



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 984 839 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.03.2002 Patentblatt 2002/12

(51) Int Cl.7: **B22F 7/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE98/01465

(21) Anmeldenummer: **98934822.2**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/53940 (03.12.1998 Gazette 1998/48)

(22) Anmeldetag: **28.05.1998**

(54) **METALL-KERAMIK-GRADIENTENWERKSTOFF, ERZEUGNIS DARAUS UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES METALL-KERAMIK-GRADIENTENWERKSTOFFES**

METAL-CERAMIC GRADED-INDEX MATERIAL, PRODUCT PRODUCED FROM SAID MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING THE MATERIAL

MATERIAU A GRADIENT D'INDICE METAL-CERAMIQUE, PRODUIT REALISE A PARTIR DUDIT MATERIAU ET PROCEDE POUR PRODUIRE UN MATERIAU A GRADIENT D'INDICE METAL-CERAMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

• **WILLERT-PORADA, Monika**
D-44289 Dortmund (DE)

(30) Priorität: **28.05.1997 DE 19722390**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 229 522 EP-A- 0 635 580
WO-A-85/05352

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.2000 Patentblatt 2000/11

(73) Patentinhaber: **SIEMENS**
AKTIENGESELLSCHAFT
80333 München (DE)

• **CHERRADIN ET AL: "MATERIAUX A GRADIENT: EXPLOITATION DU CONCEPT ET TECHNIQUES DE PRODUCTION PAR METALLURGIE DES POUDRES" CAHIERS D'INFORMATIONS TECHNIQUES DE LA REVUE DE METALLURGIE, Bd. 93, Nr. 2, 1. Februar 1996, Seiten 185-196, XP000594743**
• **MPR (1996)12, S. 28-32**
• **J.Am. Ceram. Soc. 79(1996)12, S. 3003-3010**

(72) Erfinder:
• **BORCHERT, Ralph**
D-44263 Dortmund (DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 984 839 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Metall-Keramik-Gradientenwerkstoff, ein Erzeugnis daraus, insbesondere ein Hitzeschild oder eine Gasturbinenschaufel, und auf ein Verfahren zur Herstellung eines Metall-Keramik-Gradientenwerkstoffes.

[0002] Um ein extrem hohen Temperaturen ausgesetztes Bauteil, beispielsweise ein Hitzeschild oder eine Gasturbinenschaufel hitzebeständig zu machen, ist es zum Beispiel aus der US-PS 4,321,311 bekannt, das Bauteil aus einem metallischen Grundkörper herzustellen und den metallischen Grundkörper mit einer keramische Wärmedämmschicht aus ZrO_2 zu beschichten. Die Anbindung der keramischen Wärmedämmschicht geschieht dabei über eine metallische Haftvermittlungsschicht aus einer Legierung der Art $MCrAlY$. Da die keramische Wärmedämmschicht in der Regel ein guter Sauerstoffionenleiter ist, kommt es im Laufe des Betriebseinsatzes des Bauteils zu einer Aufoxidation der Haftvermittlungsschicht, wodurch es zu einer Ablösung der Wärmedämmschicht von dem metallischen Grundkörper kommen kann. Dadurch ist die Einsatzdauer eines derartigen Bauteils beschränkt. Dies ist insbesondere bei häufigen Temperaturwechseln der Fall, welche beim An- und Abfahren einer Gasturbine auftreten.

[0003] In dem Artikel "Keramische Gradientenwerkstoffe für Komponenten in Verbrennungsmotoren" von W. Henning et al. in Metall, 46. Jahrgang, Heft 5, Mai 1992, Seiten 436 - 439 ist zur Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit von Kolbenböden ein Faserkeramik-Körper mit Dichtegradienten angegeben. Dieser Faserkeramik-Körper ist aus vier Schichten unterschiedlicher Schichtdicke und unterschiedlichem Keramikanteil aufgebaut. Der Unterschied in dem Keramikanteil besteht darin, daß sich das Verhältnis an Fasern (Al_2O_3 -Kurzfasern) zu Keramikpartikel aus Al_2TiO_5 der vier Schichten deutlich unterscheidet. Hierdurch ist auch die Porosität der vier Schichten deutlich voneinander verschieden. Die hohe Porosität der Schichten zwischen 40% und 79% wird dazu genutzt, um mittels Preßgießens in die Hohlräume des Faserkeramik-Körpers geschmolzenes Metall zur Herstellung eines defektfreien Verbundes einzubringen. Dadurch ist ein Kolbenboden herstellbar, der einen sich stark sprungartig ändernden Gradienten an Metall und Keramik aufweist. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der keramischen Anteile wird eine thermische Barriere gebildet und der Kolben somit isoliert. Zudem bewirkt die Faserkeramik eine Verstärkung des Kolbens und damit eine Verbesserung der Thermoschockbeständigkeit des Kolbens.

[0004] In dem Artikel "Projected Research on High Efficiency Energy Conversion Materials", von M. Niino, M. Koizumi in FGM 94, Proc. of the 3rd Int. Symposium on Functional Gradient Materials, ed. B. Ilshner, N. Cherradi, S. 601-605, 1994 sind Verbundwerkstoffe im Zusammenhang mit der Entwicklung von Werkstoffen für einen Raumleiter angegeben, die als Functional Gradient Material (FGM) bezeichnet sind. Wesentliches Merkmal von FGM ist ein kontinuierlicher Zusammensetzungs- und/oder Mikrostrukturgradient, der zu einem kontinuierlichen Gradienten der relevanten Funktionen, z.B. der Festigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Duktilität u.ä.m. führen soll, wobei durch Vermeidung abrupter Eigenschaftsänderungen die Belastbarkeit und Effizienz des Werkstoffs gesteigert werden soll. FGM sollen daher die positiven Eigenschaften von Schicht- und Stückverbunden in einem Werkstoff vereinen.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Metall-Keramik-Werkstoff für den Einsatz bei hohen Temperaturen über eine lange Zeitdauer anzugeben. Weitere Aufgaben der Erfindung sind die Angabe eines Verfahrens zur Herstellung eines Metall-Keramik-Werkstoff sowie eines Erzeugnisse für eine hohe Einsatztemperatur.

[0006] Die Erfindung ist in den Ansprüchen 1, 7 und 8 definiert.

[0007] Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in der folgenden Beschreibung sowie in den Unteransprüchen angegeben.

[0008] Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus einen Functional Gradient Material (FGM) hinsichtlich der Funktion der Oxidationsbeständigkeit auszubilden. Hierbei kann im Falle eines keramisch-metallischen FGM der Gradient der Zusammensetzung über den funktionstragenden Querschnitt eines Bauteils von 100% Keramik bis 100% Metall reichen, doch können auch Gradienten anderer Grenzkonzentrationen oder "Teilgradienten" für bestimmte Zwecke eingesetzt werden. Ferner sind neben einem kontinuierlichen Gradienten für bestimmte Bauteile auch symmetrische Gradienten möglich, z.B. Keramik-Metall-Keramik oder Kombinationen der genannten Zusammensetzungsgradienten.

[0009] Ein FGM kann auch als Bindeglied zwischen klassischen Schichtsystemen und typischen Keramik-Matrixsystemen mit 2D oder 3D-Verstärkungselementen angesehen werden, wobei im Gefüge zwischen den reinen Komponenten Keramik und Metall ein Übergang vom Dispersionswerkstoff mit einer Keramik-Matrix über interpenetrierende Netzwerke aus Keramik und Metall bis hin zu einem Dispersionswerkstoff mit Metall-Matrix stattfindet. In besonderen Fällen ist der Einsatz weiterer Werkstoffklassen, z.B. organischer Polymere oder amorpher Werkstoffe, wie oxidischer und nichtoxidischer Gläser, zur Erzielung besonderer Eigenschaftskombinationen möglich. Zusätzlich kann durch Einführung mehrerer keramischer oder metallischer Werkstoffe das Eigenschaftsprofil modifiziert werden. Die Palette reicht bei Keramik von Oxiden über Nitride und Carbide zu den Silikaten und Phosphaten; bei den Metallen kommen Fe-, Ni-, Al-, Ti-Basislegierungen und intermetallische Phasen in Frage. Keramik-Metall-FGM, die z.B. aus $8Y-ZrO_2-NiCr8020$ bestehen, können als Wärmedämmsysteme interessant sein, da der Zusammensetzungsgradient geeignet ist, thermomechanische Spannungen zu minimieren und somit die Dicke der Wärmedämmschicht zu erhöhen. Ein entscheidendes Kriterium für die Anwendung solcher FGM zur Wärmedämmung ist allerdings die Oxidationsbeständigkeit, die wegen der besonderen Mikrostruktur nicht mit Hilfe metallischer Zwischenschichten gewährleistet wer-

den kann. Bezogen auf Wärmedämmschichtsysteme ergibt sich nämlich durch einen Gradienten der Zusammensetzung eine räumlich "verschmierte" und gegenüber einem Schichtverbund vergrößerte Grenzfläche Keramik-Metall. Die bisher bei Schichtverbunden eingesetzte oxidationshemmende Zwischenschicht (z.B. NiCrAlY) ist deswegen mit dem Konzept eines FGM nicht vereinbar. Entsprechend sind FGM auf der Basis von $8Y-ZrO_2$ als Wärmedämmschichtsystem (WDS) nicht ausreichend oxidationsbeständig. Zusätzlich kann es erforderlich sein, daß zwecks Verbesserung der Korrosions- und Hochtemperaturbeständigkeit eines FGM im Vergleich zum traditionellen Schichtverbund die keramikreichen Zonen eines FGM im Vergleich zu plasmagespritzten WDS eine höhere Dichte aufweisen sollten, was eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit des $8Y-ZrO_2$, eine erhöhte Wärmeleitung und eine geringe Temperaturwechselbeständigkeit zu Folge hat.

[0010] Die Erfindung sieht daher gemäß Anspruch 1 den Einsatz eines Zusatzstoffes für einen Hochtemperatur-Oxidationsschutz mit einem Konzentrationsgradienten vor. Für den Einsatz eines FGM als Wärmedämmwerkstoff kann dadurch je nach Anforderung die Einstellung einer besonderen Mikrostruktur im Bereich der Keramik erfolgen, so daß bei möglichst geringer Porosität eine gute Wärmedämmung und Temperaturwechselbeständigkeit sowie Stabilität gegen Schrumpfung durch Nachsintern erreicht ist.

[0011] Der Metall-Keramik-Gradientenwerkstoff besteht gegenüber klassischen Wärmedämmsystemen nicht aus einem Schichtsystem, sondern aus einem Durchdringungsgefüge, in dem die keramische Phase über einen Zusatzstoff (hier bevorzugt: $ZrSiO_4$) interpenetrierend auf den metallischen Grundwerkstoff übergeht. Dieser Zusatzstoff bewirkt nicht nur eine dramatische Verringerung der Sauerstoffdiffusion, sondern gewährleistet vorzugsweise gleichzeitig eine Belegung der metallischen Oberfläche mit thermodynamisch stabilen Oxiden und Silikaten. Der Zusatzstoff weist vorzugsweise eine geringe Wärmedehnung und eine gute Haftung sowohl zur Keramik als auch zum Metall auf. Er ist vorzugsweise thermisch stabil und bildet vorzugsweise keine niedrigschmelzenden Eutektika mit der Keramik, insbesondere einer ZrO_2 -Schicht, oder mit dem Metall oder dessen Korrosionsprodukten. Dadurch wird eine Verbesserung der Langzeit-Oxidationsbeständigkeit gegenüber klassischen Schichtsystemen umfassend eine metallischen Grundwerkstoff, eine metallische Haftschiicht und einer Keramik sowie die Vermeidung von Abplatzungen erreicht.

[0012] Bevorzugt bildet der Zusatzstoff ein stabiles Netzwerk sich stark verzweigender Mikrorisse und geschlossener Porosität. Dies bewirkt einen geringen Elastizitätsmodul-Modul der keramikreichen Bereiche und eine Verringerung der Wärmeleitfähigkeit. Beides sind für den Einsatz bei hohen Temperaturen gewünschte Effekte, da sie direkten Einfluß auf die Thermowechselbeständigkeit und die Wärmedämmeigenschaften des Systems besitzen. Hierdurch ist sowohl eine Verbesserung der Oxidationsstabilität als auch der Systemstabilität und dies sogar bei verbesserten Wärmedämmeigenschaften gegeben. Das wirkt sich, bei einem Einsatz in einem mit einem Heißgas beaufschlagtem Erzeugnis z. B. einer Gasturbine, direkt auf die Verfügbarkeit (Zuverlässigkeit) und die möglichen Turbineneintrittstemperaturen, d.h. auf Kühlluftverbrauch bzw. Steigerung des Wirkungsgrads, aus.

