Journal for Electrochemistry and Plating Technology

JEPT

Edited by: DGO-Fachausschuss Forschung – Hilden / Germany

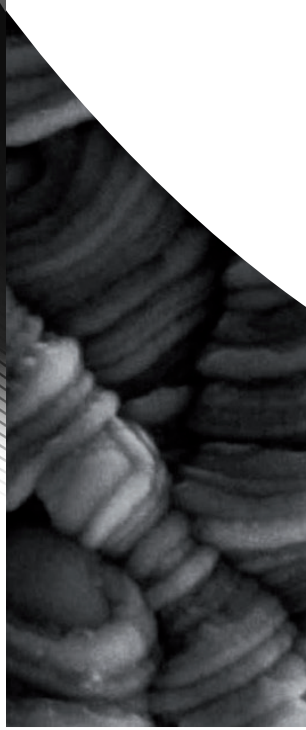
MICROSTRUCTURE AND WEAR-RESISTANCE OF APS ALUMINA ON STEELT

Phase composition and parameters of micro-structure and properties in plasma-sprayed alumina coatings on steel as a function of the substrate temperature (in the range 200 - 400 °C) and coating thickness have been analysed. It has been found that increasing the temperature of the substrate and the coating thickness from 90 to 500 µm leads to the change of the phase composition and residual macrostresses. In all the investigated coatings the predominating is γ-Al_2O_3 phase although some α-Al_2O_3 and amorphous alumina have been also formed. At higher substrate temperature and higher coating thickness a lower amount of the amorphous phase and a higher amount of the α-Al_2O_3 have been formed. In all the investigated coatings tensile residual macro-stresses parallel to the surface have been fixed. Their value is minimal in the thicker (500 µm) coating which together with the observed in this deposit...

Received: 2007-07-07
Received in revised form: 2007-11-28
Accepted: 2008-03-04

Keywords: Plasma spraying, alumina coating, cristallographic texture, wear resistance, phase composition, aluminum oxide (Al_2O_3)

By By I. Iordanova, V. Antonov, R. Mirchev, A. Schwenk and G. Nutsch



LEUZE VERLAG
seit 1902

Microstructure and Wear-Resistance of APS Alumina on Steel

Mikrostruktur und Verschleißbeständigkeit von APS-Aluminiumoxid auf Stahl

By I. Iordanova[1], V. Antonov[2], R. Mirchev[1], A. Schwenk[3] and G. Nutsch[4]

Abstract

Phase composition and parameters of micro-structure and properties in plasma-sprayed alumina coatings on steel as a function of the substrate temperature (in the range 200 - 400 °C) and coating thickness have been analysed. It has been found that increasing the temperature of the substrate and the coating thickness from 90 to 500 µm leads to the change of the phase composition and residual macro-stresses. In all the investigated coatings the predominating is γ-Al_2O_3 phase although some α-Al_2O_3 and amorphous alumina have been also formed. At higher substrate temperature and higher coating thickness a lower amount of the amorphous phase and a higher amount of the α-Al_2O_3 have been formed. In all the investigated coatings tensile residual macro-stresses parallel to the surface have been fixed. Their value is minimal in the thicker (500 µm) coating which together with the observed in this deposit minimal share of the amorphous phase and maximal contribution of the α-Al_2O_3 is in a good agreement with its maximal wear-resistance.

Keywords: Plasma spraying, alumina coating, cristallographic texture, wear resistance, phase composition, aluminum oxide (Al_2O_3)

Kurzfassung

Untersucht wurden Phasenzusammensetzung, Mikrostruktur und Eigenschaften von plasmagespritzten Aluminiumoxidschichten auf Stahl in Abhängigkeit von der Substrattemperatur (200 bis 400 °C) und der Schichdicke. Mit steigender Substrattemperatur und Erhöhung der Schichtdicke von 90 auf 500 µm ändern sich Phasenzusammensetzung und Makrospannungen. Bei allen untersuchten Schichten dominiert γ-Al_2O_3, wobei auch α-Al_2O_3 und amorphes Aluminiumoxid vorkommt. Bei höheren Substrattemperaturen und Schichtdicken sinkt der Anteil an amorphem Al_2O_3 und der an α-Al_2O_3 nimmt zu. Bei allen untersuchten Schichten ergeben sich stabile Makroeigenspannungen parallel zur Oberfläche. Deren Wert ist bei dicken Schichten (500 µm) am geringsten. Der in den Untersuchungen beobachtete geringe Anteil an amorpher Phase und maximalem Anteil an α-Al_2O_3 der Schichten steht im Einklang mit der maximaler Verschleißbeständigkeit.

Schüsselworte: Plasmaspritzen, Aluminiumoxidschichten, kristallographische Textur, Verschleißbeständigkeit, Phasenzusammensetzung, Aluminiumoxid (Al_2O_3)

Paper: ***Received:*** 2007-07-07 / ***Received in revised form***: 2007-11-28 / ***Accepted***: 2008-03-04

1 Introduction

Surface engineering is an economic way for the production of high-quality materials and machine parts for many industrial sectors. Plasma spraying has become a leading industrial technology for the application of hard, wear- and corrosion-resistant coatings on different substrate materials. In this technique, a high energy heat source is used to melt and project fine particles onto the substrate material. On impact, the molten droplets cool down by

1 Einleitung

Beschichtungstechnik ist ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von hochqualitativen Werkstoffen und Teilen für viele Industriebereiche. Zur Erzeugung von harten, verschleiß- und korrosionsbeständigen Schichten auf unterschiedlichen Werkstoffen wurde das Plasmaspritzen eine der führenden Technologien. Hierbei werden mit einer hochenergetischen Quelle feine Teilchen aufgeschmolzen und auf eine Oberfläche befördert. Nach

[1] Dept. Solid State Physics and Microelectronics, Faculty of Physics, University of Sofia, Sofia, Bulgaria
[2] Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, Sofia, Bulgaria
[3] GTV GmbH & Co.KG, Abt. Forschung und Entwicklung Luckenbach, Germany
[4] Department of Materials Engineering, Technical University of Ilmenau, Germany

heat transfer to the substrate and solidify in strongly non-equilibrium conditions to form the film.

Air plasma spraying (*APS*) is a relatively simple method and is a widely used commercial technique for the application of ceramic deposits, in particular alumina coatings. However, as has been observed previously [1-4], the applied *APS* coatings usually contain some typical defects, namely lattice imperfections, residual stresses, voids, cracks, incorporated un-melted and oxidized particles, etc. which must be controlled because of their influence on the properties of the coatings.

Alumina (Al_2O_3) possesses some useful properties, namely high hardness, wear- and corrosion-resistance, protection abilities against the permeation of different kinds of radiation, specific electric and optic properties. These all are properties, which make the coated materials with Al_2O_3 very useful for a number of industrial sectors such as the production of cutting tools and for the needs of optical, microelectronics, reactor industries etc. [5 - 12]. The microstructure parameters of alumina coatings and hence their macro-properties are strongly dependent on the technology of application. For example, in Ref. [12] the effect of substrate temperature on the microstructure and properties of Al_2O_3 coatings applied on steel by pulsed magnetron sputtering has been analyzed. It has been shown that depending on the substrate temperature (Ts) the coating may have either amorphous (at lower Ts) or polycrystalline (at higher Ts) microstructure, the latter being built up either by γ-Al_2O_3 or α-Al_2O_3, or by a mixture of these two polymorphous modifications of alumina. According to the same reference, the transformation from amorphous to polycrystalline structure is accompanied by a hardness increases from 10 GPa (corresponding to the amorphous alumina) to 19 GPa (when the coating is built up by γ-Al_2O_3) or even to 22 GPa (for the coating built up by α-Al_2O_3).

