

# **Einflüsse ausgewählter Prozessparameter auf die Eigenschaften suspensionsgespritzter Wolframcarbid/Cobalt-Beschichtungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene

**Dissertation**

von

M.Sc. Simon Loskyll

aus Prüm

Tag der mündlichen Prüfung: 06.10.2022

Hauptreferent: apl. Prof. Dr. Sven Ulrich

Korreferent: Prof. Dr. Martin Dienwiebel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International  
Lizenz

(CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

# Kurzfassung

Diese Arbeit hatte sich zwei Hauptziele gesetzt. Zum einen die Entwicklung einer sedimentationsstabilen WC/Co-Suspension und zum anderen das gezielte Aufbringen dieser Suspension mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzens (HVOF) mit anschließender Charakterisierung und Bewertung der mikro- bzw. nanostrukturierten WC/Co-Schichten. Zum Erreichen des ersten Hauptziels wurden die Eigenschaften einer wässrigen WC/Co-Suspension mit Hilfe eines Rheologieadditivs modifiziert. Die starke Sedimentationsneigung der dichten WC/Co-Partikel wurde dadurch unterbunden. Oszillationsrheologische Messungen bestätigten, dass die Suspension bei geringer Belastung sedimentationsstabil war. Bei höherer Beanspruchung der Suspension, wie sie bei der Förderung auftritt, blieb die Suspension jedoch fließfähig und konnte im Prozess verspritzt werden. Zur Verfolgung des zweiten Hauptziels wurden aus der Vielzahl an möglichen Einflussparametern zunächst die wichtigsten identifiziert. Der Einfluss der Spritzparameter auf die Schichteigenschaften wurde durch eine systematische Variation der Gaszusammensetzung, des Spritzabstands, der Suspensionsförderrate, der Additivkonzentration sowie einer Stickstoffzuführung untersucht. Die Charakterisierung und Bewertung der Schichten erfolgte hinsichtlich der Morphologie, der Phasenzusammensetzung sowie der mechanischen Eigenschaften. Um den Prozess und die Eigenschaften der Schichten vollumfassend bewerten zu können, wurden die Partikelgeschwindigkeit sowie die Partikeltemperatur im Spritzstrahl analysiert.

Die Versuche haben gezeigt, dass nahezu mit allen Parametersätzen dichte, homogene Schichten erzielt werden konnten. Aufgrund der hohen Verbrennungstemperatur des eingesetzten Brenngases (Ethen) von knapp 3000 °C und einer daraus resultierenden Partikeltemperatur von über 2000 °C ist die Decarburierung so hoch, dass in den Schichten neben WC auch  $W_2C$  und elementares Wolfram enthalten waren. Eine Reduktion der Partikeltemperatur, die jedoch noch nicht ausreichend war, um die Decarburierung zu unterbinden, konnte durch eine Erhöhung der Suspensionsförderrate sowie durch zugeführten Stickstoff erreicht werden. Mithilfe multipler linearer Regression konnten für einige Parameter Modellgleichungen aufgestellt werden, die eine Vorhersage der Zielgröße ermöglichten.

In dieser Arbeit ist es gelungen, sedimentationsstabile WC/Co-Suspensionen herzustellen, die einen stabilen Spritzprozess über einen weiten Parameterbereich ermöglichen. Es wurden homogene WC/Co-Schichten mit sehr geringerer Porosität abgeschieden, die durch eine Verminderung der Decarburierung und einer daraus resultierenden Optimierung der Schichteigenschaften das Potential haben, die Lücke zwischen Dünnschichtverfahren und Dickschichtverfahren zu schließen und ein Ersatz für Hartchrombeschichtungen zu werden.



## Abstract

This work had two main objectives. On the one hand, the development of a sedimentation-stable WC/Co suspension and, on the other hand, the targeted application of this suspension by means of high velocity oxygen fuel spraying (HVOF) with subsequent characterization and evaluation of the micro- or nanostructured WC/Co layers. To achieve the first main objective, the properties of an aqueous WC/Co suspension were modified using a rheology additive. The strong sedimentation tendency of the dense WC/Co particles was thereby suppressed. Oscillatory rheological measurements confirm that the suspension was sedimentation-stable at low loading. However, at higher stresses on the suspension, as occurs during conveying, the suspension remained flowable and can be sprayed in the process. In order to pursue the second main objective, the most important parameters were first identified from the large number of possible influencing parameters. The influence of the spray parameters on the layer properties was investigated by systematically varying the gas composition, the spray distance, the suspension feed rate, the additive concentration and a nitrogen feed. The characterization and evaluation of the coatings was carried out with respect to morphology, phase composition and mechanical properties. In order to fully evaluate the process and the properties of the coatings, the particle velocity and the particle temperature in the spray jet were analyzed.

The tests showed that dense, homogeneous coatings were obtained with almost all parameter sets. Due to the high combustion temperature of the fuel gas used (ethene) of almost 3000 °C and a resulting particle temperature of over 2000 °C, decarburization was so high that the coatings contain  $W_2C$  and elemental tungsten in addition to WC. A reduction in the particle temperature, which was still not sufficient to prevent decarburization, was achieved by increasing the suspension feed rate and adding nitrogen. With the help of multiple linear regression, model equations could be established for some parameters, which allowed a prediction of the target value.

In this work, it was succeeded in producing sedimentation-stable WC/Co suspensions that allow a stable spraying process over a wide range of parameters. Homogeneous WC/Co coatings with very low porosity were deposited, which, by reducing decarburization and thereby optimizing the coating properties as a result, have the potential to close the gap between thin film processes and thick film processes and to become a substitute for hard chrome coatings.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	ix
Symbolverzeichnis.....	xi
<b>1 Motivation und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation .....	1
1.2 Zielsetzung .....	3
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) .....	5
2.2 Verbrennung .....	6
2.3 Partikelwechselwirkungen in Suspensionen .....	8
2.3.1 Die elektrochemische Doppelschicht .....	8
2.3.2 Das $\zeta$ -Potential .....	10
2.3.3 DLVO-Theorie .....	10
2.3.4 Stabilisierungsmechanismen.....	11
2.3.4.1 Elektrostatische Stabilisierung .....	12
2.3.4.2 Sterische Stabilisierung .....	12
2.3.4.3 Verarmungsstabilisierung .....	13
2.4 Grundlagen der Rheologie.....	13
2.4.1 Zwei-Platten-Modell .....	13
2.4.2 Fließ- und Viskositätskurve .....	14
2.4.3 Zeitabhängiges Fließverhalten .....	15
2.4.4 Viskoelastisches Fließverhalten.....	15
2.4.5 Oszillationsversuche .....	16
2.4.5.1 Amplitudentest .....	17
2.4.5.2 Frequenztest.....	18
2.4.5.3 Zeitabhängiger Strukturwiederaufbau (3-Intervall- Thixotropie-Test) .....	19
2.5 Suspensionsrheologie .....	19
2.5.1 Partikelkonzentration .....	19
2.5.2 Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelform.....	20
2.5.3 Elektrische Ladung .....	21
2.6 Materialsystem Wolframcarbid/Cobalt (WC/Co).....	21
2.6.1 Phasenbildung.....	23
2.6.2 Härte und Bruchzähigkeit .....	27
2.6.3 Verschleiß .....	29
<b>3 Stand der Forschung .....</b>	<b>33</b>
3.1 Suspensionsspritzen von Oxidkeramiken .....	33
3.1.1 Herstellung von Oxidkeramiksuspensionen.....	35
3.1.2 Vergleich suspensionsgespritzter (HVSFS) mit pulvergespritzten Oxidkeramik-Schichten .....	36

3.2	Suspensionsspritzen von Hartmetallen.....	37
3.3	Wässrige WC/Co Suspension.....	38
3.3.1	Reaktion von WC/Co mit H <sub>2</sub> O.....	38
3.3.2	Dispergiermittel für WC/Co-Suspensionen.....	39
3.4	Einfluss der Prozessparameter.....	40
3.4.1	Brennstoff und Sauerstoff.....	40
3.4.2	Spritzabstand.....	41
3.4.3	Suspensionsförderrate.....	42
3.4.4	Partikelgröße.....	43
3.4.5	Brennkammer und Düsengeometrie.....	44
3.4.6	Versatz und Überfahrgewindigkeit.....	44
3.4.7	Flammenkühlung mittels Stickstoff.....	45
<b>4</b>	<b>Material und Methoden.....</b>	<b>47</b>
4.1	Bestandteile der Suspension.....	47
4.1.1	WC/Co-Pulver.....	47
4.1.2	Additive.....	49
4.2	Herstellung der Suspension.....	50
4.3	Beschichtungsprozess.....	51
4.4	Mess- und Analysemethoden.....	52
4.4.1	Bestimmung der rheologische Eigenschaften.....	52
4.4.2	Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur....	53
4.4.3	Phasenanalyse.....	54
4.4.4	Bestimmung der Mikrohärtigkeit und des elastischen Eindringmoduls .....	56
4.4.5	Bestimmung des Trocken-Schwing-Gleitverschleißes.....	57
4.4.6	Bestimmung der Schichtrauheit.....	58
4.4.7	Bestimmung des Auftragswirkungsgrads.....	59
4.4.8	Bestimmung der Porosität.....	59
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>61</b>
5.1	Suspensionsherstellung.....	61
5.1.1	Ergebnisse Stellmittelversuche.....	61
5.1.2	Diskussion Kompaktierung.....	62
5.1.3	Rheologische Eigenschaften.....	63
5.1.4	Diskussion der rheologischen Eigenschaften.....	67
5.2	Spritzversuche.....	69
5.2.1	Einfluss der Prozessgase.....	69
5.2.1.1	Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und –temperatur....	70
5.2.1.2	Diskussion Partikelgeschwindigkeit und –temperatur....	72
5.2.1.3	Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate.....	73
5.2.1.4	Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate.....	76
5.2.1.5	Ergebnisse der Phasenanalyse.....	80
5.2.1.6	Diskussion Phasenanalyse.....	83
5.2.1.7	Ergebnisse Härtemessung.....	86



5.2.1.8	Diskussion Härtemessung .....	87
5.2.1.9	Ergebnisse Verschleißtest .....	90
5.2.1.10	Diskussion Verschleißtest .....	95
5.2.2	Einfluss des Spritzabstands .....	101
5.2.2.1	Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und -temperatur ...	101
5.2.2.2	Diskussion Partikelgeschwindigkeit und -temperatur ...	102
5.2.2.3	Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	104
5.2.2.4	Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	106
5.2.2.5	Ergebnisse Phasenanalyse.....	108
5.2.2.6	Diskussion Phasenanalyse .....	108
5.2.2.7	Ergebnisse Härtemessung.....	110
5.2.2.8	Diskussion Härtemessung .....	111
5.2.2.9	Ergebnisse Verschleißtest .....	112
5.2.2.10	Diskussion Verschleißtest .....	114
5.2.3	Einfluss des Suspensionsflusses .....	117
5.2.3.1	Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	117
5.2.3.2	Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	119
5.2.3.3	Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	120
5.2.3.4	Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	122
5.2.3.5	Ergebnisse Phasenanalyse.....	123
5.2.3.6	Diskussion Phasenanalyse .....	124
5.2.3.7	Ergebnisse Härtemessung.....	125
5.2.3.8	Diskussion Härtemessung .....	126
5.2.3.9	Ergebnisse Verschleißtest .....	127
5.2.3.10	Diskussion Verschleißtest .....	130
5.2.4	Einfluss der Rheologieadditivkonzentration .....	132
5.2.4.1	Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	132
5.2.4.2	Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	133
5.2.4.3	Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	134
5.2.4.4	Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	136
5.2.4.5	Ergebnisse Phasenanalyse.....	137
5.2.4.6	Diskussion Phasenanalyse .....	138
5.2.4.7	Härtemessung.....	139
5.2.4.8	Diskussion Härtemessung .....	140
5.2.4.9	Ergebnisse Verschleißtest .....	141
5.2.4.10	Diskussion Verschleißtest .....	143
5.2.5	Einfluss Stickstoffkühlung.....	145

5.2.5.1	Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	145
5.2.5.2	Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur .....	146
5.2.5.3	Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	147
5.2.5.4	Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate .....	149
5.2.5.5	Ergebnisse Phasenanalyse.....	151
5.2.5.6	Diskussion Phasenanalyse .....	152
5.2.5.7	Ergebnisse Härte .....	154
5.2.5.8	Diskussion Härte .....	155
5.2.5.9	Ergebnisse Verschleißtest .....	157
5.2.5.10	Diskussion Verschleißtest .....	159
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>161</b>
<b>A</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>169</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>185</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>193</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>195</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>217</b>