[0013] Vorzugsweise ist der metallische Grundwerkstoff eine Chrom-Nickel Legierung, z. B. NiCr8020, und die die Keramik umfaßt Zirkonoxid, welches beispielsweise mit Yttrium teilstabilisiert sein kann ($8Y-ZrO_2$). Dieser FGM (z. B. $8Y-ZrO_2$ -NiCr8020-FGM) weist durch Zusatz eines Zusatzstoffes im Volumen des FGM selbst bei hohen Temperaturen von bis zu über 1000 °C eine geringe Oxidationsneigung auf. Dieser Zusatzstoff ermöglicht durch eine Kombination thermomechanischer und chemischer Maßnahmen eine hohe Oxidationsstabilität des FGM. Unter der chemischen Wirkung ist eine Reduzierung der Sauerstoffionenleitfähigkeit der Keramik, insbesondere $8Y-ZrO_2$, zu verstehen sowie ein hohes Lösungsvermögen für Cr-Oxid und andere Buntoxide, die aus der Oxidation der Metalle resultieren. Vorzugsweise weist der Zusatzstoff eine gute Benetzung und Haftung sowohl gegenüber Metallen als auch gegenüber der Keramik, insbesondere ZrO_2 , auf. Vorzugsweise bewirkt der Zusatzstoff daher eine Belegung der Korngrenzen der Keramik, insbesondere des $8Y-ZrO_2$, mit Ausscheidungen, z. B. von SiO_2 . bewirken. Solche Ausscheidungen z. B. von SiO_2 oder anderen Stoffe mit zusammengesetzten Anionen an den Korngrenzen der Keramik, z. B. von $8Y-ZrO_2$, verschlechtern die Sauerstoffionenleitfähigkeit der Keramik deutlich. Eine Herabsetzung der Sauerstoffleitfähigkeit der Keramik wird bevorzugt auch bei hohen Temperaturen von über 800 °C erreicht. Eine Verlangsamung der Metalloxydation ist außerdem erreichbar, wenn die Verdampfung der entstehenden Oxide und eine Sauerstoff-Unterstoichiometrie, die zu Bildung flüchtiger Suboxide führen könnte, durch den Zusatzstoff verhindert wird. Auch hierfür bietet sich ein Silikat (oder Phosphat, Stannat, Titanat) an, welches durch Lösung der entstehenden Oxide deren Verdampfung verhindert und eine gute Belegung der Metalloberflächen mit thermodynamisch stabilen Oxiden und Silikaten gewährleistet.

[0014] Unter dem Gesichtspunkt der thermomechanischen Eigenschaften ist vorzugsweise ein Zusatzstoff vorgesehen, der die gezielte Einbringung sich stark verzweigender Mikrorisse und/oder die Bildung metastabiler, geschlossener Poren ermöglicht, die einerseits den Elastizitäts-Modul der keramikreichen Zonen des FGM herabsetzen und andererseits in den metallhaltigen Zonen des FGM die lokalen Zugspannungen um die Metallkörner auffangen. Die Porosität und das Rißnetzwerk bewirken zusätzlich eine Verschlechterung der Wärmeleitung.

[0015] Der Einsatz von unstabilisiertem ZrO_2 als Mikrorißauslöser ist durch die $t \rightarrow m$ -Umwandlung z. B. bei dichtgesinterten keramischen Werkstoffen wirksam. Der Zusatzstoff ist hierbei vorzugsweise selbst keramisch und weist eine sehr geringe lineare Wärmeausdehnung und/oder eine starke Anisotropie der Wärmedehnung auf. Durch eine

gute Haftung sowohl zur eigentlichen Keramik, z. B. zum $8Y-ZrO_2$, als auch zum Metall ist der Zusatzstoff in der Lage, Zugspannungen zwischen diesen beiden Bestandteilen eines FGM aufzunehmen bzw. diese durch Mikrorißbildung abzubauen. Die Dichte und Ausdehnung des Rißnetzwerkes kann durch die Korngröße und den Volumenanteil des Zusatzstoffes beeinflusst werden. Der Zusatzstoff ist zudem thermisch stabil und bildet vorzugsweise keine extrem

niedrig schmelzenden Eutektika mit den Oxidationsprodukten oder den Bestandteilen des FGM.
[0016] Als Zusatzstoff eignet sich vorzugsweise $ZrSiO_4$. Weitere mögliche Zusatzstoffe sind Mullit, Zirconyl- oder Al-Phosphate, Glaskeramiken. Durch einen solchen Zusatzstoff können die Vorteile des FGM im Hinblick auf eine Erhöhung der Dicke der WDS genutzt werden, indem ein Oxidationsschutz an der Grenzfläche Metall-Keramik in den Dimensionen der Gefügebestandteile, d.h. der Metall-Keramik-Agglomerate und Körner, erreicht ist, der zudem die geforderten Mikrostrukturmerkmale aufweist.

[0017] Vorzugsweise dient der Metall-Keramik-Gradientenwerkstoff der Herstellung eines Erzeugnisses, welches einem heißen, ggf. aggressivem Gas ausgesetzt wird, wie einer Komponente einer Gasturbine, eines Ofens oder ähnlichem. So können, insbesondere $ZrSiO_4$ -haltigen, Gradientensysteme als Werkstoffe für thermische Schutzsysteme im Heißgaspfad von Gasturbinen genutzt werden. Das können bevorzugt Hitzeschilde einfacher Geometrie sein. Abgesehen davon ist ein Einsatz als thermische Schutzsysteme in allen Bereichen möglich, in denen ein Einsatz unter hohen Temperaturen in oxidierenden Gasen gefordert ist.

[0018] Anhand der Zeichnung werden der Metall-Keramik-Gradientenwerkstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung näher erläutert. Hierbei werden die Herstellung der Grünkörper, die Sinterung und physikalische Untersuchungen hierzu angegeben.

Es zeigen:

- Fig. 1a Linearer Gradient der Zusammensetzung für einen Wärmedämm-FGM-Werkstoff
- Fig. 1b zusammengesetzter nichtlinearer Gradient der Zusammensetzung für eine Wärmedämm-FGM-Werkstoff (gehört nicht zur Erfindung)
- Fig. 2a, 2b Härteverlauf unterschiedlicher metallisch-keramischer FGM
- Fig. 3 Wärmedehnung unterschiedlicher metallisch-keramischer FGM
- Fig. 4a Kontrollierte Rißausbreitung bei $8Y-ZrO_2-ZrSiO_4-NiCr8020$ -FGM mit Anriß in der keramischen Zone ($a/w < 0,3$)
- Fig. 4b Kontrollierte Rißausbreitung bei $8Y-ZrO_2-ZrSiO_4-NiCr8020$ -FGM mit Anriß in der metallreichen Zone ($a/w > 0,5$)
- Fig. 5 Oxidation von $8Y-ZrO_2-ZrSiO_4-NiCr8020$ -FGM bei $1200^\circ C$ mit Gradient gemäß Fig. 1b
- Fig. 6 Vergleich der Oxidationsbeständigkeit von linerem $8Y-ZrO_2-NiCr8020$ -FGM und linearem $8Y-ZrO_2-ZrSiO_4-NiCr8020$ -FGM
- Fig. 7a,b Keramische Schicht eines oxidationsbeständigen Gradientenwerkstoffs nach thermischer Ätzung bei $1450^\circ C$ an Luft, 0,5 h. Übersicht (a), Kornstruktur (b)
- Fig. 8a,b Keramische Schicht eines oxidationsbeständigen Gradientenwerkstoffs nach Oxidation 300h, $1200^\circ C$, Luft Übersicht (a), Kornstruktur (b)
- Fig. 9 $ZrSiO_4$ -Brücken zwischen ZrO_2 -Körnern
- Fig. 10 $ZrSiO_4$ -Metall-Brücke, nach Oxidation
- Fig. 11 Makroskopischer Riß, der von unten nach oben (oberstes Bild) verläuft und in der metallreichen Zone des FGM gestoppt wird (EDX)
- Fig. 12 Auflösung des aus Oxidation entstandene Cr-Oxids im Silikat, EDX

[0019] Die metallisch-keramischen Functionally Gradient Materials (im folgenden als FGM bezeichnet) werden auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt. Als Stoffkombinationen wurden untersucht $8Y-ZrO_2-NiCr8020$ -FGM, $8Y-ZrO_2-ZrSiO_4-NiCr8020$ -FGM, (sowie $8Y-ZrO_2-ZrPO_4-NiCr8020$ -FGM und bei gleicher keramischer Zusammensetzung Stahl-, -TiAl- bzw. NiAl-Intermetallische Verbindungen, -Mo sowie alle Stoffkombinationen mit Al_2O_3 -Keramik anstelle ZrO_2). Die FGM-Grünkörper bestehen aus $8Y-ZrO_2$ -Pulver (d_{50} 0,3 μm , kommerziell von der Firma Tosoh beziehbar) und < 25 μm $NiCr8020$ -Pulver (Ampersint, kommerziell von der H.C. Starck GmbH, Deutschland erhältlich) sowie $ZrSiO_4$ -Pulver (kommerziell, 99%). Unter Einsatz von Silikonformen werden durch Trockenschüttung von bis zu 12 Einzelgemischen, deren Volumenanteil Keramik (einschließlich 20% $ZrSiO_4$) von Schicht zu Schicht zunimmt, zylindrische Proben der Abmessungen ϕ 35 mm x 15 mm geformt. Für die metallhaltigen Zonen wird das $ZrSiO_4$ zunächst mit dem Metallpulver in einer Planetenmühle vermahlen und anschließend mit der entsprechenden Menge $8Y-ZrO_2$ vermischt. Die Einbringung der Zusätze ist außer in Form von Pulvern auch durch Beschichtung mittels Prekursoren oder durch Infiltration von Grünkörpern mit Prekursorverbindungen möglich. Einen linearen Gradientenverlauf zwischen dem Metall und ZrO_2 zeigt Fig. 1a. In Fig. 1b gehört nicht zur Erfindung ist der Gradientenverlauf zwischen der metallischen Komponente und der zusammengesetzten Keramik zwar ebenfalls linear, aber der Anteil der einzelnen keramischen Komponenten (ZrO_2 und $ZrSiO_4$) ändert sich nichtlinear. Der Anteil des $ZrSiO_4$ weist im Bereich eine

geringen Anteils an Metall einen hohen Anteil mit einem Maximum auf und fällt hin zu größeren Anteilen des Metalls auf Null ab, bevor der Anteil von ZrO_2 auf Null zurückgeht. Andere Gradienten, z.B. lineare, exponentielle oder periodische, sind ebenfalls möglich. Bei dem Gradientenwerkstoff kann der Konzentrationsgradient des Zusatzstoffes im wesentlichen kontinuierlich sein. Der Konzentrationsgradient des Zusatzstoffes erstreckt sich von der keramikreichen Zone bis in die metallreiche Zone, wobei die Konzentration des Zusatzstoffes von ca. 5 Vol.% in der metallreichen Zone auf ca. 30 Vol.% zunimmt und in der keramikreichen Zone bis auf ca. 5 Vol. % abnimmt. Die Korngrößenverteilung des Zusatzstoffes kann hierbei bimodal sein, insbesondere eine Feinkornfraktion mit Korndurchmesser kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$ und einer Grobkornfraktion mit Korndurchmesser größer $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Der Zusatzstoff kann Poren bilden, insbesondere mit einem Durchmesser zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $1,0\text{ }\mu\text{m}$ und $2,0\text{ }\mu\text{m}$, durch die Wärmeleitfähigkeit herabgesetzt und eine Nachsinterung behindert sowie die Thermoschockbeständigkeit erhöht wird.

