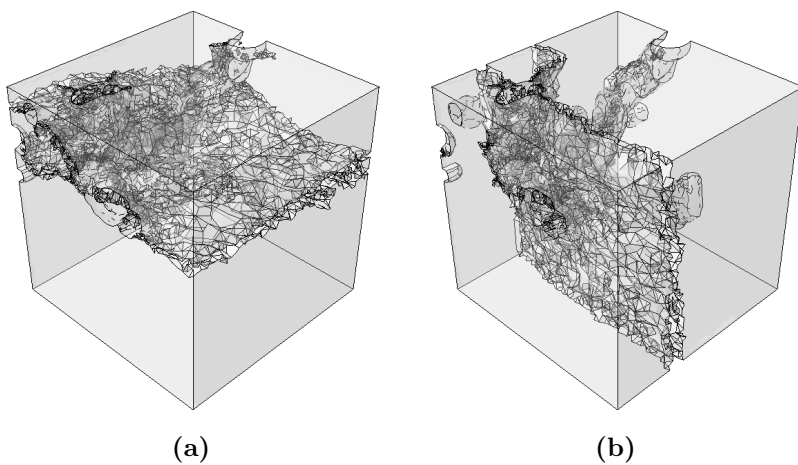


Abbildung 7.20.: Berechnete Rissbilder der 3D FE-Simulationen für den Fall mit Kontaktzone unter Zugbelastung in y-Richtung (a) und in z-Richtung (b) (Teiltransparente Darstellung des Netzes und Ausblenden der Elementkanten).

7.2. Untersuchungen mit Peridynamics

Aufgrund der zuvor erwähnten Grenzen der Finite-Elemente-Methode in Bezug auf Rissfortschrittssimulationen mit inhomogenen Diskretisierungen, die durch komplexe Strukturen entstehen, wird im Folgenden die vielversprechende neuartige kontinuumsmechanische Simulationemethode *Peridynamics* auf mikrostrukturmechanische Simulationsmodelle übertragen und im Detail untersucht. Dazu wurde das Open-Source MD-Programm LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) verwendet [127, 124]. Dieses Programm beinhaltet ein Modul, welches Simulationen mit Peridynamics ermöglicht. Im Folgenden wird zunächst das 2D Simulationsmodell mit den verwendeten Randbedingungen und den eingesetzten Materialparametern beschrieben. Danach folgen die Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle. Anschließend werden die 3D Modelle vorgestellt und die Ergebnisse der dreidimensionalen Simulationen diskutiert.

7.2.1. Beschreibung der zweidimensionalen Modelle

Nachdem die PD-Methode im vorherigen Kapitel 6 für klassische, mechanische Fragestellungen validiert wurde, werden die grundsätzlichen Einstellungen und Parameter, wie beispielsweise das Prototype Microelastic Brittle (PMB) Konstitutivmodell, die Bestimmung des Horizonts sowie der Zug-/Druck-Anisotropie (Schädigungskonstante) in den folgenden mikrostrukturmechanischen Untersuchungen übernommen. Die Modelle für die peridynamischen Untersuchungen wurden vergleichbar mit den FE-Modellen aus den segmentierten REM-Aufnahmen erstellt. Die genaue Vorgehensweise zur Mikrostrukturrekonstruktion und Erstellung der mikrostrukturmechanischen Simulationsmodellen sind in Kapitel 4 detailliert beschrieben. Insgesamt wurden so sechs verschiedene Mikrostrukturmodelle erstellt, die den FE-Modellen gleichen. Abbildung 4.18 zeigt die sechs Ausschnitte aus der gesamten segmentierten REM-Aufnahme. Die Ausschnitte bestehen grundsätzlich aus den drei Phasen Vollmaterial (weiß), Risse und Poren (schwarz) sowie der Kontaktzone (grau). Der Simulationsansatz sieht vor bei den Simulationen mit und ohne Kontaktzone dieselben Modelle zu verwenden. Im Fall „ohne Kontaktzone“ wird dann der Phase Kontaktzone dasselbe Material zugewiesen wie der Phase des Vollmaterials. Dadurch kann ein Einfluss der Diskretisierung auf die Ergebnisse verhindert werden. Die Bezeichnung der Modelle wurde von den FE-Modellen übernommen. Die mechanische Last wurde in beiden Raumrichtungen (x und y) auf die Mikrostrukturmodelle aufgebracht. Wie im Grundlagenteil (Kapitel 2.4.3) bereits beschrieben, wird die Last als Verschiebung über eine dünne Randschicht mit einer Dicke von vier Partikellagen an der Ober- und Unterkante des Modells aufgebracht. Senkrecht zur Belastungsrichtung wurden jeweils periodische Randbedingungen an den Außenkanten angenommen, sodass diese Randschicht einen Rahmen um das Modell bildet. Dieser Rahmen besitzt die gleiche Steifigkeit wie der Rest des Modells, kann jedoch nicht schädigen. In LAMMPS wird dies über die Funktion *fix deform* gelöst. Hierbei wird die Länge und Breite der Box während der Simulation kontinuierlich verändert. In diesem Fall wurde eine Dehnrage vorgegeben. In Abbildung 7.21 sind die Randbedingungen für die Zugbelastung parallel (x-Richtung) und senkrecht (y-Richtung) zur Spritzrichtung in den Simulationen dargestellt.

Die verwendeten Modellparameter in den 2D PD-Simulationen, wie die Gitterkonstante Δx , der Horizont δ , die Modelldicke t sowie das Partikelvolumen V sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Tabelle umfasst ebenso die verwendeten Materialeigenschaften. Diese wurden mittels Gleichung 2.14 und Gleichung 2.19 in die Materialparameter umgerechnet.

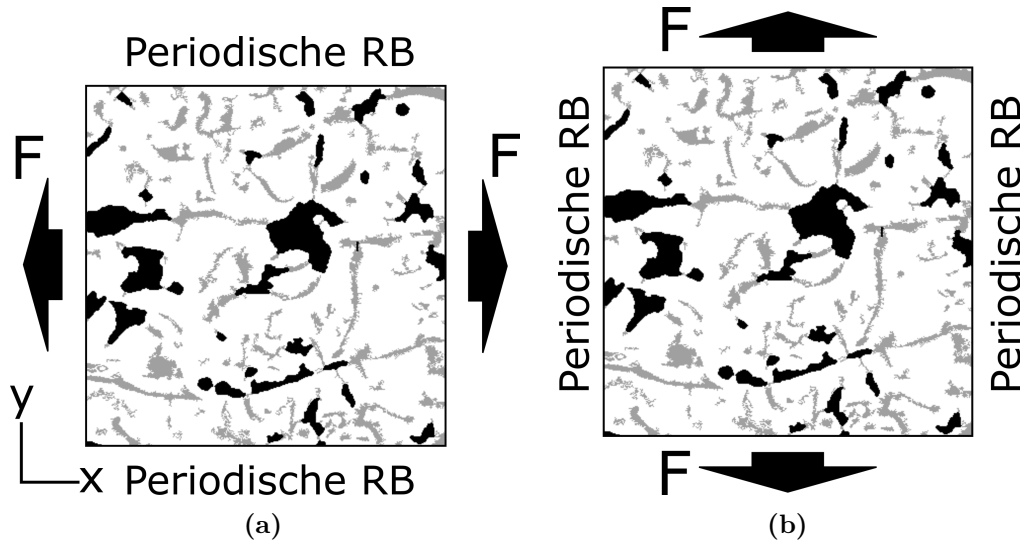


Abbildung 7.21.: Schematische Darstellung des peridynamischen 2D Simulationsmodells mit den aufgebracht Randbedingungen unter Zug-Last in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) (a) und in y-Richtung (parallel zur Spritzrichtung) (b).

Tabelle 7.7.: Materialeigenschaften und Simulationsparameter der 2D PD-Simulationen.

Gitterkonstante Δx	m	$0,7x10^{-04}$
Horizont δ	m	$2,1x10^{-04}$
Dicke t	m	$0,7x10^{-04}$
Partikelvolumen V	m^3	$3,43x10^{-13}$
Zeitinkrement Δt	s	$1,0x10^{-08}$
Dehnrate $\dot{\epsilon}$	$1/s$	0,1
E-Modul E	GPa	210
Querkontraktionszahl ν	-	0,3
Dichte ρ	kg/m^3	2200
Krit. Energiefreisetzungsrate G_c	J/m^2	2

7.2.2. Konstitutivmodell

Ebenso wie bei den Untersuchungen zur Validierung der PD-Methode wurden für die mikrostrukturbasierten Simulationen das Prototype Microelastic Brittle-Modell zur Beschreibung des linear-elastischen Materialverhaltens verwendet. Im Grunde beschreibt diese Methode Massepunkte in einer Struktur mit kubisch-primitiver Anordnung, die über elastische Federn miteinander verbunden sind. Aufgrund dieser Anordnung der Massepunkte besitzt jeder Punkt sechs direkte Nachbarn. Bei einer festgelegten kritischen Dehnung dieser Federn lösen sie sich. Das Lösen der Federn wiederum erhöht eine lokale Schädigungskonstante D . Ist diese Schädigungskonstante bei 1 angelangt bedeutet dies, dass alle Federn zu den Nachbarn gelöst wurden und Rissinitiierung oder Risswachstum eingesetzt bzw. der Massepunkt keine Anbindung zum Kontinuum mehr hat. Zur Berechnung der Bindungskonstante c , die das elastische Verhalten definiert und sich mittels Gleichung 2.14 für den zweidimensionalen Fall bzw. Gleichung 2.15 für den dreidimensionalen Fall berechnen lässt, wurden die Materialeigenschaften von Mg-Spinell verwendet. Die notwendigen Materialeigenschaften, wie der E-Modul E , die Dichte ρ sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_c , sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Querkontraktionszahl ergibt sich für das PMB-Materialmodell aus der Herleitung der Gleichung 2.14 mit $1/3$.

Der Horizont δ wurde entsprechend den Voruntersuchungen in Kapitel 6 mit dem dreifachen der Gitterkonstante berechnet. Weitere Details zur PD-Methode finden sich im Grundlagenteil dieser Ausarbeitung (Kapitel 2.4.3). Das Schädigungsmodell in Peridynamics besitzt, wie bereits in Kapitel 2.4.3 beschrieben, ein energiebasiertes Kriterium, welches mit den Parametern kritische Dehnung s_c sowie der Schädigungskonstante α vollständig definiert ist. Vergleichbar mit der kritischen Verschiebung bei der FE-Modellierung, kann die kritische Dehnung mittels Gleichung 2.19 aus der Bruchenergie, dem E-Modul und dem Simulationshorizont δ berechnet werden. Die Schädigungskonstante α , die das Verhältnis von Zug- zu Druckverhalten bestimmt, wird für das PMB Materialmodell in der Literatur typischerweise mit 0,25 angegeben und kann damit als definiert angenommen werden [122]. Die Materialparameter der 2D PD-Simulationen sind in Tabelle 7.8 dargestellt.

Tabelle 7.8.: Materialparameter der 2D PD-Simulation.

Bindungskonstante c	Pa/m^4	$1,04 \times 10^{27}$
krit. Dehnung s_c	-	$4,0 \times 10^{-03}$
Schädigungskonstante $\tilde{\alpha}$	-	0,25

7.2.3. Simulationsergebnisse der zweidimensionalen Modelle

Wie bei der Analyse der FE-Simulationen wurde neben dem Spannungs-Dehnungsverlauf auch die Rissinitiierung und das Risswachstum als Simulationsergebnis betrachtet. Ebenso wurde insbesondere der Einfluss der Grenzflächenphase bzw. Kontaktzone zwischen den einzelnen *Splats* thematisiert. Daher wurde im Folgenden neben der Orientierung der Belastung zusätzlich der Einfluss der Grenzflächenphase diskutiert. Dazu wurden die Simulationsmodelle mit drei Phasen erzeugt: der Matrix, den Poren und der Grenzfläche. Um nun den Einfluss der Grenzfläche zu untersuchen, wurden zwei Zustände miteinander verglichen: gleiche Materialeigenschaften der Matrix und der Grenzfläche und reduzierte Steifigkeit der Grenzflächenphase. Die Reduzierung der Steifigkeit in den Simulationen geht auf die Beobachtung zurück, dass trotz der vergleichsweise geringen Porosität von 12,6 % eine signifikante Reduzierung der Steifigkeit auf ein Viertel im Vergleich zum Vollmaterial im Experiment gemessen wurde.

So werden bei den folgenden Simulationsergebnissen zunächst die effektiven mechanischen Eigenschaften der zweidimensionalen PD-Simulationsmodelle analysiert und deren richtungsabhängiges Verhalten. Anschließend wird der Fokus auf die Rissinitiierung und das Risswachstum in den Mikrostrukturen gelegt und abschließend der Einfluss der Kontaktzone auf die effektiven mechanischen Eigenschaften betrachtet.

Effektives mechanisches Verhalten und Anisotropie

Grundsätzlich lässt sich in den resultierenden Spannungs-Dehnungskurven in Abbildung 7.22 für alle sechs Modelle unter Zugbelastung senkrecht und parallel zur Spritzrichtung das erwartete linear-elastische Materialverhalten mit einem plötzlichen Spannungsabfall bei Initiierung der Risse feststellen. Die Restfestigkeit nach dem Bruch ist durch den Rahmen verursacht, der das Simulationsmodell umgibt und nicht schädigen kann. Deutlich sichtbar ist ein Einfluss der Belastungsrichtung aufgrund der Form und Orientierung der Poren. Parallel zur Spritzrichtung ist die Steifigkeit reduziert aufgrund des lagenartigen Aufbaus der Schicht. Daneben weist die Schicht eine geringere Festigkeit parallel zur Spritzrichtung auf. Bei den Spannungs-Dehnungskurven unter Zuglast in x-Richtung (Abbildung 7.22a) lassen sich zwei Gruppen aufgrund der effektiven Steifigkeit bilden: Modell I, II und VI mit höherer Steifigkeit und Modell III, IV und V mit geringerer Steifigkeit. Die Spannungs-Dehnungskurven in y-Richtung lassen sich jedoch nicht

so eindeutig gruppieren. Bei diesen Kurven ist die Streuung ausgeprägter mit der größten effektiven Steifigkeit und Festigkeit in Modell II. Im Vergleich zu den Simulationsergebnissen der 2D FE-Modelle weisen die Spannungs-Dehnungskurven die gleiche Reihenfolge für beide Richtungen auf bezüglich Steigung und maximale Spannung der Kurven (vgl. Abbildung 7.3a und Abbildung 7.3b).

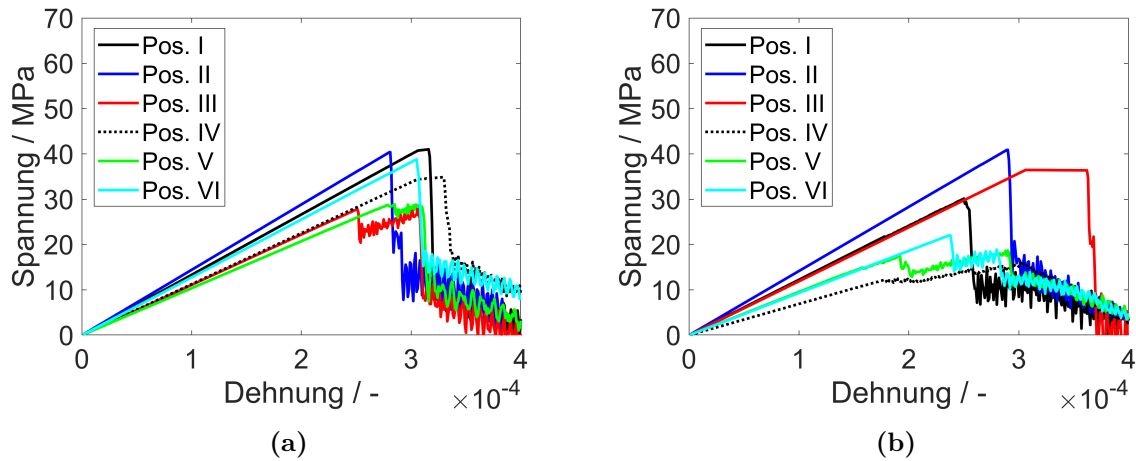


Abbildung 7.22.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven des 2D PD-Simulationsmodells ohne Kontaktzone unter Zuglast in x-Richtung (a) und in y-Richtung (b).

Die effektiven mechanischen Kennwerte in beiden Richtungen, die aus den Spannungs-Dehnungskurven bestimmt wurden, sind in Tabelle 7.9 zusammengefasst. Sowohl die Mittelwerte als auch die Standardabweichungen bestätigen die beiden Beobachtungen von höheren effektiven Werten in x-Richtung und eine größere Streuung durch größere Standardabweichung in y-Richtung. Es ergibt sich ein Anisotropiefaktor für den effektiven E-Modul von 1,14 sowie für die effektive Festigkeit von 1,29. Dies bedeutet eine leichte Ausprägung der Transversalisotropie beim effektiven E-Modul und eine stärkere Ausprägung bei der effektiven Festigkeit.

Tabelle 7.9.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 2D PD-Simulationen ohne Kontaktzone unter Zugbelastung.

Position	E-Modul E GPa		Zugfestigkeit σ_m MPa	
	X	Y	X	Y
I	133,3	122,4	41,0	30,2
II	144,2	141,6	40,4	40,9
III	111,3	119,1	28,5	36,5
IV	112,9	71,6	34,9	16,0
V	103,5	95,0	28,9	18,7
VI	127,5	93,1	38,8	22,1
Mittel	122,1 \pm 15,4	107,1 \pm 25,2	35,4 \pm 5,6	27,4 \pm 10,1

Die Transversalisotropie wird auch deutlich bei Betrachtung der Balkendiagramme in Abbildung 7.23, die tendenziell höhere Werte in x-Richtung im Vergleich zur y-Richtung zeigen.

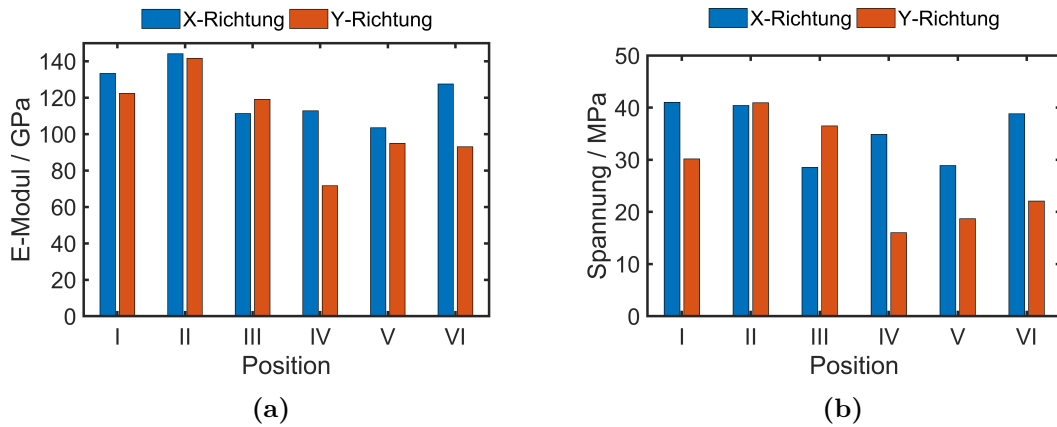


Abbildung 7.23.: Resultierende effektive mechanische Eigenschaften aus den peridynamischen 2D Simulationsmodellen in x- und y-Richtung ohne Kontaktzone: Effektive Steifigkeit (a) und effektive Festigkeit (b).

Rissinitiierung und -wachstum

Die Untersuchungen zur Rissinitiierung und zum Risswachstum wurden sowohl an den zweidimensionalen Modellen als auch an dreidimensionalen Modellen durchgeführt, die auch für die FE-Simulationen verwendet wurden. Abbildung 7.24 und Abbildung 7.25 zeigen das Rissbild nach horizontaler und vertikaler Belastung des in Abbildung 7.21 vorgestellten 2D Simulationsmodells der Mikrostruktur I ohne Kontaktzone (die Kontaktzone besitzt die Eigenschaften des Vollmaterials) jeweils an zwei Zeitschritten. Das Rissbild der Zugbelastung vertikal zur Spritzrichtung (x-Richtung) ist in Abbildung 7.24b zu sehen. Auffällig ist, dass die Ecken der Poren senkrecht zur Belastungsrichtung als Initiierungsstellen für Risse dienen. Die Rissinitiierung beginnt an verschiedenen Stellen in der Mikrostruktur. Bei weiterer Belastung setzt sich ein dominanter Riss durch, der schließlich zum vollständigen Versagen der Struktur führt.

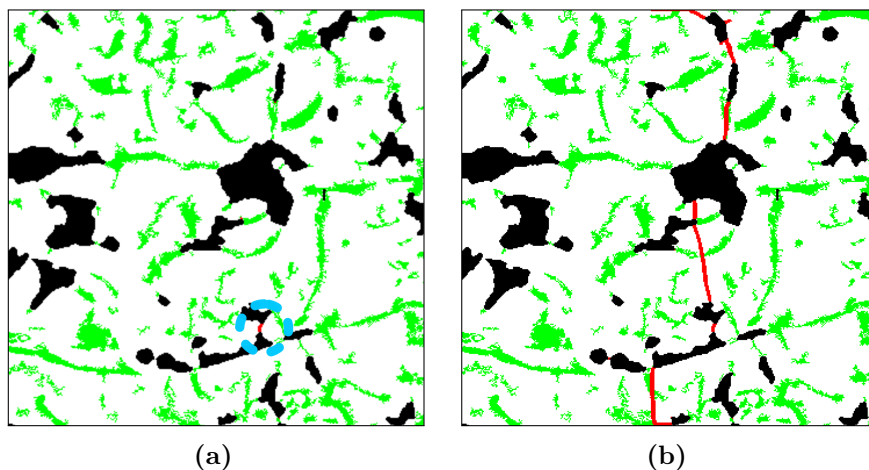


Abbildung 7.24.: Berechnete Rissinitiierung (blauer Kreis) (a) und resultierendes Rissbild (b) in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in horizontaler Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) mit den Eigenschaften des Vollmaterials in der Kontaktzone (ohne Kontaktzone).

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich in den Rissbildern der Simulationen unter Last parallel zur Spritzrichtung (y-Richtung). Die Rissinitiierung beginnt an einigen wenigen Stellen in den Ecken der Poren (Abbildung 7.25a). Die Poren mit Vorzugsorientierung werden durch die

Risse verbunden. Zwischen den Poren zeigt sich geradliniges Risswachstum bis ein dominanter Riss die Struktur vollständig schädigt (Abbildung 7.25b). Deutlich erkennbar ist für beide Belastungsrichtungen, dass die Kontaktzone keinen Einfluss auf den Risspfad hat. Vergleichbare Rissbilder zeigen auch die anderen Mikrostrukturmodelle (siehe Anhang). Im Vergleich zu den Rissbildern der 2D FE-Simulationen kann auch hier eine sehr große Übereinstimmung festgestellt werden (vgl. Abbildung 7.2 und Abbildung 7.4).

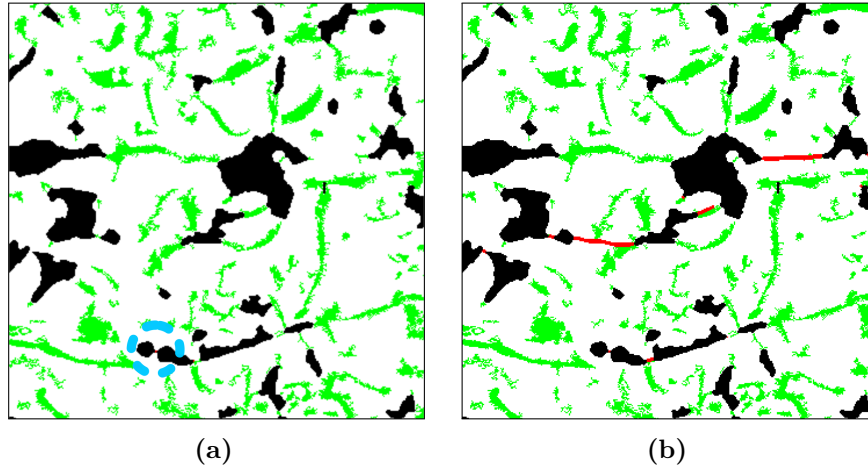


Abbildung 7.25.: Berechnete Rissinitiierung (blauer Kreis) (a) und resultierendes Rissbild (b) in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in vertikaler Richtung (parallel zur Spritzrichtung) mit den Eigenschaften des Vollmaterials in der Kontaktzone (ohne Kontaktzone).

Einfluss der Kontaktzone

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Kontaktzone auf das effektive mechanische Verhalten der plasma-gespritzten Schichten wurde den Federn zwischen den Massepunkten, die im Bereich der Kontaktzone liegen ein um den Faktor 10 reduzierter E-Modul des Vollmaterials zugewiesen. Neben den Eigenschaften der Matrix und der Kontaktzone müssen zusätzlich Eigenschaften für die Interaktion von Matrix-Massepunkten mit Kontaktzone-Massepunkten definiert werden. Hierfür wurde das arithmetische Mittel der Eigenschaften der beteiligten Phasen verwendet. Abgesehen von den zusätzlichen Materialeigenschaften sind die sechs 2D Simulationsmodelle identisch mit den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Modellen. Die Analyse der Ergebnisse wird ebenfalls mit Hilfe der Spannungs-Dehnungskurven sowie der Rissbilder durchgeführt. Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven unter Zugbelastung in x-Richtung und in y-Richtung sind in Abbildung 7.26 dargestellt. Wie in den 2D FE-Simulationen bereits festgestellt und wie zu erwarten war, sind die Spannungs-Dehnungskurven deutlich flacher und weisen daher geringere Steifigkeiten und Festigkeiten auf im Vergleich zu den Simulationsergebnissen ohne Kontaktzone (vgl. Abbildung 7.22). Dies führt dann bei der Bestimmung der effektiven Eigenschaften zu einer deutlichen Reduzierung des effektiven E-Moduls und der effektiven Festigkeit. Ebenso ist die Restfestigkeit aufgrund des definierten Rahmens von vier Reihen von Massepunkten, der zum Aufbringen der Last sowie der Randbedingungen notwendig ist, beobachtbar.

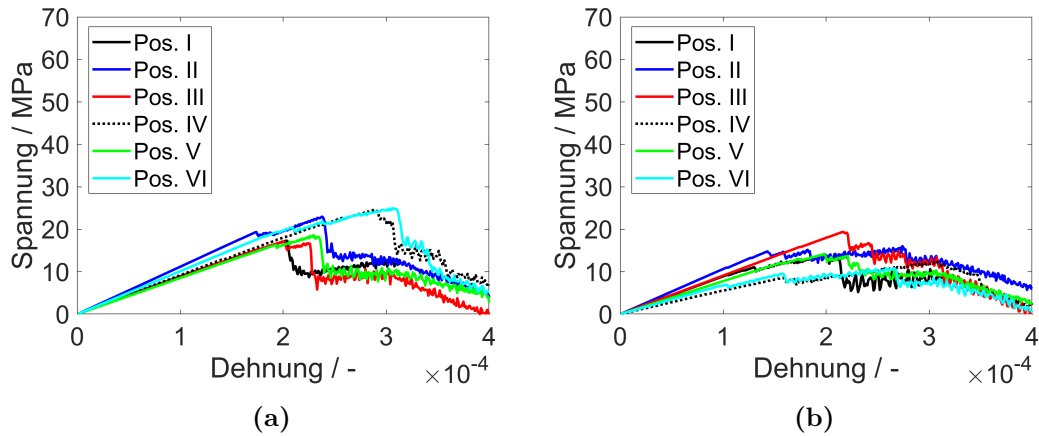


Abbildung 7.26.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven der sechs peridynamischen 2D Simulationsmodelle unter Zuglast in x-Richtung (a) und y-Richtung (b) mit Kontaktzone.