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
3ITT	3-Intervall-Thixotropie-Test
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
bcc	kubisch raumzentriert (engl. body-centered cubic)
BIP	Bruttoinlandsprodukt
BMFT	Bundesministerium für Forschung und Technologie, heute Bundesministerium für Bildung und Forschung
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethen
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. charge-coupled device)
Co	Cobalt
Co <sup>2+</sup>	Cobaltion
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CoO	Cobaltoxid
Cr	Chrom
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chromoxid
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Chromcarbid
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Kohlenwasserstoffverbindung
DE	Auftragswirkungsgrad (engl. deposition efficiency)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeekverbeek: Begründer der DLVO-Theorie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive x-ray)
EIT	Elastischer Eindringmodul
fcc	kubisch flächenzentriert (engl. face centered cubic)
FWHM	Halbwertsbreite (engl. full width at half maximum)
g	gasförmig
H <sub>2</sub> O	Wasser
hdp	hexagonal dichtest gepackt
HNO <sub>3</sub>	Salpetersäure
HR <sub>A</sub> , R <sub>A</sub>	Rockwell-Härte
HV	Vickers-Härte
HVAF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (engl. High Velocity Air Fuel)
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (engl. High Velocity Oxygen Fuel)
HVSFS	Hochgeschwindigkeitssuspensionsflammspritzen (High Velocity Suspension Flame Spraying)
IEP	Isoelektrischer Punkt (engl. pzc, point of zero charge)
LVE	Linear-viskoelastisch

---

m	monoklin
N <sub>2</sub>	Stickstoff
Ni	Nickel
NO <sub>x</sub>	Stickoxid
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
OOO	Oszillation-Oszillation-Oszillation
ORO	Oszillation-Rotation-Oszillation
P1	Pulver 1
P2	Pulver 2
PEI	Polyethylenimin
pzc	point of zero charge, vgl. IEP
REM	Rasterelektronenmikroskop
RRR	Rotation-Rotation-Rotation
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Siliziumnitrid
SPS	Suspensions-Plasmaspritzen
SVHC	besonders besorgniserregende Stoffe (engl. substances of very high concern)
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
W	Wolfram
WC	Wolframcarbid
W <sub>2</sub> C	Diwolframcarbid
W <sub>3</sub> C	Triwolframcarbid
WO <sub>2</sub>	Wolfram(IV)-oxid
WO <sub>3</sub>	Wolframtrioxid, Wolfram(VI)-oxid
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Wolframation
YSZ	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid

---

# Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
A	m <sup>2</sup>	Oberfläche, Scherfläche, Reflexfläche
a	-	Scherrer-Faktor
A/V	1/m	Oberfläche/Volumen-Verhältnis
b	°	apparative Verbreiterung
c <sub>p</sub>	J/(mol·K)	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	m	Abstand, Spritzabstand
D	m	Kristallitgröße
d <sub>50</sub>	m	mittlere Partikelgröße
d <sub>50,3</sub>	m	mittlere Partikelgröße, volumenbezogen
d <sub>WC</sub>	m	mittlerer Carbidkorndurchmesser
f	1/s	Frequenz
F	N	Scherkraft
F <sub>N</sub>	N	Normalkraft
F/A	-	Molverhältnis Brenngas/Sauerstoff
G	Pa	Schubmodul
G'	Pa	Speichermodul
G''	Pa	Verlustmodul
G*	Pa	komplexes Schubmodul
h	m	Spalthöhe
H	Pa	Schichthärte
I	a.u.	Intensität
k	J/K	Boltzmann-Konstante
K <sub>IC</sub>	Pa√m	Bruchzähigkeit
m	mol	Stoffmenge Reaktionspartner 1
n	mol	Stoffmenge Reaktionspartner 2
q <sub>3</sub> (x)	%	Dichterverteilung, volumenbezogen
Q <sub>3</sub> (x)	%	Summenverteilung, volumenbezogen
R	m	Kugelradius
R <sub>A</sub>	m	Mittenrauwert
R <sub>a</sub>	m	Becherradius
R <sub>i</sub>	m	Zylinderradius
R <sub>Z</sub>	m	Rautiefe
s	m	Auslenkung
S	m	Gleitstrecke
t	s	Zeit
t <sub>r</sub>	s	Beanspruchungszeit

---

$T_S$	K	Schmelztemperatur
$V$	$m^3$	Volumen
$v$	m/s	Geschwindigkeit
$V_A$	V	van-der-Waals-Anziehungspotential
$V_B$	V	Born'sches Abstoßungspotential
$V_M$	V	Potentialmaximum
$V_R$	V	elektrostatisches Abstoßungspotential
$V_T$	V	Gesamtwechselwirkungspotential
$w_G$	°	Gauß-Breite
$w_L$	°	Lorentz-Breite
$\dot{W}$	$m^3/m$	Verschleißrate
$\dot{W}_S$	$m^3/(m \cdot N)$	spezifische Verschleißrate
$x_c$	°	Reflexmittelpunkt
$\gamma$	%	Scherdeformation
$\gamma_A$	%	Deformationsamplitude
$\gamma_L$	%	Grenzdeformation des LVE-Bereichs
$\dot{\gamma}$	1/s	Scherrate
$\delta$	°	Phasenverschiebung
$\Delta$	°	Halbwertsbreite, FWHM
$\Delta_F H^0$	J/mol	Standardbildungsenthalpie
$\Delta_R H^0$	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
$\epsilon$	%	Porosität
$\eta$	Pas	dynamische Viskosität
$\eta_r$	-	relative Viskosität
$\theta$	°	Beugungswinkel
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\mu$	-	Reibkoeffizient
$\nu$	-	Poisson-Zahl
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\tau_f$	Pa	Fließgrenze
$\Phi$	-	Äquivalenzverhältnis
$\Phi$	V	Oberflächenpotential
$\Phi_m$	vol.-%	maximale Partikelvolumenkonzentration
$\Phi_v$	vol.-%	Partikelvolumenkonzentration
$\omega$	rad/s	Kreisfrequenz

---

# 1 Motivation und Zielsetzung

## 1.1 Motivation

Die zunehmend komplexer werdenden Anforderungen an technische Produkte erfordern immer häufiger die Funktionalisierung und Optimierung von Oberflächeneigenschaften [1, 2]. Bei der Hochdruck-Kraftstoffpumpe für Hochdruck-Benzin-Direkteinspritzsysteme können die aufgenommene Antriebsleistung der Hochdruckpumpe sowie der Verschleiß beispielsweise durch geeignete Beschichtungen gesenkt werden [3]. Die Oberflächentechnologie spielt nicht nur bei der Erfüllung technologischer Herausforderungen eine wichtige Rolle. Auch bei ökonomischen Betrachtungen ist sie ein entscheidender Faktor. Das Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) veröffentlichte 1983 einen Bericht, der den wirtschaftlichen Schaden, der durch Reibung, Verschleiß und Korrosion verursacht wurde, auf 4,5 % des deutschen Bruttoinlandsprodukts (BIP) bezifferte [4]. Auch aktuellere Schätzungen gehen immer noch von einem Anteil von 2 % - 7 % des BIP aus. In Entwicklungsländern kann der wirtschaftliche Schaden sogar bis zu 10 % des BIP betragen [5–7].

Die Fertigung von Bauteilen aus verschleiß- bzw. korrosionsbeständigen Vollmaterialien ist mit einer hohen ökonomischen Belastung verbunden. Eine Beschichtung bietet die Möglichkeit, die Oberfläche eines Bauteils zu funktionalisieren, ohne die Eigenschaften des Grundmaterials zu verlieren [1]. So kann der Grundwerkstoff die benötigte mechanische Festigkeit liefern und die Beschichtung sorgt für einen effektiven Schutz vor z.B. Korrosion, Erosion oder Abrasion durch Umwelteinflüsse [8]. Beinhaltet das Anforderungsprofil der Beschichtung eine hohe Härte sowie Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, fällt die Wahl seit vielen Jahren auf eine Hartchrom-Beschichtung [9]. Bei dem galvanischen Prozess des Verchromens wird Chromsäure eingesetzt, in der hexavalentes Chrom enthalten ist [10], welches gesundheits- und umweltschädlich sowie krebserregend wirkt [11, 12]. Aus diesem Grund stehen Chrom(VI)-Verbindungen seit 2010 auf der SVHC-Liste (Substances of Very High Concern) der REACH-Verordnung (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Seit 2017 muss jeder Anwender dieser Chemikalien ein aufwändiges Zertifizierungsverfahren durchlaufen. Diese Einschränkungen zwingen die Industrie nach alternativen Beschichtungen zu suchen. Seit einigen Jahren werden vielfach thermisch gespritzte Hartmetalle als Option diskutiert [6, 9, 10, 13–26]. Hartmetalle vereinen die hohe Härte der Carbidphase mit der Duktilität der metallischen Bindephase, die meist aus Cobalt (Co), Nickel (Ni) oder Eisen (Fe) besteht [27]. Wolframcarbide (WC)-basierte Schichten weisen daher im Vergleich zu Hartchromschichten höhere Härten und ein ver-

besseres Verschleißverhalten auf [16, 17, 22]. Auch die Korrosionsbeständigkeit in Salzlösung wird im Vergleich zu den Chromschichten durch thermisch gespritzte WC- und Chromcarbid ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ )-Schichten übertroffen [22, 23].

Beim Einsatz von Hartchrom-Schichten werden üblicherweise Schichtdicken von einigen Mikrometern bis hin zu 200  $\mu\text{m}$  realisiert [23, 25]. Die beim thermischen Spritzen verwendeten Pulver haben im Regelfall Partikelgrößen zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  [28, 29]. Diese Partikel formen beim Auftreffen auf das Substrat sogenannte Splats. Um aus diesen Splats eine homogene und geschlossene Schicht zu erhalten, ist der Aufbau einer Schicht von mindestens 40  $\mu\text{m}$  – 50  $\mu\text{m}$  Dicke notwendig [29]. Um die Lücke zwischen den Dünnschichten (wenige Mikrometer) und den mit Pulver konventionell spritzbaren Schichtdicken zu schließen, müssen demnach kleinere Partikel verarbeitet werden. Ein weiterer Vorteil von feineren Partikeln sind die verbesserten mechanischen Eigenschaften, die aus nanostrukturierten Schichten resultieren können [30]. Feinere Pulver lassen sich jedoch im trockenen Zustand aufgrund ihrer schlechten Fließfähigkeit nicht mit den konventionellen Fördertechniken verarbeiten [31]. Aus diesen Gründen sehen Wissenschaft und Industrie in diesen Beschichtungen einen Forschungsschwerpunkt [32].

Durch die Entwicklung des thermischen Spritzens von Suspensionen ist es möglich geworden, auch kleine Partikel bis in den Nanometermaßstab zu spritzen [33]. Mit diesen Partikeln können Schichten mit einer Dicke von einigen Mikrometern appliziert werden [33, 34]. Um den gesamten Einsatzbereich des Hartchroms substituieren zu können, sind suspensionsgespritzte Hartmetall-Beschichtungen erforderlich. Bei der Herstellung und dem Spritzen von Hartmetall-Suspensionen ergeben sich bestimmte Herausforderungen. Zum einen ist die Dichte einiger Hartmetalle sehr hoch ( $\text{WC/Co} \approx 14,3 \text{ g/cm}^3$ ). Diese Suspensionen müssen gegen Sedimentation stabilisiert werden, um einen stabilen Spritzprozess zu garantieren. Zum anderen zersetzen sich die Carbide bei den hohen Temperaturen, die beim thermischen Spritzen auftreten [35]. Es kommt zu Decarburierung, welche durch das große Oberflächen/Volumen ( $A/V$ )-Verhältnis der feinen Carbide verstärkt wird [36]. Um gleichwertige oder sogar verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu konventionell pulvergesspritzten Schichten zu erhalten, müssen die Sedimentation und Decarburierung verhindert werden.



## 1.2 Zielsetzung

Diese Arbeit umfasste zwei Hauptziele: Die Herstellung einer sedimentationsstabilen WC/Co-Suspensionen sowie das gezielte Aufbringen dieser Suspension mittels thermischen Spritzens mit anschließender Charakterisierung und Bewertung der mikro- bzw. nanostrukturierten WC/Co-Schichten. Durch ihre Mikro-/Nanostruktur sollen die Schichten verbesserte mechanische Eigenschaften erhalten und somit die Eigenschaften der konventionell pulvergesspritzten Beschichtungen im Idealfall übertreffen. Da durch die Verwendung von Suspensionen kleinere Partikel gespritzt werden können, werden auch dünnere, geschlossene Schichten ( $< 50 \mu\text{m}$ ) erreicht. Mithilfe dieser Schichten soll die Lücke zwischen Dünn- und Dickschichtverfahren der Hartmetallbeschichtung geschlossen werden.