[0020] Die mit Pulver beladenen Silikonmatrizen werden evakuiert und isostatisch bei 300 MPa gepreßt. Die Sinterung erfolgt drucklos mittels Mikrowellen, mittels einer kombinierten konventionell-Mikrowellen-Heizung oder durch konventionelle Erwärmung in einem widerstandsbeheizten Ofen. Als Sintergase kommen Ar , Ar-H_2 , H_2 , N_2 , He oder Kombinationen dieser Gase zum Einsatz. Die Sinterung erfolgt je nach stofflicher Zusammensetzung und Sinteraktivität der eingesetzten Pulver und Gemische mit oder ohne eines Temperaturgradienten (z.B. $T(\text{ZrO}_2) > T(\text{NiCr})$).

[0021] Die Härte, lineare Wärmeausdehnung, der Elastizitäts-Modul und die mechanischen Verluste wurden mit Hilfe von Vickers-Eindrücken, mit einer TMA und einer DMA bestimmt. Die langsame Rißausbreitung wurde an gekerbten 3 PB-Proben untersucht (SENB). Die Gefügecharakterisierung erfolgt mittels REM-EDX. Die lineare Wärmeausdehnung und die Wärmeleitfähigkeit des $8\text{Y-ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4\text{-NiCr8020-FGM}$ wurde mittels Grenzwertkurven aus tabellierten Daten der reinen Stoffe und den Gefügemerkmalen abgeschätzt.

[0022] Die Oxidationsversuche bis 1160°C auf der Keramikseite - Metallseite nur durch Abstrahlung gekühlt - erfolgten in einem Röhrenofen. Versuche bei 1200°C auf der Keramikseite bei aktiv gekühlter Metallseite wurden in einem umgebauten Hochtemperatur-Ofen mit Kanthal-Heizelementen durchgeführt. Bei diesen Oxidationsversuchen wurde die Metallseite durch Anblasen mit Preßluft auf 500°C gekühlt. Die Temperatur der Keramikseite wurde mit einem seitlich angebrachten Thermoelement gemessen. Die Temperatur im Ofenraum betrug ca. $1340 - 1380^\circ\text{C}$.

[0023] Einige Daten über die Härte und die Wärmedehnung von metallisch-keramischen FGM, z. B. mit Keramik-Metall der Art $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mo}$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Stahl}(1.4401)$; $8\text{Y-ZrO}_2 - \text{NiCr2080}$, sind Fig. 2a, 2b und 3 grafisch dargestellt. Aus Grenzwertbetrachtungen ergibt sich für die Wärmeleitung und Wärmedehnung von $8\text{Y-ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4\text{-NiCr8020-FGM}$ das in Tabelle 1 angegebene Eigenschaftsprofil. Durch Einbau großer Körner und ein bestimmtes Rißnetzwerk können die Werte für Wärmeleitung weiter reduziert werden, auf $<0,6\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Tabelle 1:

Wärmeleitung und Wärmedehnung von $8\text{Y-ZrO}_2\text{-ZrSiO}_4\text{-NiCr8020-FGM}$ aus Grenzwertbetrachtung (Porosität max 30%)					
Profil %- Keramik	$\lambda\text{ [Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$\alpha\text{ [10}^{-6}\text{K}^{-1}] \text{Gu2}$	$\alpha\text{ [10}^{-6}\text{K}^{-1}] \text{Go2}$	$\alpha\text{ [10}^{-6}\text{K}^{-1}] \text{Gu1}$	$\alpha\text{ [10}^{-6}\text{K}^{-1}] \text{Go1}$
0	5,7	17,3	17,3	17,3	17,3
10	4,4	16,7	16,7	16,7	16,7
20	3,5	16,4	16,4	16,4	16,4
30	2,9	15,0	15,0	15,0	15,0
40	2,4	14,3	14,3	14,3	14,3
50	2,0	12,5	12,5	12,5	12,5
60	1,7	10,9	10,4	9,7	11,2
70	1,5	9,6	8,9	8,0	10,2
80	1,3	7,9	7,3	6,6	8,7
90	1,1	8,4	7,8	7,1	8,9
100	0,7	9,3	9,1	8,6	9,6

[0024] Ergebnisse einer Untersuchung der kontrollierten Rißausbreitung sind in Fig. 4a und Fig. 4b angegeben. Gemäß Fig. 4a tritt ein spröder Bruch bei einer Durchbiegung von etwa $180\text{ }\mu\text{m}$ auf, wobei allerdings die Last-Durchbiegungs-Kennlinie bereits bei einer Durchbiegung von etwa $120\text{ }\mu\text{m}$ deutlich abknickt.

[0025] Der Verlauf des Elastizitätsmoduls von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Stahl-FGM}$ ist exemplarisch in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2:

E-Modul als Funktion der Zusammensetzung für Al ₂ O ₃ -Stahl FGM		
Al ₂ O ₃ -Gehalt [%]	E/E _{max} [GPa]	E
15	0,58	197,2
30	0,53	180,2
45	0,71	241,4
60	0,49	166,6
75	0,64	217,6
90	0,75	255
100	1,00	340

[00226] Der Zusatz von ZrSiO₄ mit dem in Fig. 1b gehört nicht zur Erfindung gezeigten Verlauf der Konzentration führt zu einer deutlichen Steigerung der Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu einem ZrSiO₄-Gradienten, der erst in der metallisch-keramischen Zone des FGM lokalisiert ist, wie durch Vergleich von Fig. 5 und Fig 6 ersichtlich ist. Hierin ist jeweils der prozentuale Massenverlust über die Zeit dargestellt. Gemäß Fig. 6 ist bei einer Temperatur von ca. 1100 °C der Massenverlust durch Zusatz von Silicat deutlich verringert. Beim linearen Gradienten ist eine bessere Oxidationsbeständigkeit als beim ZrSiO₄-freien Material bei Temperaturen bis 1100 °C feststellbar. Bei einem nichtlineare ZrSiO₄-Gradient ergibt sich zusätzlich eine Oxidationsdauerbeständigkeit bei 1200°C.

[00227] Bei 1200°C erfährt der FGM eine geringfügige Nachsinterung. Wie in Fig. 7a,b (thermisch geätzt) und Fig. 8a,b (nach 300h/1200°C) gezeigt, nimmt dadurch die Rißöffnung des isotropen Rißnetzwerkes, das von den großen ZrSiO₄-Körnern ausgeht, zu. Die 8Y-ZrO₂-Agglomerate zeigen Verdichtung und Kornwachstum, von < 2µm auf ca. 5µm. Trotz dieses Kornwachstums sind die Keramikzonen des FGM im Vergleich zu gespritzten Thermal Bond Coats (TBC) extrem feinkörnig.

[00228] Die mechanische Beständigkeit des FGM wird von kleinen ZrSiO₄-Brückenkörnern mitgetragen, wie in Fig. 9 gezeigt. Diese Brücken sind durch Oxidation nicht degradiert und sowohl zwischen Keramik- als auch an Metallkörnern zu finden, wie in Fig. 10 gezeigt. Die großen ZrSiO₄-Körner (50-100 µm) bewirken eine netzartige Ausbreitung der Schrumpfungsrissse, wodurch die zusammengesinterten 8Y-ZrO₂-Agglomerate eine gute Verklammerung beibehalten.

[00229] Auf der Versuchs-Rundprobe des FGM (φ ca. 25 mm) sind nach 300h Oxidation und mehrfacher Abkühlung (zwecks Gewichtsbestimmung) nur einige senkrecht in die metallreichen Zonen verlaufenden Risse beobachtbar. Eine Ablenkung dieser Risse, die zur Delamination führen würde, ist nicht festgestellt worden. Auch sind keine Ausbrüche aus der keramikreichen Zone aufgetreten. Die Risse werden durch Metallkörner gestoppt, wie in Fig. 11 sichtbar. Die durch diese Risse ermöglichte Oxidation einzelner Metallkörner führt teilweise zur Bildung von Cr-Oxid. Wie in Fig. 12 gezeigt, wird das Cr-Oxid von Silikat (ZrSiO₄) gelöst. Gleichzeitig bedeckt das Silikat das Metallkorn und schützt es vor weiterem oxidativen Angriff.

[0030] Das ZrSiO₄ wirke als Oxidationshemmer, wobei unter anderem eine Segregation von SiO₂ an den Korngrenzen von dichtgesintertem 8Y-ZrSiO₄ die Sauerstoffionenleitfähigkeit des ZrO₂ deutlich herabsetzt. Eine ähnliche Wirkung dürfte kristallines ZrSiO₄ haben. Die Wärmeausdehnung des ZrSiO₄ ist wesentlich geringer als die von 8Y-ZrO₂ (4,5•10⁻⁶ Wm⁻¹K⁻¹ gegenüber 8•10⁻⁶ Wm⁻¹K⁻¹) und von NiCr8020, wodurch beim Abkühlen von Sintertemperatur ein Netzwerk von feinen Rissen entsteht. Diese Risse könnten zwar einen Zutritt von Sauerstoff auch in metallhaltige Zonen des FGM ermöglichen, doch ist die Adhäsion zwischen Metall und ZrSiO₄ und 8Y-ZrO₂ und ZrSiO₄ besser als zwischen Metall und Oxid, so daß die Risse im ZrSiO₄ laufen und daher kein direkter Kontakt des Metalls mit der sauerstoffhaltigen Atmosphäre besteht. ZrSiO₄ weist eine gute Löslichkeit für andere Oxide auf und ist bis 1650°C thermodynamisch stabil. Etwaige Oxidationsprodukte könnten so eine verbesserte Haftung auf dem Metall erhalten und das Metall gegen weiteren oxidativen Angriff schützen. In Gegenwart von überschüssigem ZrO₂ dürfte zerfallenes ZrSiO₄ bereits bei 1200°C zu kristallinem ZrSiO₄ reassoziieren, so daß die Ausbildung von Poren durch Abdampfen von SiO oder anderer flüchtiger Oxide unterbunden werden kann.

[0031] Das Rißnetzwerk dürfte die Wärmeleitfähigkeit und den Elastizitäts-Modul der keramikreichen Zonen des FGM deutlich herabsetzen, was zur verbesserten Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) führt. Die Art der Einbringung des ZrSiO₄ ist mithin von Bedeutung für die Feinheit der ZrSiO₄-Verteilung und das entstehende Rißnetzwerk hat.

[0032] Hierbei ist zu berücksichtigen, daß ZrSiO₄ unter den Bedingungen des Plasmaspritzens ggf. nicht stabil ist und je nach Abkühlbedingungen in t-ZrO₂ und SiO₂-Glas dissoziieren kann. Häufig tritt dabei SiO aus. Die Zersetzung erfolgt oberhalb 1650°C. Eine Reassoziierung findet bei Temperaturen zwischen 1200-1400°C innerhalb weniger Stun-

den statt. Die Rückbildung des ZrSiO_4 wird durch ZrO_2 und durch Aufmahlen des PDZ (Plasma Dissociated Zircon) beschleunigt. Bei der Reassoziaton tritt unter Umständen eine starke Rißbildung auf. Durch Sintern bei 1700°C an Luft kann ZrSiO_4 auch als einphasige Keramik erhalten werden. Damit ist für 8Y- ZrO_2 - ZrSiO_4 -NiCr8020- FGM eine pulvermetallurgische Herstellungsrouten vorteilhaft. Im gesamten FGM liegt dann gleichmäßige Verteilung von SiO_2 vor, die unter anderem durch Dissoziation-Reassoziaton des Silikates erfolgt.

[0033] Mitverantwortlich für das Nachsintern sind die Zeit und die sauerstoffhaltige Atmosphäre. Die Fig. 7a, 8a zeigen hierbei eine FGM-Probe gleicher Zusammensetzung und Mikrostruktur, wie die zu Oxidation benutzten Proben, die jedoch zur Sichtbarmachung der Korngrenzen im Keramikbereich thermisch geätzt wurde, und zwar an Luft bei $1459^\circ\text{C}/0,5\text{ h}$. Im Vergleich zur ungeätzten Probe ergibt sich eine vergleichbare Porosität und Agglomeratstruktur sowie Korngröße (ca. $2\text{ }\mu\text{m}$). Durch die Sinterung der FGM unter einer Ar/H_2 -Atmosphäre, ist das erhaltene ZrO_2 nicht optimal verdichtet, da der Sauerstoff in der Sinteratmosphäre fehlt.