Die aus den oben gezeigten Spannungs-Dehnungskurven ermittelten effektiven Eigenschaften in x-Richtung und in y-Richtung sind für alle sechs Modelle in Tabelle 7.10 zusammengefasst. Zusätzlich wurde das arithmetische Mittel sowie die Standardabweichung bestimmt und in der Tabelle aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Unterschied bei den effektiven mechanischen Eigenschaften in x-Richtung (Querrichtung) und in y-Richtung (Spritzrichtung). Diese weisen, wie die zweidimensionalen FE-Simulationen, eine höhere effektive Steifigkeit und Festigkeit in Querrichtung auf. Die gemittelten effektiven mechanischen Eigenschaften zeigen eine sehr hohe Übereinstimmung mit den Ergebnissen der FE-Simulationen. Nur die Standardabweichung sowohl für die Steifigkeit als auch für die Festigkeit ist geringer im Vergleich zu den FE-Simulationsergebnissen in Tabelle 7.4. So ist auch der Einfluss der Kontaktzone auf die Transversalisotropie mit einem Anisotropiefaktor beim E-Modul von 1,16 und bei der Festigkeit von 1,45 vergleichbar mit den Ergebnissen aus den FE-Simulationen.

Tabelle 7.10.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 2D PD-Simulationen mit Kontaktzone unter Zugbelastung in Spritzrichtung und in Querrichtung.

Position	E-Modul E GPa		Zugfestigkeit σ_m MPa	
	X	Y	X	Y
I	89,6	89,2	17,3	14,0
II	111,9	106,7	23,0	16,0
III	87,8	90,8	17,1	19,4
IV	91,3	57,8	24,7	12,3
V	85,5	77,5	18,6	14,2
VI	101,3	68,9	25,0	10,8
Mittel	94,6±10,1	81,8±17,4	20,9±3,7	14,4±3,0

Diese Vorzugsrichtung in x-Richtung zeigen auch die Balkendiagramme in Abbildung 7.27. Neben dem Einfluss auf die effektiven mechanischen Eigenschaften der Schicht zeigen sich ebenso Änderungen im Schädigungsverhalten, wie bei der Rissinitiierung und des Risswachstums, im Vergleich zu den Simulationen ohne Kontaktzone. In den Simulationen stellt die Kontaktzone Stellen der Rissinitiierung dar. Ebenso zeigt sich, dass die Kontaktzone zu einer Erhöhung der Anzahl an Rissinitiierungsstellen führt, da insgesamt auch ein höherer Anteil der Kontaktzone

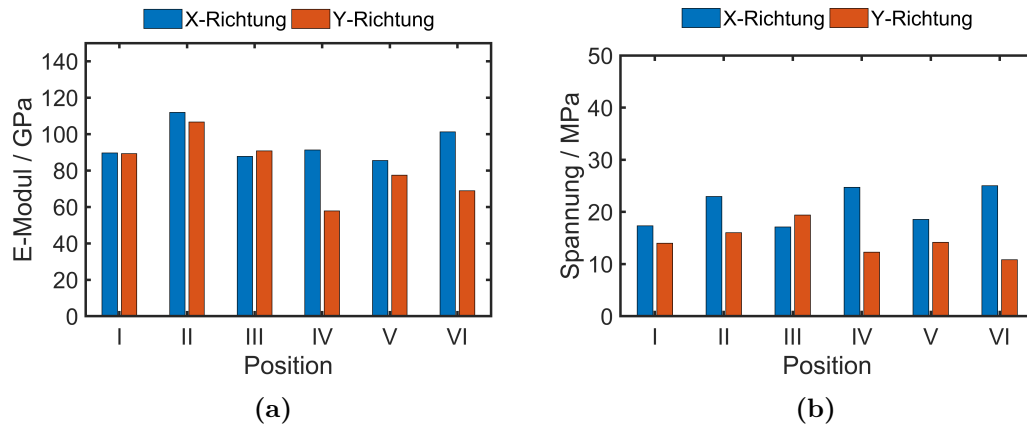


Abbildung 7.27.: Resultierende effektive mechanische Eigenschaften aus den peridynamischen 2D Simulationsmodellen in x- und y-Richtung ohne Kontaktzone: Effektive Steifigkeit (a) und effektive Festigkeit (b).

parallel zur Spritzrichtung und damit senkrecht zur Belastungsrichtung orientiert ist. Bei weiterer Belastung wachsen dann die Risse entlang der Kontaktzone bis ein durchgängiger Riss zum Versagen der Struktur geführt hat (Abbildung 7.28). Dadurch zeigt sich bei Belastung senkrecht zur Spritzrichtung ein treppenartiges Risswachstum, welches ebenfalls in der Literatur bereits beobachtet wurde [67].

7.2.4. Beschreibung der dreidimensionalen Modelle

Vergleichbar mit den zweidimensionalen Simulationen wurde dasselbe linear-elastische Materialmodell und Schädigungsmodell für das spröde Bruchverhalten bei den dreidimensionalen Simulationen verwendet. Die grundsätzlichen Einstellungen und Parameter, wie beispielsweise das Prototype Microelastic Brittle (PMB) Konstitutivmodell, die Bestimmung des Horizonts sowie der Zug-/Druck-Anisotropie (Schädigungskonstante) wurden in den folgenden mikrostrukturmechanischen Untersuchungen ebenfalls übernommen. Zur Berechnung der Bindungskonstante für den dreidimensionalen Fall wurde Gleichung 2.15 herangezogen und die Materialeigenschaften von Mg-Spinell verwendet. Die notwendigen Materialeigenschaften, wie der E-Modul E , die Dichte ρ sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_c , sind in Tabelle 7.7 zusammengefasst. Die Querkontraktionszahl ergibt sich auch im 3D Fall für das PMB-Materialmodell aus der Herleitung der Gleichung 2.15 mit $1/4$. Die kritische Dehnung wurde mittels Gleichung 2.20 aus der Bruchenergie, dem E-Modul und dem Simulationshorizont δ berechnet. Die Materialparameter der 3D PD-Simulationen sind in Tabelle 7.11 dargestellt. Die sechs untersuchten Simulationsmodelle zeigt Abbildung 4.21.

Tabelle 7.11.: Materialparameter der 3D PD-Simulationen.

Bindungskonstante c	Pa/m^4	$5,83 \times 10^{24}$
krit. Dehnung s_c	-	$3,92 \times 10^{-02}$
Schädigungskonstante $\tilde{\alpha}$	-	0,25

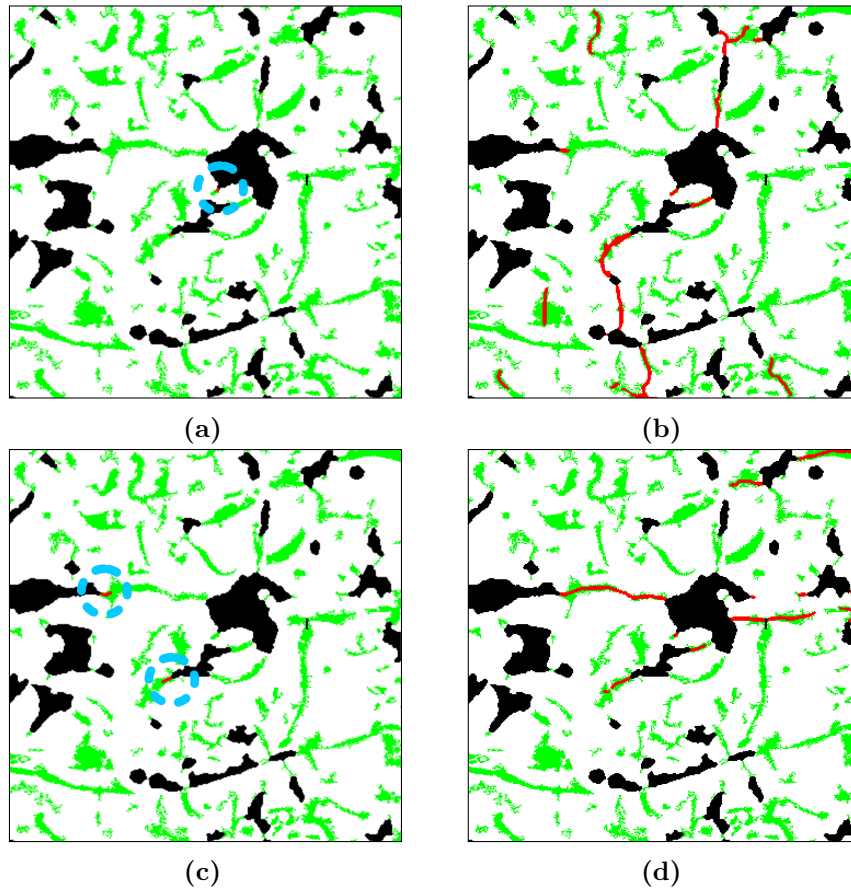


Abbildung 7.28.: Berechnete Rissinitiierung (blaue Kreise) und resultierender Risspfad in der Mikrostruktur I unter Belastung in horizontaler Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) mit Kontaktzone (a) und (b) und unter Belastung in vertikaler Richtung (parallel zur Spritzrichtung) mit Kontaktzone (c) und (d).

7.2.5. Simulationsergebnisse der dreidimensionalen Modelle

Zur Untersuchung des Schädigungsverhaltens in 3D wurden Ausschnitte des rekonstruierten Volumens der Mg-Spinell-Schicht, welches auch als Basis für die 3D FE-Simulationen diente, in sechs peridynamische Simulationsmodelle überführt. Die dreidimensionalen PD-Simulationen wurden ebenfalls im Hinblick auf die Spannungs-Dehnungsverläufe und die Rissbilder, die unter einer Zugbelastung entstehen, untersucht. Zum Vergleich wurden sowohl Simulationen ohne Kontaktzone als auch mit Kontaktzone durchgeführt. Bei letzteren Simulationen betrug die Bindungskonstante c der Kontaktzone nur 10 % der Eigenschaften des Vollmaterials.

Effektives mechanisches Verhalten und Anisotropie

Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven für alle sechs Modelle unter Zugbelastung in alle drei Raumrichtungen sind in Abbildung 7.30 dargestellt. Abgesehen von Modell IV unter Belastung in x-Richtung, zeigen alle Modelle in alle drei Raumrichtungen ein linear-elastisches Materialverhalten mit einem spröden Bruch, der durch einen plötzlichen drastischen Spannungsabfall charakterisiert ist. Die Wiederaufnahme der Kraft bzw. Spannung bei weiterer Belastung ist bedingt durch den Modellrahmen zum Aufbringen der Randbedingungen sowie der Last und ist daher nicht relevant für die Evaluierung der Ergebnisse. Die Kurven zeigen ein sehr einheitliches Bild bei den Steigungen und bei den Maxima, sodass ein nahezu homoge-

nes effektives Materialverhalten bei allen sechs Mikrostrukturen angenommen werden kann. Bei dieser Beobachtung ist das Modell IV wieder eine Ausnahme aufgrund des sehr hohen Porenanteils im Modell. Zudem haben diese Poren eine ausgeprägte Vorzugsorientierung (vgl. Abbildung D.3IV).

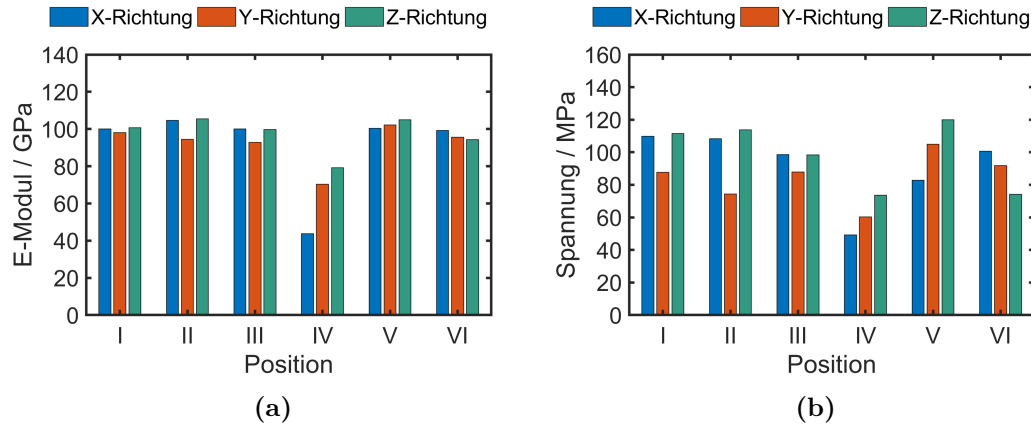


Abbildung 7.29.: Simulationsergebnisse der 3D PD-Simulationen unter Zugbelastung ohne Kontaktzone in alle drei Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

Die Balkendiagramme in Abbildung 7.29 zeigen über alle Mikrostrukturen einen homogenen effektiven E-Modul und nahezu homogene maximale Spannungen. Auffällig bei den Balkendiagrammen ist, dass bei den Modellen I - III die effektiven Eigenschaften in y-Richtung etwas reduziert sind. Die y-Richtung ist bei den 3D Modellen die Spritzrichtung. Diese Ergebnisse zeigen daher die Transversalisotropie der Beschichtung.

Die Analysen aller Spannungs-Dehnungskurven der sechs Mikrostrukturen ohne Kontaktzone, die den effektiven E-Modul, die effektiven Zugfestigkeit parallel (y-Richtung) und senkrecht (x- und z-Richtung) zur Spritzrichtung geliefert haben, sind in Tabelle 7.12 zusammengefasst. Im Unterschied zu den 2D PD-Simulationen sind die effektiven E-Moduln etwas geringer. Jedoch liegen die Zugfestigkeiten deutlich über den Ergebnissen der zweidimensionalen Simulationen. Bei Betrachtung des arithmetischen Mittels der effektiven mechanischen Eigenschaften zeigt sich eine leichte Tendenz zu einer Transversalisotropie zwischen y-Richtung und x- bzw. z-Richtung. Diese wird umso deutlicher, wenn die Ergebnisse der Mikrostruktur IV, die kein klassisches linear-elastisches Verhalten in allen drei Raumrichtungen aufweist (siehe Abbildung 7.30), ausgeklammert werden. Dann ergibt sich ein Anisotropiefaktor für den effektiven E-Modul von 1,04 und für die Zugfestigkeit von 1,14 und somit eine leichte Ausprägung der Transversalisotropie.

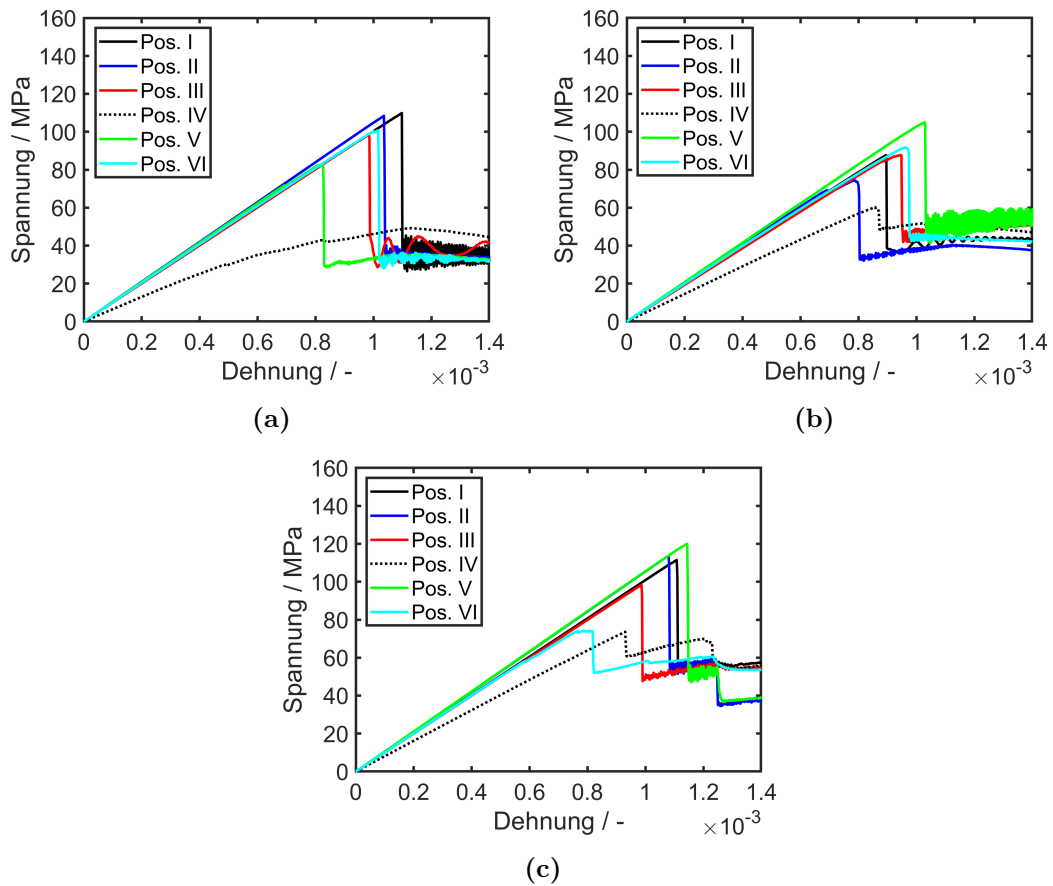


Abbildung 7.30.: Berechnete Spannungs-Dehnungskurven der sechs 3D PD-Modelle ohne Kontaktzone unter Zugbelastung: in x-Richtung (a), in y-Richtung (b) und in z-Richtung (c).

Tabelle 7.12.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 3D PD-Simulationen ohne Kontaktzone unter Zugbelastung.

Position	E-Modul E GPa			Zugfestigkeit σ_m MPa		
	X	Y	Z	X	Y	Z
I	100,1	98,0	100,7	109,9	87,6	111,5
II	104,6	94,5	105,4	108,4	74,5	113,8
III	100,1	92,9	99,7	98,5	87,9	98,3
IV	43,7	70,3	79,2	49,2	60,3	73,6
V	100,3	102,1	104,9	82,9	105,0	120,0
VI	99,3	95,6	94,3	100,7	91,8	74,2
Mittel	91,3±23,4	92,2±11,2	97,3±9,8	91,6±22,9	84,5±15,4	98,6±20,4

Rissinitiierung und -wachstum

In Abbildung 7.31 ist die Simulationsbox von Mikrostruktur I nach Rissinitiierung unter Zugbelastung in y -Richtung dargestellt. Die Massepunkte, die einen Schädigungswert D kleiner $0,2$ aufweisen, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die Porenoberflächen im Modell wurden als Isoflächen dargestellt. Zu sehen ist ein Porennetzwerk in einer Hälfte der Simulationsbox, das entlang der z -Richtung orientiert ist, und einige deutlich kleinere Poren in der Umgebung des Netzwerkes. Nach einer Zugbelastung in y -Richtung initiieren zunächst Risse an mehreren Stellen an den Porenoberflächen des Netzwerkes (Abbildung 7.31a). Bei weiterer Belastung verbinden sich dann die Rissstellen im Porennetzwerk und bilden einen Riss, der senkrecht zur Belastungsrichtung wächst (Abbildung 7.31b). Aufgrund der periodischen Randbedingungen der Simulationsbox kann der Riss auch an den gegenüberliegenden Seiten in die Simulationsbox wieder hineinwandern. Schließlich ist der Riss durch die gesamte Simulationsbox gewachsen und hat diese vollständig durchtrennt (Abbildung 7.32b).

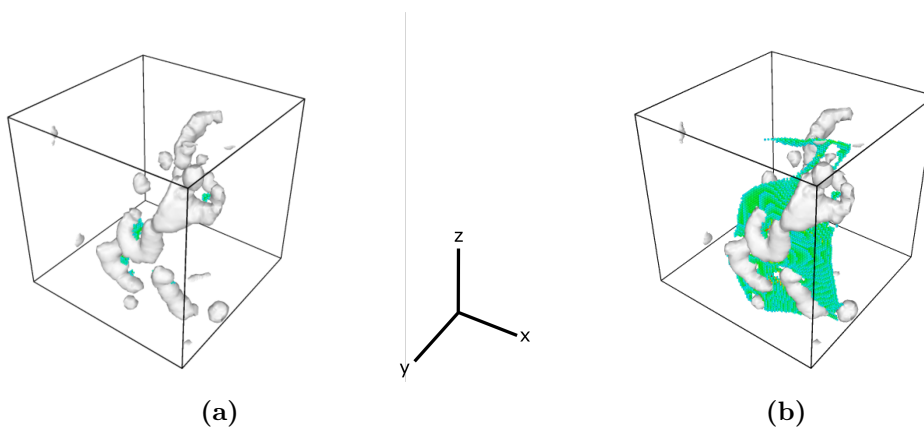


Abbildung 7.31.: Rissentwicklung der 3D Simulationsbox von Modell I zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten in perspektivischer Ansicht unter Zugbelastung in y -Richtung bei Rissinitiierung (a) und bei Risswachstum (b); Visualisiert sind die Massepunkte für einen Schädigungsparameter $D > 0,2$.

Zur Untersuchung der Transversalisotropie in den vorliegenden plasma-gespritzten Keramiken wird die Mikrostruktur in den Simulationsboxen nacheinander in allen drei Raumrichtungen belastet. Als Ergebnis werden die Rissbilder miteinander verglichen. Exemplarisch sind die Rissbilder von Mikrostrukturmodell I in Abbildung 7.32 dargestellt. Hierbei sind die Poren und die Mikrorisse in der Struktur sowie die Massepunkte, deren Schädigungsparameter größer $0,2$ sind, visualisiert. In Belastungsrichtung x und y in Abbildung 7.32a und Abbildung 7.32b ist das Porennetzwerk die Initiierungsstelle des finalen Risses und bildet daher auch das Zentrum des Risses in der Simulationsbox. Da das Porennetzwerk in z -Richtung orientiert ist und sich in z -Richtung über die Ränder der Simulationsbox ausdehnt, hat sich ein Riss an der Oberseite bzw. Unterseite (aufgrund der periodischen Randbedingungen) ausgebildet.

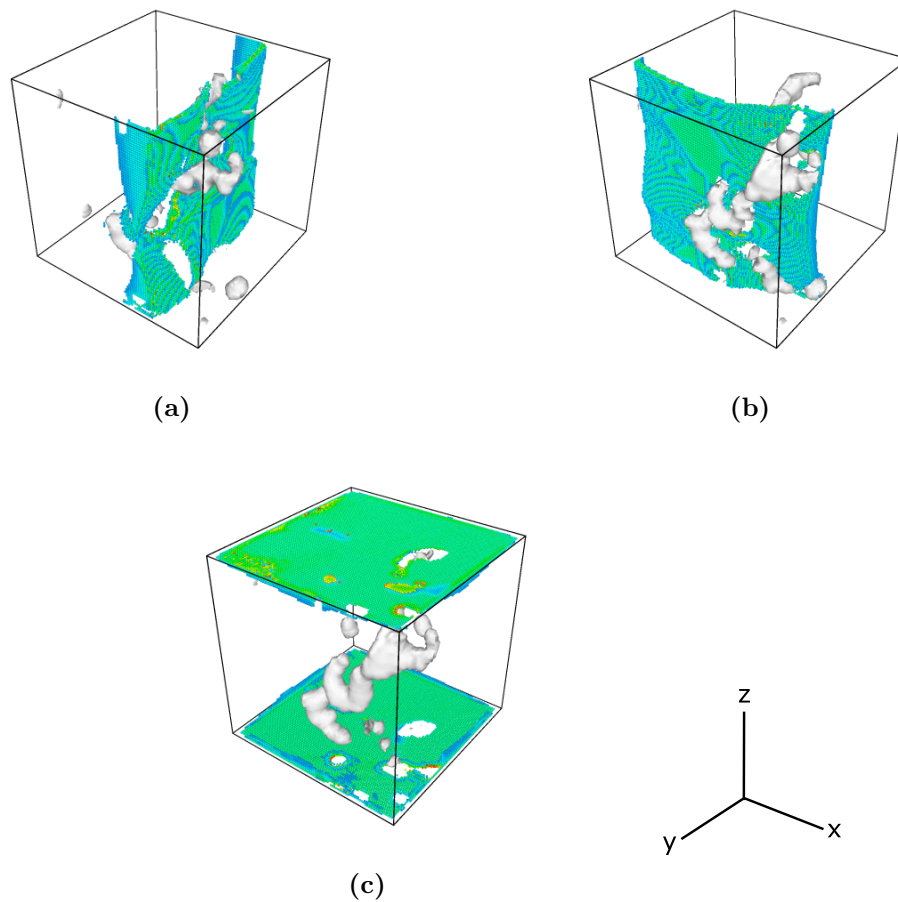


Abbildung 7.32.: Vergleich der Rissbilder der 3D Simulationsbox von Modell I in der perspektivischen Ansicht unter Zugbelastung ohne Kontaktzone in x-Richtung (a), in y-Richtung (b) und in z-Richtung (c); Visualisiert sind die Massepunkte mit einem Schädigungsparameter $D > 0,2$.

Einfluss der Kontaktzone

Die resultierenden Spannungs-Dehnungskurven der 3D PD-Simulationen unter Berücksichtigung einer Kontaktzone mit mechanischen Eigenschaften, die 10 % der Eigenschaften des Vollmaterials entsprechen, in alle drei Raumrichtungen sind in Abbildung 7.33 dargestellt. Wie bereits bei den zweidimensionalen Simulationen zeigt sich auch hier eine deutliche Reduzierung sowohl der effektiven Steifigkeit als auch der effektiven Festigkeit. Jedoch lässt sich feststellen, dass die Höhe der Reduzierung größer ist, im Vergleich zu den zweidimensionalen Simulationen. Dies lässt sich mit dem größeren Phasenanteil der Kontaktzone erklären. Im Vergleich zu den dreidimensionalen Simulationen ohne Kontaktzone sind die Unterschiede der effektiven Eigenschaften in die unterschiedlichen Raumrichtungen ausgeprägter.

Dies wird deutlich bei der Betrachtung der Balkendiagramme, die die effektiven Eigenschaften in alle drei Raumrichtungen zusammenfassen, in Abbildung 7.34.