In dieser Arbeit sollten chemisch und physikalisch stabile WC/Co (88/12)-Suspensionen hergestellt werden und hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften charakterisiert werden. Dabei war es entscheidend eine Sedimentation der WC/Co-Partikel in der Suspension zu unterbinden und gleichzeitig eine unter Scherung fließfähige Suspension zu erhalten, um eine kontinuierliche und gleichmäßige Förderung zum Brenner zu garantieren. Dieses sogenannte thixotrope Verhalten wurde anhand der viskosen und elastischen Anteile der Suspension rheologisch bestimmt.

Beim thermischen Spritzen gibt es über 60 Einflussfaktoren, die die Schichteigenschaften beeinflussen können [37]. Zu den Haupteinflussfaktoren gehören die Gaszusammensetzung, der Spritzabstand und die Suspensionsförderrate. Aus diesem Grund wurde der Einfluss dieser Parameter auf die Schichteigenschaften der suspensionsgesspritzten WC/Co-Schicht in dieser Arbeit untersucht. Als weitere Faktoren wurden die Rheologieadditivkonzentration sowie die Flammenkühlung mittels Stickstoffzufuhr ( $\text{N}_2$ ) hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Schichteigenschaften bewertet. Ein wichtiger Faktor, der die Eigenschaften von Hartmetall-Beschichtungen bestimmt, ist die Decarburierung während des Spritzprozesses aufgrund der hohen Flammentemperatur. Durch die Decarburierung von WC/Co entstehen spröde Phasen ( $\text{W}_2\text{C}$ ,  $\eta$ -Phasen) [38], die sich nachteilig auf die Schichteigenschaften (z. B. Verschleißrate) auswirken. Da die Partikeltemperatur den Grad der Decarburierung beeinflusst, wurde bei der Variation der Prozessparameter die Partikeltemperatur gemessen und die daraus entstehende Phasenzusammensetzung analysiert. Die aus den Prozessparametervariationen resultierenden Partikelgeschwindigkeiten und Partikeltemperaturen haben direkten Einfluss auf die Schichteigenschaften. Um eine Aussage über die wirtschaftliche Auswirkung der Parameter treffen zu können, wurde zusätzlich die Auftragsrate ermittelt. Am Ende wurden die Prozessparameter ausgehend von den Untersuchungen hinsichtlich ihres Effekts auf die Schichteigenschaften bewertet. Für die Schichteigenschaften wurden neben der qualitativen Analyse der Schichtmorphologie die Porosität, Rauheit,

Härte und Verschleißrate gemessen und bewertet. Dabei steht im Vordergrund durch welche Variationen der Prozessparameter die Decarburierung am effektivsten unterbunden werden kann und damit die gewünschten Eigenschaften hinsichtlich Verschleißschutz optimiert werden können.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)

Die erste Patentanmeldung des thermischen Spritzens von Max Ulrich Schoop erfolgte im Jahr 1909 [39, 40]. Seitdem hat sich eine Vielfalt an Varianten des Verfahrens entwickelt. Laut Norm DIN EN 657 [41] sind die verschiedenen Verfahrensvarianten nach Art des Spritzzusatzes, der Fertigung und des Energieträgers zu unterteilen. Im Folgenden wird lediglich die für diese Arbeit relevante Variante des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens (High velocity oxygen fuel, HVOF) beschrieben.

Das HVOF ist ein Verfahren, bei dem sehr hohe kinetische Energie mit hoher thermischer Energie kombiniert wird. Dabei sind Partikelgeschwindigkeiten von 650 m/s (Überschallgeschwindigkeit) erreichbar [42]. Durch die hohe kinetische Energie sind HVOF-gespritzte Schichten sehr dicht und haftfest [41]. Die kontinuierliche Verbrennung des Brennstoffs erfolgt in einer Brennkammer. Eingesetzte Brenngase sind u.a. Wasserstoff, Propan, Acetylen und Ethen. Durch den Einsatz flüssiger Brennstoffe wie Kerosin, können noch höhere Brennkammerdrücke und damit Gasgeschwindigkeiten erreicht werden [43]. Die der Brennkammer nachgeschaltete Expansionsdüse sorgt für eine gerichtete Strömung des Spritzstrahls. Sie kann zylindrisch oder als Lavaldüse konstruiert sein, wobei mit letzterer höhere Geschwindigkeiten erzielt werden [41]. Der Spritzzusatzwerkstoff kann bei gasförmigem Brennstoff axial in die Brennkammer oder radial in den Gasstrahl injiziert werden. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten im Spritzstrahl. In Kombination mit Flüssigbrennstoff kommt aufgrund der Verbrennungskinetik und der Möglichkeit höherer Auftragsraten zu erzielen lediglich eine radiale Injektion zum Einsatz [44–46]. Ein beispielhafter Aufbau eines HVOF-Brenners ist in Abbildung 2-1 dargestellt.

Konventionell können als Zusatzwerkstoff Pulver, Stäbe und Drähte eingesetzt werden. Die Partikelgröße der Pulver liegt bei einigen zehn Mikrometern [47]. Dadurch lassen sich dichte Schichten ab einer Dicke von ca. 50  $\mu\text{m}$  spritzen. Mitte der 90er Jahre wurde damit begonnen mittels thermischen Spritzens dünne, nanostrukturierte Schichten zu generieren. Eine Methode, um dieses Ziel zu erreichen war das Zuführen von Präkursorlösungen in die Flamme bzw. das Plasma [48–50]. Durch das Verdampfen der flüssigen Phase kommt es zur Bildung des Feststoffs, der auf das Substrat aufgetragen werden kann.

Das erste Patent des sogenannten Suspensionsspritzens wurde 1994 von François Gitzhofer et. al. angemeldet [51]. Dabei wird eine Suspension axial verdüst und einem Plasma zugeführt. Die Entwicklung des High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS) erfolgte als eigenständige Verfahrensvariante über zehn Jahre später durch Andreas Killinger et al.

[52, 53]. Auch bei diesem Verfahren wird die Suspension axial in die Brennkammer geleitet und dort fein verteilt. Durch die hohen Gasgeschwindigkeiten können die kleinen Partikel bei diesem Verfahren auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt werden.

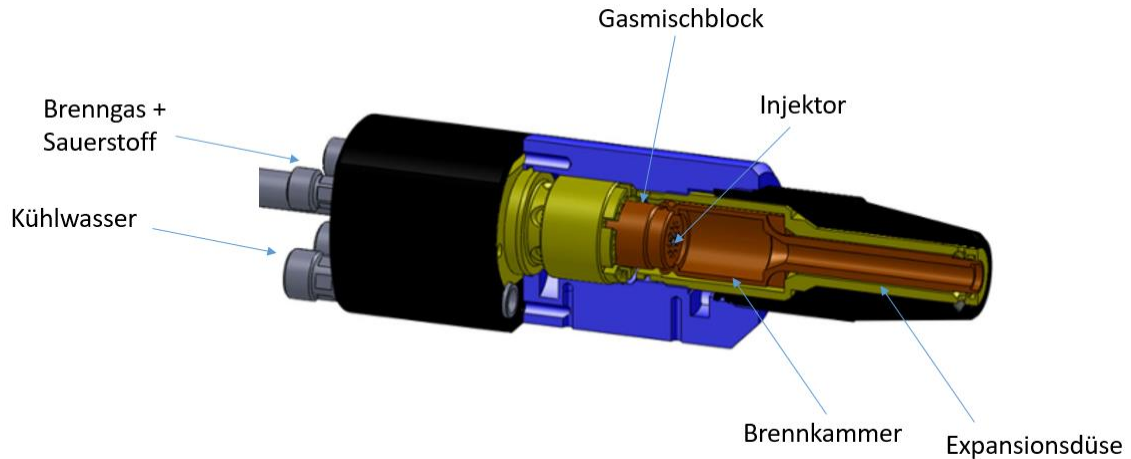
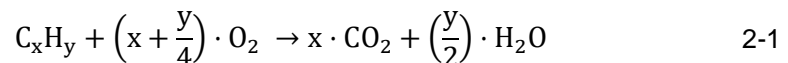


Abbildung 2-1: Skizze eines HVOF-Brenners [54]

## 2.2 Verbrennung

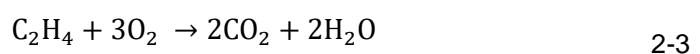
Als Brenngas beim HVOF kommen meist Kohlenwasserstoffe ( $C_xH_y$ ) zum Einsatz, die mit Sauerstoff ( $O_2$ ) verbrannt werden. Die Verbrennung setzt die zum Aufheizen und Schmelzen der Partikel nötige Energie frei. Bei einer stöchiometrischen Verbrennung reagiert das  $C_xH_y$  mit  $O_2$  zu Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) (Gleichung 2-1).



Wie viel Energie durch die Verbrennung entsteht, ist durch die Standardreaktionsenthalpie ( $\Delta_R H^0$ ) bestimmt. Diese berechnet sich wiederum aus den Standardbildungsenthalpien ( $\Delta_F H^0$ ) der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe (Gleichung 2-2).

$$\Delta_R H^0 = \Sigma \Delta_F H^0(\text{Produkte}) - \Sigma \Delta_F H^0(\text{Edukte}) \quad 2-2$$

Die Standardbildungsenthalpien können Tabellenwerken [55] entnommen werden. Dabei gilt, dass die Bildungsenthalpie von reinen Elementen null entspricht. Für die Verbrennung von Ethen ( $C_2H_4$ ) (Gleichung 2-3) sind folgende Werte zu berücksichtigen:  $\Delta_F H^0_{C_2H_4} = 52,47 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta_F H^0_{CO_2} = -393,52 \text{ kJ/mol}$  und  $\Delta_F H^0_{H_2O(g)} = -241,83 \text{ kJ/mol}$  [55].



Daraus ergibt sich nach Gleichung 2-2 eine Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R H^0 = -1323,15 \text{ kJ/mol}$ . Generell ist die Verbrennung durch das Molverhältnis von Brenngas zu Sauerstoff  $F/A$  beschrieben (Gleichung 2-4) [47].

$$\frac{F}{A} = \frac{nC_xH_y}{mO_2} \quad 2-4$$

Dabei sind  $n$  und  $m$  die Stoffmengen von  $C_xH_y$  und  $O_2$ . Im Falle einer stöchiometrischen Verbrennung von Ethen gilt  $F/A = 1/3$ . Bei einer unstöchiometrischen Verbrennung kommt anstatt des Molverhältnisses das sogenannte Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  zum Einsatz (Gleichung 2-5) [56].

$$\Phi = \frac{F}{A} / \frac{F}{A}_{\text{stöch}} \quad 2-5$$

Bei Brenngasüberschuss ist  $\Phi > 1$ , bei Sauerstoffüberschuss ist  $\Phi < 1$  und bei stöchiometrischer Verbrennung gilt folglich  $\Phi = 1$ . Ist ein Sauerstoffüberschuss vorhanden, wird ein Teil des Sauerstoffs nicht für die Verbrennung benötigt. Da er jedoch aufgeheizt wird, ist die Flammentemperatur bei  $\Phi < 1$  geringer als bei der stöchiometrischen Verbrennung (vgl. Abbildung 2-2) [56].

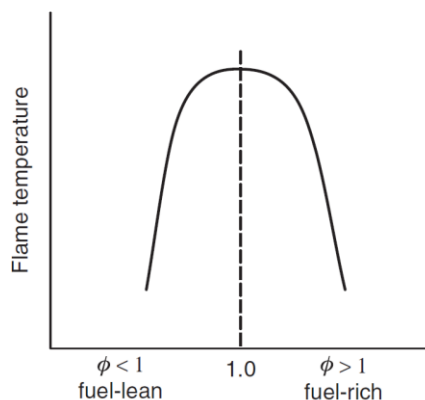


Abbildung 2-2: Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur vom Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  [56]

Einige Brenngase, wie z.B. Ethen, bilden die heißeste Flammentemperatur bei einem leichten Brenngasüberschuss ( $\Phi = 1,25$ ) [57]. Bei Verwendung von Luft anstatt von reinem Sauerstoff sinkt die Verbrennungstemperatur, aufgrund des enthaltenen Stickstoffs ( $N_2$ ) ( $c_p(0\text{ °C}) = 29,1\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ). Dadurch ist eine Temperaturreduktion von bis zu 800 K erreichbar [56]. Durch die Anwesenheit von  $N_2$  kann es jedoch zu unerwünschter  $NO_x$ -Bildung kommen. Der Anteil des gebildeten  $NO_x$  steigt mit steigender Temperatur [58]. Durch die Erhöhung des Druckes in der Brennkammer entsteht bei Verwendung von Sauerstoff eine deutliche Temperaturerhöhung. Mit Methan entsteht bei 20 bar eine um 430 °C höhere Verbrennungstemperatur als bei Atmosphärendruck. Bei der Verwendung von Luft als Oxidationsmittel liegt die Erhöhung lediglich bei 60 °C [56].