[0034] Die Wirkung von ZrSiO_4 oder vergleichbarer Zusatzstoffe wie Phosphate etc. ist nicht auf eine Gradientenwerkstoff der Art 8Y- ZrO_2 -NiCr8020 begrenzt. Außer bei den 8Y- ZrO_2 -NiCr8020-FGM ist ZrSiO_4 auch als Oxidationschutz gegen die aktive Oxidation von porösem SiC einsetzbar. Der SiC- ZrO_2 -Verbundwerkstoff wird vorzugsweise bei Ausbildung einer ausreichend dicken ZrSiO_4 -Schicht um die SiC-Körner drucklos gesintert. Die Sinterung erfolgt ebenfalls mittels Mikrowellen. Wegen der Porosität der Körper werden hierbei die Gewichtsänderungen (Zu- und Abnahme) auf die spezifische Oberfläche bezogen. Es wurde in diesem Fall keine Zunahme der spezifischen Oberfläche festgestellt, die bei einer Konkurrenzreaktion zwischen passiver und aktiver Oxidation auftreten sollte.

Patentansprüche

1. Metall-Keramik-Gradientenwerkstoff, insbesondere für ein Hitzeschild oder eine Gasturbinenschaufel, umfassend einen metallischen Grundwerkstoff, eine Keramik und einen Zusatzstoff aus der Gruppe Zirkonsilikat, Müllit, Zirconylphosphat, Al-Phosphat, Glaskeramik für einen Hochtemperatur-Oxidationsschutz, wobei die Konzentration des metallischen Grundwerkstoffs von einer metallreichen Zone in eine keramikreiche Zone abnimmt, wobei die Konzentration des Zusatzstoffes einen Konzentrationsgradienten aufweist, wobei die Konzentration des Zusatzstoffes ein Maximum aufweist und wobei die Konzentration des Zusatzstoffes von ca. 5 Vol.-% in der metallreichen Zone auf ca. 30 Vol.-% zunimmt und in der keramikreichen Zone bis auf ca. 5 Vol.-% abnimmt.
2. Gradientenwerkstoff nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Konzentrationsgradient des Zusatzstoffes im wesentlichen kontinuierlich ist.
3. Gradientenwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Konzentrationsgradient des Zusatzstoffes sich von der keramikreichen Zone bis in die metallreiche Zone erstreckt.
4. Gradientenwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngrößenverteilung des Zusatzstoffes bimodal ist, insbesondere eine Feinkornfraktion mit Korndurchmesser kleiner $10\text{ }\mu\text{m}$ und einer Grobkornfraktion mit Korndurchmesser größer $100\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
5. Gradientenwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** unfalls der Zusatzstoff gebildete Poren insbesondere mit einem Durchmesser zwischen $0,1\text{ }\mu\text{m}$ und $5\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise zwischen $1,0\text{ }\mu\text{m}$ und $2,0\text{ }\mu\text{m}$.
6. Gradientenwerkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der metallische Grundwerkstoff eine Nickel-Chrom-Legierung ist und die Keramik Zirkonoxid umfaßt.
7. Erzeugnis, insbesondere eine Gasturbinenschaufel oder ein Hitzschutzelement einer Gasturbine, mit einem Gradientenwerkstoff umfassend einen metallischen Grundwerkstoff, eine Keramik und einen Zusatzstoff aus der Gruppe Zirkonsilikat, Müllit, Zirconylphosphat, Al-Phosphat, Glaskeramik für einen Hochtemperatur-Oxidationsschutz, wobei die Konzentration des metallischen Grundwerkstoff von einer metallreichen Zone in eine keramikreiche Zone abnimmt, wobei die Konzentration der Zusatzstoff einen Konzentrationsgradienten aufweist, wobei die Konzentration des Zusatzstoffes ein Maximum aufweist, und wobei die Konzentration des Zusatzstoffes von ca. 5 vol.-% in der metallreichen Zone auf ca. 30 Vol.-% zunimmt und der keramikreichen Zone bis auf ca. 5 Vol.-% abnimmt.
8. Verfahren zur Herstellung eines Gradientenwerkstoffs, wobei Pulver mit einer jeweils unterschiedlichen Mischung

aus einem metallischen Grundwerkstoffs und einer Keramik und mit einem Zusatzstoff aus der Gruppe Zirkonsilikat, Müllit, Zirkonylphosphat, Al-Phosphat, Glaskeramik für einen Hochtemperatur-Oxidationsschutz übereinander zu einer Schüttung geschüttet werden, und die Schüttung anschließend gepreßt und zu dem Gradientenwerkstoff gesintert wird, wobei die Konzentration des metallischen Grundwerkstoffs von einer metallreichen Zone in eine keramikkreiche Zone abnimmt und die Konzentration des Zusatzstoffs einen Konzentrationsgradienten aufweist, wobei die Konzentration des Zusatzstoffes ein Maximum aufweist und wobei die Konzentration des Zusatzstoffes von ca. 5 vol.% in der metallreichen Zone auf ca. 30 Vol.% zunimmt und der keramikkreichen Zone bis auf ca. 5 Vol.% abnimmt.

Claims

1. Metal-ceramic gradient material, in particular for a thermal shield or a gas turbine blade, comprising a metal base material, a ceramic and an additive selected from the group consisting of zirconium silicate, mullite, zirconyl phosphate, aluminium phosphate and vitreous ceramic for high-temperature oxidation protection, the concentration of the metal base material decreasing from a metal-rich zone into a ceramic-rich zone, the concentration of the additive having a concentration gradient, the concentration of the additive having a maximum, and the concentration of the additive increasing from approx. 5% by volume in the metal-rich zone to approx. 30% by volume and in the ceramic-rich zone falling to approx. 5% by volume.
2. Gradient material according to Claim 1, **characterized in that** the concentration gradient of the additive is essentially continuous.
3. Gradient material according to Claim 1 or 2, **characterized in that** the concentration gradient of the additive extends from the ceramic-rich zone as far as into the metal-rich zone.
4. Gradient material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the grain size distribution of the additive is bimodal, in particular has a fine-grain fraction with grain diameters of less than 10 µm and a coarse-grain fraction with grain diameters of greater than 100 µm.
5. Gradient material according to one of the preceding claims, **characterized by** pores formed by means of the additives, in particular with a diameter of between 0.1 µm and 5 µm, preferably between 1.0 µm and 2.0 µm.
6. Gradient material according to one of the preceding claims, **characterized in that** the metal base material is a nickel-chromium alloy and the ceramic comprises zirconium oxide.
7. Product, in particular a gas turbine blade or a heat-protection element of a gas turbine, having a gradient material comprising a metal base material, a ceramic and an additive selected from the group consisting of zirconium silicate, mullite, zirconyl phosphate, aluminium phosphate and vitreous ceramic for high-temperature oxidation protection, the concentration of the metal base material decreasing from a metal-rich zone into a ceramic-rich zone, the concentration of the additive having a concentration gradient the concentration of the additive having a maximum, and the concentration of the additive increasing from approx. 5% by volume in the metal-rich zone to approx. 30% by volume and in the ceramic-rich zone falling to approx. 5% by volume.
8. Process for producing a gradient material, in which powder with in each case a different mixture of a metal base material and a ceramic and having an additive selected from the group consisting of zirconium silicate, mullite, zirconyl phosphate, aluminium phosphate and vitreous ceramic for high-temperature oxidation protection are poured over one another to form a packed bed, and the packed bed is then compacted and sintered to form the gradient material, the concentration of the metal base material decreasing from a metal-rich zone into a ceramic-rich zone and the concentration of the additive having a concentration gradient, the concentration of the additive having a maximum, and the concentration of the additive increasing from approx. 5% by volume in the metal-rich zone to approx. 30% by volume and in the ceramic-rich zone falling to approx. 5% by volume.

Revendications

1. Matériau à gradient de type métal-céramique, en particulier pour un bouclier thermique ou une aube de turbine à gaz, comportant un matériau métallique de base, une céramique et un additif choisis dans l'ensemble comprenant

le silicate de zirconium, la mullite, le phosphate de zirconyle, le phosphate d'Al, la vitrocéramique, pour une protection contre l'oxydation à haute température, la concentration du matériau métallique de base diminuant d'une zone riche en métal à une zone riche en céramique, la concentration de l'additif présentant un gradient de concentration, la concentration de l'additif présentant un maximum, la concentration de l'additif augmentant d'environ 5 % en volume dans la zone riche en métal à environ 30 % en volume et diminuant dans la zone riche en céramique jusqu'à environ 5 % en volume.

2. Matériau à gradient selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gradient de concentration de l'additif est essentiellement continu.

3. Matériau à gradient selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** le gradient de concentration de l'additif s'étend depuis la zone riche en céramique jusqu'à la zone riche en métal.

4. Matériau à gradient selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la distribution de la grosseur des grains de l'additif est bimodale, avec en particulier une fraction à fine granulométrie ayant un diamètre des grains inférieur à 10 μm et une fraction à grosse granulométrie ayant un diamètre des grains supérieur à 100 μm .

5. Matériau à gradient selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé par** des pores formés par l'additif, ayant en particulier un diamètre de 0,1 à 5 μm et de préférence de 1,0 à 2,0 μm .

6. Matériau à gradient selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le matériau métallique de base est un alliage nickelchrome, et la céramique comporte de l'oxyde de zirconium.

7. Produit, en particulier aube pour turbine à gaz ou élément de protection thermique d'une turbine à gaz ayant un matériau à gradient comportant un matériau métallique de base, une céramique et un additif choisi dans l'ensemble comprenant le silicate de zirconium, la mullite, le phosphate de zirconyle, le phosphate d'Al, la vitrocéramique, pour une protection contre l'oxydation à haute température, la concentration du matériau métallique de base diminuant d'une zone riche en métal à une zone riche en céramique, la concentration de l'additif présentant un gradient de concentration, la concentration de l'additif présentant un maximum, la concentration de l'additif augmentant d'environ 5 % en volume dans la zone riche en métal à environ 30 % en volume et diminuant dans la zone céramique jusqu'à environ 5 % en volume.

8. Procédé de fabrication d'un matériau à gradient, dans lequel on verse l'une sur l'autre pour obtenir une masse déversée des poudres constituées chacune d'un mélange différent d'un matériau métallique de base et d'une céramique, et avec un additif choisi dans l'ensemble comprenant le silicate de zirconium, la mullite, le phosphate de zirconyle, le phosphate d'Al, la vitrocéramique, puis on comprime la masse déversée et on la fritte pour obtenir le matériau à gradient, la concentration du matériau métallique de base diminuant d'une zone riche en métal à une zone riche en céramique, et la concentration de l'additif présentant un gradient de concentration, la concentration de l'additif présentant un maximum, la concentration de l'additif augmentant d'environ 5 % en volume dans la zone riche en métal à environ 30 % en volume et diminuant dans la zone riche en céramique jusqu'à environ 5 % en volume.