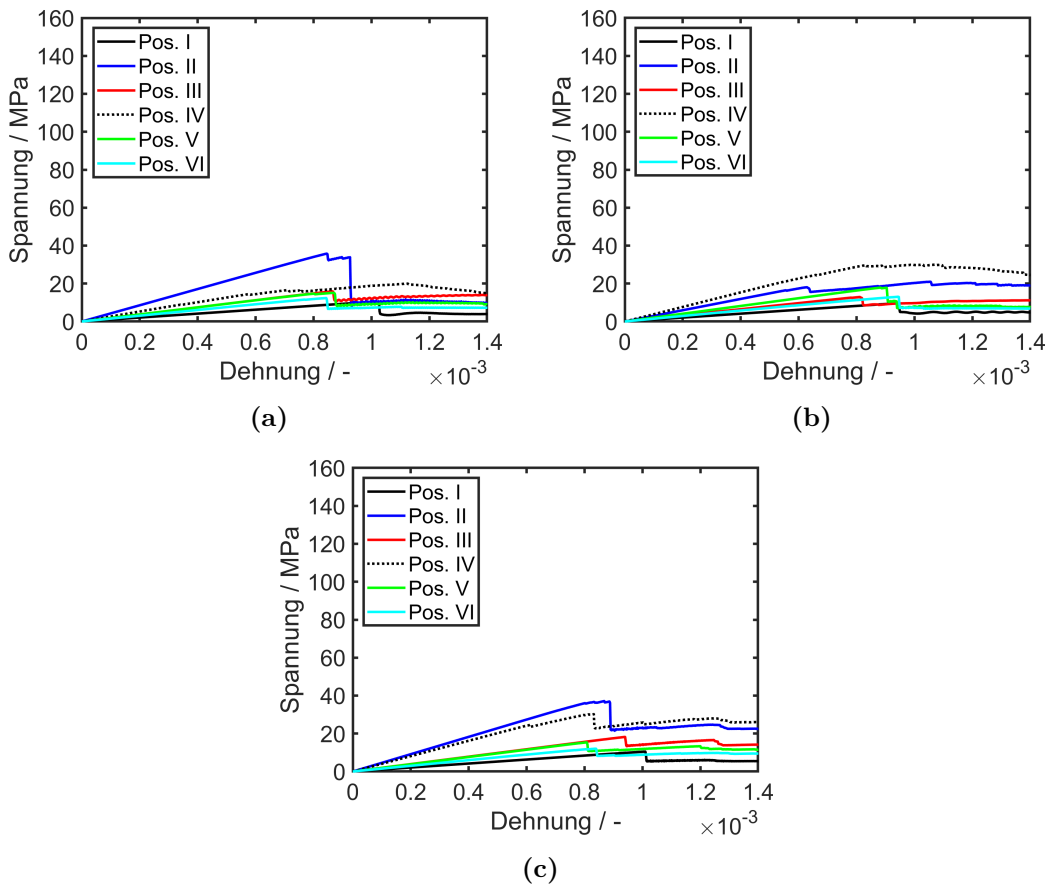


Abbildung 7.33.: Berechnete Spannungs-Dehnungskurven der sechs 3D PD-Modelle mit Kontaktzone unter Zugbelastung: x-Richtung (a), y-Richtung (b) und z-Richtung (c).

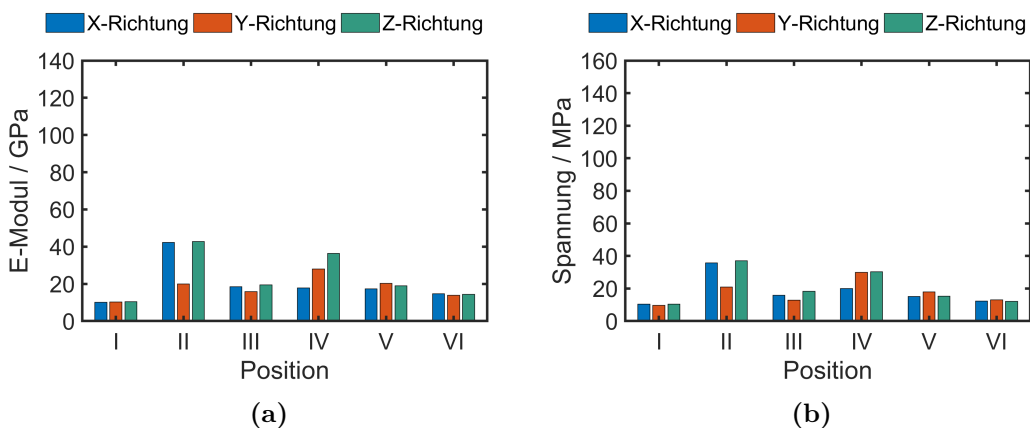


Abbildung 7.34.: Simulationsergebnisse der 3D PD-Simulationen unter Zugbelastung mit Kontaktzone in alle drei Raumrichtungen: Effektiver E-Modul (a) und effektive maximale Spannung (b).

Zur Beurteilung der gesamten Mikrostruktur können die arithmetischen Mittelwerte und Standardabweichungen Hinweise liefern. Diese und die einzelnen Ergebnisse der 3D PD-Simulationen sind für die effektiven E-Moduln und die effektiven Festigkeiten der sechs Mikrostrukturen für alle drei Raumrichtungen in Tabelle 7.13 zusammengefasst. So weisen die effektiven Eigenschaften in z-Richtung die höchsten Werte und in y-Richtung die niedrigsten Werte aus. Auch hier zeigt sich die Transversalisotropie zwischen der y-Richtung (Spritzrichtung) sowie der x- und z-Richtung. Der Anisotropiefaktor für den effektiven E-Modul beträgt 1,31 und für die Zugfestigkeit 1,23 (zur Vergleichbarkeit mit den 3D PD-Simulationen ohne Kontaktzone wurde bei der Berechnung der Anisotropiefaktoren ebenfalls das Ergebnis von Mikrostruktur IV nicht berücksichtigt). Damit hat sich für beide mechanischen Eigenschaften die Transversalisotropie durch die Kontaktzone deutlicher ausgeprägt.

Tabelle 7.13.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 3D PD-Simulationen mit Kontaktzone unter Zugbelastung.

Position	E-Modul E			Zugfestigkeit σ_m		
	GPa			MPa		
	X	Y	Z	X	Y	Z
I	10,1	10,2	10,4	10,4	9,6	10,5
II	42,3	19,9	42,8	35,8	20,9	37,1
III	18,4	15,9	19,4	15,9	12,9	18,2
IV	17,7	28,0	36,3	20,0	30,0	30,2
V	17,4	20,2	19,0	15,1	17,8	15,4
VI	14,7	13,8	14,4	12,4	13,0	12,0
Mittel	20,1±11,3	18,0±6,2	23,7±12,9	18,2±9,2	17,4±7,4	20,6±10,7

Die Rissbilder in Mikrostruktur I in allen drei Raumrichtungen sind in Abbildung 7.35 gezeigt. Aufgrund des dominierenden Einflusses des Porennetzwerkes ist kein Unterschied zwischen den Rissen in Belastungsrichtung x und y im Vergleich zu den Modellen ohne Kontaktzone feststellbar (vgl. Abbildung 7.32). Jedoch kann bei Belastung in z-Richtung in Abbildung 7.35c ein Effekt beobachtet werden: Der Riss ist in einem anderen Bereich der Struktur gewachsen und hat dann horizontal die Simulationsbox durchtrennt.

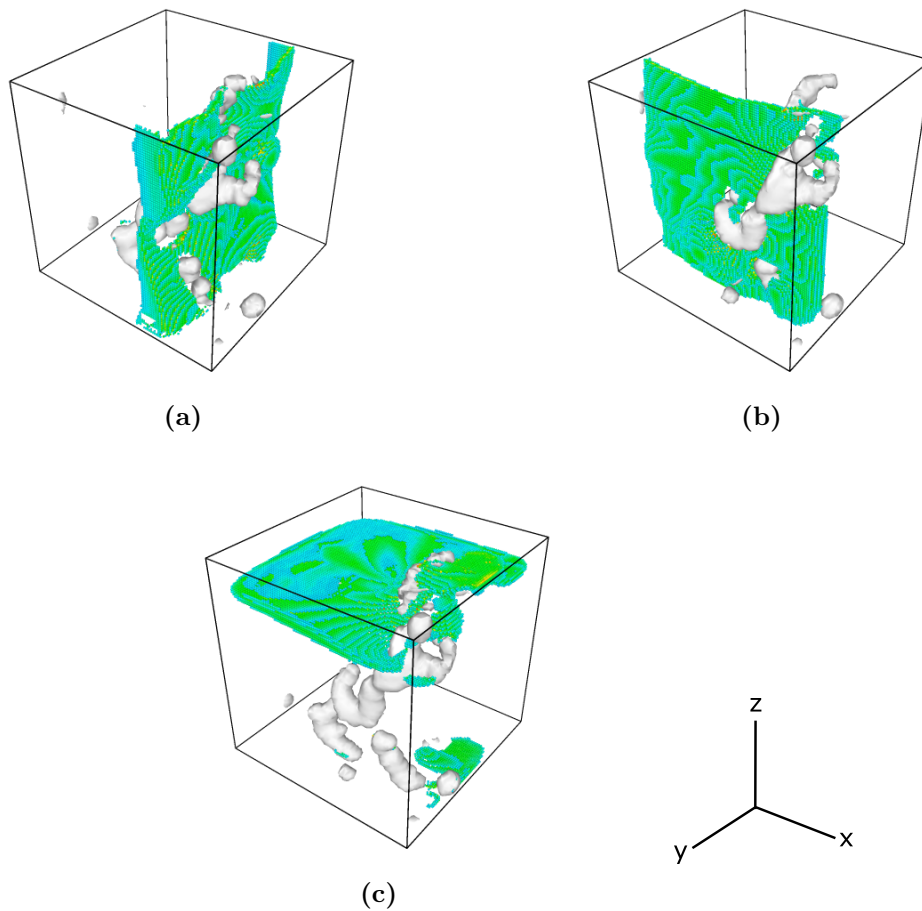


Abbildung 7.35.: Vergleich der Rissbilder der 3D Simulationsbox von Modell I in der perspektivischen Ansicht unter Zugbelastung mit Kontaktzone in x-Richtung (a), in y-Richtung (b) und in z-Richtung (c); Visualisiert sind die Massepunkte mit einem Schädigungsparameter $D > 0,2$.

Diese Beobachtung wird deutlicher in der Seitenansicht der Simulationsbox in Abbildung 7.36. Die Kontaktzone häuft sich im oberen Bereich der Mikrostruktur (siehe blaue Phase in Abbildung 7.36a). Das resultierende Rissbild unter Berücksichtigung der Kontaktzone zeigt Abbildung 7.36b. Der entstandene Riss teilt die Struktur im Bereich der Häufung der Kontaktzone. Jedoch wächst der Riss auch entlang der Poren in z-Richtung. Im Vergleich dazu zeigt das Rissbild ohne Berücksichtigung der Kontaktzone einen horizontalen Riss entlang der Grenze der Struktur. Der parallel Riss an der Unterseite der Simulationsbox ist auf die periodischen Randbedingungen zurückzuführen. Dies bedeutet, dass selbst in einer vergleichsweise kleinen 3D Mikrostruktur ein Einfluss der Kontaktzone auf die Rissentwicklung feststellbar ist. Das typische „stufenartige“ Risswachstum, welches experimentell und auch in den 2D Simulationen beobachtet wurde, deutet sich an durch das Verlassen der Rissebene in Richtung der Zugbelastung.

Mit diesen Ergebnissen sind die Analysen der Simulationen der einzelnen Mikrostrukturen in 2D und 3D abgeschlossen. Eine statistische Untersuchung der Festigkeit erfolgt mit Hilfe der Weibull-Analyse im folgenden Kapitel.

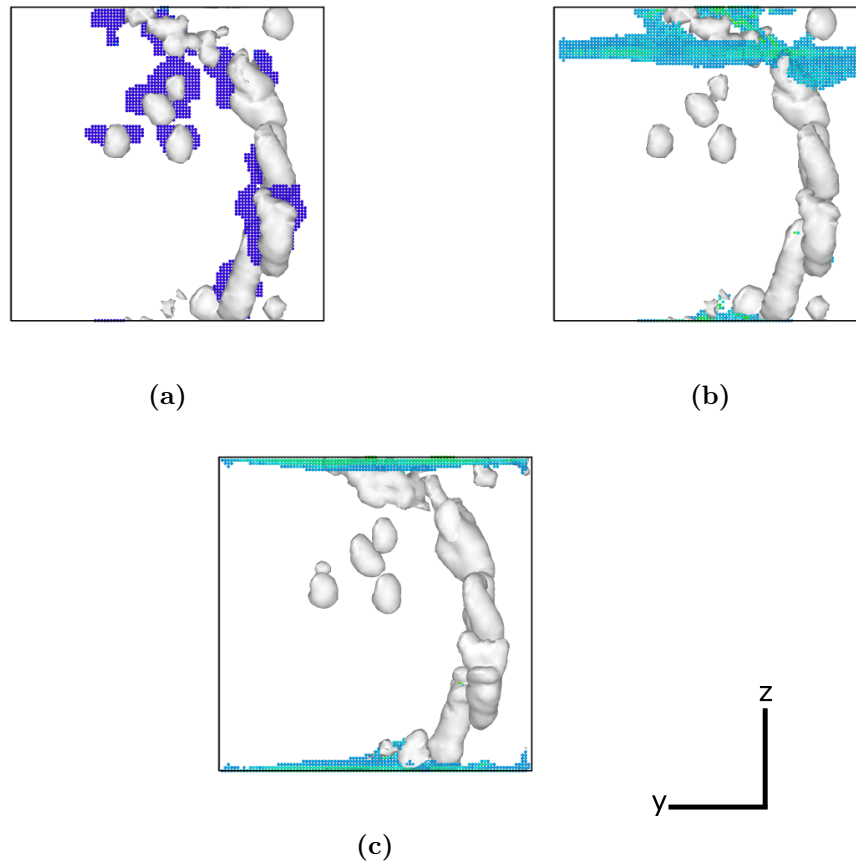


Abbildung 7.36.: Räumliche Verteilung der Kontaktzone (blau) und der Poren in der Mikrostruktur I (a) sowie Vergleich der Rissbilder von Mikrostruktur I unter Zugbelastung in z-Richtung mit Kontaktzone (b) und ohne Berücksichtigung der Kontaktzone (c); Visualisiert sind die Massepunkte mit einem Schädigungsparameter $D > 0,2$.

7.3. Weibull-Analyse

Wie bereits in Kapitel 3.8 beschrieben, folgt das Schädigungsverhalten keramischer Werkstoffe einer Weibull-Verteilung. Dies äußert sich in einer gewissen Streubreite der effektiven mittleren Festigkeit des Materials. Hintergrund dieses Verhaltens ist, dass die Festigkeit einer Probe aus Keramik durch den größten Defekt in dieser Probe bestimmt wird. Die Größe der Defekte kann jedoch stark variieren bei der Untersuchung mehrerer Proben. Um dennoch diese Streubreite zu quantifizieren und somit die Festigkeit zu bestimmen, können mit Hilfe der Weibull-Analyse eine effektive mittlere Festigkeit sowie eine Streubreite, den sogenannten Weibull-Modul, ermittelt werden. In diesem Abschnitt werden daher die effektiven mittleren Festigkeiten sowie die Weibull-Moduln aus den Ergebnissen der vorhergehenden zweidimensionalen und dreidimensionalen Simulationen an jeweils sechs unterschiedlichen Proben mittels der Weibull-Statistik bestimmt und miteinander verglichen. Zur Identifizierung der Anisotropie werden die Festigkeiten parallel zur Spritzrichtung und senkrecht zur Spritzrichtung sowie im dreidimensionalen Fall auch in Querrichtung getrennt betrachtet. Zusätzlich wurde der Einfluss der Kontaktzone für jedes Simulationsmodell auf die Weibull-Parameter untersucht. Zur Bestimmung des Weibull-Moduls und der mittleren Festigkeit sind die sogenannten Weibull-Darstellungen für jede Richtung erstellt worden. Dazu wurden die effektiven Festigkeiten zunächst der Größe nach sortiert und entsprechend der Gleichung 3.24 und Gleichung 3.25 aufbereitet. Im Folgenden werden

zunächst die Ergebnisse der zweidimensionalen PD- und FE-Simulationen analysiert und im Anschluss dann die Ergebnisse der dreidimensionalen Simulationen gezeigt.

Analyse der zweidimensionalen Simulationen

Für die zweidimensionalen Modelle sind die resultierenden Weibull-Darstellungen der FE-Simulationen in Abbildung 7.37 zu sehen. In der Weibull-Darstellung des Modells ohne Kontaktzone in Abbildung 7.37a fällt auf, dass die effektive mittlere Festigkeit mit 45,4 MPa in x-Richtung und 43,1 MPa in y-Richtung keine ausgeprägte Anisotropie aufweist. Dagegen zeigt der Weibull-Modul mit 5,4 in x-Richtung und 2,0 in y-Richtung eine deutliche Richtungsabhängigkeit. Durch die Berücksichtigung der Kontaktzone vergrößert sich die Anisotropie bei der Festigkeit (19,8 MPa: x-Richtung und 12,9 MPa: y-Richtung), wie bereits im vorangegangenen Kapitel beobachtet. Auf der anderen Seite verringert sich der Unterschied beim Weibull-Modul zu 3,9 in x-Richtung und 3,0 in y-Richtung (Abbildung 7.37b). Dies bedeutet, dass die Streuung der Festigkeiten in beide Raumrichtungen ähnlicher wird.

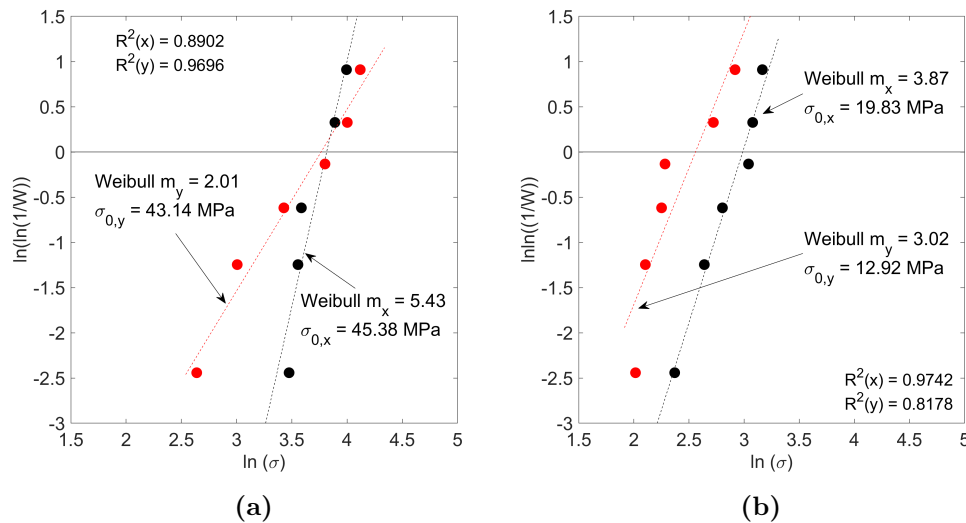


Abbildung 7.37.: Weibull-Darstellungen der Ergebnisse der FEM- Simulationen in 2D unter Zugbelastung in x-Richtung (schwarz) und in y-Richtung (rot) ohne Kontaktzone (a) und mit Kontaktzone (b).

Für die zweidimensionalen Modelle sind die resultierenden Weibull-Darstellungen der PD-Simulationen in Abbildung 7.38 zu sehen. Es lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse der PD-Simulationen grundsätzlich das gleiche Verhalten wie die Ergebnisse der FE-Simulationen zeigen: Ohne Kontaktzone ist die mittlere Festigkeit in beide Richtungen ähnlich, jedoch die Weibull-Moduln stark verschieden. Die Ergebnisse der Simulationen mit Kontaktzone liefern einen größeren relativen Unterschied bei den mittleren Festigkeiten und einen ähnlichen Weibull-Modul in beiden Raumrichtungen. Dieser ist jedoch mit 5,7 bzw. 6,1 deutlich höher als der Weibull-Modul der FE-Simulationen mit Kontaktzone (3,0 bzw. 3,9).

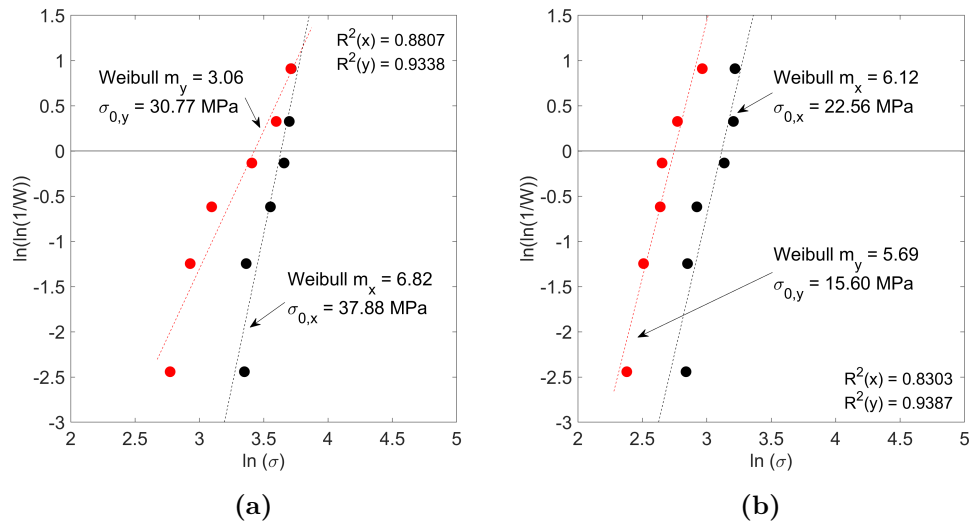


Abbildung 7.38.: Weibull-Darstellungen der Ergebnisse der PD- Simulationen in 2D unter Zugbelastung in x-Richtung (schwarz) und in y-Richtung (rot) ohne Kontaktzone (a) und mit Kontaktzone (b).

Analyse der dreidimensionalen Simulationen

Die Weibull-Analyse wurde ebenfalls mit den Ergebnissen der dreidimensionalen Simulationen wiederholt. Die Weibull-Darstellungen zur Analyse der Ergebnisse der FE-Simulationen mit und ohne Kontaktzone sind in Abbildung 7.39 dargestellt. Die Analysen der Simulationsergebnisse haben gezeigt, dass das Modell IV mit seiner sehr großen Pore beim mechanischen Materialverhalten deutlich abfällt im Vergleich zu den anderen Modellen und deshalb nicht repräsentativ für das Material ist. Daher wurde das Ergebnis von Modell IV bei der Ermittlung der linearen Regressionskurve nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse ohne Kontaktzone in Abbildung 7.39a zeigen ähnliche Weibull-Moduln sowie mittlere Festigkeiten in x- und y-Richtung. Der Weibull-Modul in z-Richtung ist mit 4,65 etwas geringer als die Weibull-Moduln in den anderen Richtungen. Hingegen ist die mittlere Festigkeit mit 127,8 MPa etwas höher. Die Ergebnisse der Simulationen mit Kontaktzone sind in Abbildung 7.39b zu sehen. Die Weibull-Moduln sind mit 1,6, 1,95 und 2,04 insgesamt deutlich niedriger im Vergleich zu den Weibull-Moduln ohne Kontaktzone. Ebenso kann eine deutliche Reduzierung der mittleren Festigkeit festgestellt werden, wobei die mittlere Festigkeit in z-Richtung auch hier am höchsten ist.

Die Weibull-Darstellungen, die aus den Ergebnissen der 3D PD-Simulationen gewonnen wurden sind in Abbildung 7.40 zu sehen. In den Simulationen ohne Kontaktzone liegen die Weibull-Moduln in den drei Raumrichtungen deutlicher unterschiedlich im Vergleich zu den FE-Simulationen. Dagegen weist die mittlere Festigkeit eine geringere Schwankungsbreite auf. Im Vergleich dazu zeigen die Ergebnisse der Simulationen mit Kontaktzone in Abbildung 7.40b niedrigere Weibull-Moduln mit einer geringeren Schwankungsbreite. Dies gilt auch für die ermittelten mittleren Festigkeiten. Die Weibull-Moduln sind mit 2,23, 2,51 und 2,81 leicht höher als die Weibull-Moduln der FE-Simulationsergebnisse.

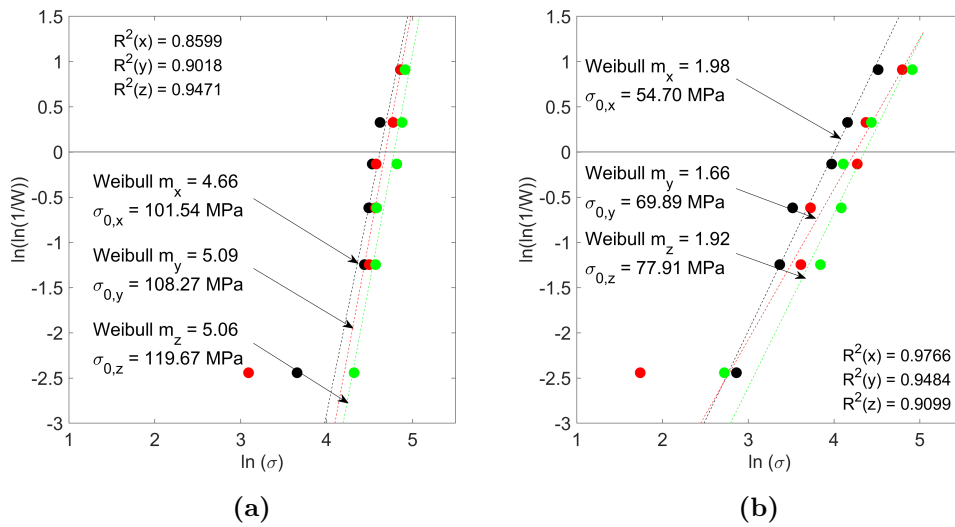


Abbildung 7.39.: Weibull-Darstellungen der Ergebnisse der FEM-Simulationen in 3D unter Zugbelastung in x-Richtung (schwarz), in y-Richtung (rot) und in z-Richtung (grün) ohne Kontaktzone (a) und mit Kontaktzone (b).

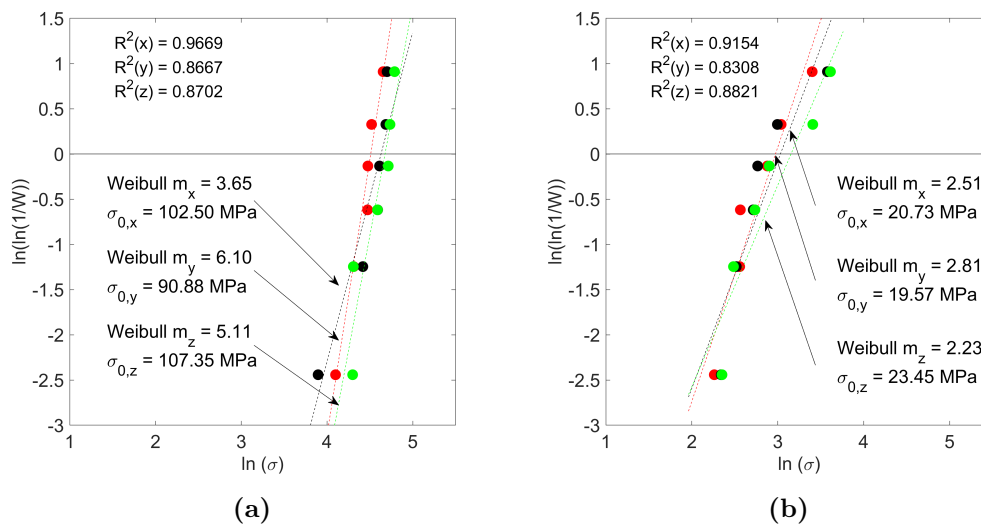


Abbildung 7.40.: Weibull-Darstellungen der Ergebnisse der PD-Simulationen in 3D unter Zugbelastung in x-Richtung (schwarz), in y-Richtung (rot) und in z-Richtung (grün) ohne Kontaktzone (a) und mit Kontaktzone (b).