## 2.3 Partikelwechselwirkungen in Suspensionen

Das Oberflächenpotential der Partikel in kolloidalen Systemen ist ausschlaggebend für die Stabilität der Dispersion gegen Agglomeration. Eine ausreichend hohe Oberflächenladung kann der anziehenden van-der-Waals-Kraft entgegenwirken. Durch die bewusste Beeinflussung lassen sich die Partikelwechselwirkungen steuern, um beispielsweise Partikel gezielt zu agglomerieren (Abwasserbehandlung [59]) oder zu stabilisieren (Farben, Lacke [60]). Die folgenden Kapitel erläutern neben einer Theorie zum Gesamtwechselwirkungspotential auch wie die Oberflächenpotentiale entstehen und wie sie gemessen und beeinflusst werden.

### 2.3.1 Die elektrochemische Doppelschicht

Stehen zwei Phasen miteinander in Kontakt, bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen ihnen aus [61]. Dabei kommt es auch in Dispersionen zur Ausbildung eines Potentials zwischen (geladenen) Partikel und der flüssigen Phase. Gouy und Chapman [62, 63] postulierten, dass eine diffuse Ionenschicht das Potential an der Partikeloberfläche Richtung Fluid abfallen lässt. Dieses Modell kann reale Fälle jedoch nicht hinreichend beschreiben, da es unter anderem von Punktladungen ausgeht, die mit einer gleichmäßig geladenen, unendlich flachen Platte interagieren [64]. Stern [65] hat die Vorstellung einer diffusen Ionenschicht schließlich mit der von Helmholtz [66] vorgeschlagenen fest adsorbierten Doppelschicht kombiniert. Dieses Modell wurde wiederum von Graham [67] erweitert. Dieser unterteilte die Helmholtz-Schicht in eine innere, spezifisch adsorbierte, und eine äußere, unspezifisch adsorbierte Schicht. Die Kombination aus innerer und äußerer Helmholtz-Schicht wird auch Stern-Schicht genannt [64]. Die restlichen Ionen bilden die diffuse Schicht, die den restlichen Ladungsüberschuss ausgleicht (vgl. Abbildung 2-3). Dieses Modell ist bis heute gültig.

Bei Oxiden erzeugt die Aufnahme und Abgabe von Protonen die Oberflächenladungen. Die Ladungsdichte ist vom pH-Wert der Suspension abhängig. In saurer Umgebung generiert der Protonenüberschuss eine positive Ladung. Bei ansteigendem pH-Wert sinkt die Ladungsdichte und erreicht schließlich den Nullpunkt, auch isoelektrischer Punkt (IEP) oder point of zero charge (pzc) genannt. Bei weiterem pH-Anstieg kehrt sich die Oberflächenladung um und wird negativ (vgl. Abbildung 2-4) [68]. Für technische Anwendungen ist i. d. R. nur der IEP interessant und nicht der gesamte Ladungsverlauf. Durch die Einstellung des pH-Werts kann gezielt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Partikeln erreicht werden [69].

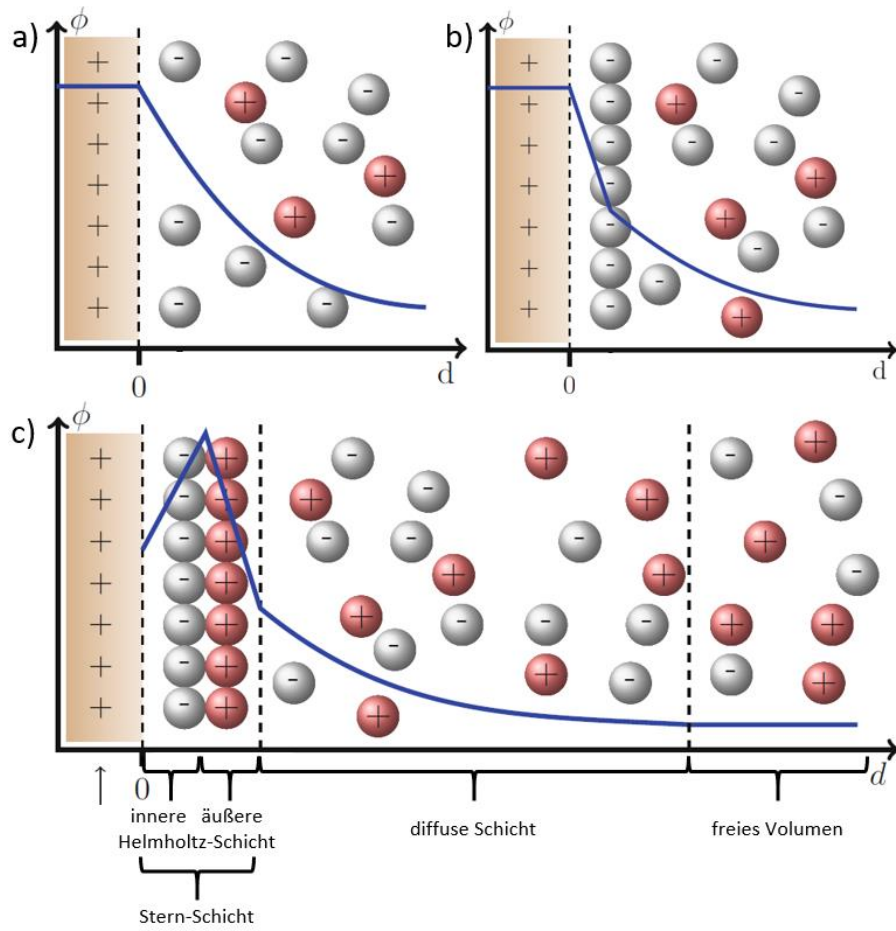


Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau der Doppelschicht nach a) Gouy und Chapman, b) Stern und c) Graham mit eingezeichnetem Potentialverlauf [60];  $\Phi$  = Oberflächenpotential,  $d$  = Abstand zur Oberfläche

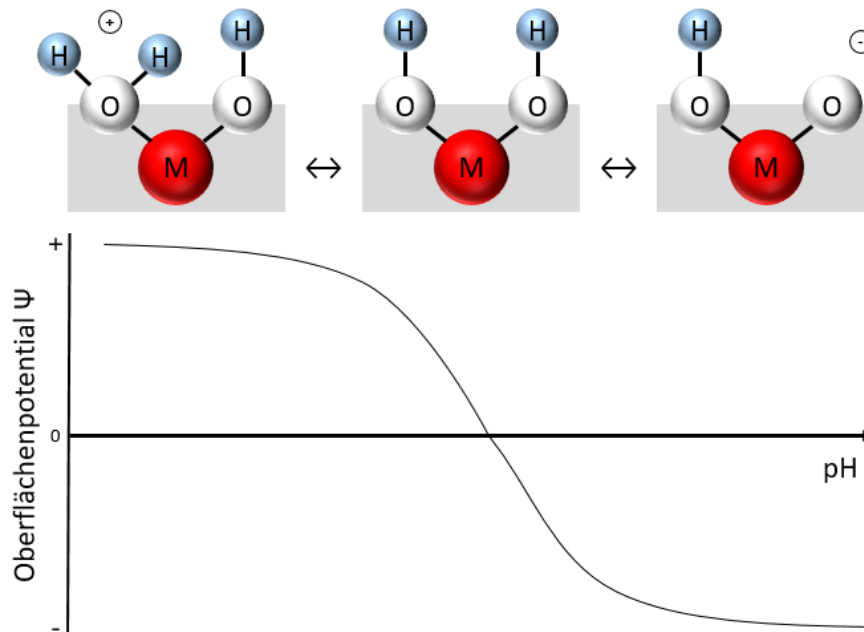


Abbildung 2-4: Darstellung zur Entstehung des Oberflächenpotentials  $\Psi$  in Abhängigkeit des pH-Werts (nach [68])

### 2.3.2 Das $\zeta$ -Potential

Das Oberflächenpotential von suspendierten Partikeln bestimmt in welcher Weise die Partikel miteinander wechselwirken [61]. Es gibt keine Möglichkeit das Oberflächenpotential direkt zu bestimmen. Stattdessen findet das  $\zeta$ -Potential Anwendung. Da die Ionen in der diffusen Schicht, im Gegensatz zu den Ladungsträgern in der Stern-Schicht, nicht fest gebunden sind, kann es unter ausreichend starken äußeren Kräften (z.B. Partikelbewegung im Schwerfeld oder im elektrischen Feld) zu einem Abscheren eines Teils der diffusen Schicht kommen. Daraus resultiert eine Potentialdifferenz, die aus Messdaten berechenbar ist, das  $\zeta$ -Potential. Sind die äußeren Kräfte stark genug, kann es sogar zur vollständigen Abscherung der diffusen Schicht kommen. Das gemessene Potential entspricht dann dem Stern-Potential.

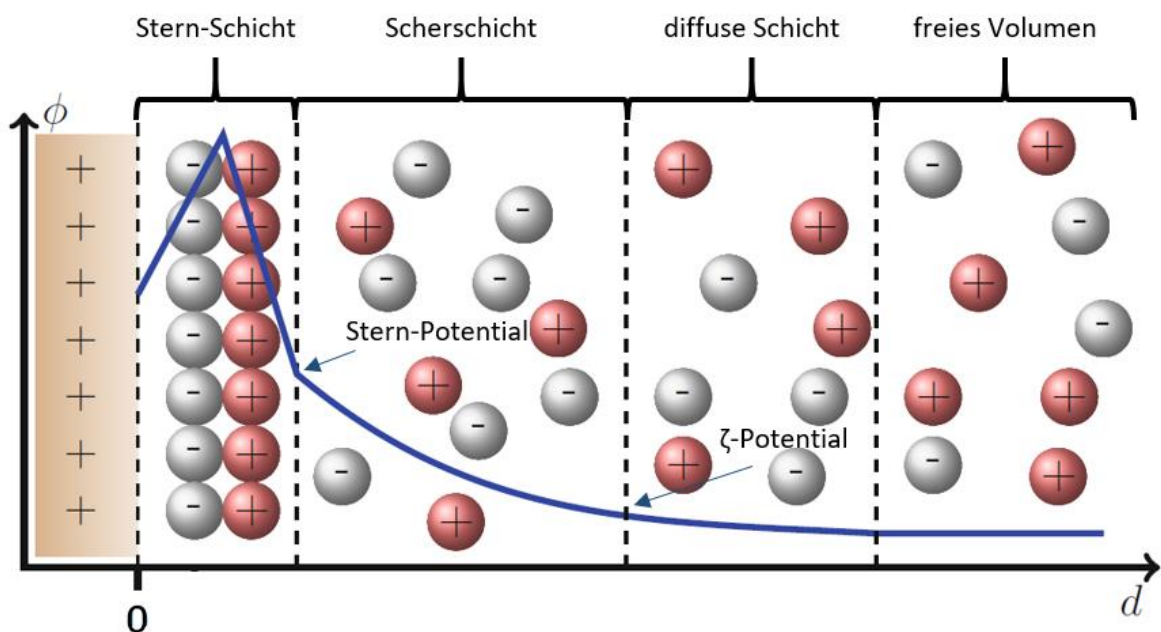


Abbildung 2-5: Scherebene an der diffusen Doppelschicht und entsprechendes  $\zeta$ -Potential [60];  $\Phi$  = Oberflächenpotential,  $d$  = Abstand zur Oberfläche

In technischen Systemen gelten Potentialbeträge ab 30 mV als so hoch, dass die Suspension als physikalisch stabil gilt [70]. Bei diesen Potentialen sind die Oberflächen so stark geladen, dass ein aneinander Annähern der Partikel, und damit eine Agglomeration, erfolgreich unterbunden wird.