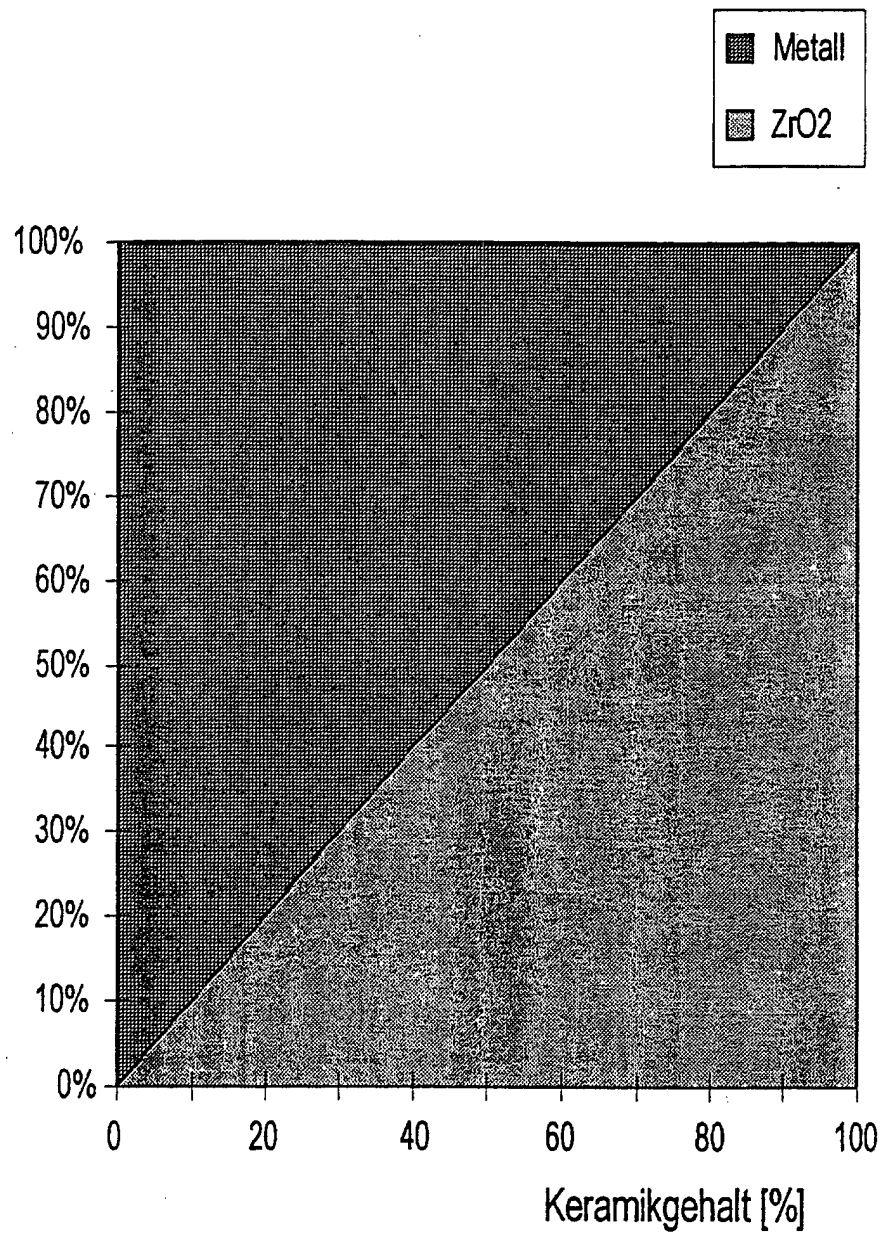


FIG 1a

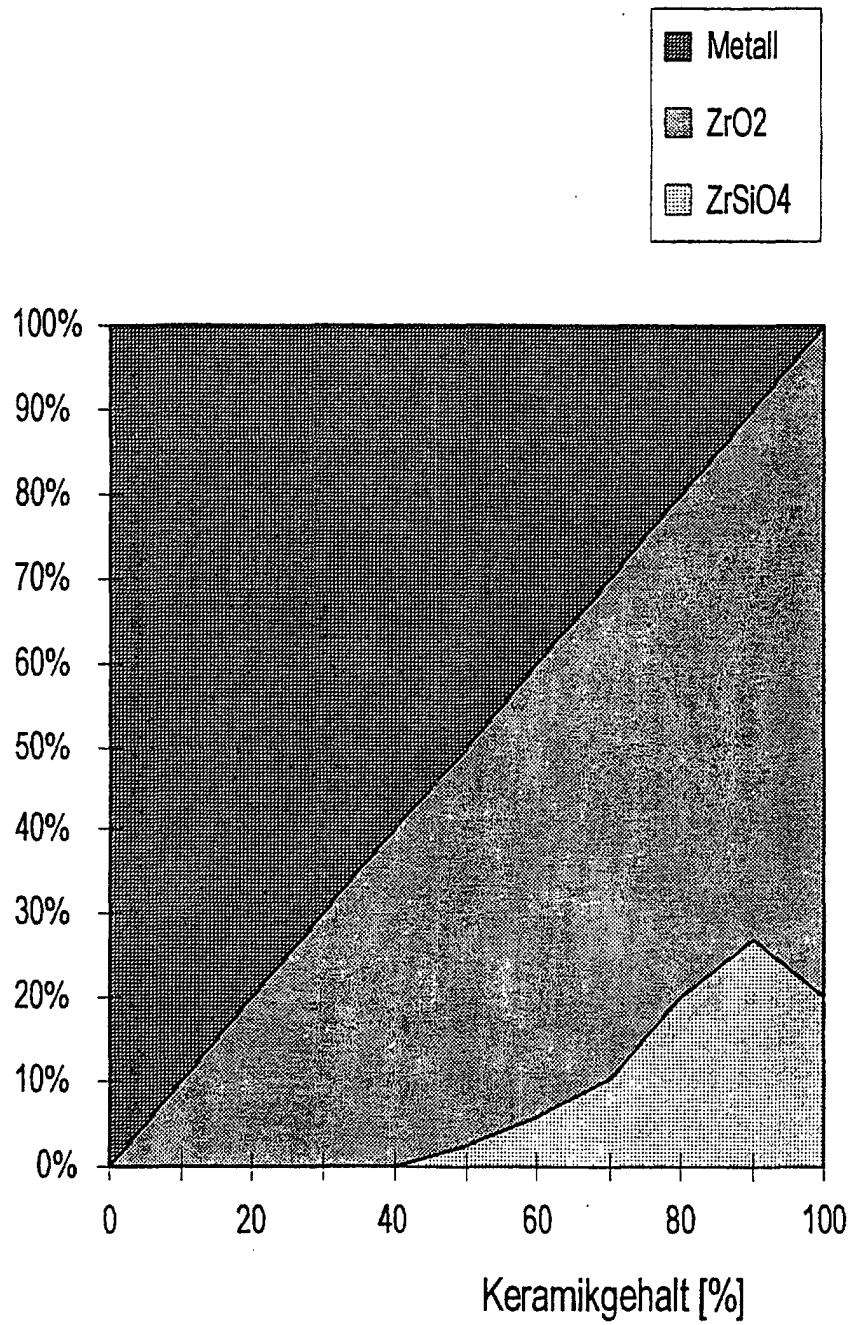


FIG 1b

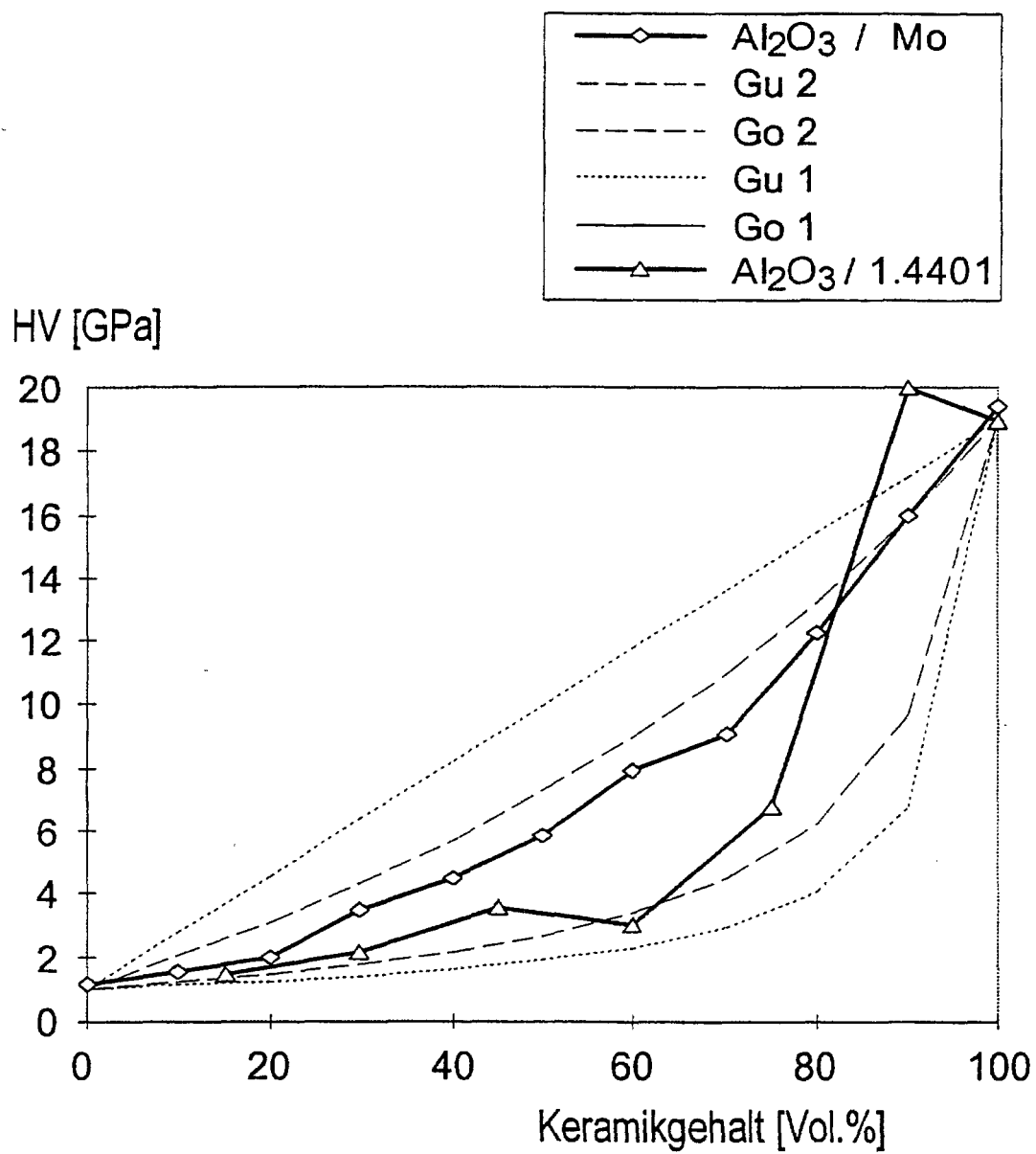


FIG 2a

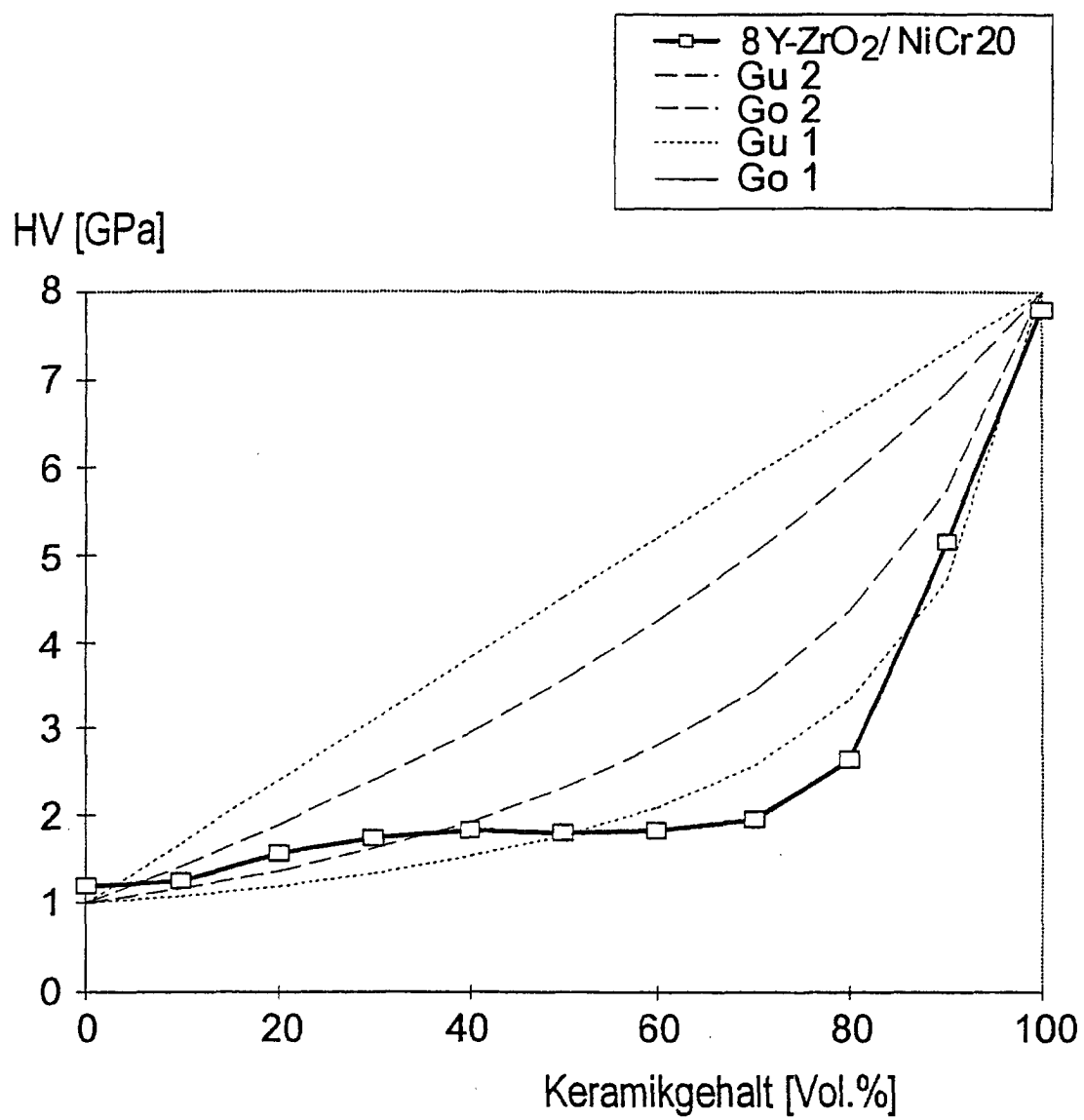