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass, wie erwartet, eine starke Anisotropie beobachtet wird und damit die vorherigen Simulationsergebnisse auch statistisch bestätigt werden. Es lässt sich feststellen, dass senkrecht zur Spritzrichtung sowohl die Zuverlässigkeit als auch die mittlere Festigkeit der Beschichtung höher ist als parallel zur Spritzrichtung. Im Vergleich zum experimentell bestimmten Weibull-Modul von 4,1 für die Richtung senkrecht zur Spritzrichtung liegen die mittels Simulation bestimmten Werte von 3,9 (2D FEM) bis 6,8 (2D PD) in einem ähnlichen Bereich. In den 3D Simulationen ist der Weibull-Modul parallel zur Spritzrichtung (y-Richtung) grundsätzlich höher als senkrecht dazu.

7.4. Fazit der Schädigungsmodellierung

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Abhandlung haben gezeigt, dass die numerische Modellierung der Schädigung auf der Mikroskala einen guten Beitrag zum Verständnis über das effektive mechanische Verhalten von plasma-gespritzten Keramiksichten liefern kann. Im untersuchten Fall konnte mit Hilfe der Simulationen das Kontaktzonen-Konzept untermauert werden, um die große Differenz zwischen den mechanischen Eigenschaften des verwendeten Materials und den effektiven mechanischen Eigenschaften nach dem Herstellungsprozess aufzuklären. Ein weiteres Indiz für das Kontaktzonen-Konzept ist, dass die Simulationen in denen die Kontaktzone berücksichtigt wurde zu einem realistischerem Rissbild führten. Ein Vergleich mit dem E-Modul, der mittels Mischungsregel unter Berücksichtigung einer Porosität von 12,6 % im 2D Fall zu 183,5 GPa berechnet wurde, zeigt die deutlich höhere Ergebnisgüte der Simulationsergebnisse aufgrund der höheren Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Ergebnisse der mikrostrukturbasierten Simulationen konnten die bekannte Transversal-isotropie für den effektiven E-Modul sowie die effektive Festigkeit sowohl in 2D als auch in 3D nachweisen. Interessanterweise hat sich durch die Berücksichtigung der Kontaktzone die Anisotropie des E-Moduls nicht erhöht, jedoch die Anisotropie der Festigkeit.

Zur Untersuchung der Methodik wurden neben zweidimensionalen und dreidimensionalen Simulationsmodellen auch die beiden numerischen Simulationmethoden FEM und Peridynamics (PD) miteinander verglichen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das grundsätzliche effektive mechanische Verhalten von allen Simulationen qualitativ korrekt wiedergegeben wurde. Jedoch zeigten die Ergebnisse deutliche Unterschiede zwischen 2D und 3D Simulationen mit vergleichbaren Ergebnissen der zweidimensionalen FE- und PD-Simulationen und höheren effektiven Eigenschaften bei den 3D FEM-Simulation im Vergleich zu den 3D PD-Simulationen. Die Unterschiede, welche durch die Dimensionalität auftreten, wie bei den FEM-Simulationen, ist erwartet worden. Jedoch war das umgekehrte Verhalten bei den PD-Simulationen überraschend und bedarf weiterer Untersuchungen zum verwendeten Materialmodell bzw. die Formulierung für den dreidimensionalen Fall, welches linear-elastisches Verhalten stark vereinfacht wiedergibt. Weiterhin hat das Fehlen der Oberflächenkorrektur im LAMMPS-Modul einen Einfluss auf das berechnete mechanische Verhalten. Die dreidimensionalen Mikrostrukturmodelle besitzen einen größeren Oberflächenanteil und führen zu komplexeren Spannungszuständen im Vergleich zu den zweidimensionalen Modellen der Mikrostruktur und zur Validierung der numerischen Methode. Bei Verwendung der 3D Formulierung des Materialmodells, welches diese Spannungszustände nicht ausreichend genau abbilden kann, könnte es in Kombination mit dem Oberflächeneffekt zu größeren Unterschieden im Ergebnis der dreidimensionalen Simulationen führen. Unter diesen Gesichtspunkten müssen die Ergebnisse der dreidimensionalen PD-Simulationen kritisch gesehen werden. Im Hinblick auf das Kontaktzonen-Konzept kann festgestellt werden, dass in allen Simulationen eine deutliche Reduzierung der effektiven mechanischen Kennwerte beobachtet wurde, die zu einem realistischeren effektiven Materialverhalten führen.

In Bezug auf die Weibull-Analyse haben sich sowohl qualitativ als auch quantitativ vergleichbare Ergebnisse bei den FEM- und den PD-Simulationen ergeben. Diese Beobachtung kann auf den

hohen Einfluss der Mikrostruktur auf die Ergebnisse zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen weisen alle Ergebnisse eine gute Übereinstimmung auf. Bei den zweidimensionalen Ergebnissen wiederum überschätzen die Ergebnisse ohne Kontaktzone deutlicher den experimentellen Wert im Vergleich zu den Ergebnisse mit Kontaktzone, welche die experimentellen Ergebnisse nur leicht unterschätzen. Die 3D Simulationsergebnisse der Simulationen mit der Kontaktzone führen zu einem sehr niedrigen Weibull-Modul, der auf den vergleichsweise großen Anteil der Kontaktzone in den Simulationsmodellen aufgrund deren geringen Größe zurückzuführen ist. Hier waren die Berechnungskapazitäten der limitierende Faktor. Dies gilt es zukünftig durch die intensivere Einbindung von High-Performance Computing an den Rechenzentren auszuweiten. Die experimentell bestimmten Druckeigenstressungen, welche durch den Herstellungsprozess induziert werden, wurden allerdings nicht in den Simulationen berücksichtigt. Diese würden jedoch zu einer Erhöhung der effektiven Festigkeit unter Zugbelastung in den Simulationen führen, da bei Zugbelastung zunächst der Druckspannungsbereich durchlaufen werden muss bis die maximale effektive Zugfestigkeit der plasma-gespritzten Schichten erreicht ist. Dies spricht ebenfalls für das Kontaktzonen-Konzept, welches in den Simulationen zu einer Unterschätzung der Ergebnisse geführt hat.

Abschließend lässt sich feststellen, dass im Rahmen dieser Abhandlung nicht alle offenen Punkte, die sich während der Untersuchungen ergeben haben, geklärt werden konnten, wie beispielsweise die Größe des Oberflächeneffektes sowie den Einfluss eines anderen PD-Materialmodells. Abweichungen konnten insbesondere zwischen den 3D Simulationen der Methoden beobachtet werden. Jedoch konnten beide Methoden zumindest qualitativ den Einfluss der Porosität sowie der Kontaktzone auf die effektiven mechanischen Eigenschaften zeigen. Ebenso wurde die für plasma-gespritzte Beschichtungen bekannte Transversalisotropie richtig wiedergegeben.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Ausarbeitung wurden thermophysikalische sowie mechanische Eigenschaften einer plasma-gespritzten Mg-Spinell ($MgAl_2O_4$) Beschichtung sowohl experimentell als auch numerisch und analytisch mit verschiedenen Modellierungsansätzen untersucht. Solche keramischen Mg-Spinell-Beschichtungen werden als Teil eines Dichtsystems in Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC) eingesetzt. Bei dieser Anwendung ist insbesondere die Integrität der Beschichtung, ein hoher elektrischer Widerstand sowie die Gasdichtheit im Betrieb von entscheidender Bedeutung. Eine Änderung dieser Eigenschaften durch eine Schädigung der Beschichtung kann zu einem Ausfall des Brennstoffzellen-Systems führen. Deshalb wird grundsätzlich eine hohe Schadenstoleranz der Beschichtung angestrebt. Daher liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der bruchmechanischen Charakterisierung dieser Beschichtung, um die Mechanismen der Schädigung zu indentifizieren. Der Herstellungsprozess der Beschichtung, das atmosphärische Plasmaspritzen, hat in diesem Zusammenhang eine fundamentale Bedeutung für das effektive mechanische Verhalten der Beschichtung und damit auch für das bruchmechanische Verhalten aufgrund des starken Einflusses auf die resultierende Mikrostruktur.

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen wird ein Plasmastrahl in atmosphärischer Umgebung erzeugt, welcher auf eine zu beschichtende Oberfläche gerichtet ist. Zur Beschichtung wird ein Keramik- oder Metall-Pulver in den Plasmastrahl eingebracht. In diesem Plasmastrahl, der bis zu einigen Tausend Grad Celsius heiß werden kann, werden die Pulver-Partikel aufgeschmolzen und in Richtung der zu beschichtenden Oberfläche beschleunigt. Durch den großen Temperaturunterschied zwischen Plasmastrahl und Oberfläche erstarren die aufgeschmolzenen Pulver-Partikel, die sogenannten Splats, beim Auftreffen auf die Oberfläche schlagartig. Hierbei ziehen sich diese Splats zusammen. Dabei werden sie jedoch durch die darunterliegende Oberfläche mechanisch gehemmt, sodass Verzerrungen und damit auch Eigenspannungen in der Beschichtung entstehen. Durch wiederholtes Überfahren der zu beschichtenden Oberfläche mit der Plasma-Düse, was wiederum zu Wiederholungen der oben beschriebenen Vorgänge bei der Beschichtung führt, kann so eine vollständige Schicht aus den Splats hergestellt werden. Beim lagenweisen Auftragen wird beim Auftreffen der schmelzflüssigen Splats auf die darunterliegende Schicht die Oberfläche der bereits erstarrten Splats wieder aufgeschmolzen. Dadurch wird zum einen eine bessere Haftung der Splats erreicht, jedoch auch zum anderen eine Grenzflächenschicht erzeugt, welche die erstarrten Splats umgibt, die sogenannte Kontaktzone.

Durch die beschriebenen Vorgänge beim Beschichten - Aufschmelzen, Erstarren und Schrumpfen - werden bei der Herstellung charakteristische Defekte, wie z.B. runde und längliche Poren oder Mikrorisse, in die Beschichtung eingebracht. Diese Defekte haben einen großen Einfluss auf die Richtungsabhängigkeit (Transversalisotropie) der effektiven mechanischen Kennwerte und dienen auch als Orte in der Beschichtung für Rissinitiierungen. Zusätzlich können die entstehenden Eigenspannungen in der Beschichtung einen Einfluss auf das effektive mechanische Verhalten haben.

Messreihen am Fraunhofer IKTS in Dresden, am DLR Stuttgart, am IFKB, an der Universität Stuttgart sowie an der MPA, Universität Stuttgart sowohl zum thermomechanischen und thermophysikalischen Verhalten als auch bildgebende Untersuchungen lieferten die Basis für die in dieser Arbeit vorgestellten analytischen und numerischen Modellierungen.

Ein zentraler numerischer Modellierungsansatz im Rahmen dieser Arbeit ist die mikrostrukturbasierte Simulation der Rissinitiierung und des Risswachstums. Diese Simulationen sollten insbesondere klären, ob das sogenannte Kontaktzonen-Konzept die großen Unterschiede zwischen den Eigenschaften des Vollmaterials und den effektiven Eigenschaften der Beschichtung beschreiben kann. Dazu wurden sowohl zweidimensionale als auch dreidimensionale Realstrukturmodelle auf Basis von REM-Aufnahmen sowie von Nanotomographie-Daten (FIB/REM) aufgebaut. Insbesondere die Nutzung von 3D Realstrukturmodelle zeichnet diese Arbeit aus, da sie bisher nicht flächendeckend für numerische Untersuchungen eingesetzt wurden. Die Rohdaten der REM-Aufnahmen, die im Rückstreu-Modus aufgrund der höheren Kontraste aufgenommen wurden, mussten zunächst mit Hilfe von Bildanalyseverfahren und Filtern aufbereitet werden. Eine Herausforderung bei der Aufbereitung der Rohdaten war vor allem die Segmentierung der Aufnahmen in die einzelnen Phasen (Matrix, Poren und Grenzflächenphase). Dies konnte schließlich durch einen mehrstufigen Vorgang beim Setzen von Grenzwerten bei der Grauwert-Verteilung, der Anwendung von Morphologie-Filter sowie der Anwendung eines zellularen Automaten erreicht werden. Dabei wurde die Existenz der Grenzflächenphase bzw. Kontaktzone festgestellt, die in den weiteren Untersuchungen eine entscheidende Rolle einnahm, um das effektive mechanische Verhalten dieser plasma-gespritzten Schichten zu erklären. Die aufbereiteten Bilddaten konnten dann in weiteren Schritten sowohl zur Erzeugung von FEM-Modellen, als auch von Modellen für die neuartige kontinuumsmechanische Simulationemethode Peridynamics verwendet werden. Die Simulationemethode Peridynamics ist im Vergleich zur FEM dadurch gekennzeichnet, dass eine integrale Formulierung der kinematischen Gleichungen existiert. Dadurch können Diskontinuitäten besser abgebildet werden. Die Diskretisierung bei Peridynamics erfolgt über Massepunkte mit einem definierten Volumen und über Bindungen zwischen diesen Massepunkten, die eine kritische Dehnung besitzen zum Lösen dieser Bindungen. Dadurch kann ohne Anwendung eines zusätzlichen Schädigungsmodells Rissinitiierung und Risswachstum simuliert werden.

Die analytischen Modelle dienten zur Untersuchung der Transversalisotropie der elastischen Konstanten, da für plasma-gespritzte Schichten eine sogenannte Cross-Property-Beziehung existiert, welche den effektiven E-Modul mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit in Verbindung bringt. Ebenso konnte der Einfluss der Eigenspannungen auf den Zustand der Beschichtung mit einem analytischen Modell untersucht werden. In diesem Zusammenhang konnte auch gezeigt werden, dass durch eine Wärmebehandlung, die ein „Ausheilen“ von Defekten zur Folge hatte, der Spannungszustand deutlich hin zu größeren Druckeigenspannungen verändert wird. Zusätzlich zeigte sich, dass die Wärmebehandlung bei 1050 °C eine Zunahme der Steifigkeit zur Folge hatte, was auf eine Verbesserung der effektiven mechanischen Eigenschaften hindeutet. Die Ergebnisse der folgenden mikrostrukturbasierten Simulationen mit FEM und PD galt es daher im Kontext dieser Spannungszustände in den plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schichten zu betrachten.

Aufgrund der Neuartigkeit der Peridynamics (PD)-Methode wurde diese zunächst durch einen Vergleich mit bekannten Ergebnissen aus analytischen Modellen und FE-Simulationen validiert. Diese Validierungssimulationen wurden auf Basis zweier mechanischer Problemfälle durchgeführt: „Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung“ und „Platte mit einseitiger Kerbe unter einachsiger Zugbelastung“. Diese Fälle wurden ausgewählt, da sich für diese die Verschiebungen sowie die Spannungen auch analytisch berechnen lassen. Zusätzlich wurden diese Ergebnisse mit FEM-Simulationen verglichen. Dabei konnte eine hohe Übereinstimmung festgestellt werden, lediglich beim Verhalten senkrecht zur Belastungsrichtung war die Übereinstimmung der berechneten Spannungen etwas geringer. Dies kann auf die Formulierung des

Materialmodells zurückgeführt werden, da bei der Herleitung vereinfacht angenommen wird, dass die Querkontraktionszahl immer konstant $\frac{1}{3}$ im 2D Fall bzw. $\frac{1}{4}$ im 3D Fall ist. Ebenso zeigte sich ein erhöhter Berechnungsaufwand im Vergleich zur FEM. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden dann berücksichtigt bei der Bewertung der folgenden mikrostrukturbasierten Simulationsergebnisse.

Nach der Validierung von PD fanden die numerischen Untersuchungen mit den mikrostrukturbasierten Modellen statt. Dabei wurden die Mikrostrukturen sowohl unter Zug- als auch unter Druckbelastung parallel und senkrecht zur Spritzrichtung sowie im dreidimensionalen Fall auch in Querrichtung bis zum Versagen der Mikrostrukturen untersucht. Zum Vergleich wurden die Simulationen sowohl mit FEM als auch mit PD durchgeführt. Ebenso wurde der Einfluss der Kontaktzone betrachtet.

Als Ergebnisse dieser mikrostrukturbasierten Simulationen wurden sowohl die für Keramiken typische Anisotropie von Zug- und Druckbelastung als auch die Transversalisotropie beobachtet. Die Transversalisotropie wurde insbesondere bei der effektiven Festigkeit durch das Berücksichtigen der Kontaktzone verstärkt. Ebenso konnten die effektiven Steifigkeiten der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Schicht durch die Grenzflächenphase in der Simulation im Bereich des in Experimenten beobachteten Verhältnisses von ein Drittel bzw. ein Viertel des E-Moduls des Vollmaterials bestimmt werden. Ohne diese Kontaktzone waren die effektiven Steifigkeiten deutlich überschätzt. Die experimentellen und numerischen Ergebnisse dieser Ausarbeitung zeigen ein sprödes Materialverhalten mit einem geringen Deformationsvermögen unter Zugbelastung bei der Mg-Spinell-Beschichtung, jedoch auch eine deutliche Druckfestigkeit. Die in den Simulationen resultierenden Rissbildern mit den beobachteten multiplen Rissinitiationen sowie den Rissverzweigungen zeigen qualitativ eine sehr hohe Übereinstimmung mit Rissbildern von REM-Aufnahmen der geschädigten Mg-Spinell-Schicht. Diese Ergebnisse sind ein sehr starkes Indiz für die Notwendigkeit der Berücksichtigung der Kontaktzone bei der Mikrostrukturmodellierung von plasma-gespritzten Werkstoffen. Auf der anderen Seite konnte durch den Vergleich der Zustände mit und ohne Grenzflächenphase gezeigt werden, dass die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können, wenn der Anteil der Grenzflächenphase reduziert wird, wie z.B. durch nachgelagerte Wärmebehandlungen im Bereich der Sintertemperatur.

Das statistisch-basierte Bruchverhalten (Versagenswahrscheinlichkeit) wurde schließlich durch eine Analyse der Simulationsergebnisse mit Hilfe der Weibull-Statistik untersucht. Dabei wurden der Weibull-Modul sowie die mittlere Festigkeit aus den Simulationsergebnissen von sechs Mikrostrukturen ermittelt. Insbesondere für den Weibull-Modul konnten Werte bestimmt werden, die im Bereich von experimentellen Werten von Vier-Punkt-Biegetests als auch für Keramiken aus der Literatur liegen.

Im Rahmen dieser Ausarbeitung wurde das effektive mechanische Verhalten der plasma-gespritzten Oxidkeramik Mg-Spinell durch eine Kombination von experimentellen, analytischen und numerischen Methoden im Detail untersucht. Insbesondere wurde bei diesen Untersuchungen der sehr starke Einfluss der sogenannten Kontaktzone auf das beobachtete effektive mechanische Verhalten als ein dominanter Faktor identifiziert. Quantitative Abweichungen wurden jedoch bei den dreidimensionalen PD-Simulationen beobachtet, die Anlass für weitere Untersuchungen liefern. Insgesamt lässt sich aber feststellen, dass sowohl die FEM als auch die PD-Methode geeignet sind, das spröde Materialverhalten der plasma-gespritzten Mg-Spinell-Beschichtung abzubilden. Dennoch zeigte sich im Vergleich zur FEM ein erhöhter Berechnungsaufwand sowie eine geringere Ergebnisgenauigkeit. Der große Vorteil der PD-

Methode gegenüber der FEM ist das Abbilden von Multirisswachstum im gesamten Modell ohne Definition eines zusätzlichen Schädigungsmodells mit der Notwendigkeit der Kalibrierung von Modellparametern sowie das Potenzial der multiphysikalischen Kopplung der Schädigung mit Mechanismen wie beispielsweise der Korrosion oder von fluiddynamischen Phänomenen.

Ausblick

Zusätzlich zu den bisherigen experimentellen Untersuchungen sollten zum einen weitere Biegeversuche zur statistischen Absicherung und zum anderen weitere Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften im Bereich der Betriebstemperatur von SOFCs durchgeführt werden. Erste Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit lieferten zum Teil widersprüchliche Ergebnisse. Im Hinblick auf die Anwendung gilt es ebenfalls das Ermüdungsverhalten bzw. die Zyklenbeständigkeit zu untersuchen, da aus bisherigen Untersuchungen von SOFCs im Betrieb hervorgeht, dass vor allem die großen Temperaturzyklen eine Herausforderung für die eingesetzten Materialien darstellen.

Das spröde Materialverhalten mit einem geringen Deformationsvermögen unter Zugbelastung, jedoch auch mit einer deutlich erhöhten Druckfestigkeit ist charakteristisch für die Mg-Spinell-Beschichtung. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit entspricht der eines Isolators. Letztere Eigenschaften eignen sich gut für den Einsatz in einer SOFC. Das mechanische Verhalten jedoch bedarf einer Verbesserung bevor es in Brennstoffzellen als Dichtungsmaterial eingesetzt werden kann. Ein bereits verfolgtes Konzept ist das Einbringen einer weiteren keramischen Phase, welche im Bereich der Betriebsbedingungen unter Sauerstoffatmosphäre in ein teilweise amorphes Oxid umwandelt. Dadurch erhöht sich das Volumen und es kommt zu zusätzlichen Druckeigenstressungen. Ein weiterer angestrebter Mechanismus bei diesem Konzept ist die erhöhte Mobilität der glasartigen, amorphen Oxidphase, welcher im Idealfall zum Verschluss der entstandenen Risse führt. Dieser Mechanismus wird auch als Selbstheilungseffekt bezeichnet. Dies gilt es sowohl experimentell als auch numerisch weiter zu untersuchen. Erste Simulationen nutzten einen zellularen Automaten zur Abbildung der Mobilität der selbstheilenden Phase.

Im Bereich der numerischen Untersuchungen gilt es für dreidimensionale Simulationen die Berechnungskapazitäten weiter zu erhöhen, damit Simulationsstudien auch mit größeren dreidimensionalen Simulationsmodellen durchgeführt werden können. Da die PD-Methode eine vergleichsweise junge Simulationsmethode ist, bedarf es noch weiterer Untersuchungen insbesondere im Bereich des Materialmodells, des Einflusses von Oberflächen sowie der Stabilität der Berechnungen im Zusammenhang mit mikrostrukturbasierten Simulationen.

9. Eigene Veröffentlichungen

Veröffentlichungen mit Bezug zur Abhandlung

- 1) GUSKI, V.; KREBS, A.; WEBER, U.; SCHMAUDER, S.: Microstructure-based damage modelling of plasma sprayed ceramic coatings in SOFC-layer systems. *ECS Transactions*, 68(1) (2015), S. 1765-1777
- 2) GUSKI, V.; IRITSUKI, K.; KAMIJO, M.; SCHMAUDER, S.: An analytical model for investigations on the stress distribution in planar solid oxide fuel cells. In: *ECS Transactions*, 78 (2017), S. 2293-2307
- 3) GUSKI, V.; VERESTEK, W.; OTERKUS, E.; SCHMAUDER, S.: Microstructural investigation of plasma sprayed ceramic coatings using peridynamics. In: *Journal of Mechanics*, 36 (2020), Nr. 2, S. 183-196
- 4) GUSKI, V.; VERESTEK, W.; RAPP, D.; SCHMAUDER, S.: Microstructural investigation of plasma sprayed ceramic coatings focusing on the effect of the splat boundary for SOFC sealing applications using peridynamics. In: *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 112 (2021), S. 1-11

Weitere Veröffentlichungen

- 1) DARABI, A. C.; GUSKI, V.; BUTZ, A.; KADKHODAPOUR, J.; SCHMAUDER, S.: A comparative study on mechanical behavior and damage scenario of DP600 and DP980 steels. In: *Mechanics of Materials*, 143 (2020), S. 1-8
- 2) WEGERT, R.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.; MÖHRING, H.-C.: Effects on surface and peripheral zone during single lip deep hole drilling. In: *Procedia CIRP*, 87 (2020), S. 113-118
- 3) WEGERT, R.; GUSKI, V.; MÖHRING, H.-C.; SCHMAUDER, S.: Determination of thermo-mechanical quantities with a sensor-integrated tool for single lip deep hole drilling. In: *Procedia Manufacturing*, 52 (2020), S. 73-78
- 4) WEGERT, R.; GUSKI, V.; MÖHRING, H.-C.; SCHMAUDER, S.: Temperature monitoring in the subsurface during single lip deep hole drilling. In: *tm-Technisches Messen*, 87(12) (2020), S. 757-767
- 5) FANDIÑO, D.; GUSKI, V.; WEGERT, R.; MÖHRING, H.-C.; SCHMAUDER, S.: Simulation study on single-lip deep hole drilling using design of experiments. In: *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 5 (2021), Nr. 44, S. 1-21
- 6) HOESS, K. M.; GUSKI, V.; KELLER, F.; SCHMAUDER, S.: Experimental 3D characterization and parametrization of an anisotropic constitutive law for a synthetic nonwoven. In: *The Journal of The Textile Institute*, 112 (2021), S. 1-10

- 7) FANDIÑO, D.; GUSKI, V.; WEGERT, R.; SCHMAUDER, S.; MÖHRING, H.-C.: Numerical Investigations on Single Lip Deep Hole Drilling. *Procedia CIRP*, 102 (2021), S. 132-137
- 8) STEIER, K.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.: Numerical investigations on the damage behaviour of a reconstructed anode for solid oxide fuel cell application. *Energies*, 14(23) (2021), S. 1-16
- 9) SALMAN, M.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.: Two-scale modeling of nano-clay-filled shape memory polymers. In: *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*, (2022), S. 1-10
- 10) DOGAHE, K. J.; GUSKI, V.; MLIKOTA, M.; SCHMAUDER, S.; HOLWEGGER, W.; SPILLE, J.; MAYER, J.; SCHWEDT, A.; GÖRLACH, B. WRANIK, J.: Simulation of the fatigue crack initiation in SAE 52100 martensitic hardened bearing steel during rolling contact. *Lubricants*, 10(4) (2022), S. 1-14
- 11) WEGERT, R.; ALHAMEDE, M. A.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.; MÖHRING, H.-C.: Sensor-Integrated Tool for Self-Optimizing Single-Lip Deep Hole Drilling. *International Journal of Automation Technology*, 16(2) (2022), S. 126-137
- 12) RAMME, J.; WEGERT, R.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.; MÖHRING, H.-C.: Development of a multi-sensor concept for real-time temperature measurement at the cutting insert of a single-lip deep hole drilling tool. *Applied Sciences*, 12(14) (2022), S. 1-20
- 13) GUSKI, V.; WEGERT, R.; SCHMAUDER, S.; MÖHRING, H.-C.: Correlation between subsurface properties, the thermo-mechanical process conditions and machining parameters using the CEL simulation method. *Procedia CIRP*, 108 (2022), S. 100-105
- 14) GUSKI, V.; VERESTEK, W.; SCHMAUDER, S.: Microstructural simulations on CrAlN HPPMS coatings. In: *Surface and Coatings Technology*, 447 (2022), S. 1-8
- 15) BOBZIN, K.; KALSCHEUER, C.; CARLET, M.; SCHMAUDER, S.; GUSKI, V.; VERESTEK, W.; TAYYAB, M.: 3D deformation modeling of CrAlN coated tool steel compound during nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*, (2022), S. 1-11
- 16) DARABI, A. C.; RASTGORDANI, S.; KHOSHBIN, M.; GUSKI, V.; SCHMAUDER, S.: Hybrid data-driven deep learning framework for material mechanical properties prediction with the focus on dual-phase steel microstructures. *Materials*, 16(1) (2023), S. 1-22