### 2.3.3 DLVO-Theorie

Derjaguin und Landau [71] sowie Verwey und Overbeek [72] beschrieben unabhängig voneinander eine Theorie zum Gesamtwechselwirkungspotential  $V_T$  in Abhängigkeit des interpartikulären Abstands in dispersen Systemen (DLVO-Theorie).  $V_T$  setzt sich aus der van-der-Waals-Anziehung  $V_A$ , der Born'schen Abstoßung  $V_B$  und der elektrostatischen Absto-



ßung  $V_R$  zusammen (Abbildung 2-6). Durch die Tatsache, dass der Betrag von  $V_A$  bei kleinen Abständen immer größer ist als der von  $V_R$ , entsteht ein Potentialmaximum. Bei direktem Kontakt der Partikel widersetzen sich die Elektronenhüllen einer Deformation. Dadurch wirkt eine weitere abstoßende Kraft, die Born'sche Abstoßung [73], und es bildet sich ein tief liegendes primäres Minimum aus. Geraten die Partikel in dieses Potentialminimum, bilden sich irreversible Aggregate. Bei größeren Abständen liegt ein weiteres, sekundäres Minimum, in dem sich reversible Agglomerate bilden. In der Suspensionsstabilisierung spielt die Born'sche Abstoßung keine Rolle. Bei zunehmendem Abstand überwiegen die abstoßenden elektrostatischen Kräfte, die zur Ausbildung eines Potentialmaximums  $V_M$  führen. Dieses Maximum stellt eine Barriere dar, die verhindern kann, dass die Partikel irreversible Aggregate bilden. Durch ihre thermische Energie können die Partikel selbst noch Barrieren in der Höhe von  $10 kT - 15 kT$  überwinden, weshalb für stabile Suspensionen  $V_M > 15 kT$  sein muss [68]. Die Höhe des Maximums kann durch die Stärke der elektrostatischen Abstoßung eingestellt werden.

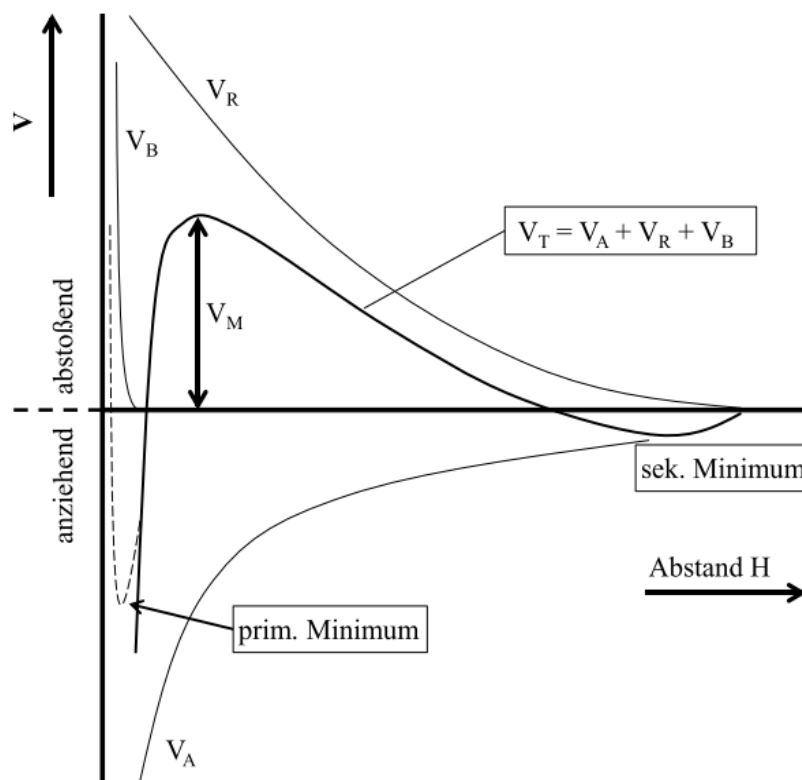


Abbildung 2-6: Gesamtwechselwirkungspotential  $V_T$  als Funktion des Partikelabstands  $H$  [74];  $V_A$  = van-der-Waals-Anziehung,  $V_B$  = Born'sche Abstoßung,  $V_R$  = elektrostatische Abstoßung,  $V_M$  = Potentialmaximum

### 2.3.4 Stabilisierungsmechanismen

Bei kolloidalen Systemen meint der Begriff Stabilität meist den Widerstand gegen Agglomeration und damit eine zeitlich konstante Partikelgrößenverteilung [69]. Um die einzelnen

Partikel gegen Agglomeration zu schützen, ist es notwendig der anziehenden van-der-Waals-Kraft eine repulsive Kraft entgegenzustellen. Dies kann durch elektrostatische, sterische oder osmotische Abstoßung gelingen. Nachfolgend sollen diese beschrieben werden.

#### **2.3.4.1 Elektrostatische Stabilisierung**

Durch die elektrostatische Aufladung der Partikeloberfläche soll eine Energiebarriere entstehen, die größer als die thermische Energie  $kT$  ist. Durch die Einstellung des pH-Wertes der Dispersion ist die Ladung an der Partikeloberfläche ebenfalls einstellbar. Eine andere Möglichkeit die Oberflächenladung zu erhöhen ist die Adsorption von kurzkettigen, organischen Molekülen an die Partikeloberfläche. Diese können durch die Dissoziation funktioneller Gruppen Oberflächenladungen generieren. Je mehr Ladungen an der Oberfläche der Partikel vorhanden sind, desto stärker stoßen sie sich ab. Als Maß für die Oberflächenladung dient das  $\zeta$ -Potential (vgl. Kapitel 2.3.2).

Als Vorteile der elektrostatischen Stabilisierung gelten die einfache Stabilisierung verschiedener Keramiken sowie der geringe Einsatz an Chemikalien. Für eine ausreichende Stabilisierung sind jedoch sehr hohe oder niedrige pH-Werte notwendig. Diese können aufgrund ihrer chemischen Aggressivität die Lebensdauer von Anlagenkomponenten herabsetzen. Weitere Nachteile sind die eingeschränkte Wirksamkeit in organischen Lösemitteln sowie die starke Abhängigkeit von der Ionenkonzentration in der Dispersion [69].

#### **2.3.4.2 Sterische Stabilisierung**

Bei der sterischen Stabilisierung kommen langkettige, ungeladene Moleküle zum Einsatz, die an der Partikeloberfläche adsorbieren. Diese Polymere wirken auf zwei Arten stabilisierend. Bei einer Annäherung zweier Partikel halten die Moleküle die Partikel auf Abstand. Außerdem steigt die Polymerkonzentration im interpartikulären Bereich stark an. Durch den osmotischen Druck strömt Flüssigkeit aus der kontinuierlichen Phase in den Zwischenraum, die die Partikel auseinanderdrückt [68].

Die sterische Stabilisierung findet sowohl bei organischen als auch bei wässrigen Lösungen Anwendung. Ein weiterer Vorteil ist die Anwendbarkeit auch bei hohen Ionenkonzentrationen [75]. Da viele Polymere auch funktionelle Gruppen besitzen, kombinieren diese Moleküle oft elektrostatische und sterische Stabilisierung. Dieser Mechanismus heißt dann elekt-rosterische Stabilisierung.

### 2.3.4.3 Verarmungsstabilisierung

Adsorbieren die zugesetzten Polymere nicht an der Partikeloberfläche, sondern sind in der kontinuierlichen Phase in ausreichender Menge vorhanden, entsteht bei der Partikelannäherung, ähnlich wie bei der sterischen Stabilisierung, ein osmotischer Druck, der die Partikel auseinanderdriften lässt [76].

## 2.4 Grundlagen der Rheologie

Die Rheologie (griech. rhei = fließen) beschäftigt sich als Teilgebiet der Physik mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materialien. Die bekannteste Größe dieser Wissenschaft ist die Viskosität. Sie ist ein Maß für die Widerstandskraft, die dem Fließen eines Materials entgegenwirkt [77]. Neben der Viskosität gibt es jedoch noch weitere Größen, die das Fließ- und Verformungsverhalten eines Materials beschreiben. Die folgenden Abschnitte erläutern die Grundlagen und die wichtigsten Größen der Rheologie.

### 2.4.1 Zwei-Platten-Modell

Das Zwei-Platten-Modell (Abbildung 2-7) dient der Veranschaulichung des Schervorgangs bei Rotations-Messungen. In diesem Modell wird eine Probe zwischen zwei Platten geschert, wodurch sich die Schichten der Probe gegeneinander verschieben. Mithilfe dieses einfachen Modells sind die relevanten Größen bestimmbar, die zur Berechnung der Viskosität nötig sind.

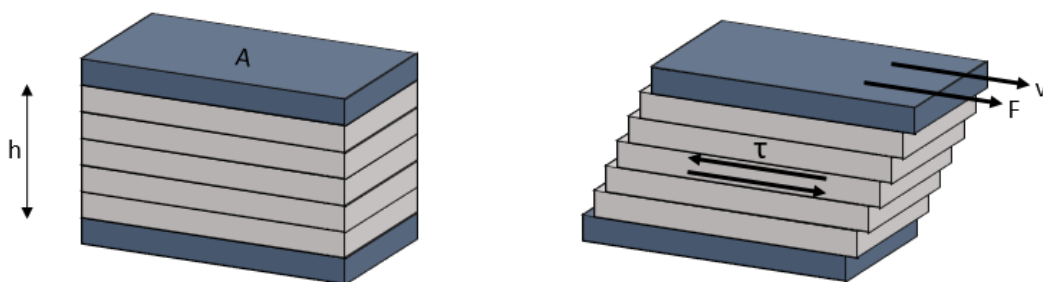


Abbildung 2-7: Zwei-Platten-Modell;  $h$  = Spalthöhe,  $A$  = Scherfläche,  $F$  = Scherkraft,  $v$  = Geschwindigkeit,  $\tau$  = Schubspannung

Anhand der Scherkraft  $F$  [N] und der Scherfläche  $A$  [m<sup>2</sup>] lässt sich die Schubspannung  $\tau$  [N/mm<sup>2</sup>] berechnen (Gleichung 2-6). Analog lässt sich die Scherrate mit der Geschwindigkeit  $v$  [m/s] und der Spalthöhe  $h$  [m] ermitteln (Gleichung 2-7). Durch die beiden Größen, Schubspannung und Scherrate, ist die dynamische Viskosität  $\eta$  [Pa·s] über das Viskositätsgesetz (Gleichung 2-8) definiert.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad 2-6$$

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad 2-7$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad 2-8$$

## 2.4.2 Fließ- und Viskositätskurve

Die Viskosität ist keine konstante Größe, sondern hängt von gewissen Faktoren ab. Hauptinflussgrößen sind die Temperatur und die Scherrate [78, 79]. Letztere gilt als Maß der Beanspruchung der Probe. Dabei sind zwei Darstellungsweisen üblich, um den Einfluss der Scherrate zu verbildlichen. Es wird entweder die Schubspannung oder die Viskosität über der Scherrate aufgetragen. Dementsprechend ergibt sich die Fließ- oder Viskositätskurve.

Je nach Verhalten der Probe sind drei Verläufe der Kurven möglich (Abbildung 2-8). Idealviskos bzw. newtonisch sind Medien, die keine Änderung der Viskosität mit der Scherrate aufweisen. Dementsprechend ergeben Fließ- und Viskositätskurve eine Gerade. Fällt die Viskosität hingegen mit der Scherrate ab, zeigt die Probe ein strukturviskoses (auch scher verdünnend oder pseudoplastisches) Verhalten. Umgekehrt kann die Viskosität mit steigender Scherrate auch zunehmen. Diese Medien sind dilatant (scher verdickend) [80]. Da strukturviskose und dilatante Medien von der Scherrate abhängen, ist es wichtig die Viskosität immer bei entsprechender Scherrate anzugeben. Wird erst eine bestimmte Kraft benötigt, um eine Probe zum Fließen zu bringen, so besitzt dieses Material eine Fließgrenze. Diese ist die Grenz-Schubspannung, die nötig ist, um die inneren Kohäsionskräfte einer Probe zu überwinden [78].