FIG 2b

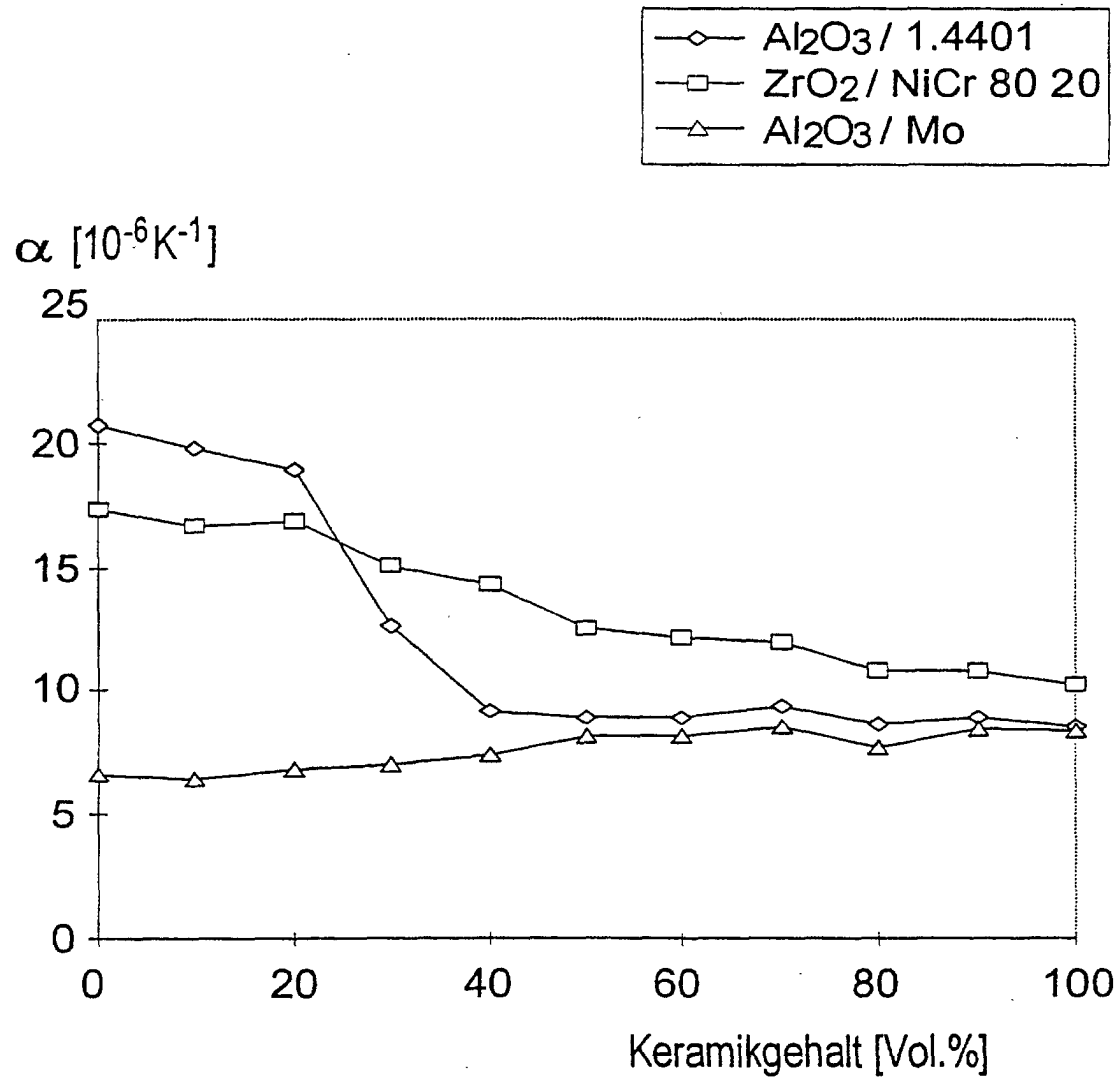


FIG 3

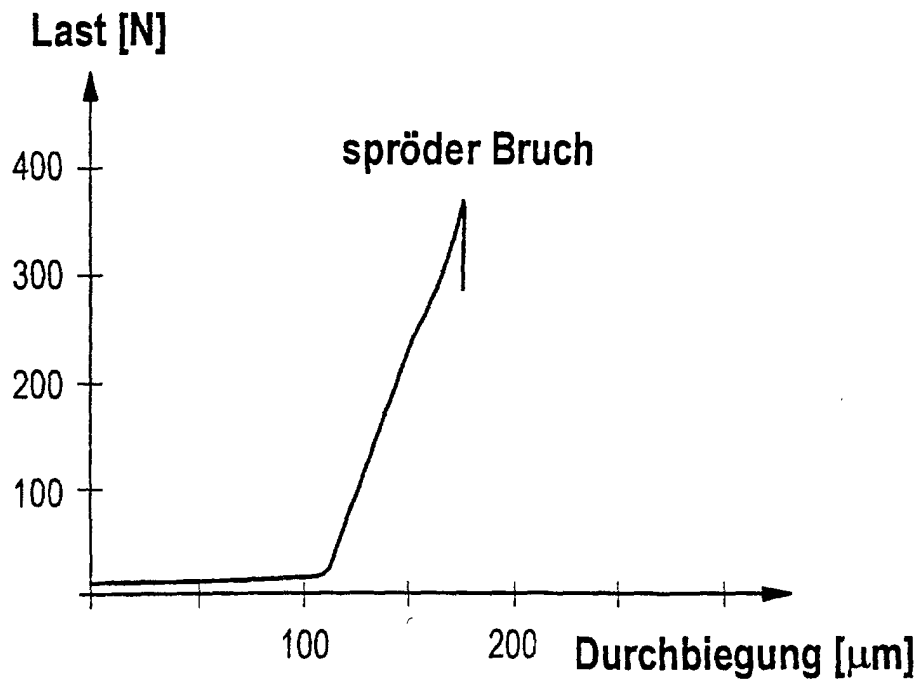


FIG 4a

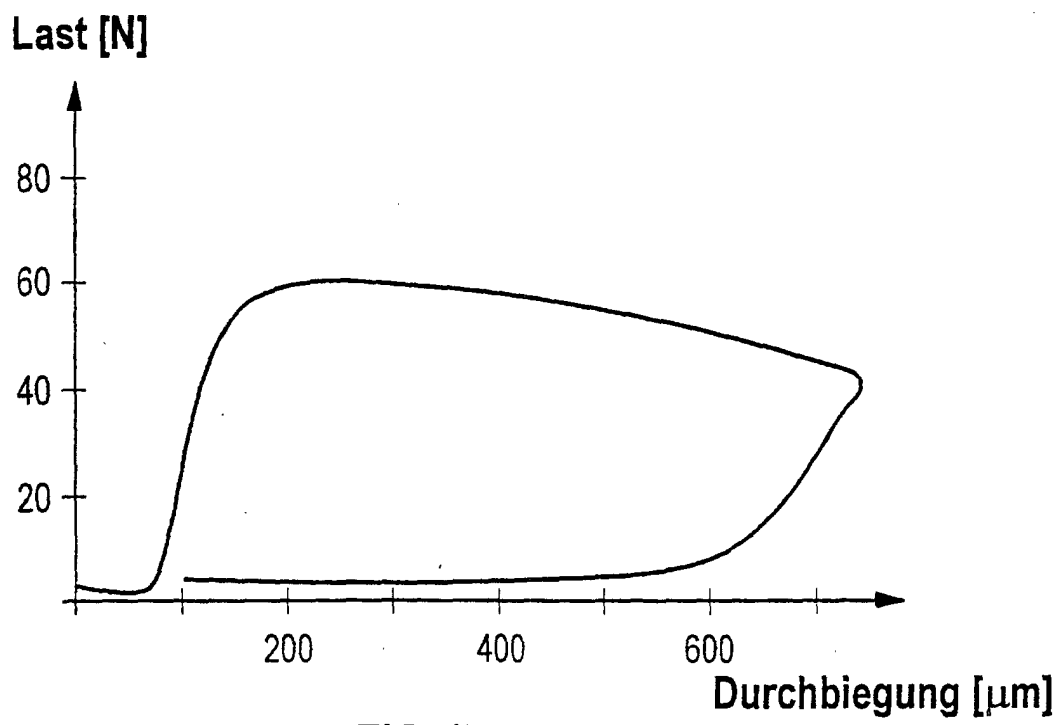


FIG 4b