10. Literaturverzeichnis

- [1] DUDLEY, B.: Statistical Review of World Energy. London, UK : BP p.l.c, 2019 (68). – Forschungsbericht
- [2] UNITED NATIONS, DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, POPULATION DIVISION: *World Population Prospects 2019: Data Booklet*. 2019. – ST/ESA/SER.A/423
- [3] LASHOF, D. A. ; AHUJA, D. R.: Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. In: *Nature* 344 (1990), Nr. 6266, S. 529
- [4] KARL, T. R. ; TRENBERTH, K. E.: Modern global climate change. In: *Science* 302 (2003), Nr. 5651, S. 1719–1723
- [5] WANG, J.: Barriers of scaling-up fuel cells: cost, durability and reliability. In: *Energy* 80 (2015), S. 509–521
- [6] SINGHAL, S. C.: Advances in solid oxide fuel cell technology. In: *Solid State Ionics* 135 (2000), Nr. 1-4, S. 305–313
- [7] SINGHAL, S. C.: Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. In: *Solid State Ionics* 152 (2002), S. 405–410
- [8] YAMAMOTO, O.: Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. In: *Electrochimica Acta* 45 (2000), Nr. 15-16, S. 2423–2435
- [9] MINH, N. Q.: Solid oxide fuel cell technology — features and applications. In: *Solid State Ionics* 174 (2004), Nr. 1-4, S. 271–277
- [10] BOVE, R. ; UBERTINI, S.: Modeling solid oxide fuel cell operation: Approaches, techniques and results. In: *Journal of Power Sources* 159 (2006), Nr. 1, S. 543–559
- [11] KAKAC, S. ; PRAMUANJAROENKIJ, A. ; ZHOU, X. Y.: A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007), Nr. 7, S. 761–786
- [12] WANG, K. ; HISSEL, D. ; PÉRA, M.-C. ; STEINER, N. ; MARRA, D. ; SORRENTINO, M. ; PIANESE, C. ; MONTEVERDE, M. ; CARDONE, P. ; SAARINEN, J.: A review on solid oxide fuel cell models. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), Nr. 12, S. 7212–7228
- [13] CLAGUE, R. ; SHEARING, P. R. ; LEE, P. D. ; ZHANG, Z. ; BRETT, D. J. L. ; MARQUIS, A. J. ; BRANDON, N. P.: Stress analysis of solid oxide fuel cell anode microstructure reconstructed from focused ion beam tomography. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 21, S. 9018–9021
- [14] GREW, K. N. ; CHIU, W. K. S.: A review of modeling and simulation techniques across the length scales for the solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 199 (2012), S. 1–13

- [15] BRETT, D. J. L. ; ATKINSON, A. ; BRANDON, N. P. ; SKINNER, S. J.: Intermediate temperature solid oxide fuel cells. In: *Chemical Society Reviews* 37 (2008), Nr. 8, S. 1568–1578
- [16] THORNTON, J. A. ; HOFFMAN, D. W.: Stress-related effects in thin films. In: *Thin Solid Films* 171 (1989), Nr. 1, S. 5–31
- [17] FREY, H. ; KHAN, H. R.: *Handbook of Thin Film Technology*. Berlin : Springer, 2015
- [18] SCHÖNBEIN, C. F.: X. On the voltaic polarization of certain solid and fluid substances. In: *Philosophical Magazine Series 3* 14 (1839), Nr. 85, S. 43–45
- [19] GROVE, W. R.: XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum. In: *Philosophical Magazine Series 3* 14 (1839), Nr. 86-87, S. 127–130
- [20] WARSHAY, M. ; PROKOPIUS, P. R.: The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. In: *Journal of Power Sources* 29 (1990), Nr. 1-2, S. 193–200
- [21] ZAHORANSKY, R. A.: *Energietechnik. Systeme zur Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf. 7., überarb. und erweiterte Aufl.* Wiesbaden, 2015
- [22] ATKINS, P. W. ; DE PAULA, J.: *Physikalische Chemie*. Weinheim : John Wiley & Sons, 2013
- [23] BOARO, M. ; ARICÒ, A. S.: *Advances in medium and high temperature solid oxide fuel cell technology*. Bd. 574. Springer, 2017
- [24] WAGNER, N. ; GÜLZOW, E.: Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 127 (2004), Nr. 1-2, S. 341–347
- [25] DAS, S. K. ; REIS, A. ; BERRY, K. J.: Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 193 (2009), Nr. 2, S. 691–698
- [26] CHENG, X. ; SHI, Z. ; GLASS, N. ; ZHANG, L. ; ZHANG, J. ; SONG, D. ; LIU, Z.-S. ; WANG, H. ; SHEN, J.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. In: *Journal of Power Sources* 165 (2007), Nr. 2, S. 739–756
- [27] SETHURAMAN, V. A. ; WEIDNER, J. W.: Analysis of sulfur poisoning on a PEM fuel cell electrode. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), Nr. 20, S. 5683–5694
- [28] AMIRINEJAD, M. ; ROWSHANZAMIR, S. ; EIKANI, M. H.: Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 161 (2006), Nr. 2, S. 872–875
- [29] MORI, D. ; HIROSE, K.: Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009), Nr. 10, S. 4569–4574
- [30] JORGENSEN, S. W.: Hydrogen storage tanks for vehicles: Recent progress and current status. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 15 (2011), Nr. 2, S. 39–43
- [31] MEKHILEF, S. ; SAIDUR, R. ; SAFARI, A.: Comparative study of different fuel cell technologies. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012), Nr. 1, S. 981–989

-
- [32] HASSMANN, K.: SOFC power plants, the Siemens-Westinghouse approach. In: *Fuel Cells* 1 (2001), Nr. 1, S. 78–84
- [33] LUCIA, U.: Overview on fuel cells. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 30 (2014), S. 164–169
- [34] RIEGRAF, M. ; YURKIV, V. ; COSTA, R. ; SCHILLER, G. ; FRIEDRICH, K. A.: Evaluation of the effect of sulfur on the performance of Nickel/Gadolinium-doped ceria based solid oxide fuel cell anodes. In: *ChemSusChem* 10 (2017), Nr. 3, S. 587–599
- [35] RIEGRAF, M. ; ZEKRI, A. ; KNIPPER, M. ; COSTA, R. ; SCHILLER, G. ; FRIEDRICH, K. A.: Sulfur poisoning of Ni/Gadolinium-doped ceria anodes: A long-term study outlining stable solid oxide fuel cell operation. In: *Journal of Power Sources* 380 (2018), S. 26–36
- [36] ANDÚJAR, J. M. ; SEGURA, F.: Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009), Nr. 9, S. 2309–2322
- [37] SHARAF, O. Z. ; ORHAN, M. F.: An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), S. 810–853
- [38] ALASWAD, A. ; BAROUTAJI, A. ; ACHOUR, H. ; CARTON, J. ; AL MAKKY, A. ; OLABI, A. G.: Developments in fuel cell technologies in the transport sector. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), Nr. 37, S. 16499–16508
- [39] RECHBERGER, J. ; REISSIG, M. ; LAWLOR, V.: SOFC EV range extender systems for biofuels. In: *Der Antrieb von morgen 2018*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2018, S. 51–61
- [40] JAMIL, S. M. ; OTHMAN, M. H. D. ; RAHMAN, M. A. ; JAAFAR, J. ; ISMAIL, A. F. ; LI, K.: Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: a review. In: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015), Nr. 1, S. 1–22
- [41] LINDERMEIR, A. ; KAH, S. ; KAVURUCU, S. ; MÜHLNER, M.: On-board diesel fuel processing for an SOFC-APU — Technical challenges for catalysis and reactor design. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 70 (2007), Nr. 1-4, S. 488–497
- [42] RECHBERGER, J. ; KAUPERT, A. ; HAGERSKANS, J. ; BLUM, L.: Demonstration of the first European SOFC APU on a heavy duty truck. In: *Transportation Research Procedia* 14 (2016), S. 3676–3685
- [43] BADWAL, S. P. S. ; FOGER, K.: Solid oxide electrolyte fuel cell review. In: *Ceramics International* 22 (1996), Nr. 3, S. 257–265
- [44] BLUM, L. ; MEULENBERG, W. A. ; NABIELEK, H. ; STEINBERGER-WILCKENS, R.: Worldwide SOFC technology overview and benchmark. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 2 (2005), Nr. 6, S. 482–492
- [45] TUCKER, M. C.: Progress in metal-supported solid oxide fuel cells: A review. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), Nr. 15, S. 4570–4582
- [46] THYSSENKRUPP VDM GMBH: *Crofer 22 APU: Hochtemperaturlegierung, Werkstoffdatenblatt Nr. 4146*. 2010
- [47] FRANCO, T. ; BRANDNER, M. ; RÜTTINGER, M. ; KUNSCHERT, G. ; VENSKUNTONIS, A. ; SIGL, L.: Recent development aspects of metal supported thin-film SOFC. In: *ECS Transactions* 25 (2009), Nr. 2, S. 681–688

- [48] LEY, K. L. ; KRUMPELT, M. ; KUMAR, R. ; MEISER, J. H. ; BLOOM, I.: Glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: Part I. Physical properties. In: *Journal of Materials Research* 11 (1996), Nr. 6, S. 1489–1493
- [49] LAHL, N. ; SINGH, K. ; SINGHEISER, L. ; HILPERT, K. ; BAHADUR, D.: Crystallisation kinetics in AO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ glasses (A = Ba, Ca, Mg). In: *Journal of Materials Science* 35 (2000), Nr. 12, S. 3089–3096
- [50] YANG, Z. ; STEVENSON, J. W. ; MEINHARDT, K. D.: Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based sealing glasses with oxidation resistant alloys. In: *Solid State Ionics* 160 (2003), Nr. 3-4, S. 213–225
- [51] BAUSE, T. ; MALZBENDER, J. ; PAUSCH, M. ; BECK, T. ; SINGHEISER, L.: Damage and failure of silver based ceramic/metal joints for SOFC stacks. In: *Fuel Cells* 13 (2013), Nr. 4, S. 578–583
- [52] WECKMANN, H.: *Aspekte industrieller Fertigung von Festelektrolyt-Brennstoffzellen (SOFC) mittels thermischer Beschichtungsverfahren*, Universität Stuttgart, Diss., 2010
- [53] MAIER, U. ; KIEFER, T. ; TIETZ, F.: *Method for producing an electrically insulating sealing arrangement for a fuel cell stack*. EU Patent WO 2009/095039 A1, 2009
- [54] YENESEW, G. T. ; QUAREZ, E. ; LA SALLE, A. L. G. ; NICOLLET, C. ; JOUBERT, O.: Recycling and characterization of end-of-life solid oxide fuel/electrolyzer ceramic material cell components. In: *Resources, Conservation and Recycling* 190 (2023), S. 106809
- [55] VENKATESAN, S. ; MITZEL, J. ; WEGNER, K. ; COSTA, R. ; GAZDZICKI, P. ; FRIEDRICH, K. A.: Nanomaterials and films for polymer electrolyte membrane fuel cells and solid oxide cells by flame spray pyrolysis. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 158 (2022), S. 112080
- [56] Norm DIN EN ISO 14917: 2017. *Thermisches Spritzen – Begriffe, Einteilung*. – Beuth Verlag, Berlin
- [57] DAVIS, J. R. u. a.: *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park : ASM international, 2004
- [58] EBERT, S. ; MÜCKE, R. ; MACK, D. ; VASSEN, R. ; STÖVER, D. ; WOBST, T. ; GEBHARD, S.: Failure mechanisms of magnesia alumina spinel abradable coatings under thermal cyclic loading. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013), Nr. 15-16, S. 3335–3343
- [59] LASSEUR, V. ; GOUTIER, S. ; MARTINEZ GARCIA, V. ; DENOIRJEAN, A. ; MEILLOT, E. ; MARIAUX, G. ; ABSI, J. ; KILLINGER, A.: Residual stress evolution in zirconia (Y8%) coatings during atmospheric plasma spraying for substrates under rotating kinematic. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 29 (2020), Nr. 6, S. 1313–1321
- [60] PINA, J. ; DIAS, A. ; LEBRUN, J. L.: Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying. In: *Materials Science and Engineering: A* 347 (2003), Nr. 1-2, S. 21–31
- [61] MCPHERSON, R.: A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 39 (1989), S. 173–181

-
- [62] VARDELLE, M. ; VARDELLE, A. ; LEGER, A. C. ; FAUCHAIS, P. ; GOBIN, D.: Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995), Nr. 1, S. 50–58
- [63] KULKARNI, A. ; WANG, Z. ; NAKAMURA, T. ; SAMPATH, S. ; GOLAND, A. ; HERMAN, H. ; ALLEN, J. ; ILAVSKY, J. ; LONG, G. ; FRAHM, J. ; STEINBRECH, G. W.: Comprehensive microstructural characterization and predictive property modeling of plasma-sprayed zirconia coatings. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 9, S. 2457–2475
- [64] ANTOU, G. ; MONTAVON, G. ; HLAWKA, F. ; CORNET, A. ; CODDET, C.: Characterizations of the pore-crack network architecture of thermal-sprayed coatings. In: *Materials Characterization* 53 (2004), Nr. 5, S. 361–372
- [65] KULKARNI, A. A. ; GOLAND, A. ; HERMAN, H. ; ALLEN, A. J. ; ILAVSKY, J. ; LONG, G. G. ; DE CARLO, F.: Advanced microstructural characterization of plasma-sprayed zirconia coatings over extended length scales. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005), Nr. 2, S. 239–250
- [66] QIAO, J. ; BOLOT, R. ; LIAO, H.: Finite element modeling of the elastic modulus of thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 220 (2013), S. 170–173
- [67] MALZBENDER, J. ; WAKUI, T. ; WESSEL, E. ; STEINBRECH, R. W.: Fracture behaviour of plasma sprayed thermal barrier coatings. In: *Fracture Mechanics of Ceramics*. Springer, 2005, S. 421–435
- [68] WOLFSTIEG, U. ; MACHERAUCH, E.: Ursachen und Bewertung von Eigenspannungen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 45 (1973), Nr. 11, S. 760–770
- [69] KLOOS, K. H.: Eigenspannungen, Definition und Entstehungsursachen. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 10 (1979), Nr. 9, S. 293–302
- [70] KURODA, S. ; CLYNE, T. W.: The quenching stress in thermally sprayed coatings. In: *Thin Solid Films* 200 (1991), Nr. 1, S. 49–66
- [71] KURODA, S. ; DENDO, T. ; KITAHARA, S.: Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995), Nr. 1, S. 75–84
- [72] SCHAJER, G. S.: *Practical Residual Stress Measurement Methods*. Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 2013
- [73] Norm ASTM E837-13a: 2013. *Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method*. – ASTM International, West Conshohocken, PA
- [74] SCHAJER, G. S. ; ABRAHAM, C.: Residual stress measurements in finite-thickness materials by hole-drilling. In: *Experimental Mechanics* 54 (2014), Nr. 9, S. 1515–1522
- [75] WEIDMANN, P.: *Eigenspannungsermittlung mittels laserablativem Materialabtrag und optischer Verschiebungsmessung*, Universität Stuttgart, Diss., 2018
- [76] TOTEMEIER, T. C. ; WRIGHT, J. K.: Residual stress determination in thermally sprayed coatings — A comparison of curvature models and X-ray techniques. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), Nr. 12-13, S. 3955–3962

- [77] SPIESS, L. ; TEICHERT, G. ; SCHWARZER, R. ; BEHNKEN, H. ; GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung-Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Bd. 2. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2009
- [78] STONEY, G. G.: The tension of metallic films deposited by electrolysis. In: *Proceedings of the Royal Society of London A* 82 (1909), Nr. 553, S. 172–175
- [79] GAUTHIER, J. ; KRAUSE, T. W. ; ATHERTON, D. L.: Measurement of residual stress in steel using the magnetic Barkhausen noise technique. In: *NDT & E International* 31 (1998), Nr. 1, S. 23–31
- [80] GOTTSTEIN, Günter: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*. Heidelberg : Springer, 2013
- [81] BAUCH, J. ; ROSENKRANZ, R.: REM-Rasterelektronenmikroskopie. In: *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Springer, 2017, S. 6–7
- [82] BAUCH, J. ; ROSENKRANZ, R.: XCT-Röntgen-Computertomographie. In: *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Springer, 2017, S. 28–29
- [83] JOOS, J. ; CARRARO, T. ; WEBER, A. ; IVERS-TIFFÉE, E.: Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 17, S. 7302–7307
- [84] WARGO, E. A. ; KOTAKA, T. ; TABUCHI, Y. ; KUMBUR, E. C.: Comparison of focused ion beam versus nano-scale X-ray computed tomography for resolving 3-D microstructures of porous fuel cell materials. In: *Journal of Power Sources* 241 (2013), S. 608–618
- [85] DESHPANDE, S. ; KULKARNI, A. ; SAMPATH, S. ; HERMAN, H.: Application of image analysis for characterization of porosity in thermal spray coatings and correlation with small angle neutron scattering. In: *Surface and Coatings Technology* 187 (2004), Nr. 1, S. 6–16
- [86] JÄHNE, B.: *Digitale Bildverarbeitung und Bildgewinnung*. Heidelberg : Springer, 2012
- [87] MAILLOT, K. ; GITZHOFFER, F. ; BOULOS, M. I.: Absolute coating porosity measurement using image analysis. In: *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century* Bd. 1, 1998, S. 25–29
- [88] BOLOT, R. ; QIAO, J.-H. ; BERTRAND, G. ; BERTRAND, P. ; CODDET, C.: Effect of thermal treatment on the effective thermal conductivity of YPSZ coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2010), Nr. 4, S. 1034–1038
- [89] ZIVELONGHI, A. ; CERNUSCHI, F. ; PEYREGA, C. ; JEULIN, D. ; LINDIG, S. ; YOU, J. H.: Influence of the dual-scale random morphology on the heat conduction of plasma-sprayed tungsten via image-based FEM. In: *Computational Materials Science* 68 (2013), S. 5–17
- [90] TSAI, D.-M.: A fast thresholding selection procedure for multimodal and unimodal histograms. In: *Pattern Recognition Letters* 16 (1995), Nr. 6, S. 653–666
- [91] OTSU, N.: A threshold selection method from gray-level histograms. In: *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics* 9 (1979), Nr. 1, S. 62–66

-
- [92] MOLNAR, D.: *Multiskalensimulationen zum mechanischen Verhalten von kupferlegiertem α -Eisen*, Universität Stuttgart, Diss., 2014
- [93] MISHNAEVSKY JR., L. L.: *Computational Mesomechanics of Composites-Numerical Analysis of the Effects of Microstructures of Composites on Their Strength and Damage Resistance*. Chichester : John Wiley & Sons, 2007
- [94] KANOUTÉ, P. ; BOSO, D. P. ; CHABOCHE, J. L. ; SCHREFLER, B. A.: Multiscale methods for composites: A review. In: *Archives of Computational Methods in Engineering* 16 (2009), Nr. 1, S. 31–75
- [95] VOIGT, W.: Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. In: *Annalen der Physik* 274 (1889), Nr. 12, S. 573–587
- [96] REUSS, A.: Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . In: *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 9 (1929), Nr. 1, S. 49–58
- [97] ESHELBY, J. D.: The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 241 (1957), Nr. 1226, S. 376–396
- [98] HASHIN, Z. ; SHTRIKMAN, S.: A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (1963), Nr. 2, S. 127–140
- [99] HILL, R.: Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 11 (1963), Nr. 5, S. 357 – 372
- [100] MORI, T. ; TANAKA, K.: Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. In: *Acta Metallurgica* 21 (1973), Nr. 5, S. 571–574
- [101] CASTAÑEDA, P. P.: The effective mechanical properties of nonlinear isotropic composites. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 39 (1991), Nr. 1, S. 45–71
- [102] CASTAÑEDA, P. P.: New variational principles in plasticity and their application to composite materials. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 40 (1992), Nr. 8, S. 1757–1788
- [103] BÖHM, H. J.: A Short Introduction to Continuum Micromechanics. In: *Mechanics of Microstructured Materials*. Vienna : Springer, 2004, S. 1–40
- [104] BARGMANN, S. ; KLUSEMANN, B. ; MARKMANN, J. ; SCHNABEL, J. E. ; SCHNEIDER, K. ; SOYARSLAN, C. ; WILMERS, J.: Generation of 3D representative volume elements for heterogeneous materials: A review. In: *Progress in Materials Science* 96 (2018), S. 322–384
- [105] DONG, M. ; SCHMAUDER, S.: Modeling of metal matrix composites by a self-consistent embedded cell model. In: *Acta Materialia* 44 (1996), Nr. 6, S. 2465–2478
- [106] LESSLE, P. ; DONG, M. ; SOPPA, E. ; SCHMAUDER, S.: Simulation of interpenetrating microstructures by self consistent matrixity models. In: *Scripta Materialia* 38 (1998), Nr. 9, S. 1327–1332
- [107] TJAHHANTO, D.D. ; EISENLOHR, P. ; ROTERS, F.: A novel grain cluster-based homogenization scheme. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18 (2009), Nr. 1, S. 1–21

- [108] YADEGARI, S. ; TURTELTAUB, S. ; SUIKER, A. S. J.: Generalized grain cluster method for multiscale response of multiphase materials. In: *Computational Mechanics* 56 (2015), Aug, Nr. 2, S. 193–219
- [109] ZIENKIEWICZ, O. C. ; TAYLOR, R. L. ; ZHU, J. Z.: *The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals*. 6. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2005
- [110] WANG, Z. ; KULKARNI, A. ; DESHPANDE, S. ; NAKAMURA, T. ; HERMAN, H.: Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings. In: *Acta Materialia* 51 (2003), Nr. 18, S. 5319–5334
- [111] GUPTA, Mohit: *Design of Thermal Barrier Coatings: A Modelling Approach*. Heidelberg New York Dordrecht London : Springer Cham, 2015
- [112] AMSELLEM, O. ; MADI, K. ; BORIT, F. ; JEULIN, D. ; GUIPONT, V. ; JEANDIN, M. ; BOLLER, E. ; PAUCHET, F.: Two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) analyses of plasma-sprayed alumina microstructures for finite-element simulation of Young’s modulus. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), Nr. 12, S. 4091–4098
- [113] MICHLIK, P. ; BERNDT, C.: Image-based extended finite element modeling of thermal barrier coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Dezember, Nr. 6, S. 2369–2380
- [114] KUNA, M.: *Numerische Beanspruchungsanalyse von Rissen*. Bd. 1. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008
- [115] CORNEC, A. ; SCHEIDER, I. ; SCHWALBE, K.-H.: On the practical application of the cohesive model. In: *Engineering Fracture Mechanics* 70 (2003), Nr. 14, S. 1963–1987
- [116] ALFANO, M. ; FURGIUELE, F. ; LEONARDI, A. ; MALETTA, C. ; PAULINO, G. H.: Mode I fracture of adhesive joints using tailored cohesive zone models. In: *International Journal of Fracture* 157 (2009), Nr. 1-2, S. 193
- [117] MISHNAEVSKY, L. ; LIPPMANN, N. ; SCHMAUDER, S.: Computational modeling of crack propagation in real microstructures of steels and virtual testing of artificially designed materials. In: *International Journal of Fracture* 120 (2003), Nr. 4, S. 581–600
- [118] WEBER, U.: *Modellierung von Verformung und Schädigung in Werkstoffgefügen mit unterschiedlich großen Teilchen und unter Wasserstoffeinfluss*, Universität Stuttgart, Diss., 2006
- [119] DASSAULT SYSTÈMES: *ABAQUS/Standard User’s Manual, Version 2018*. Simulia, Providence, RI, USA, 2018
- [120] SILLING, S. A.: Reformulation of elasticity theory for discontinuities and long-range forces. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000), Nr. 1, S. 175–209
- [121] SILLING, S. A. ; ASKARI, E.: A meshfree method based on the peridynamic model of solid mechanics. In: *Computers & Structures* 83 (2005), Nr. 17-18, S. 1526–1535
- [122] MADENCI, E. ; OTERKUS, E.: *Peridynamic Theory and its Applications*. Bd. 17. New York : Springer, 2014
- [123] DIEHL, P. ; FRANZELIN, F. ; PFLÜGER, D. ; GANZENMÜLLER, G. C.: Bond-based peridynamics: a quantitative study of Mode I crack opening. In: *International Journal of Fracture* 201 (2016), Nr. 2, S. 157–170

-
- [124] PARKS, M. L. ; LEHOUCQ, R. B. ; PLIMPTON, S. J. ; SILLING, S. A.: Implementing peridynamics within a molecular dynamics code. In: *Computer Physics Communications* 179 (2008), Nr. 11, S. 777–783
- [125] DE MEO, D. ; DIYAROGLU, C. ; ZHU, N. ; OTERKUS, E. ; SIDDIQ, M. A.: Modelling of stress-corrosion cracking by using peridynamics. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016), Nr. 15, S. 6593–6609
- [126] WANG, H. ; OTERKUS, E. ; CELIK, S. ; TOROS, S.: Thermomechanical analysis of porous solid oxide fuel cell by using peridynamics. In: *AIMS Energy* 5 (2017), Nr. 4, S. 585–600
- [127] PLIMPTON, S.: Fast parallel algorithms for short-range Molecular Dynamics. In: *Journal of Computational Physics* 117 (1995), S. 1–19
- [128] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H. ; TELLE, R.: *Keramik*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2007
- [129] BATDORF, S. B. ; HEINISCH JR., H. L.: Weakest link theory reformulated for arbitrary fracture criterion. In: *Journal of the American Ceramic Society* 61 (1978), Nr. 7-8, S. 355–358
- [130] LAMON, J.: Statistical approaches to failure for ceramic reliability assessment. In: *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988), Nr. 2, S. 106–112
- [131] Norm DIN EN 843-5: 2006. *Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung*. – Beuth Verlag, Berlin
- [132] ONDRACEK, G.: *Werkstoffkunde: Leitfaden für Studium und Praxis*. Renningen : Expert Verlag, 1992
- [133] Norm DIN EN 843-2: 2006. *Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 2: Bestimmung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Poissonzahl*. – Beuth Verlag, Berlin
- [134] Norm DIN EN 843-1: 2006. *Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit*. – Beuth Verlag, Berlin
- [135] MALZBENDER, J. ; STEINBRECH, R. W.: Mechanical properties of coated materials and multi-layered composites determined using bending methods. In: *Surface and Coatings Technology* 176 (2004), Nr. 2, S. 165–172
- [136] SYED, A. A. ; ANTOU, G. ; DENOIRJEAN, A.: High Temperature Mechanical Properties of Plasma Sprayed Thin YSZ Deposits. In: *International Thermal Spray Conference & Exposition* ASM International, 2007, S. 971–976
- [137] WACHTMAN JR., J. B. ; LAM JR., D. G.: Young's modulus of various refractory materials as a function of temperature. In: *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959), Nr. 5, S. 254–260
- [138] PABST, W. ; GREGOROVÁ, E. ; ČERNÝ, M.: Isothermal and adiabatic Young's moduli of alumina and zirconia ceramics at elevated temperatures. In: *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013), Nr. 15-16, S. 3085–3093