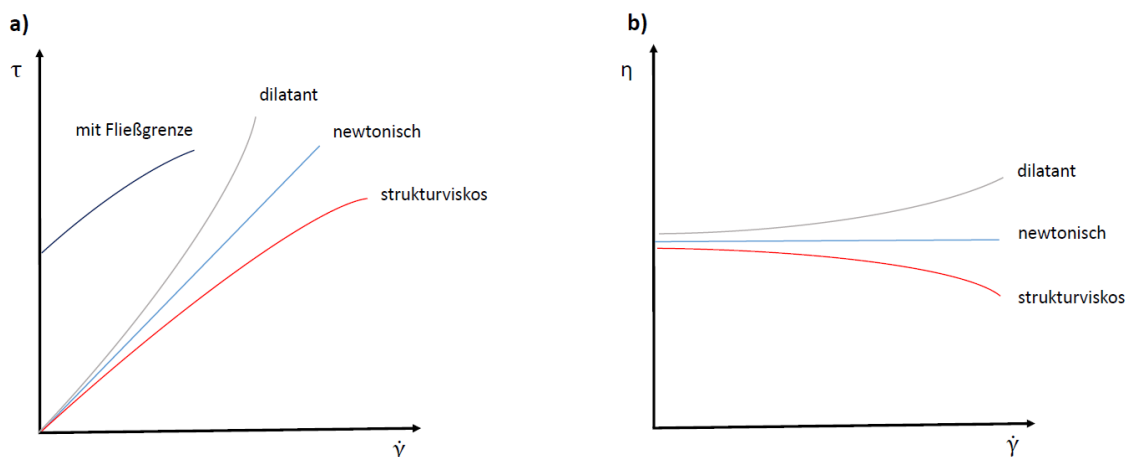


Abbildung 2-8: a) Fließkurve, b) Viskositätskurve;  $\tau$  = Schubspannung,  $\eta$  = dynamische Viskosität,  $\dot{\gamma}$  = Scherrate

### 2.4.3 Zeitabhängiges Fließverhalten

Auch bei einer konstanten mechanischen Beanspruchung kann es über die Wirkungsdauer zu einer veränderten Viskosität kommen. Wird die Beanspruchung gestoppt ( $t_r$ ), baut sich die Ausgangsviskosität wieder auf. Bei zeitlich steigender Viskosität wird das Verhalten rheopex, bei abnehmender Viskosität als thixotrop bezeichnet (Abbildung 2-9).

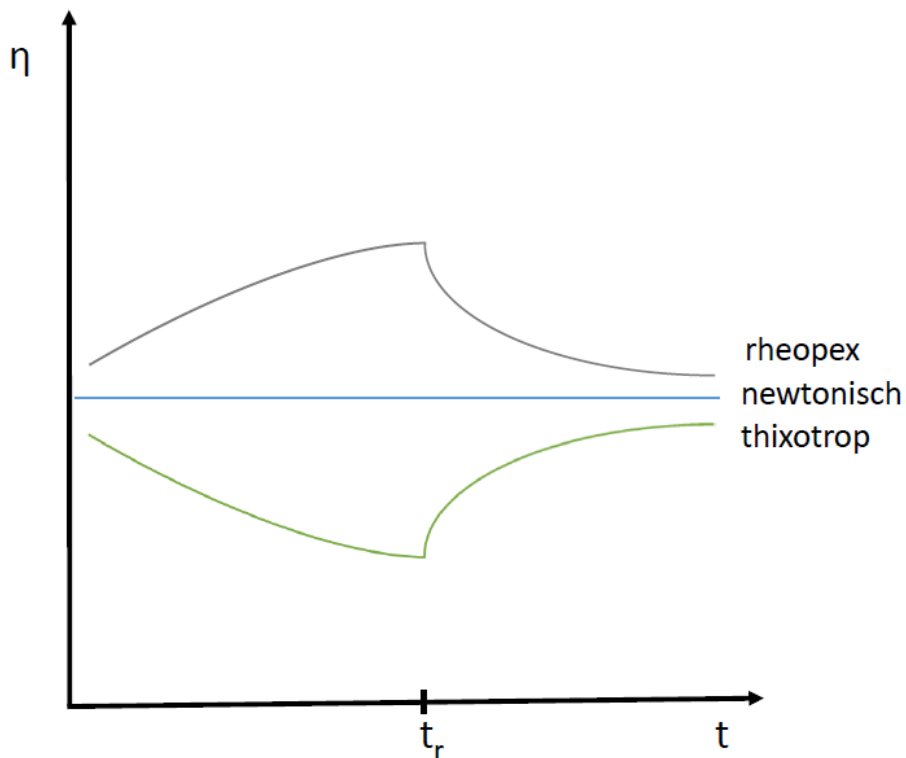


Abbildung 2-9: Zeitabhängiges Fließverhalten bei konstanter Beanspruchung über die Zeit  $t$ , Beanspruchungsstopp bei  $t_r$ ;  $\eta$  = dynamische Viskosität

### 2.4.4 Viskoelastisches Fließverhalten

Viele Materialien haben nicht nur ein viskoses Fließverhalten, sondern auch ein elastisches Deformationsverhalten. Die Kombination aus viskosen und elastischen Eigenschaften heißt viskoelastisch [80].

Das Zwei-Platten-Modell eignet sich auch um das Deformationsverhalten einer Probe zu beschreiben. Zu den Größen  $F$ ,  $A$ ,  $h$  und  $v$  kommt die Auslenkung  $s$  [m] hinzu.

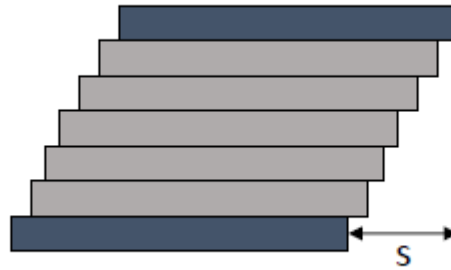


Abbildung 2-10: Auslenkung  $s$  im Zwei-Platten-Modell

Mithilfe der Auslenkung ist die Scherdeformation  $\gamma$  [m/m] berechenbar (Gleichung 2-9). Diese ist eine dimensionslose Größe, die häufig in Prozent angegeben wird. Aus Schubspannung und Scherdeformation ergibt sich über das Elastizitätsgesetz für Rotationsversuche das Schubmodul  $G$  [Pa] (Gleichung 2-10).

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad 2-9$$

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad 2-10$$

## 2.4.5 Oszillationsversuche

Mit Rotationsversuchen ist es mit dem Schubmodul  $G$  nur möglich, einen Wert für das gesamte viskoelastische Verhalten zu erhalten. Dabei gilt, je größer das Schubmodul, desto steifer das Material. Mit Oszillationsversuchen ist es möglich, den viskosen und den elastischen Anteil einer Probe getrennt voneinander zu messen [81].

Auch bei einem Oszillationsversuch kann das Zwei-Platten-Modell herangezogen werden. Dabei steht die untere Platte fest und die obere Platte bewegt sich mit einer bestimmten Frequenz und Auslenkung hin und her. Bei ausreichend kleiner sinusförmiger Auslenkung der Platte ergibt sich bei der Materialdeformation ebenfalls ein sinusförmiger Verlauf. Bei ideal-elastischen Materialien entsteht keine zeitliche Verzögerung zwischen den beiden Sinuskurven, sie schwingen „in Phase“. Kommt jedoch ein viskoser Anteil der Probe hinzu, ergibt sich eine Phasenverschiebung  $\delta$ . Die Werte für die Phasenverschiebung von Signal und Antwort liegen zwischen  $0^\circ$  (ideal-elastisch) und  $90^\circ$  (ideal-viskos) [77].

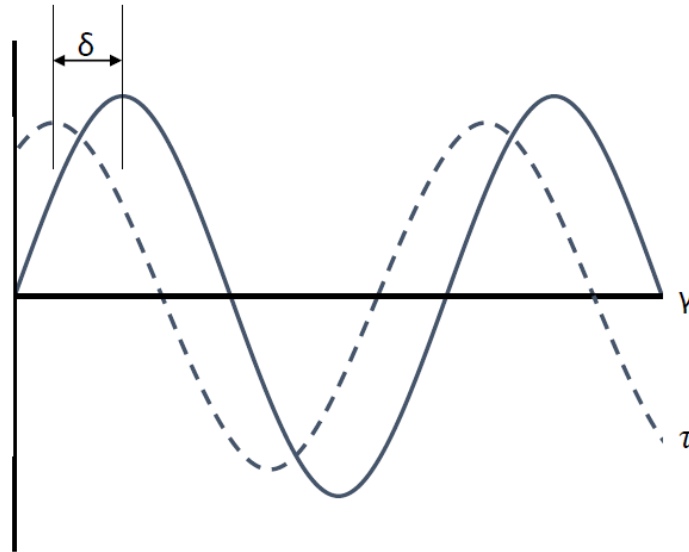


Abbildung 2-11: Phasenverschiebung  $\delta$  bei viskoelastischem Verhalten (nach [77]);  $\gamma$  = Scherdeformation,  $\tau$  = Schubspannung

Wie für Rotationsversuche gibt es auch für Oszillationsversuche ein Elastizitätsgesetz. Darüber lässt sich das komplexe Schubmodul  $G^*$  [Pa] aus der Schubspannungsamplitude  $\tau_A$  und der Deformationsamplitude  $\gamma_A$  berechnen (Gleichung 2-11) [77].

$$G^* = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \quad 2-11$$

Mit dem komplexen Schubmodul und der Phasenverschiebung lassen sich die beiden Größen Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  bestimmen (Gleichung 2-12, Abbildung 2-12). Der Speichermodul steht dabei für den elastischen Anteil der Probe, der Verlustmodul hingegen für den viskosen Anteil [77].

$$G^{*2} = G'^2 + G''^2 \quad 2-12$$

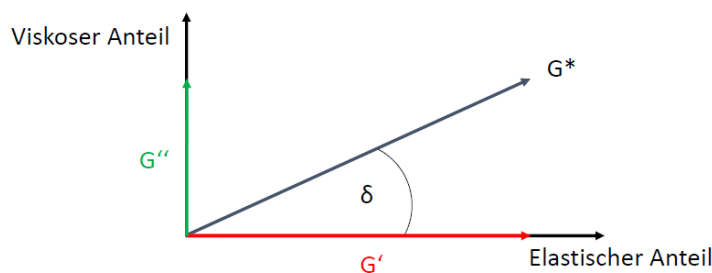


Abbildung 2-12: Vektordiagramm zur Bestimmung von Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) (nach [77]);  $G^*$  = komplexer Schubmodul

### 2.4.5.1 Amplitudentest

Der Amplitudentest dient dazu die Obergrenze des linear-viskoelastischen (LVE-) Bereichs zu bestimmen. In diesem Bereich gilt das Verformungsverhalten als zerstörungsfrei. Um

den LVE-Bereich bestimmen zu können, variiert die Deformation bei konstanter Kreisfrequenz. Die Kreisfrequenz  $\omega$  [rad/s] ist der Frequenz  $f$  [Hz] vorzuziehen, da sie eine SI-Einheit besitzt [77]. Die Umrechnung erfolgt gemäß Gleichung 2-13.

$$\omega = 2\pi \cdot f \quad 2-13$$

Als Grenze des LVE-Bereichs dient in der Regel die Deformation  $\gamma_L$ , an der die  $G'$ -Kurve vom Plateauwert um eine definierte Toleranz abweicht. Es können zwei unterschiedliche Verläufe der Module entstehen. Ist der Speichermodul  $G'$  im LVE-Bereich größer als der Verlustmodul  $G''$  zeigt die Probe ein gelartiges Verhalten (Abbildung 2-13 a). Bei  $G'' > G'$  zeigt sie ein flüssiges Verhalten (Abbildung 2-13 b). Diese Aussage gilt nur für die vorgegebene Kreisfrequenz  $\omega$ . Für nachfolgende Oszillationsversuche gilt, dass sie im LVE-Bereich durchgeführt werden müssen, um eine zerstörungsfreie Messung zu garantieren. Daher ist ein vorangehender Amplitudentest vorausgesetzt. Die am Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  herrschende Schubspannung ist die Fließgrenze  $\tau_f$ .