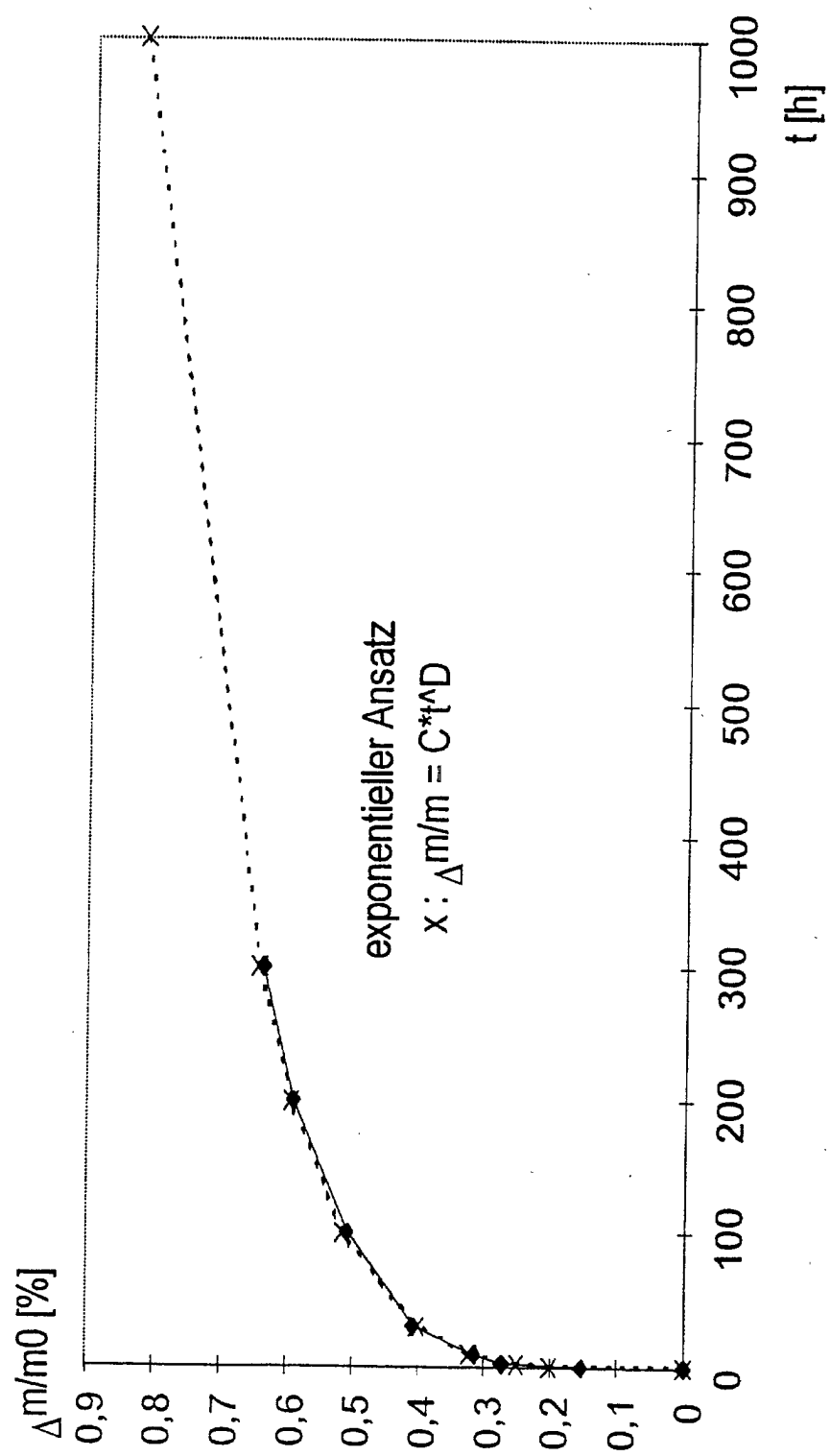


FIG 5

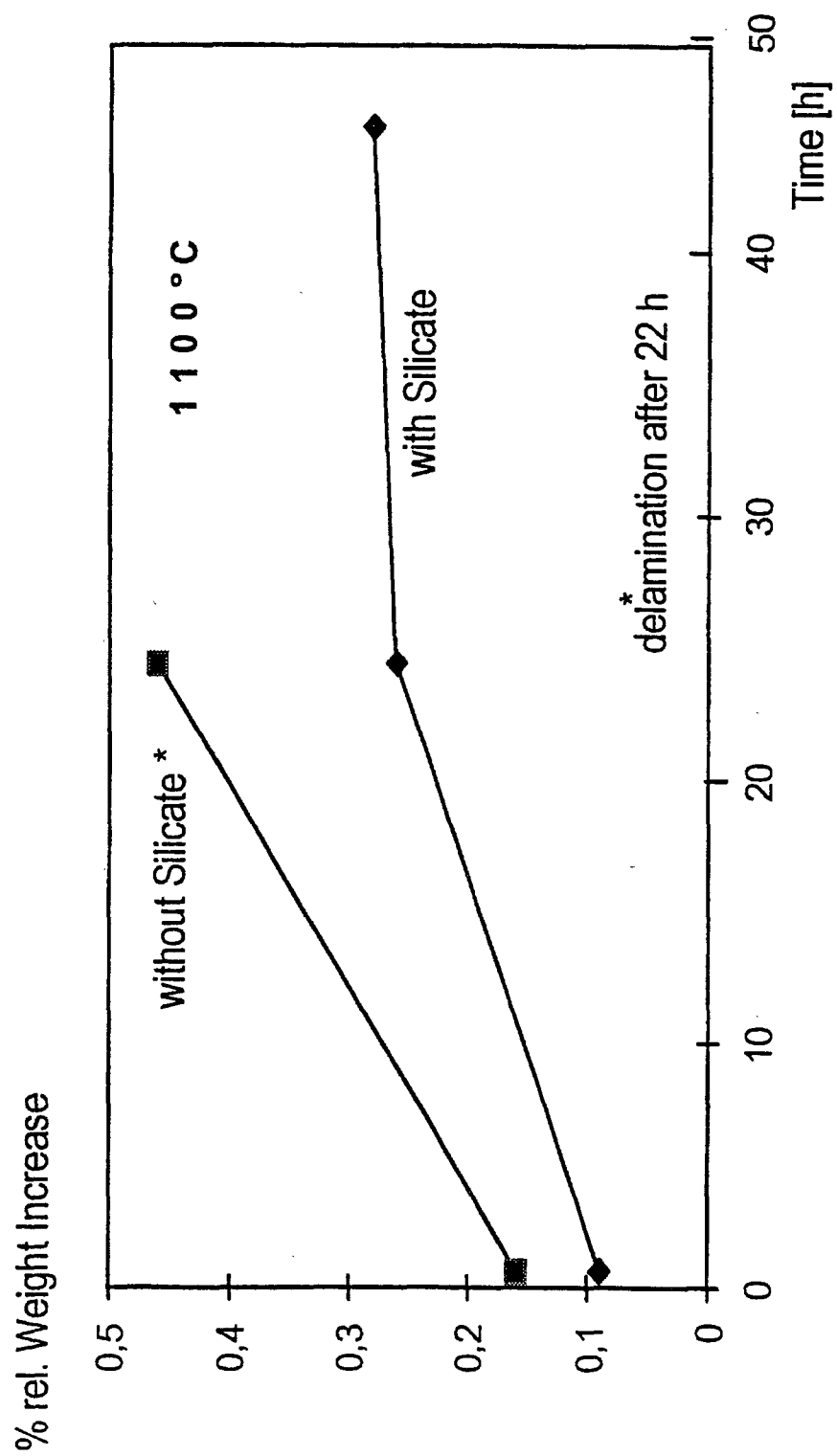


FIG 6

FIG 7a

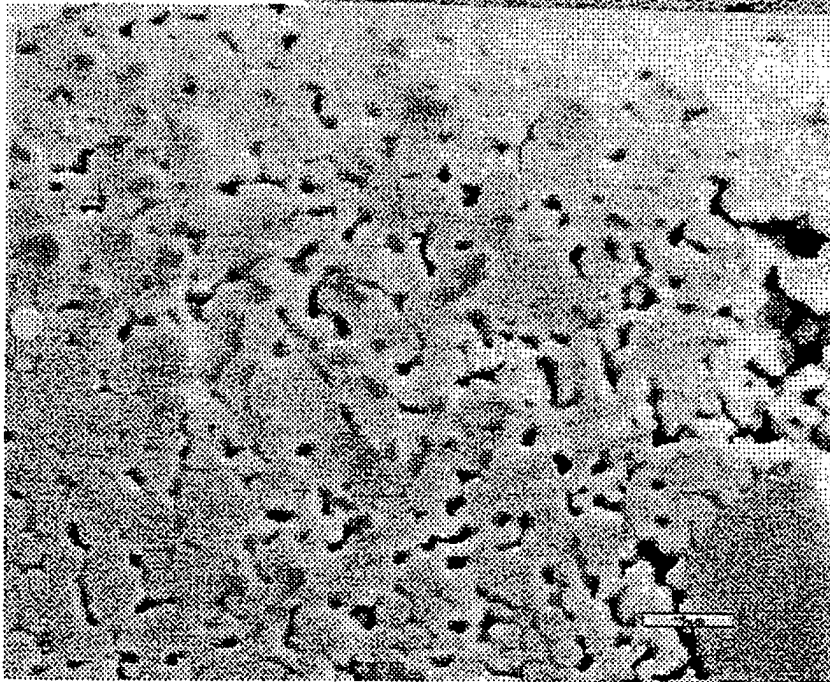
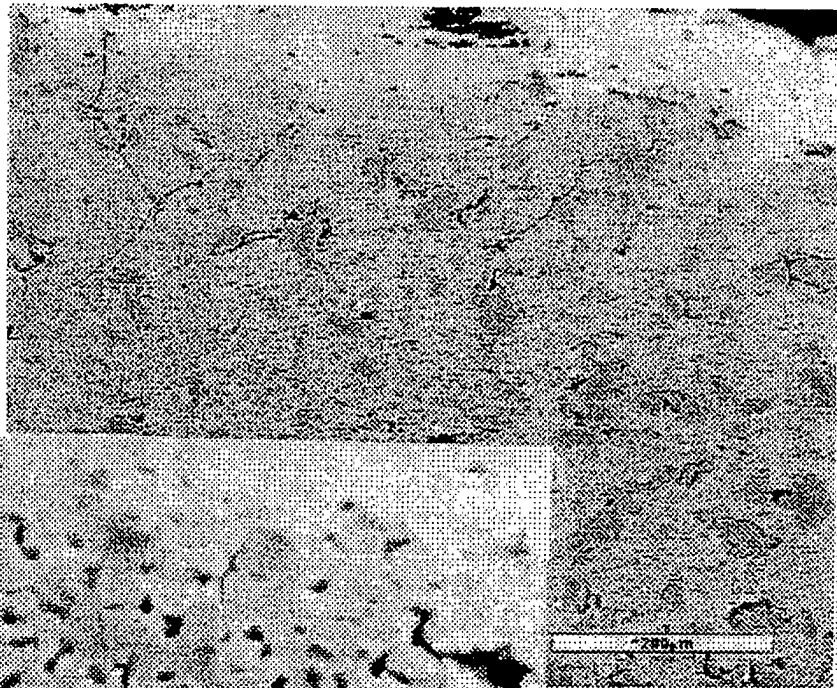