In the present paper, the influence of the spraying conditions during the air plasma spraying (*APS*) of alumina coatings on their phase composition, microstructure parameters and wear-resistance has been studied.

dem Auftreffen kühlen die geschmolzenen Tropfen durch Wärmeabgabe an das Substrat ab und bilden durch schnelles Erstarren außerhalb des Gleichgewichts die Schicht.

Atmosphären-Plasmaspritzen (*APS*) ist eine relativ einfache Methode, die in breitem Umfang zur Abscheidung von keramischen Schichten, besonders solchen mit Aluminiumoxid, eingesetzt wird. Wie bereits aufgezeigt wurde [1-4], enthalten die *APS*-Schichten allerdings typische Defekte wie Gitterfehler, Eigenspannungen, Poren, Risse oder ungeschmolzene und oxidierte Partikel; da sie die Schichteigenschaften beeinflussen, müssen sie überwacht werden.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) besitzt einige vorteilhafte Eigenschaften wie hohe Härte, Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, Absorption von radioaktiver Strahlung sowie besondere elektrische und optische Eigenschaften. All dies sind Eigenschaften, die mit Al_2O_3 beschichtete Werkstoffe für viele Industrieanwendungen wie der Herstellung von Schneidewerkzeugen und den Einsatz für optische, mikroelektronische und reaktortechnische Zwecke [5-12] vorteilhaft machen. Die Mikrostrukturparameter von Aluminiumoxidschichten und daraus folgend deren Makroeigenschaften hängen in erster Linie von der Auftragungstechnik ab. So wird beispielsweise in [12] der Effekt der Substrattemperatur beim gepulsten Magnetronsputtern auf Mikrostruktur und Eigenschaften der Al_2O_3-Schichten auf Stahl analysiert. Es wurde gezeigt, dass abhängig von der Substrattemperatur (Ts) die Schicht entweder amorphe (niedere Ts) oder polykristalline (höhere Ts) Mikrostruktur besitzt, und das Gitter entweder aus γ-Al_2O_3 oder α-Al_2O_3 oder einer Mischung aus diesen beiden polymorphen Aluminiumoxidmodifikationen besteht. Der selben Quelle zufolge ist die Umwandlung von der amorphen in die polykristalline Struktur mit einer Härtesteigerung von 10 GPa (für amorphes Aluminiumoxid) auf 19 GPa (wenn die Schicht aus γ-Al_2O_3 besteht) und sogar auf 22 GPa (für eine Schicht aus α-Al_2O_3) verbunden.

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Spritzbedingungen beim Atmosphären-Plasmaspritzen (*APS*) von Aluminiumoxidschichten und deren Phasenzusammensetzung, Mikrostrukturparameter sowie Verschleißwiderstand untersucht.

Tab. 1: Spraying conditions / Spritzbedingungen

Spraying parameter	*Value*
Distance to the sample	90 mm
Gas flow rate for Ar	44 l/min
Gas flow rate for H_2	6 l/min
Electrical current	600 A
Voltage	59 V

Tab. 2: Coatings' parameters / Schichtparameter

Title	*Coating's thickness*	*Substrate temperature*
Sp.1	90 µm	200 °C
Sp.2	90 µm	300 °C
Sp.3	90 µm	400 °C
Sp.4	500 µm	300 °C

2 Experimental techniques

2.1 Plasma spraying of coatings

From the substrate material, which was 3 mm thick sheet ferrite steel ST37, a number of rectangular 70x50 mm samples were cut. Just before the coating applications, the substrate surface was sand-blasted to a roughness Ra = 4 µm, cleaned with acetone and dried. The atmospheric plasma spraying (*APS*) of the coating material (Al_2O_3 powder) was performed by *Medicoat AG* apparatus. A mixture of argon and hydrogen was used as a plasma gas. The spraying parameters, with the exception of the substrate temperature and coating thickness, were kept the same for all the applications and are given in *Table 1*. The description of the analysed coatings is listed in *Table 2*. During the spraying process the substrate temperature was measured by a thermocouple fixed to the back surface of the coated plate. In order to reduce the number of experimental variables measures were taken to keep the substrate temperature approximately constant trough the whole of each coating run. Since the samples were heated by the plasma jet itself, temperature was controlled by directing the plasma alternately towards and away from the substrate. In this way it was possible to keep the various substrates at the previously planned values of 200 °C, 300 °C and 400 °C throughout the spraying process.

2.2 Description of the experimental techniques

X-ray powder diffraction experiments were performed on *URD6 Seiferd & Co* diffractometer with Cu Kα radiation and secondary plane graphite monochromator placed in front of the scintillation detector. Two geometries, namely symmetric *Bragg-Brentano* (*B-B*) [13] and *grazing incidence asymmetric Bragg diffraction* (*GIABD*) [14] have

2 Experimentelle Techniken

2.1 Plasmaspritzschichten

Als Substrat diente ferritischer Stahl St37 mit 3 mm Dicke, aus dem rechteckige Proben von 70x50 mm Größe ausgeschnitten wurden. Direkt vor dem Beschichten wurden die Proben sandgestrahlt auf eine Rauheit von Ra = 4 µm, mit Aceton gereinigt und getrocknet. Das Atmosphären-Plasmaspritzen des Schichtmaterials (Al_2O_3-Pulver) wurde mit einer Anlage der *Medicoat AG* ausgeführt. Als Plasmagas dient eine Mischung aus Argon und Wasserstoff. Die Spritzparameter, mit Ausnahme von Substrattemperatur und Schichtdicke, wurden in allen Versuchen gleich gehalten und entsprechen den Angaben in *Tabelle 1*. *Tabelle 2* enthält die Bezeichnung der untersuchten Schichten. Während der Beschichtung wurde die Temperatur des Substrats über ein auf der Rückseite der Proben angebrachtes Thermoelement gemessen. Um die Zahl der Versuchsparameter zu reduzieren, wurde die Temperatur des Substrats während jedes Beschichtungsvorgangs annähernd konstant gehalten. Da die Proben durch den Plasmastrahl selbst aufgeheizt wurden, wurde die Temperatur durch Bewegen des Plasmastrahls zum Substrat und von diesem weg überwacht. Dadurch war es möglich, die Substrate auf den gewählten Temperaturen von 200, 300 und 400 °C während des Spritzvorganges zu halten.