- [139] Norm DIN 51045-1: 2005. *Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper - Teil 1: Grundlagen.* – Beuth Verlag, Berlin
- [140] Norm DIN EN 821-1: 1995. *Hochleistungskeramik – Monolithische Keramik - Thermophysikalische Eigenschaften - Teil 1: Bestimmung der thermischen Längenänderung.* – Beuth Verlag, Berlin
- [141] GRANTA DESIGN: CES Selector. In: *Cambridge, UK: Material Universe* (2010)
- [142] Norm DIN 51007: 1994. *Thermische Analyse (TA) - Differenzthermoanalyse (DTA) - Grundlagen.* – Beuth Verlag, Berlin
- [143] Norm DIN EN 821-3: 2005. *Hochleistungskeramik – Monolithische Keramik - Thermophysikalische Eigenschaften - Teil 3: Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.* – Beuth Verlag, Berlin
- [144] JAEGER, G.: The Ehrenfest classification of phase transitions: introduction and evolution. In: *Archive for History of Exact Sciences* 53 (1998), Nr. 1, S. 51–81.
- [145] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik, 14. überarb. Auflage.* München : Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006
- [146] Norm DIN EN 821-2: 1997. *Hochleistungskeramik – Monolithische Keramik - Thermophysikalische Eigenschaften - Teil 2: Messung der Temperaturleitfähigkeit mit dem Laserflash- (oder Wärmepuls-) Verfahren.* – Beuth Verlag, Berlin
- [147] VON BRADKE, M. ; GITZHOFER, F. ; HENNE, R.: Porosity determination of ceramic materials by digital image analysis — a critical evaluation. In: *Scanning* 27 (2005), Nr. 3, S. 132–135
- [148] ILAVSKY, J. ; BERNDT, C. C. ; KARTHIKEYAN, J.: Mercury intrusion porosimetry of plasma-sprayed ceramic. In: *Journal of Materials Science* 32 (1997), Nr. 15, S. 3925–3932
- [149] CHI, W. ; SAMPATH, S. ; WANG, H.: Microstructure–thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (2008), Nr. 8, S. 2636–2645
- [150] AMSELLEM, O. ; BORIT, F. ; JEULIN, D. ; GUIPONT, V. ; JEANDIN, M. ; BOLLER, E. ; PAUCHET, F.: Three-dimensional simulation of porosity in plasma-sprayed alumina using microtomography and electrochemical impedance spectrometry for finite element modeling of properties. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 21 (2012), Nr. 2, S. 193–201
- [151] WEEKS, R. A. ; SONDER, E.: Electrical conductivity of pure and Fe-doped magnesium-aluminum spinel. In: *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980), Nr. 1-2, S. 92–95
- [152] GRIFFITH, Alan A. ; ENG, M: VI. The phenomena of rupture and flow in solids. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 221 (1921), Nr. 582-593, S. 163–198
- [153] IRWIN, G. R.: Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. In: *Journal of Applied Mechanics* (1957)
- [154] Norm DIN EN ISO 23146: 2016. *Hochleistungskeramik – Prüfverfahren zur Bestimmung der Bruchzähigkeit monolithischer Keramik – Verfahren für Biegeproben mit V-Kerb (SEVNB-Verfahren).* – Beuth Verlag, Berlin

-
- [155] SHETTY, D. K. ; WRIGHT, I. G. ; MINCER, P. N. ; CLAUER, A. H.: Indentation fracture of WC-Co cermets. In: *Journal of Materials Science* 20 (1985), Nr. 5, S. 1873–1882
- [156] Norm DIN EN 843-4: 2005. *Hochleistungskeramik – Mechanische Eigenschaften monolithischer Keramik bei Raumtemperatur – Teil 4: Härteprüfung nach Vickers, Knoop und Rockwell*. – Beuth Verlag, Berlin
- [157] GROSS, D. ; SEELIG, T.: *Bruchmechanik*. Bd. 6. Berlin, Heidelberg : Springer, 2016
- [158] LEGUILLON, D.: Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch. In: *European Journal of Mechanics-A/Solids* 21 (2002), Nr. 1, S. 61–72
- [159] PARVIZI, A. ; GARRETT, K. W. ; BAILEY, J. E.: Constrained cracking in glass fibre-reinforced epoxy cross-ply laminates. In: *Journal of Materials Science* 13 (1978), Nr. 1, S. 195–201
- [160] SPIEGLER, R. ; SCHMAUDER, S. ; SIGL, L. S.: Fracture toughness evaluation of WC-Co alloys by indentation testing. In: *Journal of Hard Materials* 1 (1990), Nr. 3, S. 147–158
- [161] ANSTIS, G. R. ; CHANTIKUL, P. ; LAWN, B. R. ; MARSHALL, D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. In: *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981), Nr. 9, S. 533–538
- [162] BESHISH, G. K. ; FLOREY, C. W. ; WORZALA, F. J. ; LENLING, W. J.: Fracture toughness of thermal spray ceramic coatings determined by the indentation technique. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 2 (1993), Nr. 1, S. 35–38
- [163] FARD, M. Y. ; RAJI, B. ; CHATTOPADHYAY, A.: The ratio of flexural strength to uniaxial tensile strength in bulk epoxy resin polymeric materials. In: *Polymer Testing* 40 (2014), S. 156–162
- [164] LEGUILLON, D. ; MARTIN, E. ; LAFARIE-FRENOT, M.-C.: Flexural vs. tensile strength in brittle materials. In: *Comptes Rendus Mécanique* 343 (2015), Nr. 4, S. 275–281
- [165] KENDALL, K. ; ALFORD, N. M. ; TAN, S. R. ; BIRCHALL, J. D.: Influence of toughness on Weibull modulus of ceramic bending strength. In: *Journal of Materials Research* 1 (1986), Nr. 1, S. 120–123
- [166] VIVET, N. ; CHUPIN, S. ; ESTRADE, E. ; PIQUERO, T. ; POMMIER, P. L. ; ROCHAIS, D. ; BRUNETON, E.: 3D microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography. In: *Journal of Power Sources* 196 (2011), Nr. 18, S. 7541–7549
- [167] REICHELT, R.: Scanning Electron Microscopy. In: *Science of Microscopy*. Springer, 2007, S. 133–272
- [168] JOOS, J.: *Microstructural Characterisation, Modelling and Simulation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2017
- [169] SCHNEIDER, C. A. ; RASBAND, W. S. ; ELICEIRI, K. W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. In: *Nature Methods* 9 (2012), Nr. 7, S. 671
- [170] REID, A. C. E. ; LUA, R. C. ; GARCÍA, R. E. ; COFFMAN, V. R. ; LANGER, S. A.: Modelling microstructures with OOF2. In: *International Journal of Materials and Product Technology* 35 (2009), Nr. 3-4, S. 361–373

- [171] SEVOSTIANOV, I. ; KACHANOV, M.: Elastic and conductive properties of plasma-sprayed ceramic coatings in relation to their microstructure: an overview. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009), Nr. 5-6, S. 822–834
- [172] BURGHARTZ, M. ; LÉGER, C. ; VAMBENEPE, G. ; ROME, M.: Inert matrices for the transmutation of actinides: Fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials. In: *Journal of Alloys and Compounds* 271 (1998), S. 544–548
- [173] GRASSET-BOURDEL, R. ; ALZINA, A. ; HUGER, M. ; GRUBER, D. ; HARMUTH, H. ; CHOTARD, T.: Influence of thermal damage occurrence at microstructural scale on the thermomechanical behaviour of magnesia–spinel refractories. In: *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012), Nr. 5, S. 989–999
- [174] AKSEL, C. ; WARREN, P. D. ; RILEY, F. L.: Fracture behaviour of magnesia and magnesia–spinel composites before and after thermal shock. In: *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), Nr. 8, S. 2407–2416
- [175] KROUPA, F. ; KACHANOV, M.: Effect of microcracks and pores on the elastic properties of plasma sprayed materials. In: *Proc. 19-th Int. Symp. on Materials Science* Riso National Lab, Roskilde, Denmark, 1998, S. 325–330
- [176] KACHANOV, M.: Effective elastic properties of cracked solids: Critical review of some basic concepts. In: *Applied Mechanics Reviews* 45 (1992), Nr. 8, S. 304–335
- [177] LIMA, R. S. ; MARPLE, B. R.: Near-isotropic air plasma sprayed titania. In: *Acta Materialia* 52 (2004), Nr. 5, S. 1163–1170
- [178] GUSKI, V. ; VERESTEK, W. ; RAPP, D. ; SCHMAUDER, S.: Microstructural investigation of plasma sprayed ceramic coatings focusing on the effect of the splat boundary for SOFC sealing applications using peridynamics. In: *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 112 (2021), S. 1–11.
- [179] MALZBENDER, J. ; STEINBRECH, R. W.: Determination of the stress-dependent stiffness of plasma-sprayed thermal barrier coatings using depth-sensitive indentation. In: *Journal of Materials Research* 18 (2003), Nr. 8, S. 1975–1984
- [180] KROUPA, F.: Nonlinear behavior in compression and tension of thermally sprayed ceramic coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007), Nr. 1, S. 84–95
- [181] TSUI, Y. C. ; CLYNE, T. W.: An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry. In: *Thin Solid Films* 306 (1997), Nr. 1, S. 23–33
- [182] BASU, D. ; FUNKE, C. ; STEINBRECH, R. W.: Effect of heat treatment on elastic properties of separated thermal barrier coatings. In: *Journal of Materials Research* 14 (1999), Nr. 12, S. 4643–4650
- [183] THOMPSON, J. A. ; CLYNE, T. W.: The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs. In: *Acta Materialia* 49 (2001), Nr. 9, S. 1565–1575
- [184] GUSKI, V. ; VERESTEK, W. ; OTERKUS, E. ; SCHMAUDER, S.: Microstructural investigation of plasma sprayed ceramic coatings using peridynamics. In: *Journal of Mechanics* 36 (2020), Nr. 2, S. 183–196

-
- [185] KIRSCH, C.: Die Theorie der Elastizität und die Bedürfnisse der Festigkeitslehre. In: *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure* 42 (1898), S. 797–807
- [186] DERYUGIN, Y. ; LASKO, G.: Field of stresses in an isotropic plane with circular inclusion under tensile stress. In: *Engineering* 4 (2012), S. 583–589
- [187] MICHELL, J. H.: On the direct determination of stress in an elastic solid, with application to the theory of plates. In: *Proceedings of the London Mathematical Society* 1 (1899), Nr. 1, S. 100–124
- [188] TADA, H. ; PARIS, P. C. ; IRWIN, G. R.: The stress analysis of cracks. In: *Handbook, Del Research Corporation* (1973)
- [189] BAŽANT, Z. P. ; LUO, W. ; CHAU, V. T. ; BESSA, M. A.: Wave dispersion and basic concepts of peridynamics compared to classical nonlocal damage models. In: *Journal of Applied Mechanics* 83 (2016), Nr. 11
- [190] HOBBS, M. ; DODWELL, T. ; HATTORI, G. ; ORR, J.: An examination of the size effect in quasi-brittle materials using a bond-based peridynamic model. In: *Engineering Structures* 262 (2022), S. 114207
- [191] BAŽANT, Z. P. ; OH, B. H.: Crack band theory for fracture of concrete. In: *Matériaux et construction* 16 (1983), Nr. 3, S. 155–177
- [192] TURSUN, G. ; WEBER, U. ; SOPPA, E. ; SCHMAUDER, S.: The influence of transition phases on the damage behaviour of an Al/10vol.% SiC composite. In: *Computational Materials Science* 37 (2006), Nr. 1-2, S. 119–133
- [193] STEIER, K. ; GUSKI, V. ; SCHMAUDER, S.: Numerical investigations on the damage behaviour of a reconstructed anode for solid oxide fuel cell application. In: *Energies* 14 (2021), Nr. 23, S. 1–16
- [194] SEVOSTIANOV, I. ; KACHANOV, M.: Modeling of the anisotropic elastic properties of plasma-sprayed coatings in relation to their microstructure. In: *Acta Materialia* 48 (2000), Nr. 6, S. 1361–1370

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Strom-Spannungskennlinie	7
2.2. Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentypen.	8
2.3. Planare und röhrenförmige Brennstoffzelle.	10
2.4. Schema der SOFC Architekturen.	12
2.5. Mg-Spinell Kristallstruktur und SOFC Dichtsystem.	13
2.6. Schema von APS.	15
2.7. REM-Aufnahme von Mg-Spinell.	16
2.8. REM-Aufnahmen der Bruchfläche.	17
2.9. Schema der Entstehung von Abschreckspannungen.	18
2.10. Schema des FIB/REM-Verfahrens und resultierende REM-Aufnahme.	22
2.11. Schema der Homogenisierung.	25
2.12. Spannungs-Separationsgesetz in ABAQUS.	30
2.13. Schema von Peridynamics.	32
2.14. Schema Konstitutivmodell in Peridynamics.	34
3.1. Schema der Vier-Punkt-Biegung.	38
3.2. Kraft-Durchbiegungskurve von freistehenden Proben.	39
3.3. Kraft-Durchbiegungskurven der Sandwich-Proben.	41
3.4. Kraft-Durchbiegungskurven von freistehenden Proben mit Temperatur.	42
3.5. Effektiver E-Modul in Abhängigkeit von der Temperatur.	43
3.6. Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.	44
3.7. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität.	45
3.8. Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit.	46
3.9. Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit.	47
3.10. Schema der Risspitze.	49
3.11. Bild von Vickerseindruck.	52
3.12. Geprüfte Biegeproben.	53
3.13. REM-Aufnahmen der Bruchfläche.	53
3.14. Schema der Weibull-Verteilungen.	54
3.15. Weibull-Darstellung der experimentellen Ergebnisse.	55
3.16. Aufbau zur Bestimmung von Eigenspannungen.	56
3.17. Profil der Eigenspannungen.	57
4.1. REM-Aufnahme mit 500 x Vergrößerung.	61
4.2. REM-Aufnahmen der Mg-Spinell-Schicht.	62
4.3. Schema des FIB/REM-Verfahrens.	63
4.4. REM-Aufnahmen am Start/Ende von FIB/REM.	64
4.5. REM-Aufnahme mit Orientierungskante.	64
4.6. Rekonstruiertes Volumen.	66
4.7. Grauwertverteilung der REM-Aufnahme.	67
4.8. Originale und segmentierte REM-Aufnahme.	67
4.9. Phasenanteile der REM-Aufnahme.	68
4.10. Bearbeitungsschritte der Bildbearbeitung.	69

4.11. Resultierende Segmentierung der REM-Aufnahme.	69
4.12. Poren, horizontale und vertikale Risse in REM-Aufnahme.	71
4.13. Grauwertverteilung des Mg-Spinell Volumens.	72
4.14. Erste und letzte Aufnahme.	72
4.15. Erste Aufnahme segmentiert und von Artefakten befreit.	73
4.16. Rekonstruiertes Gesamtvolumen.	73
4.17. Segmentiertes Volumen.	74
4.18. 2D Mikrostrukturmodelle.	76
4.19. Schema Transfer von Pixel zu Partikel.	78
4.20. Positionen der 3D Simulationsmodelle.	79
4.21. 3D Mikrostrukturmodelle.	80
5.1. Effektive Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Rissdichte.	85
5.2. Effektiver E-Modul in Abhängigkeit von der Rissdichte.	86
5.3. Effektiver E-Modul in Abhängigkeit von der Rissdichte für Modell II.	87
5.4. Schema der Modellierung der Eigenspannungen.	90
5.5. Schema Beschichtung der ersten Lage.	91
5.6. Schema der Abkühlung der ersten Lage.	93
5.7. Profile der Eigenspannungen.	95
5.8. Profile der Eigenspannungen unter Temperatureinfluss.	96
6.1. Schema Platte mit Loch.	100
6.2. Berechnete Verschiebungen und Spannungen.	102
6.3. Berechnete Spannungsverteilungen.	103
6.4. Berechnete Verteilung der Verschiebungen.	104
6.5. Simulierte Verteilung der Verschiebungen.	106
6.6. Simulierte Verteilung der Spannungen.	107
6.7. Vergleich der Verschiebungen zur Validierung.	108
6.8. Vergleich der Spannungen zur Validierung.	108
6.9. Schema Platte mit Kerbe.	109
6.10. Simulierte Spannungen zur Validierung von Fall II.	110
6.11. Simulierte Verteilungen der Verschiebungen und Spannungen.	111
6.12. FE-Ergebnis zur Validierung von Fall II.	113
7.1. Schema der Randbedingungen in 2D.	117
7.2. 2D Rissbild unter Zug in x-Richtung.	119
7.3. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung und y-Richtung 2D ohne Kontaktzone.	120
7.4. 2D Rissbild unter Zug in y-Richtung.	121
7.5. Spannungs-Dehnungskurven unter Druck in x-Richtung und y-Richtung 2D ohne Kontaktzone.	122
7.6. 2D Rissbild unter Druck in x- und y-Richtung.	122
7.7. Balkendiagramme effektive Eigenschaften 2D FEM ohne Kontaktzone.	123
7.8. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung und y-Richtung 2D mit Kontaktzone.	125
7.9. Spannungs-Dehnungskurven unter Druck in x-Richtung und y-Richtung 2D mit Kontaktzone.	125
7.10. Balkendiagramme effektive Eigenschaften 2D FEM mit Kontaktzone.	126
7.11. 2D Rissbild unter Zug in x- und y-Richtung mit Kontaktzone.	127
7.12. Schema 3D FEM.	127
7.13. Rissentwicklung 3D FEM unter Zug in x-Richtung ohne Kontaktzone.	129

7.14. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung, y- und z-Richtung 3D ohne Kontaktzone.	130
7.15. Balkendiagramme effektive Eigenschaften 3D FEM ohne Kontaktzone.	131
7.16. Rissbilder 3D FEM unter Zug in y- und z-Richtung ohne Kontaktzone.	132
7.17. Balkendiagramme effektive Eigenschaften 3D FEM mit Kontaktzone.	132
7.18. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung, y- und z-Richtung 3D mit Kontaktzone.	134
7.19. Simulierte Rissentwicklung im FE-Modell Position I mit Kontaktzone unter Zugbelastung in x-Richtung: (1) Ausgangszustand, (2) Rissinitiierung und Verbindung der Poren, (3) Risswachstum in horizontaler Richtung (z-Richtung) und (4) Risswachstum in senkrechter Richtung (y-Richtung).	135
7.20. Rissbilder 3D FEM unter Zug in y- und z-Richtung mit Kontaktzone.	135
7.21. Schema der 2D PD-Modelle.	137
7.22. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung und y-Richtung 2D PD ohne Kontaktzone.	139
7.23. Balkendiagramme der effektiven Eigenschaften 2D PD ohne Kontaktzone.	140
7.24. Rissentwicklung 2D PD unter Zug in y-Richtung ohne Kontaktzone.	140
7.25. Rissentwicklung 2D PD unter Zug in y-Richtung ohne Kontaktzone.	141
7.26. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-Richtung und y-Richtung 2D PD mit Kontaktzone.	142
7.27. Balkendiagramme der effektiven Eigenschaften 2D PD mit Kontaktzone.	143
7.28. Rissentwicklung 2D PD unter Zug in x- und y-Richtung mit Kontaktzone.	144
7.29. Balkendiagramme der effektiven Eigenschaften 3D PD ohne Kontaktzone.	145
7.30. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-, y- und z-Richtung 3D PD ohne Kontaktzone.	146
7.31. Rissentwicklung 3D PD unter Zug in y-Richtung.	147
7.32. Rissbilder 3D PD unter Zug in x-, y- und z-Richtung.	148
7.33. Spannungs-Dehnungskurven unter Zug in x-, y- und z-Richtung 3D PD mit Kontaktzone.	149
7.34. Balkendiagramme der effektiven Eigenschaften 3D PD mit Kontaktzone.	149
7.35. Rissbilder 3D PD unter Zug in x-, y- und z-Richtung mit Kontaktzone.	151
7.36. Vergleich Rissbilder 3D PD unter Zug in z-Richtung mit/ohne Kontaktzone.	152
7.37. Weibull-Darstellung 2D FEM.	153
7.38. Weibull-Darstellung 2D PD.	154
7.39. Weibull-Darstellung 3D FEM.	155
7.40. Weibull-Darstellung 3D PD.	156
A.1. Anhang Pixelentwicklung beim zellularen Automaten.	185
A.2. Anhang segmentierter Ausschnitt 200px.	186
C.1. Anhang Spannungs- und Verschiebungsverteilung auf Platte mit Loch mit FEM.	189
C.2. Anhang PD Gleichgewichtszustand Verschiebungen.	190
C.3. Anhang Schema PD Randbedingungen.	191
C.4. Anhang FE-Netz Platte mit Kerbe.	192
C.5. Anhang Spannungs- und Verschiebungsverteilung in FE-Modell Platte mit Kerbe.	193
C.6. Anhang Kraft-Weg-Kurven mit Rissöffnungsdehnungen.	194
C.7. Anhang FE kritische Verschiebung.	194
C.8. Anhang Einfluss Kerblänge.	195
D.1. Anhang 3D FE-Netze der Mikrostrukturmodelle.	198
D.2. Anhang Poren in 3D Mikrostrukturmodelle.	199

D.3. Anhang Kontaktzone in 3D Mikrostrukturmodelle.	200
D.4. Anhang Rissbilder 2D Mikrostrukturmodelle.	201
D.5. Anhang Eigenschaften der Kontaktzone.	201
D.6. Anhang Rissbilder Eigenschaften der Kontaktzone.	202
D.7. Anhang Rissentwicklung 3D Mikrostrukturmodell VI.	203

Tabellenverzeichnis

3.1. Daten der freistehenden Proben.	39
3.2. Daten der Sandwich-Proben.	41
3.3. Ergebnisse der Eindringprüfung.	52
3.4. Biegefestigkeiten der Proben.	55
4.1. Phasenanteile bei Bildbearbeitung.	70
4.2. Ergebnisse der Segmentierung.	74
4.3. Bildanalyse der 2D Simulationsmodelle.	76
4.4. Bildanalysen der 3D Simulationsmodelle.	79
5.1. Eigenschaften für die Materialmodellierung.	84
5.2. Ergebnisse der Materialmodellierung.	86
5.3. Ergebnisse Cross-Property-Verknüpfung.	89
5.4. Eigenschaften für die Modellierung der Eigenspannungen.	95
6.1. Eigenschaften zur Validierung.	102
6.2. Parameter für PD zur Validierung.	105
7.1. Eigenschaften für FEM.	117
7.2. Ergebnisse 2D ohne Kontaktzone.	123
7.3. Eigenschaften der Kontaktzone für FEM.	124
7.4. Ergebnisse 2D FEM mit Kontaktzone.	126
7.5. Ergebnisse 3D FEM ohne Kontaktzone.	131
7.6. Ergebnisse 3D FEM mit Kontaktzone.	133
7.7. Parameter der 2D PD-Simulationen.	137
7.8. Eigenschaften der 2D PD-Simulationen.	138
7.9. Ergebnisse 2D PD ohne Kontaktzone.	139
7.10. Ergebnisse 2D PD mit Kontaktzone.	142
7.11. Eigenschaften für 3D PD.	143
7.12. Ergebnisse 3D PD ohne Kontaktzone.	146
7.13. Ergebnisse 3D PD mit Kontaktzone.	150
A.1. Anhang Ergebnis Phasenanteile.	185
C.1. Anhang Ergebnisse PD Randbedingungen.	191
C.2. Anhang Materialdaten für FEM.	192
C.3. Anhang Ergebnis Kerblänge.	196
D.1. Anhang Elementanzahl 2D.	197
D.2. Anhang Elementanzahl 3D.	197
D.3. Anhang Ergebnisse Eigenschaften der Kontaktzone.	202

A. Mikrostrukturekonstruktion

Zweidimensional

Die folgende Tabelle Tabelle A.1 zeigt den Einfluss des verwendeten morphologischen Filters auf die Anteile der Phasen. Hierbei wurde die Größe der Pixel-Cluster variiert, die aus der segmentierten Aufnahme entfernt werden sollten.

Tabelle A.1.: Phasenanteile in Abhängigkeit der Clustergröße der REM-Aufnahme mit 2000 x Vergrößerung.

Clustergröße	Porosität	Anteil der Zweitphase
0	0,056	0,217
2	0,055	0,203
5	0,055	0,187
10	0,054	0,180
20	0,052	0,175

Die folgenden Abbildung A.1 zeigt den Entwicklung der Phasenanteile während der Anwendung des zellularen Automaten zur Optimierung der segmentierten Aufnahme.

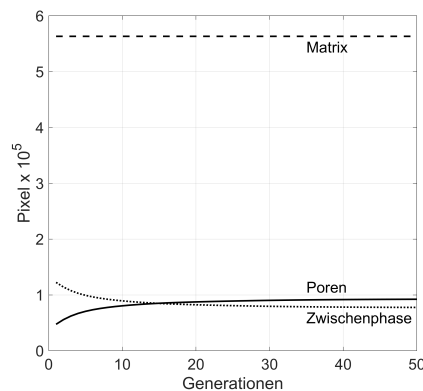


Abbildung A.1.: Analyse der Pixelanzahl der einzelnen Phasen in Abhängigkeit der Zellularen-Automaten-Generationen der REM-Aufnahme mit 2000 x Vergrößerung.

Dreidimensional

Die folgenden Abbildungen zeigen Ausschnitte aus dem segmentierten Volumen mit Kantenlängen von 200 px, 150 px und 100 px zum Vergleich (Abbildung A.2). In diesen Abbildungen werden zur besseren Visualisierung nur die Poren und die Kontaktzone als Isoflächen dargestellt.