FIG 7b

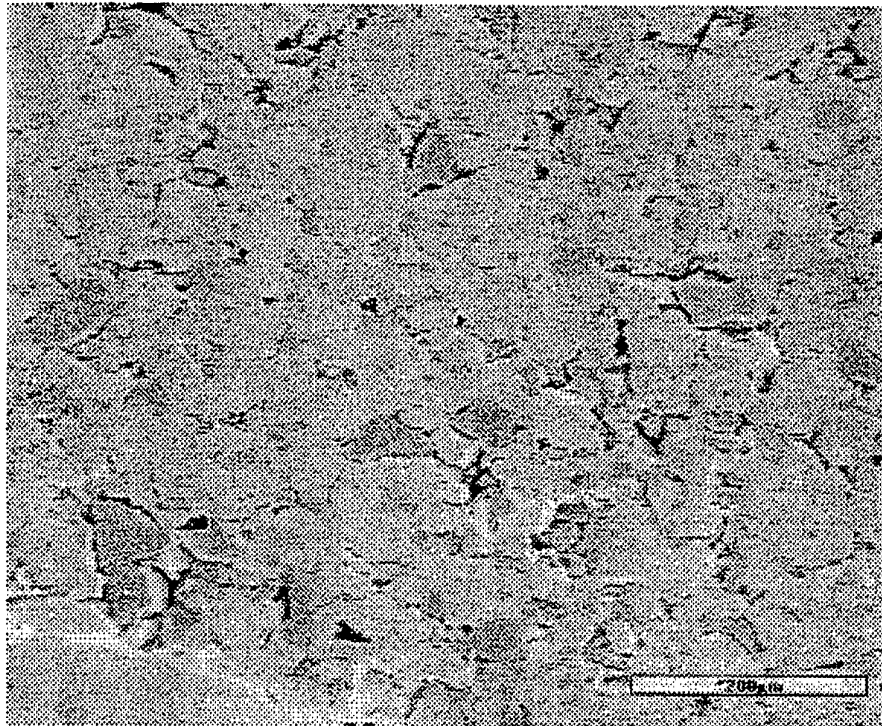


FIG 8a

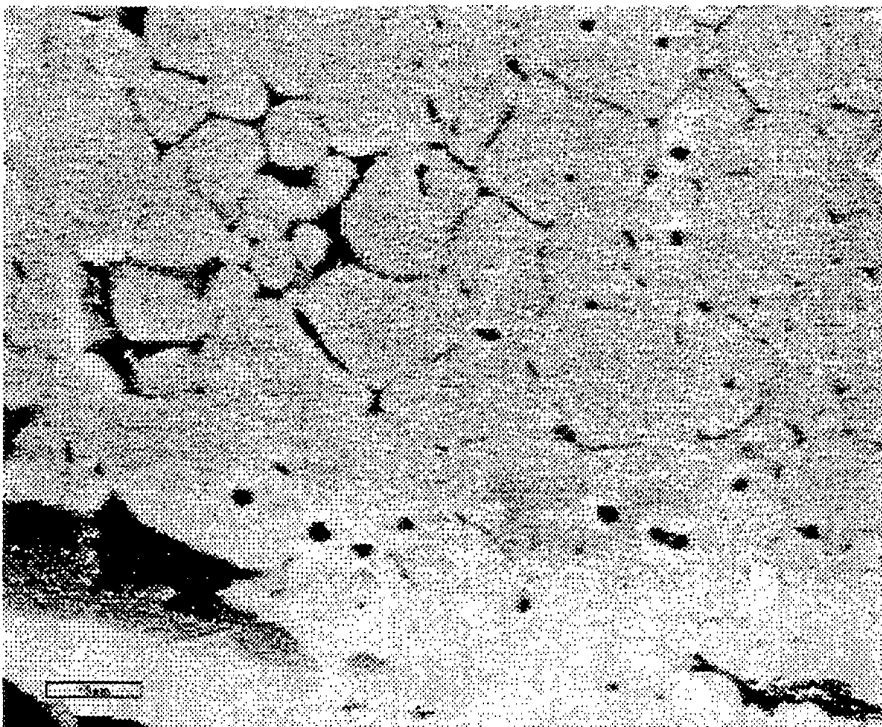


FIG 8b

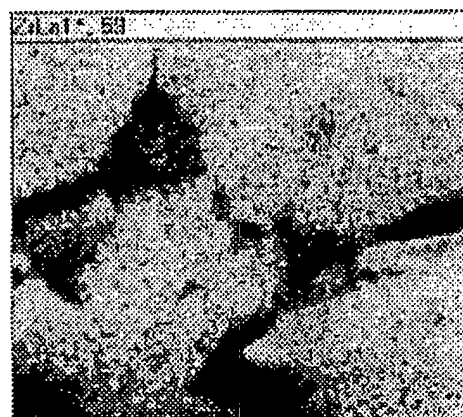
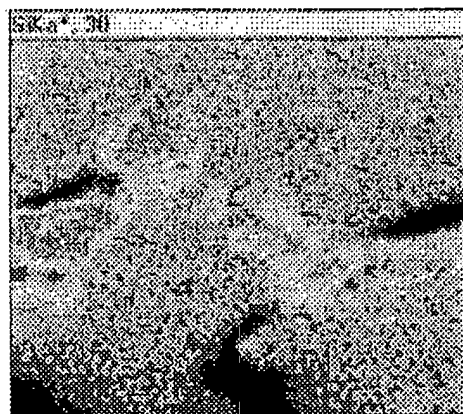
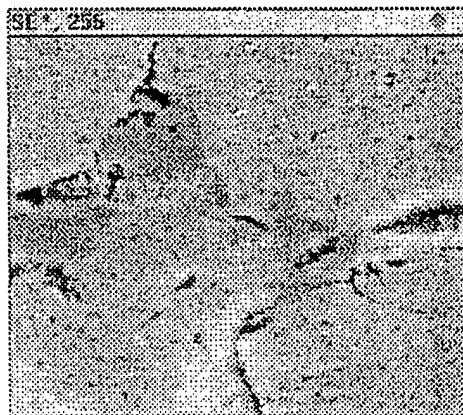


FIG 9

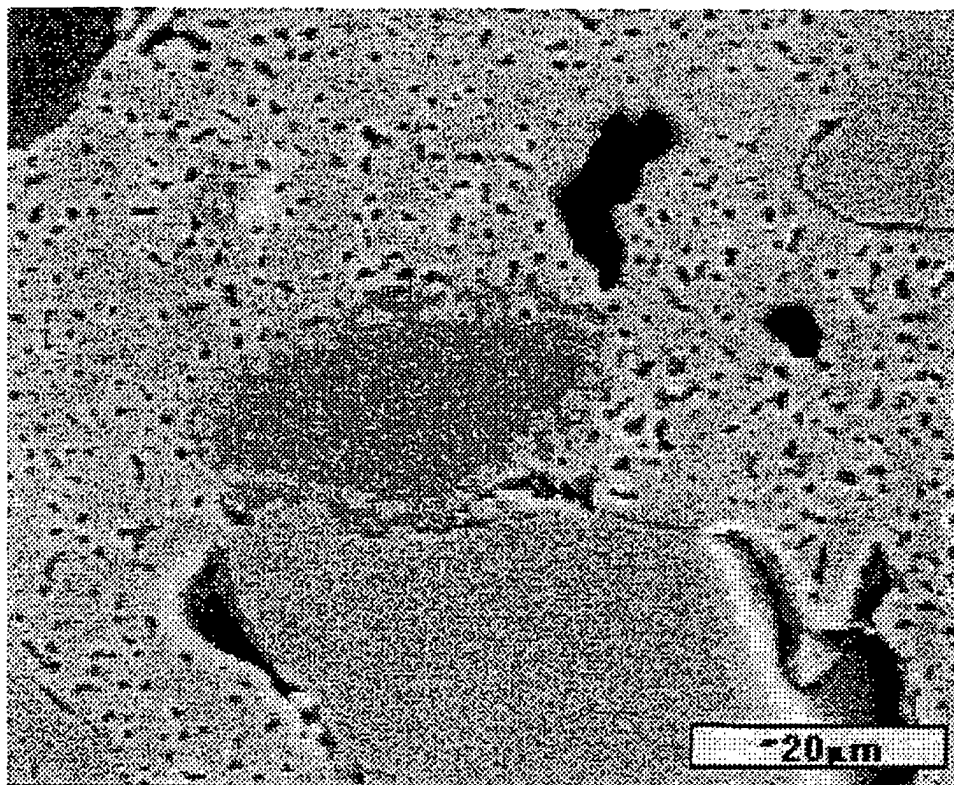


FIG 10

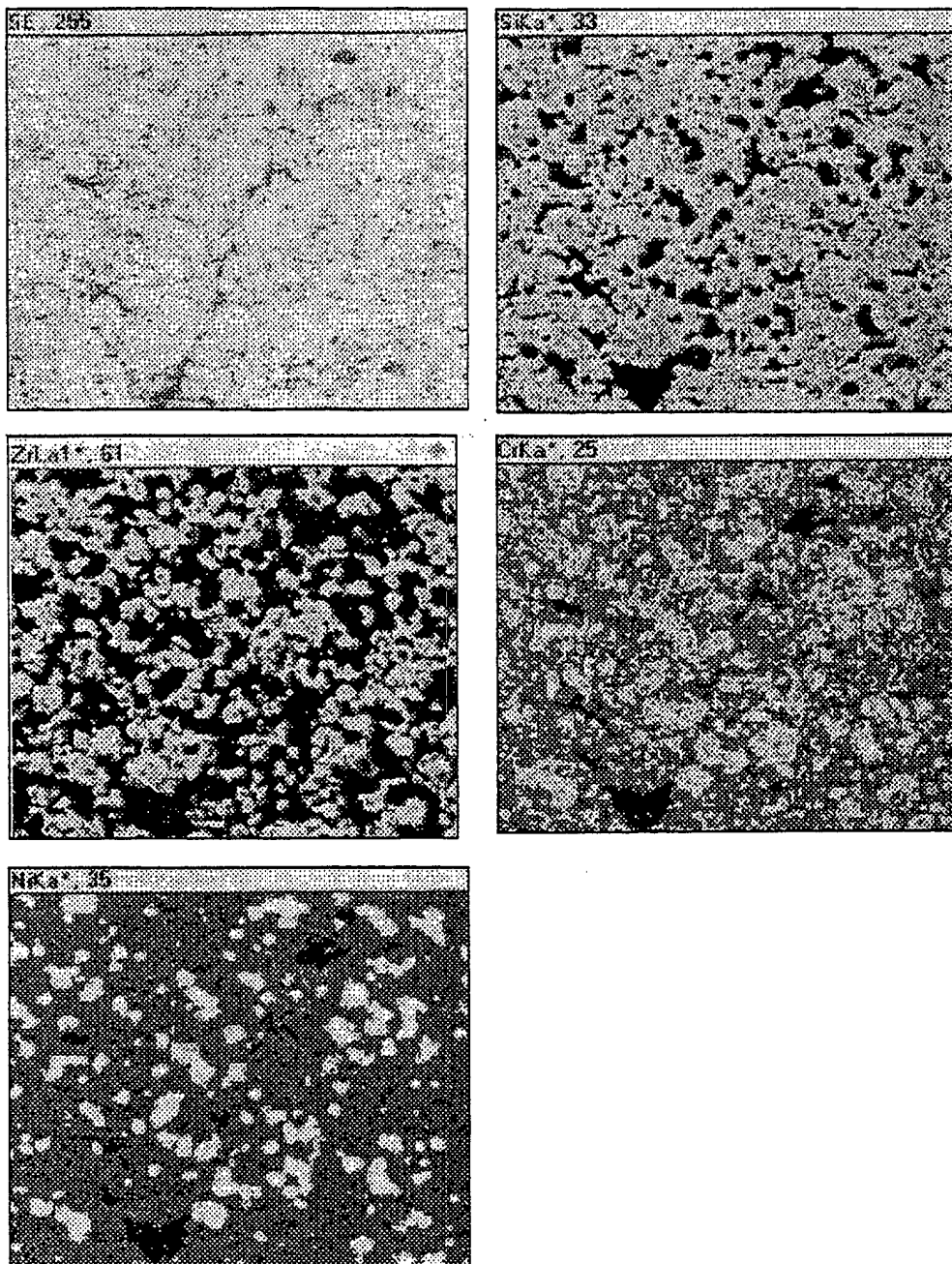


FIG 11

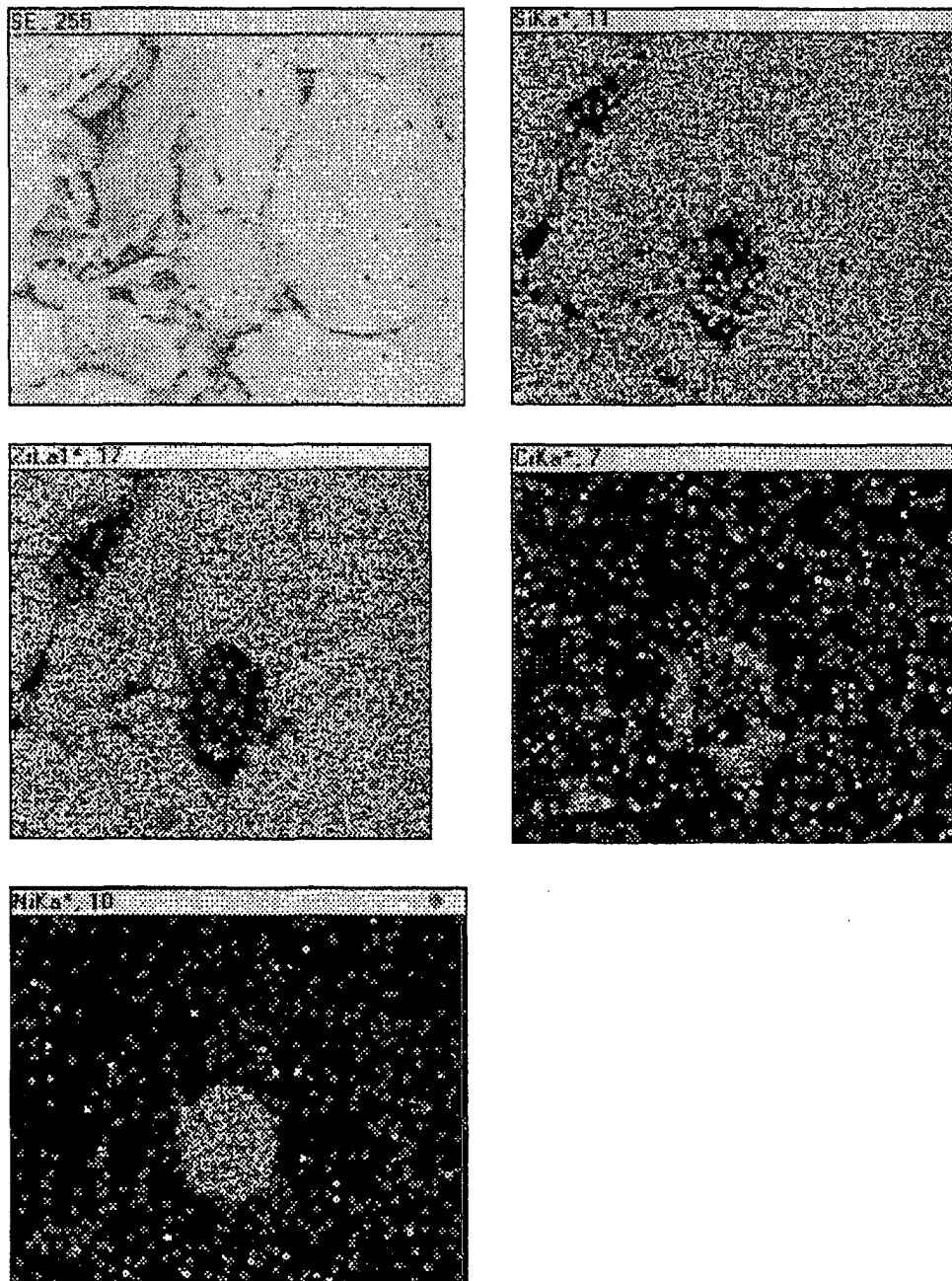


FIG 12