2.2 Beschreibung der Untersuchungstechniken

Die Beugungsuntersuchung des Pulvers mit Röntgenstrahlung wurde mit dem Diffraktometer *URD6* von *Seiferd & Co.* mit Cu Kα-Strahlung und einem Nebenebenen-Graphitmonochromator vor dem Szintillationsdetektor ausgeführt. Zwei Geometrien, die symmetrische *Bragg-Brentano* (*B-B*) [13] und die *asymmetrische Bragg-Beugung bei streifendem*

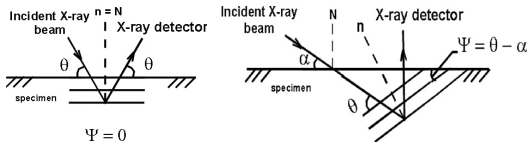


Fig. 1: Schematic of the symmetric B-B (a) and GIABD (b) geometries
Abb. 1: Schema der B-B- (a) und GIABD-Symmetrie (b)

been employed for the registration of diffraction patterns. A schematic showing the orientation of crystallographic planes contributing to the formation of diffraction peaks for the two geometries is represented in *Figure 1*. The patterns registration in the B-B mode is realised via the usual θ-2θ scans while for the registration in the *GIABD* mode the sample is fixed at a constant incident angle (α) and only the detector performs a 2θ scan.

For the quantitative estimation of the diffraction peak parameters they have been computer simulated applying three of the analytical fitting functions suggested in Ref. [15]. For all the analysed peaks, the best fit was obtained with a *Pseudo-Voigt* function. Phase composition, crystallographic texture and residual stresses in the applied coatings have been studied.

Wear-resistance tests were performed on *Saml. Deniso & Son Ltd.* equipment with 0.25 inch (6.35 mm) WC ball loaded with 100 g and performing circular runs with a velocity of 3 000 runs per minute on the sample surface. The interaction between the WC ball and the investigated coating was, 30 min. The wear-resistance was characterised by the width of the circular trace made by the ball on the surface.

3 Experimental results and discussion

3.1 Phase composition

Figure 2 represents the diffraction patterns registered in *B-B* geometry for the initial Al_2O_3 powder (*Fig. 2a*) and the sprayed alumina coatings (*Fig. 2b* and *2c*). It is obvious that the patterns of the applied coatings differ from those registered for the initial alumina powder. The more precise observation of these patterns in a proper scale and the qualitative

Einfall (*GIABD*) [14], wurden zur Aufzeichnung der Beugungsmuster eingesetzt. *Abbildung 1* zeigt schematisch die Orientierung der kristallographischen Ebenen, wie sie sich aus den Streuungspeaks der beiden Geomtrien ergeben. Die Aufzeichnung der Beugungsmuster bei der *B-B*-Geometrie erfolgt mit den üblichen θ-2θ-Scans, während für die Aufzeichnung mit dem *GIABD*-Verfahren die Probe auf einem konstanten Einfallwinkel gehalten wird und der Detektor den 2θ-Scan ausführt.

Zur quantitativen Bestimmung der Paramter der Beugungspeaks wurden Simulationsroutinen mit den in Quelle [15] angegebenen Funktionen durchgeführt. Für dei untersuchten Peaks ergab die Pseudo-Voigt-Funktion die beste Näherung. Untersucht wurden die Phasenzusammensetzung, die kristallographische Struktur und die Eigenspannungen der Schichten.

Die Tests zur Verschleißbeständigkeit wurden mit einer Einrichtung der *Saml. Deniso & Son Ltd.* mit einer WC-Kugel (6,35 mm Ø), einer Belastung von 100 g und einer Umlaufgeschwindigkeit der Kugel von 3000 Umdrehungen pro Minute vorgenommen. Die Kontaktdauer zwischen WC-Kugel und Oberfläche lag pro Probe bei 30 min. Die Verschleißbeständigkeit ergab sich aus der Breite der durch die Kugel erzeugten Verschleißspur in der Oberfläche.

3 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

3.1 Phasenzusammensetzung

Abbildung 2 zeigt die Beugungsmuster für das Al_2O_3-Ausgangspulver (*Abb. 2a*) und die aufgespritzte Schicht (*Abb. 2b*), aufgenommen mit der *B-B*-Geometrie. Es ist deutlich erkennbar, dass die Muster der aufgetragenen Schichten von denen des Ausgangspulvers abweichen. Eine genauere Betrachtung dieser Muster bei höherer Auflösung

X-ray phase analysis subsequently performed showed that the initial powder is a mono-phase and contains only α-Al_2O_3 while the sprayed coatings which have predominately polycrystalline microstructure contain a mixture of two phases namely γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3. The standard *JCPDS* patterns (namely *PDF 10-0425/1997* and *PDF 46-1212/1997*) corresponding to these two phases are given at the bottom of the figure.

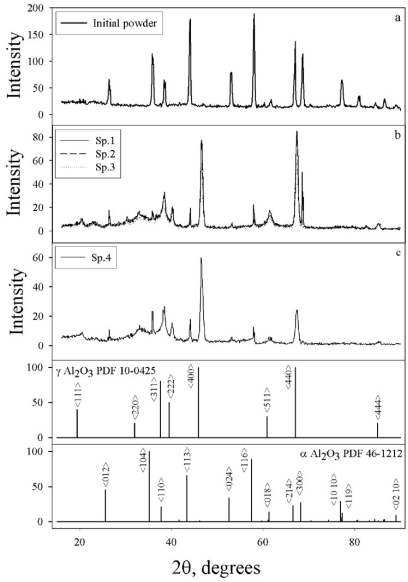


Fig. 2: X-ray diffraction patterns for the initial alumina powder (a) and for the applied thin (b) and thick (c) coatings together with the JCPDS standard files for α-Al_2O_3 and γ-Al_2O_3

Abb. 2: Röntgenbeugungsmuster für das Ausgangspulver (a) und die aufgetragenen Schichten mit geringer (b) und hoher (c) Dicke, sowie den Angaben für die JCPDS-Standards für α-Al_2O_3 und γ-Al_2O_3

According to the binary Al-O system, the only stable phase is α-Al_2O_3, but there are in addition a few metastable phases one of which is γ-Al_2O_3. The α-Al_2O_3 and γ-Al_2O_3 represent two polymorphous modifications the first of which belongs to the hexagonal crystallographic system ($R\bar{3}c$ space group) while the second is related to the cubic system ($Fm\bar{3}m$ space group). The presence of the metastable γ-Al_2O_3, which was not presented in the initial powder, could be attributed to the non equilibrium solidification of the arriving molten particles to the steel substrate. The proportions of the observed alumina phases have been evaluated using the following theoretical expression for the diffraction peak intensity [13] applied in the present investigation to the α-Al_2O_3 phase:

und die später durchgeführte qualitative Röntgenphasenanalyse zeigten, dass das Ausgangspulver einphasig ist und nur α-Al_2O_3 enthält, während die gespritzten Schichten mit einer Mischung aus den beiden Phasen γ-Al_2O_3 und α-Al_2O_3 vorwiegend polykristallin sind. Die entsprechenden Standard-*JCPDS*-Muster (*PDF 10-0425/1997* und *PDF 46-1212/1997*) sind im unteren Teil der *Abbildung 2* gezeigt.