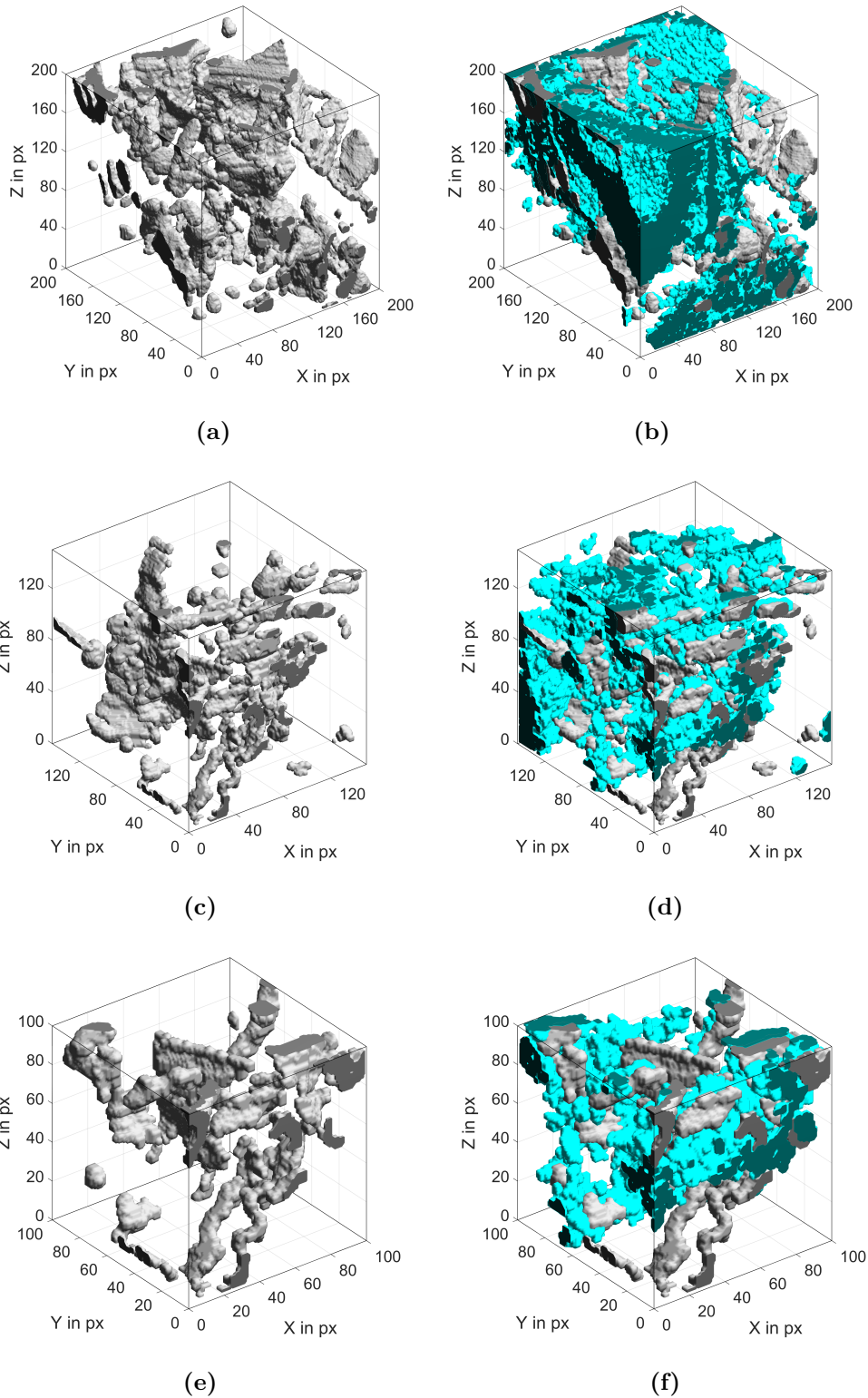


Abbildung A.2.: Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 200 px mit einer Porosität von 8,8% und einem Zweitphasenanteil von 17,9%: Darstellung der Porenoberflächen als Isoflächen (a) und Darstellung der Poren und der Zweitphase als Isoflächen (b), Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 150 px: Darstellung der Porenoberflächen als Isoflächen (c) und Darstellung der Poren und der Zweitphase als Isoflächen (d) und Ausschnitte mit einer Kantenlänge von 100 px: Darstellung der Porenoberflächen als Isoflächen (e) und Darstellung der Poren und der Zweitphase als Isoflächen (f) .

B. Analytische Materialmodellierung

Berechnung der Eigenspannungen

Herleitung der Abschreck-Spannungen beim Beschichten der zweiten Lage nach [181]:

Beschichtung der zweiten Lage

Die Zusammenhänge für die zweite Lage werden entsprechend der Herleitung der Beschichtung der ersten Lage wie folgt hergeleitet. Für die Kraft und das Biegemoment gilt:

$$F_2 = \sigma_q b w \left(\frac{H E_s + w E_d}{H E_s + 2w E_d} \right) \quad (\text{B.1})$$

und

$$M_2 = F_2 \left(\frac{3}{2} w - \delta_1 \right). \quad (\text{B.2})$$

Entsprechend der Formulierung für die erste Lage kann die Krümmung durch die Beschichtung der zweiten Lage ausgedrückt werden:

$$\kappa_2 - \kappa_1 = \frac{\left(\frac{3}{2} w - \delta_1 \right) F_2}{2 \Sigma_1}, \quad (\text{B.3})$$

mit der neuen neutralen Faser δ_2

$$\delta_2 = \frac{(2w)^2 E_d - H^2 E_s}{2((2w) E_d + H E_s)}, \quad (\text{B.4})$$

und der Verbundsteifigkeit Σ_2

$$\Sigma_2 = E_d b (2w) \left(\frac{(2w)^2}{3} - (2w) \delta_2 + \delta_2^2 \right) + E_s b H \left(\frac{H^2}{3} + H \delta_2 + \delta_2^2 \right) \quad (\text{B.5})$$

Mit diesen Herleitungen kann nun wieder die Spannung an Unter- und Oberseite des Substrates berechnet werden

$$\begin{aligned} \sigma_{sb2} = \sigma_s|_{y=-H} &= \frac{-F_1}{bH} + E_s \kappa_1 (H + \delta_1) \\ &\quad - \frac{E_s F_2}{b(H E_s + w E_d)} + E_s (\kappa_2 - \kappa_1) (H + \delta_2), \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$\begin{aligned} \sigma_{st2} = \sigma_s|_{y=0} &= \frac{-F_1}{bH} + E_s \kappa_1 \delta_1 \\ &\quad - \frac{E_s F_2}{b(H E_s + w E_d)} + E_s (\kappa_2 - \kappa_1) \delta_2 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

entsprechend kann die Spannung im Mittelpunkt der ersten Lage berechnet werden

$$\begin{aligned}\sigma_{d1} = \sigma_d|_{y=w/2} &= \frac{F_1}{bw} + E_d \kappa_1 \left(\frac{w}{2} - \delta_1 \right) \\ &\quad - \frac{E_d F_2}{b(H E_s + w E_d)} - E_d (\kappa_2 - \kappa_1) \left(\frac{w}{2} - \delta_2 \right)\end{aligned}\tag{B.8}$$

und im Mittelpunkt der zweiten Lage

$$\sigma_{d2} = \sigma_d|_{y=3w/2} = \frac{F_2}{bw} - E_d (\kappa_2 - \kappa_1) \left(\frac{3w}{2} - \delta_2 \right).\tag{B.9}$$

C. Numerische Voruntersuchungen

Platte mit Loch unter einachsiger Zugbelastung

Finite-Elemente-Methode

Die FEM-Simulationen der Platte mit Loch unter Zugbelastung dienen neben der analytischen Lösungen zur zusätzlichen Validierung der PD-Simulationen. Die resultierenden Spannungsverteilungen in x- und in y-Richtung sind in Abbildung C.1a und Abbildung C.1b dargestellt. Die zugrundeliegenden Verteilungen der Verschiebungen sind in Abbildung C.1c und Abbildung C.1d zu sehen.

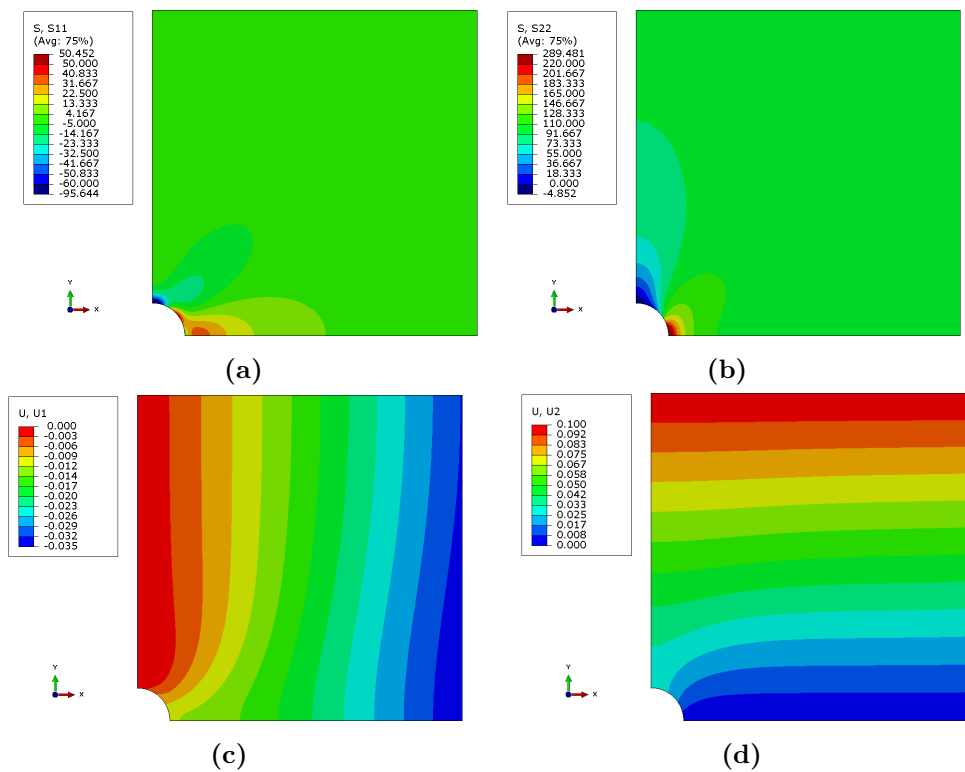


Abbildung C.1.: Spannungsverteilung in der Platte mit FEM berechnet für einen Lochradius $r = 10 \text{ mm}$ mit einer vorgegebenen Verschiebung von $0,1 \text{ mm}$ in y-Richtung mit der Spannungskomponenten in x-Richtung (a) und in y-Richtung (b) und resultierende Verschiebung in x-Richtung (c) und in y-Richtung (d).

Peridynamics

Im Folgenden sind die Ergebnisse der PD-Simulationen zu den Einflüssen der Dehnrates und der Modellgröße sowohl auf die Spannungen, als auch auf die Verschiebungen dargestellt.

Untersuchung des Gleichgewichtszustandes

Ein wichtiger Aspekt beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit den analytischen Lösungen ist die Absicherung, dass sich ein sogenannter Gleichgewichtszustand eingestellt hat und damit Konvergenz erreicht wurde. Ein direkter Weg zur Überprüfung des Gleichgewichtszustandes ist die Variation der Inkrementanzahl bei konstanter Belastung in der Simulation. Mit zunehmender Inkrementanzahl ist zu erwarten, dass die Simulation zu einem bestimmten Ergebnis hin konvergiert. Ändert sich das Ergebnis nicht mit steigender Inkrementanzahl ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Zur Überprüfung des Gleichgewichts wurden zunächst die Verschiebungen entlang der Symmetrieachsen ausgewertet (vgl. Abbildung 6.7). Die Gegenüberstellung der Verschiebungen bei unterschiedlichen Dehnraten in x- und in y-Richtung ist in Abbildung C.2a und Abbildung C.2b zu sehen. Es zeigt sich, dass die Kurvenverläufe für alle Dehnraten gut übereinstimmen.

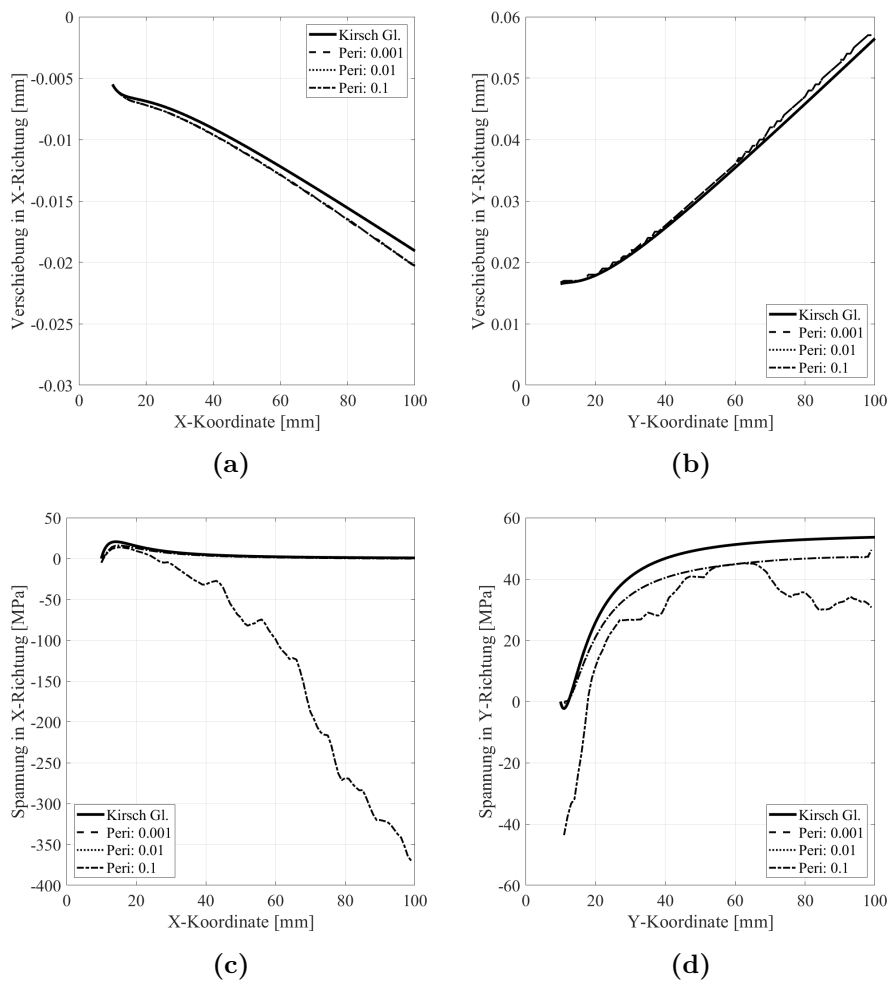


Abbildung C.2.: Vergleich der berechneten Verschiebungen in der Platte bei unterschiedlichen Dehnraten für einen Lochradius $r = 10 \text{ mm}$ mit einer angelegten Zugspannung von 55 MPa in X-Richtung (a) und in Y-Richtung (b) und Vergleich der berechneten Spannungen in x-Richtung (c) und in y-Richtung (d) zur Untersuchung des Gleichgewichtszustandes.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich daher keine Aussage darüber machen, ob ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Daher wurden zusätzlich zu den Verschiebungen noch die resultierenden Spannungen evaluiert. Beim Vergleich der Spannungen in Abbildung C.2c und Abbildung C.2d kann nun ein Einfluss der Dehnrates auf das Simulationsergebnis festgestellt

werden. Bei diesen Ergebnissen zeigt sich, dass sich ab einer Dehnrates von $1,0 \times 10^{-2}$ die Spannung nicht mehr ändert. Darunter weicht sie jedoch stark von der bekannten analytischen Lösung ab. Daher ist davon auszugehen, dass sich ab dieser Dehnrates bzw. Inkrementanzahl ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

Randbedingungen - Einfluss der Rahmendicke

Aufgrund der Differenz der Verschiebung quer zur Belastungsrichtung im Vergleich zur analytischen Lösung sowie der FE-Simulationsergebnisse wurde der Einfluss der Randbedingung in den PD-Simulationen genauer untersucht. In diesem Zusammenhang wurde untersucht inwieweit die definierten Randbedingungen das Verschiebungsfeld in der Platte beeinflusst. Dazu wurden unterschiedliche Varianten mit verschiedenen Randschichtdicken bzw. Rahmen miteinander verglichen. Das Ausgangsmodell besitzt eine Kantenlänge von 80 mm . Die Rahmendicke wurde im Rahmen dieser Untersuchung variiert mit 20 mm , 40 mm und 80 mm . Abbildung C.3 zeigt die Simulationsmodelle schematisch. Die Verschiebung wurde wie in den vorangegangenen Simulationen an eine Randschicht aus wenigen Massepunkten bestehend an der Oberkante sowie an der Unterkante des Simulationsmodells aufgebracht.

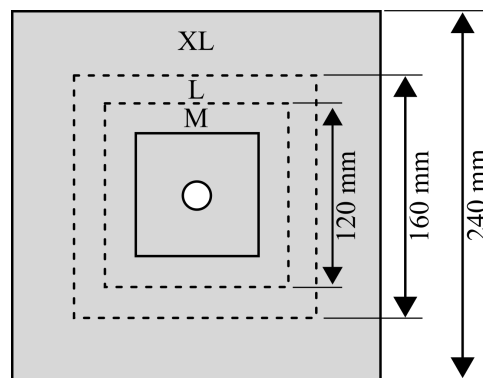


Abbildung C.3.: Schematische Darstellung der Simulationsmodelle zur Untersuchung des Einflusses der Randbedingung bzw. der Modellgröße.

Die Spannungsverteilungen in beiden Richtungen zeigen keine signifikanten Unterschiede bei den unterschiedlichen Modellgrößen. Bei genauer Betrachtung der maximalen Spannungen im Bereich der Spannungskonzentrationen zeigen sich kleine Unterschiede zwischen den drei Varianten. So kann eine Abnahme der maximalen Spannungen von 204 MPa bis 200 MPa mit zunehmender Rahmendicke festgestellt werden. Die Details dieser Untersuchung sind in Tabelle C.1 zusammengefasst.

Tabelle C.1.: Zusammenfassung der Modellvarianten und Vergleich resultierender maximalen Spannungen.

	M	L	XL
Randschichtdicke in mm	20	40	80
Max. Spannung σ_y in MPa	204	202	200
Max. Spannung σ_x in MPa	45	44	43

Platte mit Kerbe unter einachsiger Zugbelastung

Finite-Elemente-Methode

Die folgende Abbildung C.4 zeigt das FE-Netz, das für die Voruntersuchungen zur Schädigung verwendet wurde.

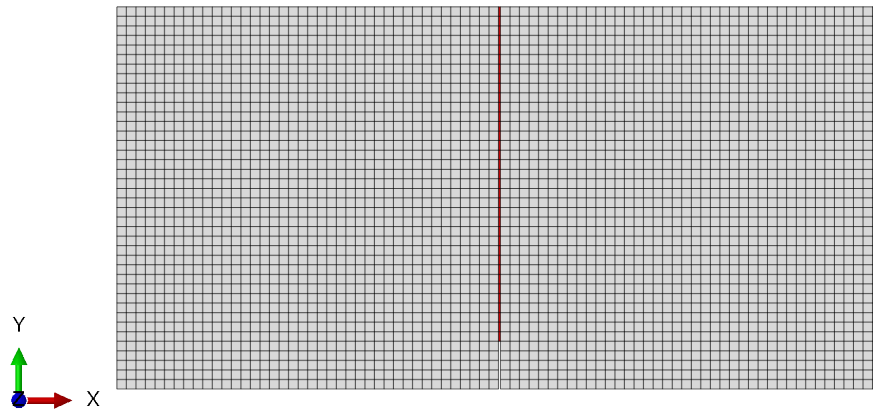


Abbildung C.4.: FE-Modell des Fallbeispiels Platte mit Kerbe zur Durchführung der Sensitivitätsanalyse: Risspfad (rote Elemente).

Drei der fünf Parameter zur vollständigen Beschreibung des Schädigungsmodells können dem Materialdatenblatt entnommen werden [141]. Zur Ermittlung der Rissöffnungsdehnung wird eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Nachdem ein geeigneter Wert für die Rissöffnungsdehnung gefunden wurde, wurde der Einfluss der Dehnrates auf die Simulationsergebnisse untersucht. Dazu wurden virtuelle Materialeigenschaften definiert und der jeweils betrachtete Parameter variiert. In Tabelle C.2 sind die Materialeigenschaften für die Sensitivitätsanalyse zusammengefasst. Die resultierenden Kraft-Weg-Kurven wurden dann verglichen.

Tabelle C.2.: Virtuelle Materialeigenschaften zur Durchführung der Sensitivitätsanalyse.

Eigenschaft	Einheit	Wert
E-Modul, E	GPa	100
Schubmodul, G	GPa	38,5
Querkontraktionszahl, ν	-	0,3
Dichte, ρ	kg/m^3	2200
Bruchspannung, σ_F	MPa	100
Scherretensionfaktor	-	0
Rissöffnungsdehnung	-	0,01
kritische Verschiebung	mm	0,01

Abbildung C.5a zeigt die Spannungsverteilung in Zugrichtung direkt vor dem Anriss. Die Zugbelastung wurde in x-Richtung an beiden Modellkanten mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/s aufgebracht. An der Spitze der Kerbe haben sich Zugspannungen konzentriert, wohingegen an den Flanken der Kerbe nahezu keine Spannung vorhanden ist. Im Großteil der

Probe können Zugspannungen in Zugrichtung (x-Richtung) von 40 MPa bis 60 MPa beobachtet werden. Die maximale Zugspannung an der Rissspitze liegt bei 97,8 MPa und damit im Rahmen der numerischen Abweichung zur vorgegebenen Bruchspannung von 100 MPa. Der Anriss wurde bei einer maximalen Verschiebung von 0,021 mm initialisiert (Abbildung C.5b).

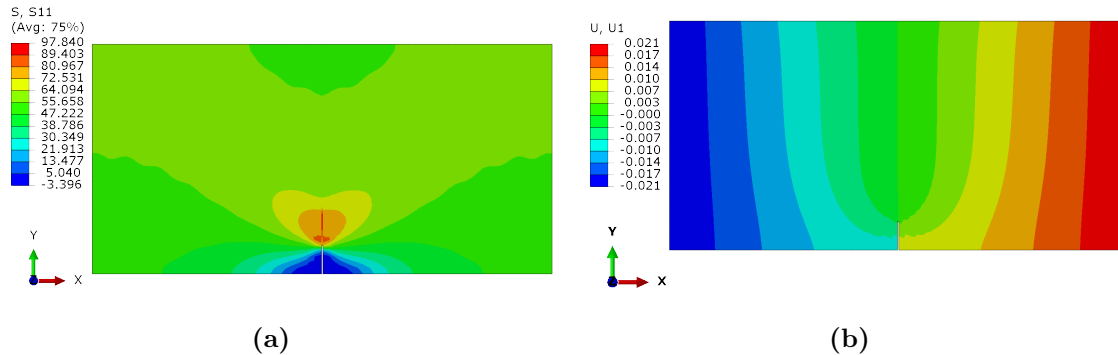


Abbildung C.5.: Spannungsverteilung in Zugrichtung (a) und Verschiebung in Zugrichtung (b) zum Zeitpunkt des Anrisses.

Rissöffnungsdehnung

Da die Rissöffnungsdehnung ε_{nn}^{ck} der einer der unbekanntenen Parameter im Schädigungsmodell ist, wurde der Einfluss dieses Parameters auf die Simulationsergebnisse im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse untersucht. Dazu wurde die Rissöffnungsdehnung von 0,001 bis 0,1 variiert. Der Einfluss wurde anschließend über die Kraft-Verschiebungs-Kurven bestimmt. Die Simulationsergebnisse sind in Abbildung C.6a zusammengefasst. Alle drei Kurven zeigen ein nahezu identischen Verlauf. Das linear-elastische Materialverhalten manifestiert sich in einem geraden Anstieg bis zum Bruch. Ein sofortiger Abfall der angelegten Kraft nach einsetzen des Bruches ist typisch für sprödes Bruchverhalten, wie es vorgegeben wurde. In diesem Bereich zeigt sich auch der Einfluss der Rissöffnungsdehnung. Bei $\varepsilon_{nn}^{ck} = 0,1$ ist im Gegensatz zu den beiden anderen Kurven eine geringe Zähigkeit, die sich durch einen unwesentlich geringeren Abfall der Kraft äußert, feststellbar. Die beiden anderen Kurven unterscheiden sich nicht.

Da die plasma-gespritzte Keramik das klassische spröde Bruchverhalten im Experiment gezeigt hat, wird im weiteren Verlauf der numerischen Untersuchungen eine Rissöffnungsdehnung ε_{nn}^{ck} von 0,01 angenommen.

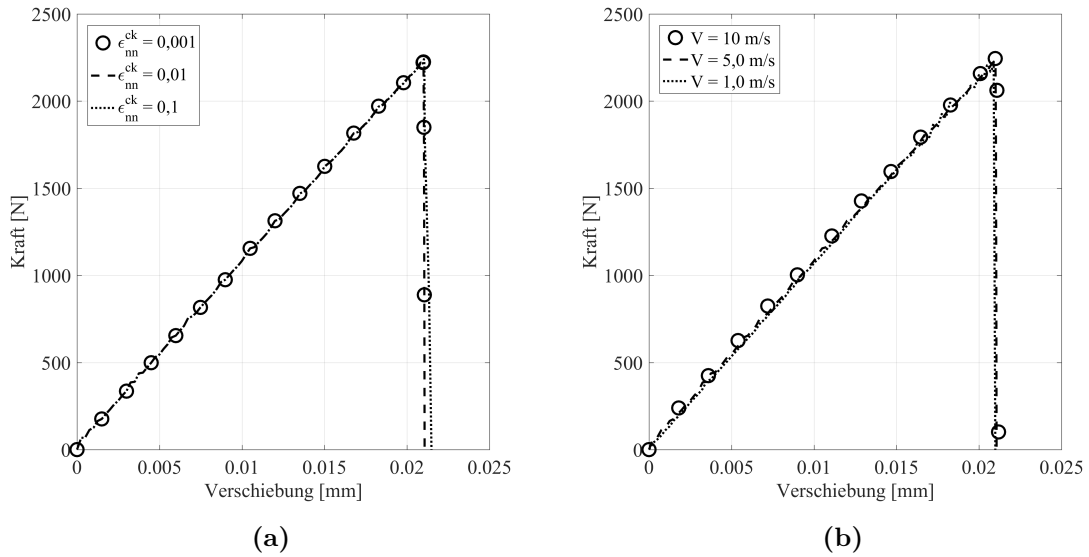


Abbildung C.6.: Kraft-Weg-Kurven mit Rissöffnungsdehnungen ϵ_{nn}^{ck} von 0,001 bis 0,1 (a) und Kraft-Verschiebungs-Kurven mit Dehnraten von 1,0 mm/s, 5,0 mm/s und 10 mm/s (b).

Kritische Verschiebung

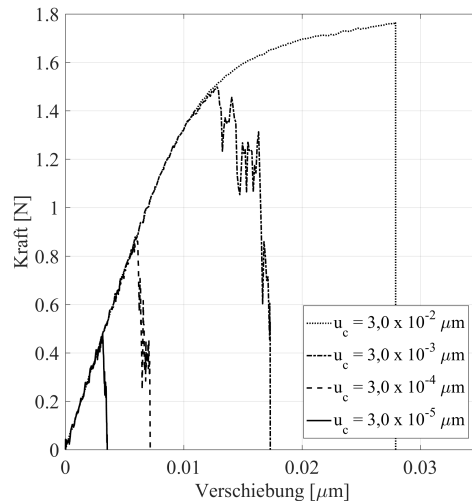


Abbildung C.7.: Resultierende Kraft-Weg-Kurven unter Belastung in x-Richtung in Abhängigkeit der kritischen Verschiebung.

Erwartungsgemäß beeinflusst der Parameter kritische Verschiebung maßgeblich die Form der Kraft-Weg-Kurven und damit die Bruchzähigkeit des Materials, also der Widerstand gegen die Entstehung eines Bruches. Bei den Kraft-Weg-Kurven in Abbildung C.7 fällt auf, dass mit abnehmender kritischer Verschiebung eine Änderung von einem pseudo elastisch-plastischen Verhalten hin zu einem reinem linear-elastischen Verhalten auftritt. Damit einhergehend sinkt die maximale Reaktionskraft bis auf ein Drittel der Maximalkraft der Simulation mit der größten kritischen Verschiebung von $0,03 \mu\text{m}$. Die Fläche unter der Kraft-Weg-Kurve entspricht der resultierenden Bruchenergie. Die Sensitivitätsanalyse zur kritischen Verschiebung zeigt auch eine Abhängigkeit des Rissbildes von diesem Parameter. Mit zunehmender kritischer Verschiebung sind die initiierten Risse weiter über die Mikrostruktur verteilt. Bei großen

kritischen Verschiebungen initiieren die Risse zwar, wandern aber nicht durch die Mikrostruktur bis es zu Konvergenzproblemen und damit zum Abbruch der Simulation kommt. Die Stabilität der Simulation nahm mit sinkender kritischer Verschiebung zu. Gemein hatten alle Simulationen den resultierenden Risspfad. Dieser bahnte sich ausgehend von einer zentral liegenden, länglichen sich in Zugrichtung befindenden Pore zur Modell Ober- und Unterkante.