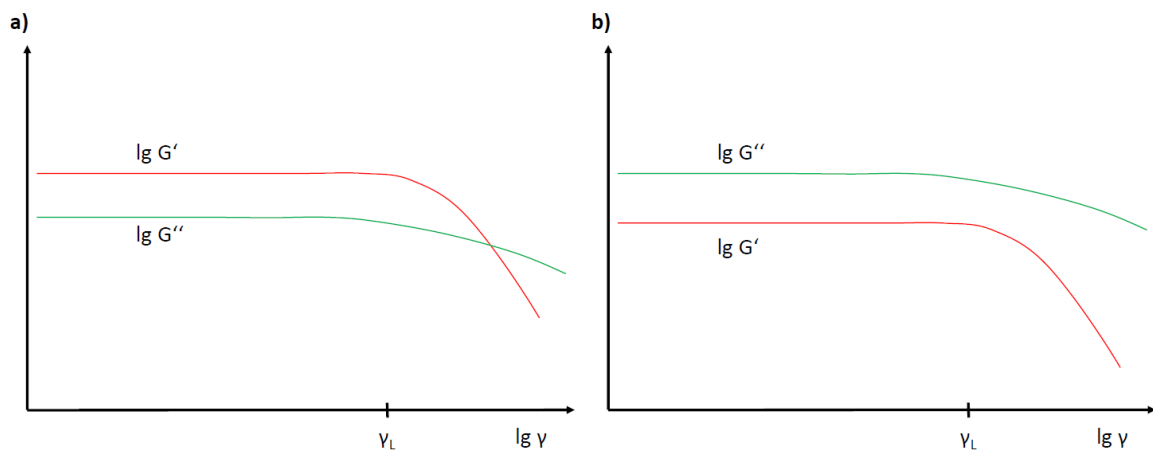


Abbildung 2-13: Bestimmung des LVE-Bereichs; a) gel-artiges, b) flüssiges Verhalten;  $G'$  = Speichermodul,  $G''$  = Verlustmodul,  $\gamma$  = Scherdeformation

### 2.4.5.2 Frequenztest

Der Frequenztest dient der Bestimmung des zeitabhängigen Verhaltens im zerstörungsfreien Bereich. Dafür wird die Kreisfrequenz, bei gleichbleibender Amplitude, schrittweise geändert. Dabei simulieren hohe Frequenzen schnelle Bewegungen im Kurzzeitbereich, niedrige Frequenzen langsame Bewegungen im Langzeitverhalten. Mit diesem Test ist beispielsweise die Langzeitstabilität von Dispersionen bestimmbar. Wichtig hierbei ist, dass eine Auslenkung im LVE-Bereich gewählt wird, um die Probe nicht zu zerstören. Für eine Langzeit-Sedimentationsstabilität muss bei kleiner Kreisfrequenz die Bedingung  $G' > G''$  erfüllt sein.



### 2.4.5.3 Zeitabhängiger Strukturwiederaufbau (3-Intervall-Thixotropie-Test)

Der 3-Intervall-Thixotropietest (3ITT) dient dazu den zeitabhängigen Strukturwiederaufbau einer Suspension zu beschreiben. Hierzu wird ein Sprungversuch durchgeführt, der aus einer Ruhephase, einer Belastungsphase und einer Erholungsphase besteht. Der Strukturwiederaufbau wird zeitabhängig in der Erholungsphase dargestellt. Werden alle drei Phasen durch Rotationsversuchen realisiert (RRR, Rotation-Rotation-Rotation), kann lediglich der viskose Anteil der Suspension, dargestellt durch die Viskosität  $\eta$ , untersucht werden. Zur Beurteilung des zeitabhängigen viskoelastischen Verhaltens kann der 3ITT auch mit Oszillationsrheologie (OOO, Oszillation-Oszillation-Oszillation) durchgeführt werden. Hier kann der Wiederaufbau des viskosen ( $G''$ ) und des elastischen ( $G'$ ) Anteils separat betrachtet werden. Durch die Kombination von Rotations- und Oszillationsversuchen (ORO, Oszillation-Rotation-Oszillation) kann der 3ITT praxishöher gestaltet werden, da die Belastungsphase als anliegende Scherrate  $\dot{\gamma}$  realisiert wird und somit auch sehr hohe Belastungen simuliert werden können. Der Strukturwiederaufbau von viskosem und elastischem Anteil kann jedoch weiterhin getrennt betrachtet werden.

## 2.5 Suspensionsrheologie

Bei Suspensionen handelt es sich um Flüssigkeiten, in denen feine Feststoffpartikel verteilt sind. Diese Partikel haben einen Einfluss auf die Viskosität der Suspension. Neben der Partikelkonzentration spielen auch die Faktoren Partikelgröße, -form und Größenverteilung sowie die elektrische Ladung der Partikel eine Rolle. Welche Einflüsse die einzelnen Faktoren auf die Viskosität haben, erläutern die folgenden Kapitel.

### 2.5.1 Partikelkonzentration

In der Suspensionsrheologie sind verschiedene Modelle für die relative Viskosität  $\eta_r$  (Gleichung 2-14) entstanden. Dabei beschreiben die Modelle den Zusammenhang der relativen Viskosität zur Partikelvolumenkonzentration. Das Modell nach Einstein [82] (Gleichung 2-15) gilt dabei nur für Volumenkonzentrationen  $\Phi_V < 0,01$ . Das Krieger-Dougherty-Modell [83] (Gleichung 2-16) beschreibt hingegen das Verhalten einer Suspension für höhere Konzentrationen hinreichend gut. Dabei steht  $\Phi_m$  für die maximale Partikelvolumenkonzentration.

$$\eta_r = \frac{\eta_{\text{Suspension}}}{\eta_{\text{Medium}}} \quad 2-14$$

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot \Phi_V \quad 2-15$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi_V}{\Phi_m}\right)^{-2,5 \cdot \Phi_m} \quad 2-16$$

Bei niedrigen Konzentrationen ( $\Phi/\Phi_m < 0,1$ ) beeinflussen sich die einzelnen Partikel gegenseitig nicht. Sie können frei im umgebenden Medium fließen. Daraus resultiert ein newtonisches Fließverhalten. Steigt die Volumenfraktion auf bis zu  $\Phi/\Phi_m < 0,5$  an, beginnen die Partikel sich untereinander zu beeinflussen. Da diese Interaktionen jedoch sehr schwach sind, brechen sie bei steigender Scherrate auseinander und die Partikel ordnen sich wieder entsprechend der Belastung neu an. Diese Mechanismen führen zu einem scherverdünnenden Verhalten. Bei hohen Volumenfraktionen mit  $\Phi/\Phi_m > 0,5$  ist die Partikelkonzentration so hoch, dass sich die Partikel gegenseitig physikalisch an einer freien Bewegung hindern. Bei steigender Scherrate nimmt diese Hinderung immer stärker zu, wodurch ein scherverdickendes Verhalten entsteht. Die Werte für  $\Phi/\Phi_m$  stellen dabei keine festen Grenzen dar. Sie sollen lediglich Richtwerte wiedergeben, die jedoch für viele Fälle Gültigkeit haben [84, 85]. Bei gleichbleibender Scherrate ist ein Anstieg der Viskosität mit zunehmender Partikelkonzentration zu erkennen [70].

## 2.5.2 Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und Partikelform

Kleinere Partikel führen bei gleichbleibender Volumenkonzentration zu einer höheren Viskosität. Durch die größere Anzahl an Partikeln, die eine Oberflächenladung, Hydrat- oder Adsorptionsschicht tragen, ergibt sich eine größere effektive Volumenkonzentration. Bei höheren Scherraten verliert dieser Einfluss jedoch wieder an Bedeutung und die Viskositäten der Suspensionen mit unterschiedlichen Partikelgrößen nähern sich an.

Besteht die Suspension aus polydispersen Partikeln, ist die Viskosität geringer als bei gleicher Konzentration mit monodispersen Partikeln. Dies resultiert daraus, dass die kleineren Partikel die Lücken zwischen den großen Partikeln füllen können und somit eine dichtere Packung als bei gleichgroßen Partikeln ermöglichen. Dieser dichteren Packung steht ein geringerer Fließwiderstand entgegen, was zu einer geringeren Viskosität führt. Bei Betrachtung der Krieger-Dougherty-Gleichung (Gleichung 2-16) fällt auf, dass eine dichtere Packung die maximale Partikelvolumenkonzentration  $\Phi_m$  erhöht und dadurch die relative Viskosität  $\eta_r$  erniedrigt.

Die Partikelform und –oberfläche haben ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Viskosität. Hohe Rauheiten führen zu einer größeren spezifischen Oberfläche, die für partikuläre Interaktionen zur Verfügung steht. Außerdem erzeugen diese einen erhöhten Strömungswiderstand. Diese beiden Effekte führen zu einer erhöhten Viskosität gegenüber Partikeln mit glatter Oberfläche. Sie wirken jedoch nur bei niedrigen Scherraten. Bei erhöhten Scherraten nähern sich die Viskositätskurven an. Besitzen die Partikel eine spezielle Form, beispielsweise stäbchenförmig, haben sie in diesem Fall bei niedrigen Scherraten auch eine

höhere Viskosität als kugelförmige Partikel. Bei hohen Scherraten liegt die Viskosität jedoch unterhalb der von kugelförmigen Partikel, da sich die Stäbchen in Strömungsrichtung orientieren und so einen geringeren Widerstand bieten [70].

### 2.5.3 Elektrische Ladung

Durch Additive kann die Oberflächenladung der Partikel erhöht werden. Als Maß für die Oberflächenladung gilt das  $\zeta$ -Potential. Je größer der Betrag des  $\zeta$ -Potentials desto stärker stoßen sich die Partikel ab. Ist das Potential null, so kann es zur Flokkulation bzw. Agglomeration kommen.

Kolloidale Partikeln bewegen sich überwiegend durch die Brown'sche Molekularbewegung [86]. Die Schwerkraft spielt hierbei nur eine geringe Rolle. Eine Erhöhung des  $\zeta$ -Potentials führt zur Abstoßung der Partikel, die sich dann gegenseitig am Fließen hindern. Dies führt vor allem bei niedrigen Scherraten zu einer erhöhten Viskosität. Bei größeren Partikeln, bei denen der Einfluss der Schwerkraft zunimmt, entsteht bei geringerem  $\zeta$ -Potential eine höhere Viskosität, da sich Agglomerate bilden, die den Fließwiderstand erhöhen.

## 2.6 Materialsystem Wolframcarbid/Cobalt (WC/Co)

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe, die sich zu einem Großteil aus einer keramischen Hartphase und einem geringeren Anteil metallischer Bindephase zusammensetzen [27, 87]. Dabei besteht die Hartphase aus Carbiden der Refraktärmetalle [27]. Die hohe Härte und Schmelztemperatur spiegeln die keramischen Eigenschaften der Carbide wider. Die hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt jedoch, dass auch ein großer Anteil metallischen Charakters vorhanden ist [27]. Durch seine hohe Härte, den hohen Verschleißwiderstand und die Zähigkeit findet WC/Co, als wichtigster Vertreter der Hartmetalle, Verwendung im Bergbau, der Öl- und Gasförderung, der Konstruktion und im Werkzeugbau [87, 88]. Seine Entwicklung gilt für manche als eine der wichtigsten des letzten Jahrhunderts für die technische Revolution [87]. Die spröde Hauptphase, stöchiometrisches WC ( $\delta$ -WC), liegt als hexagonales Kristallgitter ( $P\bar{6}m2$ ,  $a = 0,2906$  nm,  $c = 0,28375$  nm) vor [89]. Im Phasendiagramm (Abbildung 2-14) ist zu erkennen, dass unter Gleichgewichtsbedingungen unterhalb von 1250 °C keine andere carbidische Phase existiert. Bei Kohlenstoffmangel scheidet sich zudem Wolfram und bei Kohlenstoffüberschuss Graphit ab. Bei höheren Temperaturen bildet sich bei Kohlenstoffmangel neben dem  $\delta$ -WC auch noch das Subcarbid  $W_2C$  aus, welches bei Raumtemperatur nur als metastabile Phase vorliegen kann [89, 90].  $W_2C$  hat drei temperaturabhängige Polymorphe. Das niedertemperatur- $W_2C$  ( $\beta''$ ), das mitteltemperatur- $W_2C$  ( $\beta'$ ) und die hochtemperatur-Phase ( $\beta$ ). Stöchiometrisches WC ist oberhalb von 2600 °C

nicht stabil und zersetzt sich in  $W_2C$  und C [91]. Als weitere Phase kommt in schmalen Bereichen noch das kubische Polymorph ( $\gamma-WC_{1-x}$ ) des  $\delta-WC$  vor.

Dem spröden Hartstoff dient das zugegebene Cobalt als Binder und verleiht dem Verbundstoff einen duktileren Charakter. Neben Cobalt werden auch Nickel (besserer Korrosionsschutz) und Eisen als Bindephase eingesetzt [27, 91, 92]. Die Fähigkeit WC bei höheren Temperaturen zu lösen und dieses bei Abkühlung nahezu vollständig wieder abzuscheiden sowie die exzellenten Benetzungseigenschaften gepaart mit einer sehr hohen Adhäsionskraft zu WC, machen Cobalt zum geeignetsten Binder der WC-basierten Hartmetallen [91]. Für technische Anwendungen kommen Bindemittelkonzentrationen von 5 m.-% bis 25 m.-% zum Einsatz [93]. Der Binder füllt die Lücken zwischen den WC-Kristallen und benetzt die Partikeloberflächen. Selbst bei Konzentrationen  $< 0,5$  m.-% ist an fast allen Korngrenzen Binder vorhanden [92].