Entsprechend dem binären Phasendiagramm Al-O ist α-Al_2O_3 die einzige stabile Phase, allerdings existieren einige metastabile Phasen, von denen eine das γ-Al_2O_3 ist. α-Al_2O_3 und γ-Al_2O_3 repräsentieren zwei polymorphe Modifikationen, von denen die erste zum hexagonalen Typ (R3c Gruppe) zählt und die zweite dem kubischen System ähnlich ist (Fm3m Gruppe). Die Anwesenheit von metastabilem γ-Al_2O_3, das im Ausgangspulver nicht vorhanden war, könnte auf die Erstarrung außerhalb des Gleichgewichtszustandes beim Auftreffen der geschmolzenen Partikel auf die Oberfläche zurückzuführen sein. Die Eigenschaften der gefundenen Aluminiumoxidphasen wurden unter Anwendung der folgenden theoretischen Beziehung für die Intensität der Beugungspeaks [13] für die vorliegende Untersuchung auf die α-Al_2O_3-Phase abgeschätzt:

$$I^{\alpha}_{hkl} = I_0\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2(2\theta)\cos\theta} |F_{hkl}|^2 \frac{1}{2\mu} \frac{p_{hkl}}{V^2_{u.c.}} T V_{\alpha} \qquad <1>$$

where:

I_0 – intensity of the initial beam;
e^2/mc^2 – classical electron radius;
θ – Bragg angle,
F_{hkl} – structure factor;
μ – linear absorption coefficient;
p_{hkl} – multiplicity factor;
$V_{u.c.}$ – unit cell volume;
T – Debye-Waller factor;
V_α – volume fraction of the analyzed phase.

Thus, taking into account that the initial alumina powder contains 100 % α-Al_2O_3 and from the relation between the intensities of any two corresponding {hkl} diffraction peaks registered under the same conditions from the initial powder and from the sprayed coating, the volume share of the α-Al_2O_3 phase in the coating ($V_\alpha^{coating}$) can be estimated from the following expression:

mit:

I_0 – Intensität des Ausgangsstrahls;
e^2/mc^2 – klassischer Elektronenradius;
θ – Braggwinkel;
F_{hkl} – Strukturfaktor;
μ – linearer Absorptionskoeffizient;
p_{hkl} – Multiplikator;
$V_{u.c.}$ – Volumen der Einheitszelle;
T – Debye-Waller-Faktor;
V_α – Volumenanteil der analysierten Phase.

Wird zudem davon ausgegangen, dass das Ausgangspulver 100 % α-Al_2O_3 enthält und aufgrund der Beziehung zwischen den Intensitäten der entsprechenden {hkl} Beugungspeaks, die unter vergleichbaren Bedingungen beim Ausgangspulver und der Schicht gefunden wurden, ist der Volumenanteil der α-Al_2O_3-Phase in der Schicht ($V_\alpha^{coating}$) mit der folgenden Beziehung bestimmbar:

$$\frac{V_\alpha^{coating}}{V_\alpha^{powder}} = \frac{(I_{hkl}^\alpha)^{coating}}{(I_{hkl}^\alpha)^{powder}} \cdot \frac{(V_{u.c.}^2)^{coating}}{(V_{u.c.}^2)^{powder}} \qquad <2>$$

In the present investigation, the intensities (I_{hkl}^α) of the corresponding diffraction peaks registered for the analyzed coatings and the initial powder have been evaluated by fitting with a *Pseudo-Voigt* expression. The unit cell volumes have been measured using the crystallographic computer program *Powder* which requires as input parameters the angular positions of all the registered peaks for α-Al_2O_3 (i.e. their centroids, defined via the performed fitting), the corresponding Miller indexes {hkl}, the symmetry group of the analyzed alumina phase and the used X-ray wavelength.

Thus, from the evaluated intensities of the corresponding diffraction peaks and the unit cell volumes for the initial powder and analysed coating, and having in mind that V_α^{powder} = 100%, from *equation <2>* the volume fraction ($V_\alpha^{coating}$) of α-Al_2O_3 in the coating can be evaluated. This analysis has been performed for {104} and {113} α-Al_2O_3 diffraction peaks and the results are represented in *Figure 3*. It is obvious that in all the deposits, the share of the alpha alumina phase is less than 10 % and is the highest in the thickest coating (Sp.4). For the thin coatings, a tendency of an increase in the fraction of alpha alumina with increasing application

In der vorliegenden Untersuchung wurden die Intensitäten (I_{hkl}^α) der korrespondierenden Beugungspeaks für die untersuchten Schichten und das Ausgangspulver mit der *Pseudo-Voigt*-Beziehung ermittelt. Das Volumen der Einheitszelle wurde unter Verwendung des Kristallographie-Programms *Powder* ermittelt, das als Eingabeparameter die Winkelpositionen aller festgestellter Peaks für α-Al_2O_3 (d.h. ihrer Schwerpunkte, definiert durch eine Näherung), die korrespondierenden Miller-Indizes {hkl}, die Symmetriegruppe der analysierten Aluminiumoxidphase und die Wellenlänge der eingesetzten Röntgenstrahlung.

Damit und ausgehend von der bestimmten Intensität der korrespondierenden Beugungspeaks, dem Volumen der Einheitszelle des Ausgangspulvers und der untersuchten Schicht sowie unter Berücksichtigung von V_α^{powder} = 100%, kann aus *Gleichung <2>* der Volumenanteil ($V_\alpha^{coating}$) von α-Al_2O_3 in der Schicht ermittelt werden. Diese Analyse wurde für die α-Al_2O_3-Beugungspeaks {104} und {113} durchgeführt; die Ergebnisse sind in *Abbildung 3* enthalten. Es zeigt sich klar, dass in allen Schichten der Anteil der α-Phase unter 10 % liegt und am höchsten in der dicksten Schicht (Sp.4) ist. Für dünnen Schichten ist eine Tendenz zur Zunahme beim Anteil an

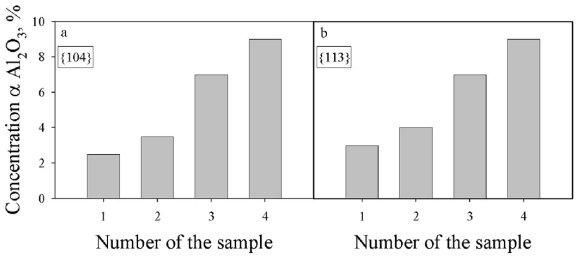


Fig. 3: Results from the quantitative phase analysis performed using the intensities of the {104} (a) and {113} (b) α-Al_2O_3 diffraction peaks

Abb. 3: Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse aufgrund der Intensitäten der {104}- (a) und {113}-Beugungspeaks (b) von α-Al_2O_3

temperature is observed. Obviously in these coatings increasing the substrate temperature leads to the solidification of the arriving liquid droplets at a lower rate (i.e. at conditions closer to equilibrium) which favors the formation of the stable α-Al_2O_3 phase. For the thick coating (Sp.4) the longer application period during which the already deposited material is exposed to a high temperature influence is probably the factor which promotes the transformation of the initially formed metastable γ-Al_2O_3 into the stable α-Al_2O_3 phase.