Peridynamics

Länge der Kerbe

Zur Überprüfung des durch die Gleichung 6.13 beschriebenen Zusammenhangs von Bruchspannung und Anrisslänge wurden PD-Simulationen mit unterschiedlichen Kerblängen durchgeführt und die resultierenden Bruchspannungen mit der analytischen Lösung verglichen. Die Randbedingungen wurden zur besseren Vergleichbarkeit grundsätzlich als konstant angenommen. Zwei zusätzliche Modelle mit einer Kerblänge von $2,5\text{ mm}$ und von $7,5\text{ mm}$ wurden erstellt und Simulationen damit durchgeführt. Die drei Modelle werden im Folgenden mit **I**, **II** und **III** bezeichnet, wobei das Modell **I** eine Kerblänge von $2,5\text{ mm}$ aufweist, das Modell **II** eine Kerblänge von $5,0\text{ mm}$ und das Modell **III** eine Kerblänge von $7,5\text{ mm}$. Abbildung C.8 zeigt Ergebnisse mit der Gegenüberstellung von Simulation und analytischer Berechnung. Die gestrichelte Linie gibt den theoretischen Verlauf der Kurve nach der analytischen Lösung wieder. Die resultierenden Bruchspannungen der drei Simulationen liegen exakt auf dieser theoretischen Linie.

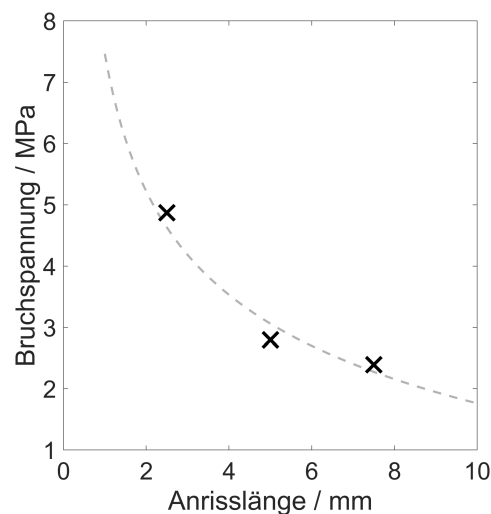


Abbildung C.8.: Resultierende Bruchspannungen in Zugrichtung (y -Richtung) in Abhängigkeit der Kerblänge in den PD-Simulationen im Vergleich zur analytischen Lösung von Gleichung 6.13.

Es kann daher festgestellt werden, dass mit gleicher kritischer Dehnung eine gute Übereinstimmung der Bruchspannungen mit den theoretischen Werten beobachtet wird. Die Modellparameter und die resultierenden Werte sind in Tabelle C.3 zusammengefasst.

Tabelle C.3.: Zusammenfassung der Anrisslängen und Vergleich der resultierenden maximalen Spannungen an der Rissspitze.

Parameter	Einheit	I	II	III
Kerblänge a	mm	2,5	5,0	7,5
Bruchspannung σ_F	MPa	4,9	2,8	2,4
Max. Spannung σ_{max}	MPa	16,6	18,8	15,9

D. Mikrostrukturbasierte Simulationen

Zweidimensionale FE-Modelle

In folgender Tabelle D.1 sind die Netzparameter von allen sechs 2D Mikrostrukturmodellen zusammengefasst.

Tabelle D.1.: Netzparameter (Elementanzahl und Knotenanzahl) der sechs 2D FE-Simulationsmodelle.

Position	Elementanzahl	Knotenanzahl
	–	–
I	240.764	123.346
II	246.764	125.517
III	232.218	118.752
IV	213.256	109.143
V	232.460	119.653
VI	233.610	119.900

Dreidimensionale FE-Modelle

Die sechs 3D FE-Modelle und ihre Diskretisierung sind in Abbildung D.1 dargestellt. Wobei die roten Bereiche die Kontaktzone und die hellblauen Bereiche die Phase des Vollmaterials darstellen.

In folgender Tabelle D.2 sind die Netzparameter von allen sechs 3D Mikrostrukturmodellen zusammengefasst.

Tabelle D.2.: Netzparameter (Elementanzahl und Knotenanzahl) der sechs 3D FE-Simulationsmodelle.

Position	Elementanzahl	Knotenanzahl
	–	–
I	231.590	50.270
II	400.193	78.919
III	280.208	59.527
IV	402.627	86.463
V	471.952	93.322
VI	381.889	78.024

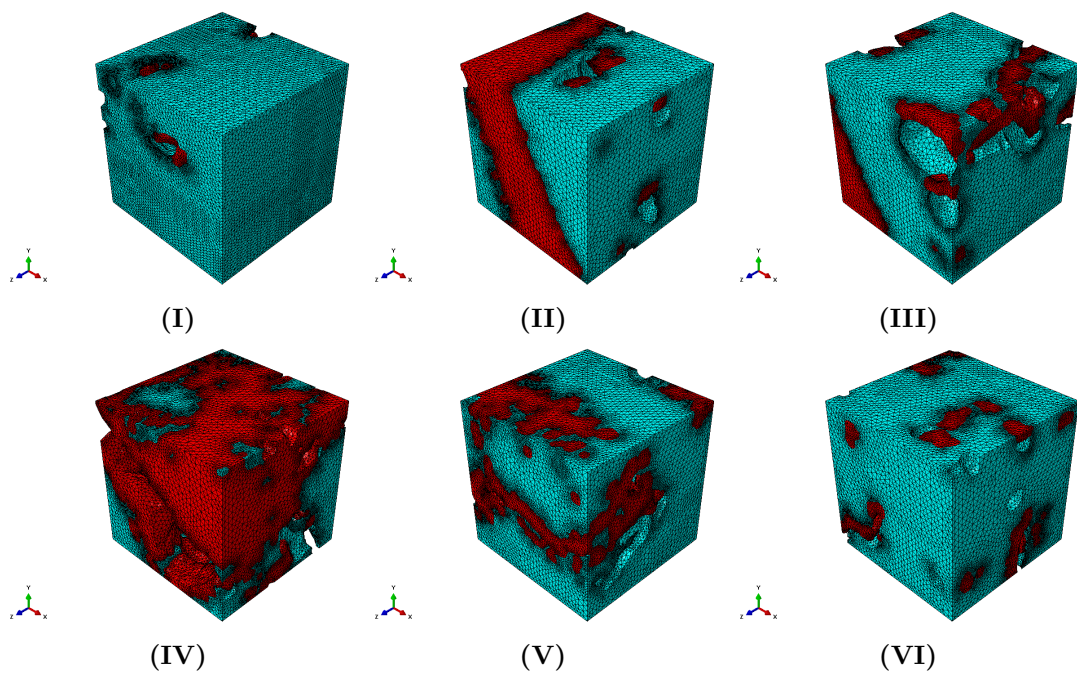


Abbildung D.1.: 3D FE-Netze der Mikrostrukturmodelle (I - VI) entsprechend der Position im rekonstruierten Volumen mit der Matrix (hellblau) und der Zwischenphase (rot).

Die Porenverteilung in den sechs 3D FE-Modellen sind in Abbildung D.2 dargestellt. Aus Gründen der Visualisierung wurden die Elemente in den Abbildungen ausgeblendet.

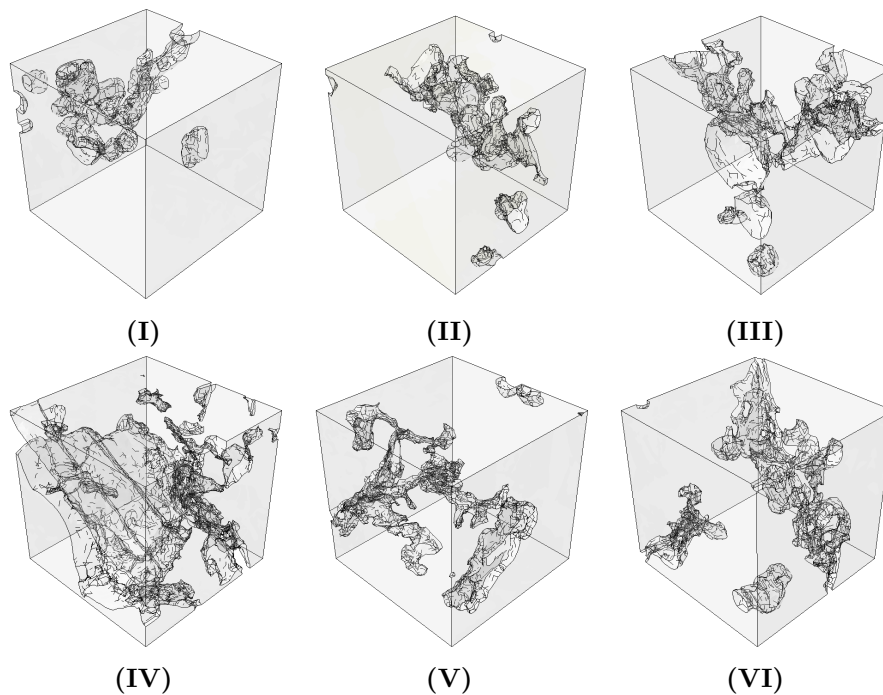


Abbildung D.2.: Porosität der Mikrostrukturmodelle (I - VI) im rekonstruierten Volumen entsprechend der Positionen in Abbildung 4.20b.

Die Porenverteilung und Verteilung der Kontaktzone (rot) in den sechs 3D FE-Modellen sind in Abbildung D.2 dargestellt. Aus Gründen der Visualisierung wurden die Elemente in den Abbildungen ausgeblendet.

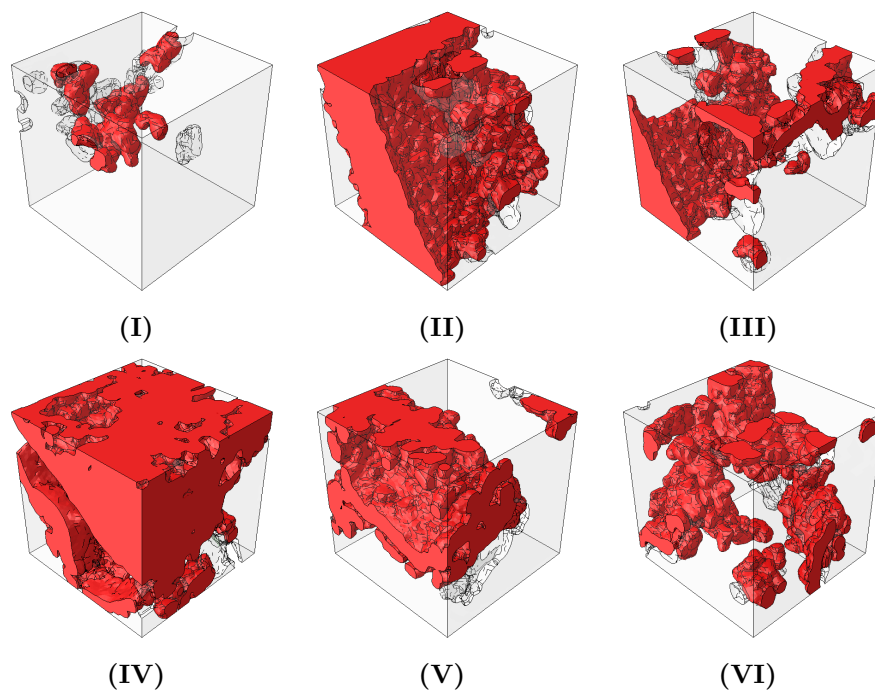


Abbildung D.3.: Porosität und Kontaktzone in den Mikrostrukturmodellen (I - VI) des rekonstruierten Volumens entsprechend der Positionen in Abbildung 4.20b.

Rissbildung und Risswachstum

Zweidimensionale Modelle

Die folgende Abbildung D.4 zeigt die Rissbilder von Modell II, III und VI unter Zugbelastung senkrecht zur Spritzrichtung.

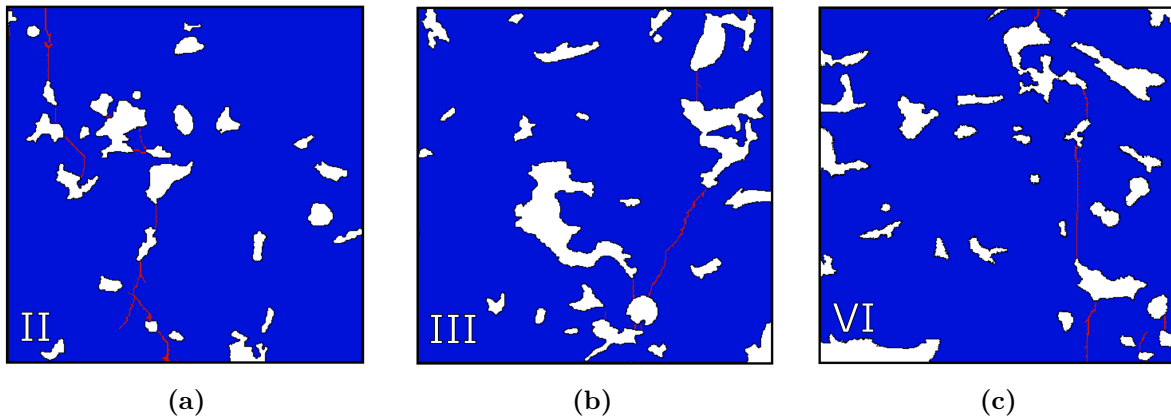


Abbildung D.4.: Berechnete Rissbilder in den Mikrostrukturen II, III und VI unter Zugbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) mit einem einheitlichen Material für die Matrix und die Zwischenphase.

Sensitivitätsanalyse: Kontaktzone

Der Vergleich der Ergebnisse für die Simulationen mit Materialeigenschaften, die 10% (Variante 2) und 1% (Variante 3) der Eigenschaften des Vollmaterials besitzen, ist für die Mikrostruktur I beispielhaft in Abbildung D.5 dargestellt. Die Spannungs-Dehnungskurven weisen deutliche Unterschiede auf hinsichtlich der Steigung im linear-elastischen Bereich sowie bei der maximalen Spannung.

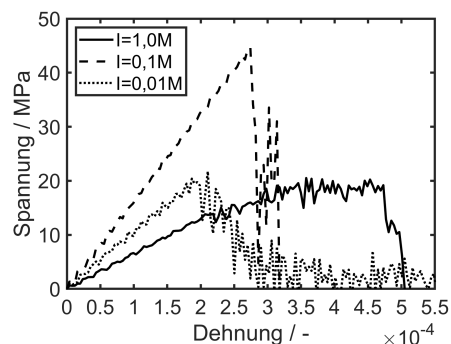


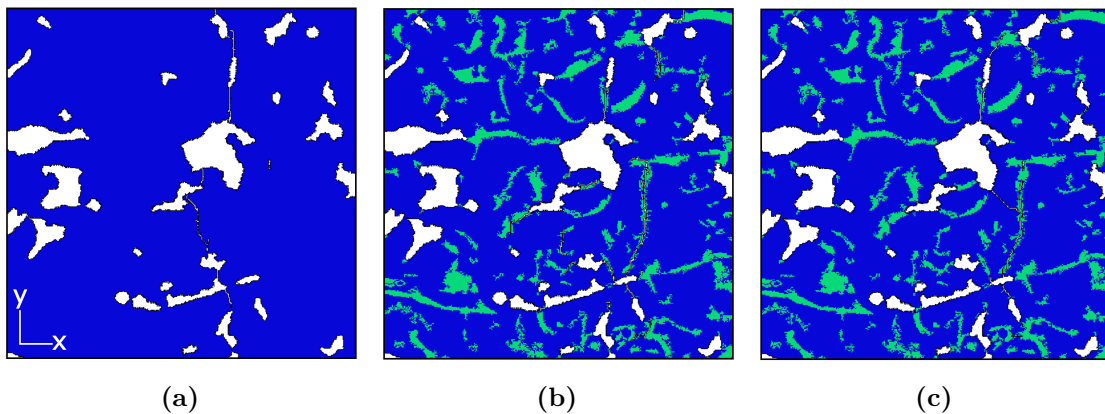
Abbildung D.5.: Resultierende Spannungs-Dehnungskurven unter Belastung in x-Richtung für Mikrostrukturmodell I unter Berücksichtigung von verschiedenen Eigenschaften der Kontaktzone.

Die E-Moduln sowie die Zugfestigkeiten, die aus den Kurven in Abbildung D.5 ermittelt wurden, sind in Tabelle D.3 zusammengefasst. Festgestellt werden kann hierbei, dass mit Reduzierung des E-Moduls sowie der Bruchenergie die Spannungs-Dehnungskurven kontinuierlich flacher werden und somit eine geringere effektive Steifigkeit sowie effektive Festigkeit aufweisen. Insgesamt liefert nur die Variante 2 effektive mechanische Eigenschaften, die den Erkenntnissen aus den Experimenten entsprechen.

Tabelle D.3.: Effektive mechanische Materialeigenschaften der 2D FEM-Simulationen mit unterschiedlichen Eigenschaften der Kontaktzone.

Variante	Materialverhalten der Kontaktzone	E-Modul E GPa	Zugfestigkeit σ_m MPa
1	I = 1,0 M	169,3	44,7
2	I = 0,1 M	116,7	21,7
3	I = 0,01 M	61,4	20,5

Der Einfluss der Kontaktzone wird ebenfalls deutlich bei dem Vergleich der Rissbilder in Abbildung D.6. Mit zunehmender Reduzierung der Materialeigenschaften von Variante 1 hin zu Variante 3 entstehen neben dem einen sich ausbildenden Makroriss in Abbildung D.6a immer mehr zusätzliche Mikrorisse, die nicht nur senkrecht zur Belastungsrichtung auftreten, sondern häufig auch entlang der Kontaktzonen, die parallel zur Belastungsrichtung verlaufen. Beobachtbar sind ebenfalls Rissnetzwerke, insbesondere in Variante 3 in Abbildung D.6c. Im Vergleich zu Variante 1 zeigen die Rissbilder in Variante 2 und 3 realistischere Risspfade, da insbesondere die Orientierung von Mikrorissen senkrecht zum Hauptriss ebenfalls in den Untersuchungen der Bruchflächen in Abbildung 2.8 beobachtbar ist.

**Abbildung D.6.:** Berechnete Rissbilder in der Mikrostruktur I unter Zugbelastung in x-Richtung (senkrecht zur Spritzrichtung) mit unterschiedlichen Eigenschaften in der Kontaktzone: 1,0M (a), 0,1M (b) und 0,01M (c).

Dreidimensionale Modelle

Die folgende Abbildung D.7 zeigt die Rissentwicklung von Modell VI unter Zugbelastung in x-Richtung. Zur besseren Visualisierung wurde das Netz teiltransparent dargestellt und Elementkanten ausgeblendet.

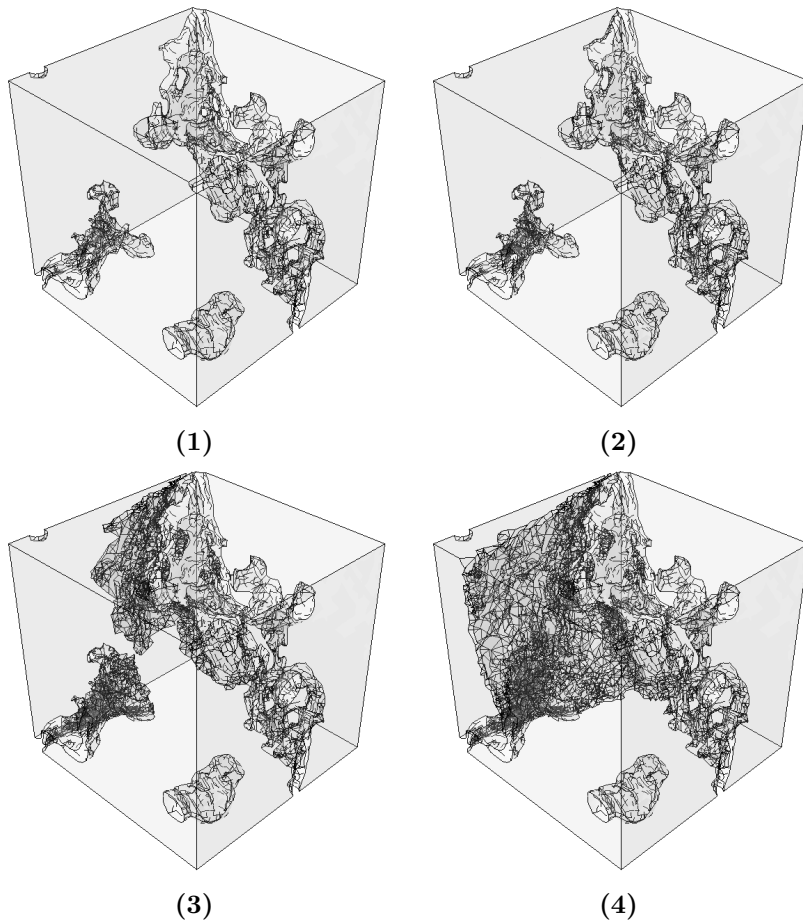


Abbildung D.7.: Simulierte Rissentwicklung im FE-Modell Position VI unter Zugbelastung in x-Richtung: (1) Ausgangszustand, (2) Rissinitiierung und Verbindung der Poren, (3) Risswachstum in horizontaler Richtung (z-Richtung) und (4) Risswachstum in senkrechter Richtung (y-Richtung) (Teiltransparente Darstellung des Netzes und Deaktivierung der Elementkanten).

Lebenslauf

Vinzenz Guski

Geboren am 26. Februar 1986 in Reutlingen

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet, ein Kind

Berufliche Erfahrung

07/2019 - heute	Gruppenleiter Kontinuumsmechanik , Univ. Stuttgart Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF)
09/2018 - 10/2018	Gastwissenschaftler , University of Strathclyde, Glasgow (GB) Naval Architecture, Ocean and Marine Engineering
04/2012 - 06/2019	Akademischer Mitarbeiter , Universität Stuttgart Institut für Materialprüfung, Werkstoffkunde und Festigkeitslehre (IMWF)
12/2010 - 07/2011	Werkstudent bei J. Eberspächer GmbH
12/2008 - 11/2010	Praxisstudent bei Robert Bosch GmbH
04/2007 - 09/2008	Studentische Hilfskraft bei Bosch Rexroth

Bildungsweg

09/2011 - 02/2012	Diplomarbeit <i>Numerische Analyse der Heißrissneigung von hochlegierten CrNi-Stählen</i>
10/2006 - 02/2012	Universität Stuttgart, Diplomstudiengang <i>Werkstoffwissenschaft</i> Abschluss: Dipl.-Ing.
01/2006 - 09/2006	Zivildienst im Fahrdienst der Malteser
09/1996 - 07/2005	Gymnasium, Diltheyschule Wiesbaden Abschluss: Abitur

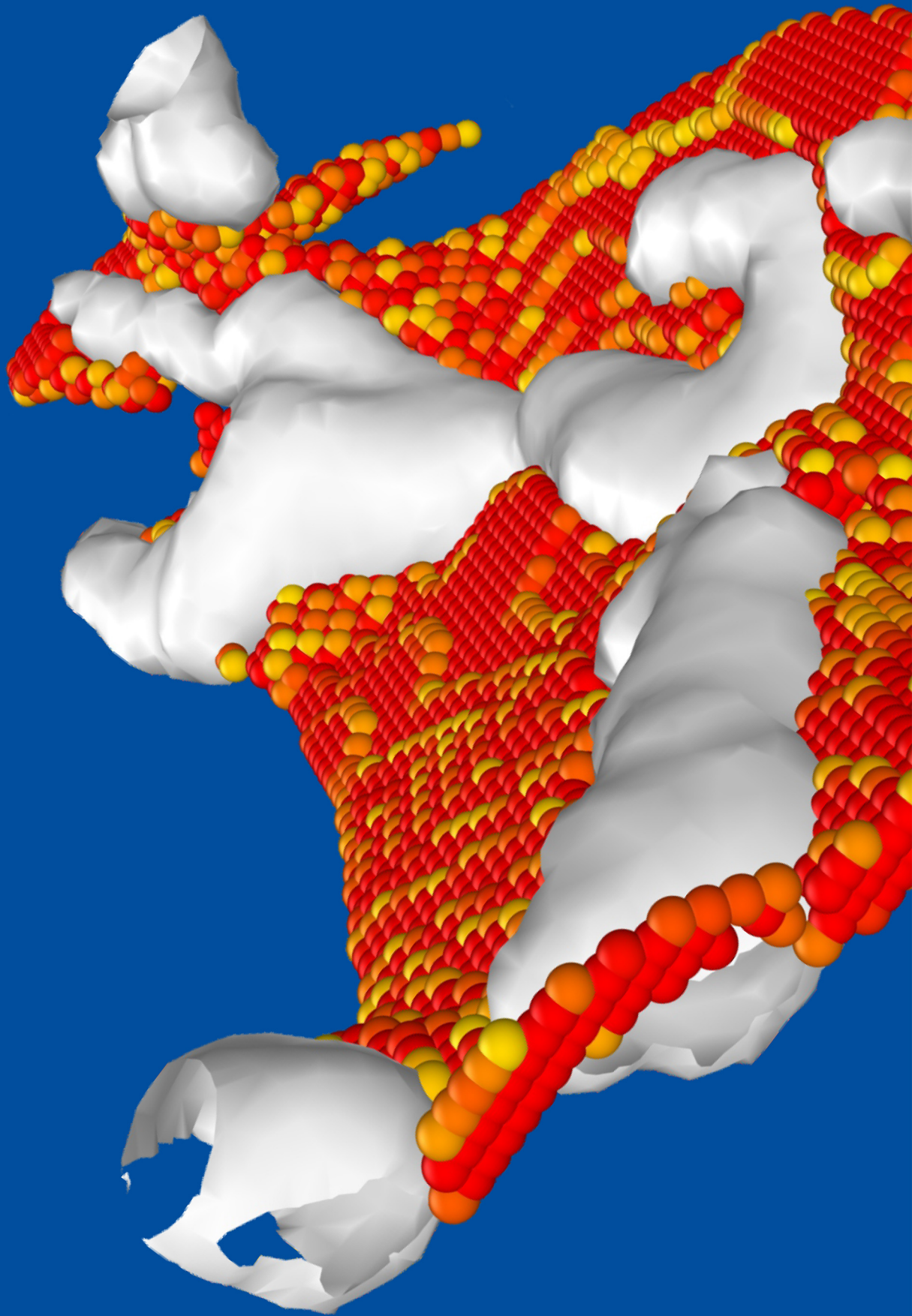
Waiblingen, im Juni 2023

Eigenständigkeitserklärung

Ich erkläre mit meiner Unterschrift, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt habe. Alle Stellen dieser Arbeit, die dem Wortlaut, dem Sinn oder der Argumentation nach anderen Werken entnommen sind (einschließlich des *World Wide Web* und anderer elektronischer Text- und Datensammlungen), habe ich unter Angabe der Quellen vollständig kenntlich gemacht.

Stuttgart, den 19. Juni 2023

Vinzenz Guski



Universität Stuttgart