Although the diffraction patterns represented in *Figure 2b* and *2c* are typical for polycrystalline materials, in the range of 2θ between 25° and 40°, the background has an increased intensity which reveals that in the applied coatings in addition to the predominately polycrystalline phases, a small amount of a disordered and amorphous-like phase has also been formed. This particular region of the registered patterns with the increased background (amorphous halo) and diffraction peaks on the top of it is represented in *Figure 4*. As it is obvious when the temperature is higher (*Fig. 4a* and *4b*) and the application period is longer (as it is for the thick coating – *Fig. 4c*) the amorphous halo tends to decrease in intensity which means that under these conditions the formation of crystalline phases is encouraged. In *Figure 4d* the amorphous halo region corresponding to the thick coating (Sp.4) and registered in *B-B* and in *GIABD* geometries is presented. As the X-ray beam penetration depth

α-Aluminiumoxidphase mit steigender Spritztemperatur zu beobachten. Offensichtlich führt die steigende Substrattemperatur in diesen Schichten zur langsameren Erstarrung der auftreffenden flüssigen Tropfen (durch die Bedingungen näher am Gleichgewicht), wodurch die Bildung der stabilen α-Al_2O_3-Phase bevorzugt wird. Für dickere Schichten (Sp.4) ist die längere Einwirkdauer, während der bereits abgeschiedenes Material einer höheren Temperatur ausgesetzt ist, der bestimmende Faktor, der die Umwandlung von ursprünglich metastabilem γ-Al_2O_3 in stabiles α-Al_2O_3 fördert.

Obwohl die in *Abbildung 2b* und *2c* gezeigten Beugungsmuster für polykristallines Material typisch sind, macht sich der Hintergrund im Bereich von 2θ zwischen 25° und 40° durch eine zunehmende Intensität bemerkbar, die in den aufgebrachten Schichten neben den vorwiegend polykristallinen Phasen auf einen geringen Anteil an Kristallfehlern und amorph erscheinende Phasen hindeuten. Die speziellen Bereiche der aufgenommenen Muster mit dem stärker werdenden Hintergrund (amorphes Halo) und den überlagerten Beugungspeaks zeigt *Abbildung 4*. Es ist offensichtlich, dass mit steigender Temperatur (*Abb. 4a* und *4b*) und längeren Beschichtungszeiten (wie für dicke Schichten üblich – *Abb. 4c*) der amorphe Halo zu niedrigeren Intensitäten führt; dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen die Bildung der kristallinen Phasen gefördert wird. In *Abbildung 4d* korrespondiert der Bereich des amorphen Halo mit der Schichtdicke (Sp.4), was bei der *B-B*- und der *GIABD*-Geometrie

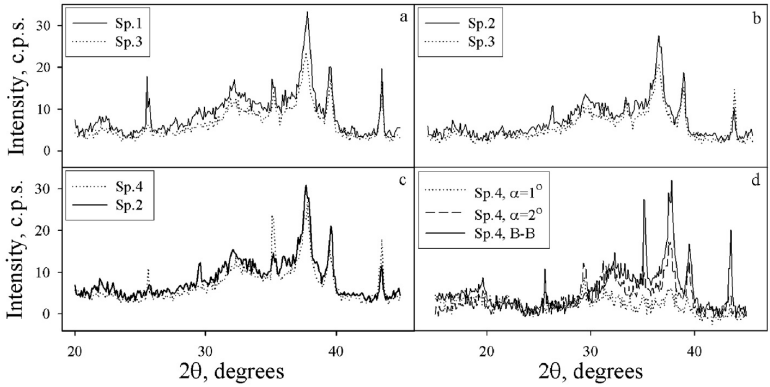


Fig. 4: Amorphous halo for the investigated coatings registered in B-B geometry (a, b, c) and its dependence on the incident angle (i.e. the penetration depth) of the incident X-ray beam (d)

Abb. 4: Amorphes Halo der untersuchten Schichten, bestimmt mit der B-B-Geometrie (a, b, c) und deren Abhängigkeit vom Einfallswinkel (d. h. die Eindringtiefe) des einfallenden Röntgenstrahls (d)

in materials increases when the incident angle is higher, the appearance of the amorphous halo in the three patterns points out that the formed disordered amorphous-like phase is contained through the whole thickness of the coatings including the top surface layers and thus do not represent a transition layer between the substrate and the coating.

3.2 Residual macro-stresses

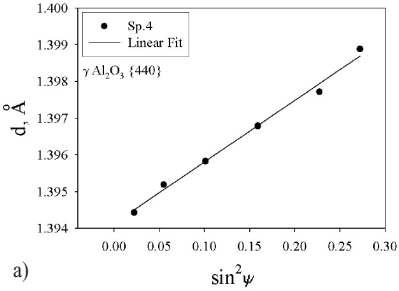
Non equilibrium solidification and the repeated heating-cooling cycles usually lead to the formation of significant residual macro-stresses in the coatings applied by plasma spraying. The analysis performed in the present study of residual macro-stresses is based on the well known $\sin^2\psi$ X-ray diffraction method, and is described in detail in Refs. [13, 16, 17]. According to this method a linear dependence exists between the interplanar distances d_{hkl} of a particular family of crystallographic planes {hkl} and $\sin^2\psi$ (where ψ is the angle between the analysed {hkl} planes and the investigated surface). The d_{hkl} have been evaluated from the fitted diffraction peak value via the *Bragg equation*:

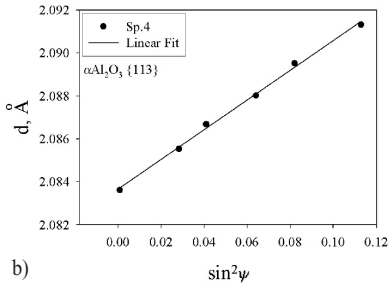
festzustellen ist. Dringt der Röntgenstrahl aufgrund des größeren Einfallswinkels tief in den Werkstoff ein, zeigt sich am amorphen Halo in den drei Mustern, dass die gebildeten, gestörten amorphartigen Phasen über die gesamte Dicke der Schicht verteilt sind und nicht nur am Übergang zwischen Substrat und Schicht auftreten.

3.2 Makroeigenspannungen

Nicht-Gleichgewichtserstarrung und wiederholte Heiz-Kühl-Zyklen führen in der Regel zur Bildung von deutlichen Makroeigenspannungen in Plasmaspritzschichten. Die Analyse der vorliegenden Untersuchung der Makroeigenspannungen beruht auf der gut bekannten $\sin^2\psi$ Röntgenbeugungsmethode, die in den Quellen [13, 16, 17] beschrieben ist. Diesem Verfahren zufolge existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterebenenabstand d_{hkl} einer speziellen Familie von kristallographischen Ebenen {hkl} und $\sin^2\psi$ (wobei ψ der Winkel zwischen analysierter {hkl}-Ebene und untersuchter Oberfläche ist). Der Gitterabstand d_{hkl} wurde aus dem angenäherten Wert des Beugungspeaks aus der *Bragg-Gleichung* ermittelt:

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad <3>$$





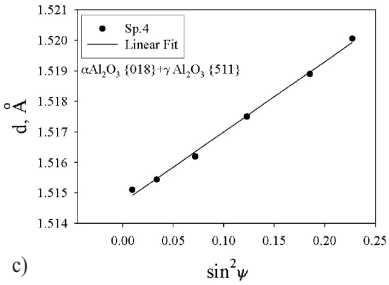


Fig. 5: Linear dependencies d_{hkl} versus $\sin^2\psi$ plotted for the {hkl} peaks of the thick coating (Sp.4): a){440} γ-Al_2O_3; b) {113} α-Al_2O_3; c) an overlapped peak corresponding to {018} α-Al_2O_3 + {511} γ-Al_2O_3

Abb. 5: Lineare Abhängigkeit im Diagramm d_{hkl} gegen $\sin^2\psi$ für die {hkl}-Peaks der dicken Schicht (Sp.4): a) a){440} γ-Al_2O_3; b) {113} α-Al_2O_3; c) überlappender Peak für {018} α-Al_2O_3 + {511} γ-Al_2O_3

where:

θ – peak centroid, obtained from the performed computer simulation;

λ – wavelength of the used characteristic X-ray radiation.

In *Figure 5* some of the plotted d_{hkl} - $\sin^2\psi$ dependencies for the thick coating (Sp.4) are represented. Similar plots have been made for all the investigated coatings and in all cases the linear dependencies with positive gradients have been observed. According to Ref. [16] the residual macro-stresses acting parallel to the investigated surface can be evaluated as follows:

mit:

θ – Peakschwerpunkt aus der angewandten Computersimulation;

λ – Wellenlänge der verwendeten charakteristischen Röntgenstrahlung.

Abbildung 5 zeigt einige der d_{hkl} – $\sin^2\psi$ - Abhängigkeiten für die dicke Schicht (Sp.4). Ähnliche Kurven wurden für alle anderen Schichten aufgenommen und in allen Fällen ergab sich ein linearer Zusammenhang mit einer positiven Steigung. Entsprechend der Quelle [16] wirken die Makroeigenspannungen parallel zur untersuchten Oberfläche und sie lassen sich wie folgt beschreiben:

$$\sigma = \frac{E}{1+\nu}\,\frac{1}{d_0}\,\frac{\partial d}{\partial \sin^2\psi} \qquad <4>$$

where:

E and ν – X-ray elastic constants, namely Young's modulus and Poisson's ratio, respectively, corresponding to the analyzed crystallographic direction;

d_0 and $\partial d/\partial(\sin^2\psi)$ – intercept on the d-axis and the gradient in the linear plot d_{hkl} versus $\sin^2\psi$ respectively.

mit:

E und ν – röntgenographische elastische Konstante, wie E-Modul, Young'scher Modul, Poisson-Verhältnis, entsprechend der untersuchten kristallographischen Richtung;

d_0 und $\partial d/\partial(\sin^2\psi)$ – Abschnitt auf der d-Achse und Gradient in der linearen Darstellung d_{hkl} gegen $\sin^2\psi$.

From *equation <4>* it follows, that the residual macro-stresses will be positive, i.e. tensile ($\sigma > 0$), when the gradient of the plots of d_{hkl} against $\sin^2\psi$ which were linear for all the investigated coatings in the present study, is positive. This result agrees with the theoretical model of *Kuroda* and *Clyne* [18] for residual stresses in thermally sprayed coatings formed due to quenching. Because of a lack of data for the X-ray elastic constants in different crystallographic directions of alumina, the quantitative estimation of the fixed residual macro-stresses was not possible. However, a comparison of the gradients in the plots d_{hkl} versus $\sin^2\psi$ (*Tab. 3*) shows that the value corresponding to the thick coating (Sp.4) is lower than those observed for the thinner deposits. The results presented in *Table 3* suggest that the formed tensile residual macro-stresses decrease with increasing coating thickness and do not depend on the coatings temperature within the investigated temperature range (200 to 400 °C).

Tab. 3: Gradient values $\partial d/\partial(\sin^2\psi)$ in the linear plots d_{113} versus $\sin^2\psi$ / Gradienten $\partial d/\partial(\sin^2\psi)$ der linearen Kurven aus d_{113} gegen $\sin^2\psi$

Sample	$\partial d/\partial(\sin^2\psi)$
Sp.1	0.22 ± 0.003
Sp.2	0.22 ± 0.004
Sp.3	0.22 ± 0.002
Sp.4	0.18 ± 0.001

This result may be due to the fact that the thicker coatings are exposed to the influence of high temperature field longer than the thinner ones. It is known that the residual macro-stresses fixed in the material cause an persistent elastic deformation of its crystal lattice and thus lead to an increase of the internal energy of the material. Thus, the state with high residual macro-stresses is thermodynamically unstable and in such a material some relaxation processes will tend to take place.

For the case of thermal spraying, during the growth the deposits experience the influence of two fields namely high temperature and mechanical, the last caused by the arriving to the surface new particles with relatively high speeds. As a result of the mechanical momentum transfer from the new coming particles to the growing coating the diffusion mobility of its atoms will be higher than when they are exposed to the high temperature influence only. This increased mobility will encourage the redistribution of atoms, i.e. the occurrence of some relaxation processes which is expected to result in

Aus *Gleichung <4>* folgt, dass die Makroeigenspannungen positiv sind (d.h. Zugspannungen, $\sigma > 0$), wenn der Gradient der Kurven aus d_{hkl} gegen $\sin^2\psi$, die bei den Schichten der vorliegenden Untersuchungen alle linear sind, positiv ist. Das Ergebnis passt zum theoretischen Modell von *Kuroda* / *Clyne* [18] für Eigenspannungen in thermischen Spritzschichten durch Abkühlen. Aufgrund fehlender Daten für die röntgenographischen Konstanten der kristallographischen Orientierungen von Aluminiumoxid war die quantitative Bestimmung der Makroeigenspannungen nicht möglich. Allerdings zeigt der Vergleich der Gradienten in den Kurven aus d_{hkl} gegen $\sin^2\psi$ (*Tab. 3*), dass der entsprechende Wert für eine dicke Schicht (Sp.4) niedriger ist als der für eine dünne. Die in *Tabelle 3* zusammengestellten Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Makroeigenspannungen mit steigender Schichtdicke abnehmen und nicht von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich (200 bis 400 °C) abhängen.

Dieses Ergebnis beruht vermutlich darauf, dass dickere Schichten länger einer höheren Temperatur ausgesetzt sind als die dünneren. Es ist bekannt, dass die im Material enthaltenen Makroeigenspannungen zu einer anhaltenden elastischen Deformation des Kristallgitters und damit zu einer Zunahme der inneren Energie des Werkstoffes führt. Deshalb führen Makroeigenspannungen zu einer geringeren thermodynamischen Stabilität und im Werkstoff können Relaxationsprozesse ablaufen.

Im Falle des thermischen Spritzens kommen beim Wachsen der Schichten zwei Einflussbereiche zum Tragen: Hohe Temperatur und Mechanik, letztere durch das Auftreffen der Partikel mit relativ hoher Geschwindigkeit. Die Überführung des mechanischen Moments von den neu ankommenden Partikeln an die wachsende Schicht führt zu einer höheren Diffusionsfähigkeit der Atome als dies bei einer rein thermischen Beaufschlagung der Fall ist. Die erhöhte Mobilität fördert die Umordnung der Atome, z.B. in Form von Relaxionsprozessen, in deren Folge die Makrospannungen reduziert

a decrease of the formed residual macro-stresses. One possibility for such a relaxation may be the case when for some of the crystallites due to the mechanical forces the residual micro-strain transforms into plastic, i.e. when the atoms perform a jump from the interstitial to the lattice point positions. In a macro-scale the result would be a decrease of the residual elastic strain and the residual stresses related.

werden können. Eine Möglichkeit für eine derartige Entspannung ist die Umwandlung von Makroeigenspannungen in eine plastische Verformung, beispielsweise indem Atome von einem Zwischengitterplatz auf einen Gitterplatz wechseln. Makroskopisch betrachtet wird dadurch die vorhandene elastische Belastung abgebaut sowie die damit verbundenen Eigenspannungen.

3.3 Crystallographic texture

In former studies [4, 19] it has been shown that in a number of *APS* metallic coatings, a preferred crystallographic orientation (crystallographic texture) has been observed. In the present paper, an analysis of a preferred crystallographic orientation in the studied alumina *APS* coatings has been performed using evaluation of the pole density P_{hkl} from the registered *B-B* geometry X-ray diffraction patterns. The P_{hkl} value is proportional to the probability that a particular family of crystallographic planes {hkl} are oriented parallel to the surface of the coating. In this study, P_{hkl} has been estimated for the predominant γ-Al_2O_3 phase according to the following *Equation* <5>:

3.3 Kristallographische Textur

Frühere Untersuchungen [4, 19] an einer Reihe von *APS*-Metallschichten haben gezeigt, dass es eine bevorzugte kristallographische Orientierung (Textur) gibt. In der vorliegenden Arbeit wurden die aufgezeichneten Röntgenbeugungsmuster der *B-B*-Geometrie durch Berechnung der P_{hkl}-Poldichte für die *APS*-Aluminiumoxidschichten auf eine bevorzugte kristallographische Orientierung hin untersucht. Der P_{hkl}-Wert ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, dass eine spezielle Familie von kristallographischen Ebenen {hkl} parallel zur Oberfläche der Schicht angeordnet ist. Im hier diskutierten Fall wurde P_{hkl} für die vorherrschende γ-Al_2O_3-Phase nach der *Gleichung* <5> berechnet:

$$P_{hkl} = \frac{\dfrac{I^{sp}_{hkl}}{I^{st}_{hkl}}}{\dfrac{1}{n}\sum \dfrac{I^{sp}_{hkl}}{I^{st}_{hkl}}} \qquad <5>$$

where:

I^{sp}_{hkl} and I^{st}_{hkl} – intensities of the corresponding {hkl} X-ray diffraction peaks for the investigated coating and a texture-less γ-Al_2O_3 standard, registered under the same conditions applying *B-B* geometry;

n – number of the analyzed diffraction peaks (only the lowest diffraction order).

mit:

I^{sp}_{hkl} und I^{st}_{hkl} – Intenstitäten der entsprechenden {hkl}-Röntgenbeugungspeaks für die untersuchte Schicht und für einen texturlosen γ-Al_2O_3-Standard, jeweils unter gleichen Bedingungen mit einer B-B-Geometrie;

n – Anzahl der untersuchten Beugungspeaks (nur die niedrigste Beugungsordnung).

Because no γ-Al_2O_3 powder was available, the I^{st}_{hkl} values were taken from the intensities of the corresponding γ-Al_2O_3 X-ray peaks given in the standard data base *JCPDS* (file *No 10-0425, 1997*). The X-ray patterns have been registered at two perpendicular surface directions defined by the azimuthal φ angles namely $\varphi = 0°$ and $\varphi = 90°$. The shares of P_{hkl} corresponding to different crystallographic {hkl} planes are represented in *Figure 6*. It is obvious that in all the coatings no strong crys-

Weil kein γ-Al_2O_3-Pulver zur Verfügung stand, wurden die I^{st}_{hkl}-Werte der entsprechenden γ-Al_2O_3-Peaks aus dem Datensatz des *JPPDS*-Standards (Datei Nr. *10-0425, 1997*) verwendet. Die Röntgenbeugungsmuster wurden aus zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen der Oberfläche, definiert durch die Azimuthalwinkel φ ($\varphi = 0°$ und $\varphi = 90°$) aufgenommen. Die Anteile der verschiedenen kristallographischen {hkl}-Ebenen zeigt *Abbildung 6*. Es zeigt sich deutlich, dass in keiner Schicht

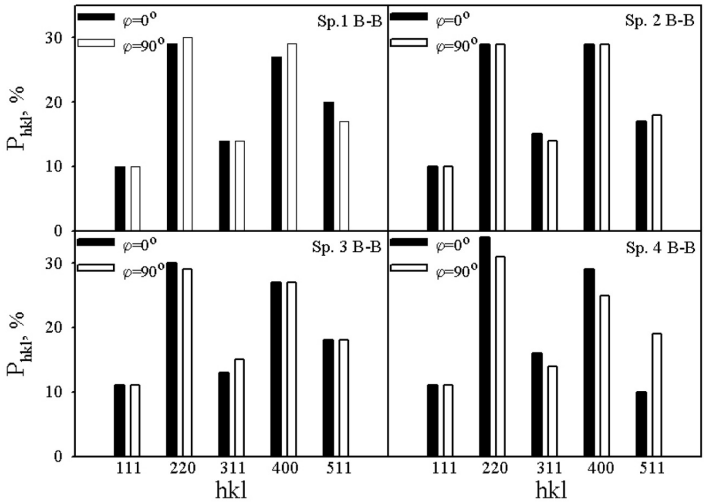


Fig. 6: Charts representing the share (P_{hkl}) of different texture components in the predominating polycrystalline γ-Al_2O_3 phase of the investigated alumina coatings

Abb. 6: Anteil der verschiedenen Texturkomponenten (P_{hkl}) in der vorherrschenden polykristallinen γ-Al_2O_3-Phase der untersuchten Aluminiumoxidschichten

tallographic texture has been formed. The biggest (about 60 %) is the contribution of the micro-volumes which are oriented so that their {110} or {100} crystallographic planes are parallel to the surface. The shares of each of these texture components are almost equal (about 30 % each). No significant differences between the P_{hkl} values estimated for the two perpendicular surface directions (i.e. at φ = 0° and φ = 90°) have been observed which means that the crystallographic directions distribution in the coatings surfaces is also close to random.

3.4 Wear-resistence

As mentioned above, the wear resistance has been characterized via the width of the trace made by the WC ball on the surface. The results are presented in *Table 4* from which follows that the wear of the coating is more sensitive to coatings thickness than to the application temperature, a tendency seen also for residual macro-stresses. The observed increase of the wear-resistance in the thick coating correlates well with the already discussed above increased share of the stable α-Al_2O_3 phase and lower values

eine bevorzugte kristallographische Textur vorliegt. Die am häufigsten vertretene (über 60 %) stammt aus dem Mikrovolumen mit einer Orientierung der {110}- oder {100}-Ebenen parallel zur Oberfläche. Die Anteile dieser beiden Texturkomponenten sind fast gleich (über 30 %). Für die beiden gewählten Oberflächenrichtungen (φ = 0° und φ = 90°) wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den P_{hkl}-Werten festgestellt; dies bedeutet, dass die kristallographischen Richtungen in den Schichten zufällig verteilt sind.

3.4 Verschleißwiderstand

Wie oben erwähnt, wurde die Verschleißbeständigkeit durch Bestimmung der Spurbreite, die eine Wolframcarbidkugel auf der Oberfläche hinterlässt, ermittelt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4* zusammengestellt; danach hängt der Verschleiß mehr von der Schichtdicke als von der Auftragungstemperatur ab, eine Tendenz, die auch bei den Makroeigenspannungen festzustellen war. Die beobachtete Zunahme des Verschleißwiderstandes in der dicken Schicht korreliert gut mit der oben diskutierten Zunahme

Tab. 4: Width of the trace on the coating surface measured after the wear-resistance tests / Spurbreite auf der Oberfläche nach dem Verschleißtest

Sample	*Trace width*
Sp.1	498 ± 2 µm
Sp.2	500 ± 2 µm
Sp.3	501 ± 2 µm
Sp.4	420 ± 2 µm

of the fixed tensile residual stresses in this sample with respect to the thinner ones.

4 Conclusions

Because of the non-equilibrium solidification of the liquid droplets arriving at the coated surface the films applied by plasma spraying technique may contain some metastable and unstable phases. Although the initial powder was 100% α-Al_2O_3, the predominating phase in the investigated *APS* alumina coatings on steel is metastable γ-Al_2O_3 while the contribution of the stable α-Al_2O_3 is less than 10 %. In addition to these two polycrystalline phases, some amount of highly disordered amorphous-like alumina distributed through the whole coating thickness has also been formed.

Higher application temperatures lead to a greater proportion of α-Al_2O_3 and to a smaller proportion of γ-Al_2O_3 in the investigated thinner coatings. From all the studied coatings the thicker one has the greatest fraction of the stable α-Al_2O_3.

Due to the repeated heating-cooling cycles, tensile residual stresses parallel to the coatings surface have been formed. Their value does not depend on the substrate temperature (within the investigated range between 200 °C and 400 °C), but is sensitive to the thickness of the coatings and decreases with the thickness increase.

The maximum is the wear-resistance of the thicker (500 µm) coating which correlates with the lowest value of the tensile residual stresses and the highest share of the hardest α-Al_2O_3 phase observed in this deposit compared to the other investigated.

der stabilen α-Al_2O_3-Phase und den geringeren Werten für die lokale Zugeigenspannungen gegenüber den Proben mit dünneren Schichten.

4 Schlussfolgerungen

Weil die flüssigen Tropfen nach dem Auftreffen auf der Oberfläche beim Plasmaspritzen im Nicht-Gleichgewichtszustand erstarren, besteht die Schicht aus metastabilen und und instabilen Phasen. Während das Ausgangspulver zu 100 % aus α-Al_2O_3 besteht, herrscht in der untersuchten *APS*-Aluminiumoxidschicht auf Stahl das metastabile γ-Al_2O_3 vor und der Anteil des stabilen α-Al_2O_3 liegt unter 10 %. Zusätzlich zu diesen beiden polykristallinen Phasen bilden sich Anteile von stärker gestörtem, amorph-ähnlichem Aluminiumoxid über den gesamten Querschnitt der Schicht.

Höhere Auftragungstemperaturen führen zu einem größeren Anteil an α-Al_2O_3 und zu geringeren Anteilen an γ-Al_2O_3 in den dünneren Schichten. Von allen untersuchten Schichten hatten die dickeren die größten Anteile an stabilem α-Al_2O_3.

Aufgrund der wiederholten Heiz-Kühl-Zyklen entstehen Zugeigenspannungen parallel zur Schichtoberfläche. Deren Wert ist nicht von der Substrattemperatur (im untersuchten Temperaturbereich zwischen 200 und 400 °C) abhängig, er ändert sich allerdings mit der Dicke der Schichten, indem er mit zunehmender Schichtdicke sinkt.

Der höchste Verschleißwiderstand liegt bei dickeren (500 µm) Schichten vor und er korreliert mit dem geringsten Wert an Zugspannungen und dem höchsten Anteil der härtesten α-Al_2O_3-Phase, der in diesen Schichten im Vergleich zu den anderen untersuchten gefunden wurde.

Acknowledgements

Financial supports from the Scientific funds at the Bulgarian Ministry of Education and Science and at the University of Sofia are highly appreciated

Danksagung

Für die finanzielle Unterstützung des Wissenschaftsfonds des Bulgarischen Ministeriums für Bildung und Wissenschaft und der Universität Sofia bedanken sich die Autoren außerordentlich

References / Literatur

[1] W. Gissler, H. A. Jehn (eds.): Euro courses, Mechanical and Materials Science, v.1; Advanced Techniques for Surface Engineering, Klwer Acad. Publishers, (1992)

[2] D. I. Pantelis, P. Psyllaki, N. Alexopoulos; Wear, 237 (2000), 197

[3] I. Iordanova, M. Surtchev, K. S. Forcey; Surf. Coat. Technol., 139 (2001), 118

[4] I. Iordanova, V. Antonov; Galvanotechnik, 3 (2003), 682

[5] M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, M. Schannz; J. Vac. Sci. Technol., A 10 (1992), 1772

[6] P. Frach, U. Heisig, Chr. Gottfried, H. Walde; Surf. Coat. Technol., 59 (1993), 177

[7] K. K. Shih, D. B. Dove; J. Vac. Sci. Technol., A 12 (1994), 321

[8] K. S. Forcey, D. K. Ross, J. C. B. Simpson, D. S. Evans, A. G. Whitaker; J. Nucl. Mater. 161 (1989), 108

[9] K. S. Forcey, D. K. Ross, C. H. Wu; J. Nucl. Mater., 182 (1991), 36

[10] K. S. Forcey, A. Perujo, F. Reiter, P. L. Lolli-Ceroni; J. Nucl. Mater. 200 (1993), 417

[11] G. Nutsch, B. Dzur; in Mater. 15th Intern. Symposium on Plasma Chemistry, Orleans, (2001)

[12] O. Zywitzki, G. Hoetzsch, F. Fietzke, K. Goedicke; Surf. Coat. Technol., 82 (1996), 169

[13] Taylor: X-ray metallography, John Wiley & Sons, New York, (1961)

[14] C. Huang; Advances in X-ray analysis, 33 (1990), 91

[15] J. I. Lankford; Progress Cryst. Growth and Charact., 14 (1987) 185

[16] P. S. Prevey: X-ray Diffr. Res. Stress Techn. Metals handbook, v.10, ninth edition (1986), American Society for Metals, 380

[17] I. Iordanova, V. Antonov, S. Gurkovsky; Surf. Coat. Technol., 153, (2002), 267-275

[18] S. Kuroda, T. W. Clyne; Thin Solid Films, 200 (1991), 49

[19] I. Iordanova, K. S. Forcey; Surf. Coat. Technol. 91 (1997), 17

CONTACT:

EUGEN G. LEUZE VERLAG KG
Ralf Schattmaier
Karlstraße 4
88348 Bad Saulgau
Germany

Email: ralf.schattmaier@leuze-verlag.de
Phone: +49 0 7581 4801-12
Fax: +49 0 7581 4801-10