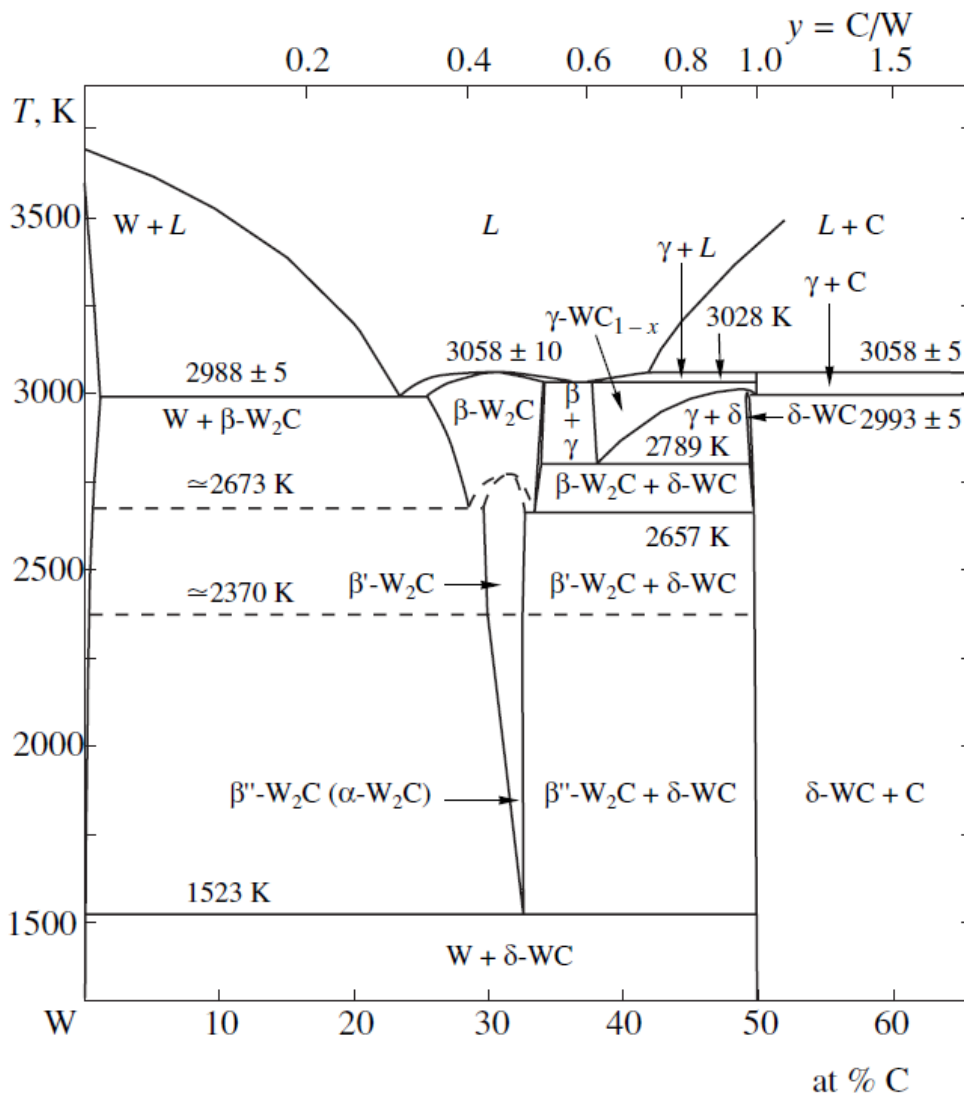


Abbildung 2-14: Phasendiagramm des W-C-Systems [89];  $\delta$ -WC = stöchiometrischen WC,  $\gamma$ - $WC_{1-x}$  = kubisches Polymorph des  $\delta$ -WC,  $\beta''$  = niedertemperatur- $W_2C$ ,  $\beta'$  = mit-teltemperatur-  $W_2C$ ,  $\beta$  = hochtemperatur- $W_2C$ ,

Ähnlich wie das WC kristallisiert Co in der hexagonal dichtesten Packung (hcp), die bis zu einer Temperatur von 417 °C stabil ist. Danach wandelt sich die Struktur zu einer kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc) um [94]. Die während des Sinterns im Cobalt gelösten Elemente Wolfram und Kohlenstoff verhindern die Umwandlung des fcc-Co in hcp-Co, weshalb im Hartmetall das kubisch-flächenzentrierte Cobalt vorliegt [95].

### 2.6.1 Phasenbildung

Typischerweise kommt zur Herstellung von WC/Co Hartmetallen das Flüssigphasensintern zum Einsatz [96]. Dabei liegt eine Phase, in diesem Fall das Cobalt, während des Sinterprozesses flüssig vor. Durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von WC und Cobalt stehen die Carbidkörner nach dem Abkühlen unter Druckspannung, was die mechanischen Eigenschaften des Hartmetalls begünstigt [92, 97].

Während des Sintervorgangs kommt es durch Oberflächenoxide des WC zur Decarburierung [96, 98]. Die durch Kohlenstoffmangel oder auch -überschuss entstehenden Phasen waren schon mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten [99–101] (Abbildung 2-15 und Abbildung 2-16). Die grundlegenden Erkenntnisse sind folgend nach [38] aufgeführt:

- Bei nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung von W und C sind WC, Binder und Schmelze stabil
- Bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten bilden sich ternäre  $\eta$ -Phasen. Andere ternäre Phasen von  $W_2C$  sind erst bei sehr geringen Kohlenstoffgehalten oder sehr geringem Co-Anteil stabil
- Bei einem Verhältnis  $W/C < 1$  fällt Kohlenstoff aus, der mit WC und Co-reicher Binderphase im Gleichgewicht steht
- Das Zwei-Phasengebiet WC/Co kommt lediglich in einem sehr engen Kohlenstoffkonzentrationsbereich vor

Der Bildung von spröden  $\eta$ -Phasen ( $M_6C$ ,  $M_{12}C$ ) kann beim Sintern durch Zugabe von technischem Ruß entgegengewirkt werden. Dabei ist allerdings darauf zu achten, dass dadurch kein C-Überschuss entsteht, der zur Ausbildung von Graphitnestern führt, die einen ähnlich schlechten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, wie die spröden  $\eta$ -Phasen [96]. Der negative Einfluss der unausgeglichene Kohlenstoffbilanz ist für die Biegebruchfestigkeit in Abbildung 2-17 dargestellt.

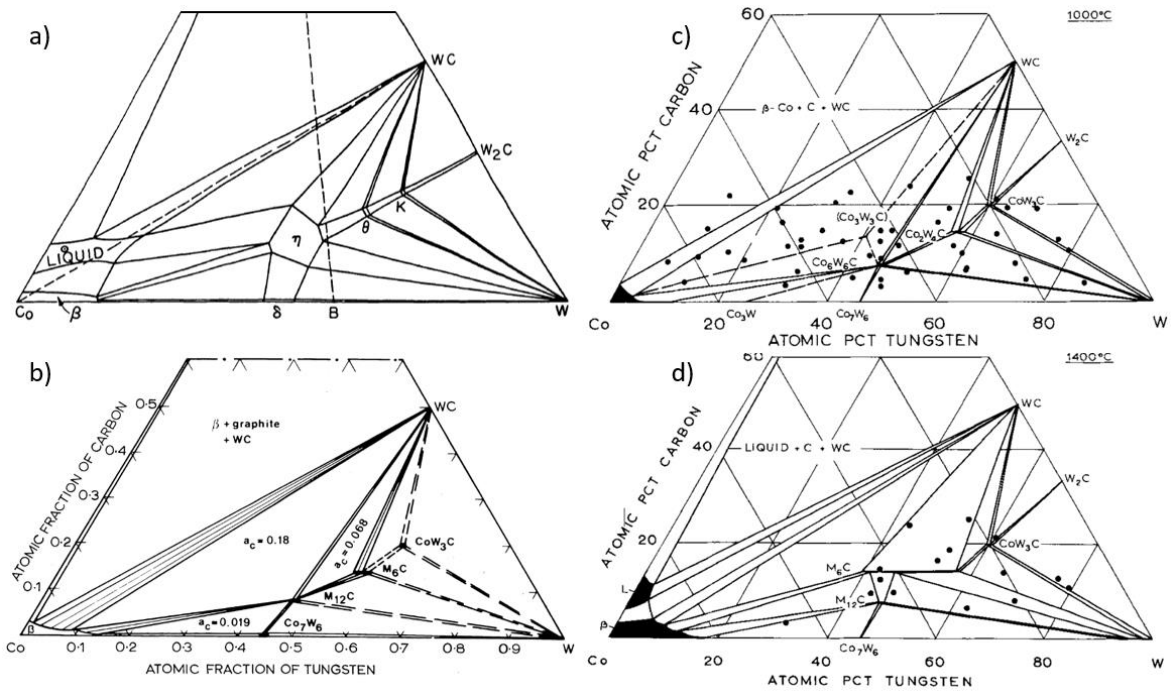


Abbildung 2-15: Co-W-C Phasendiagramme; a) Isothermer Schnitt bei 1400 °C [100]; b) Isothermer Schnitt bei 1150 °C [101]; c) Isothermer Schnitt bei 1000 °C [99] d) Isothermer Schnitt 1400 °C [99]

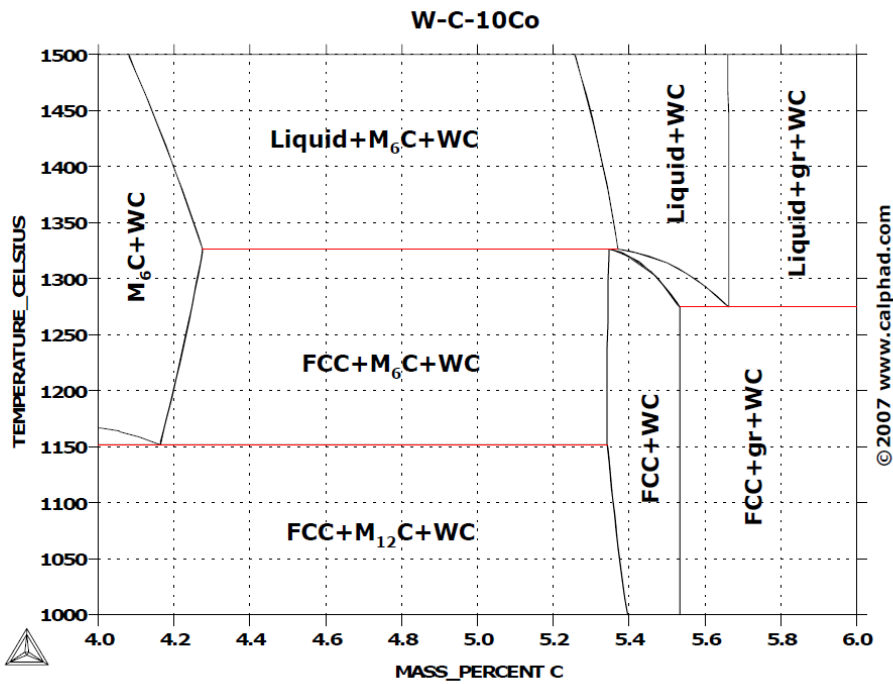


Abbildung 2-16: Wolfram-Cobalt-Kohlenstoff Phasendiagramm. Berechnet mit Thermo-Calc. Cobaltgehalt konstant bei 10 m.-% [102]; FCC = kubisch flächenzentriert, gr = Graphit,  $M_6C$  =  $\eta$ -Carbid

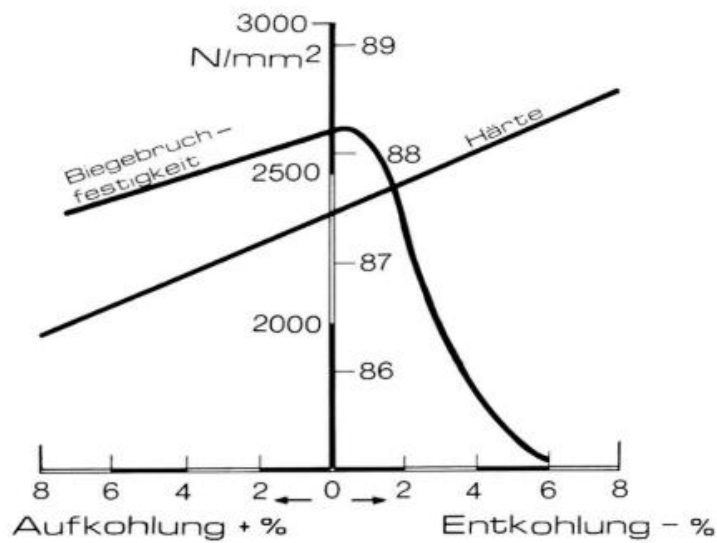
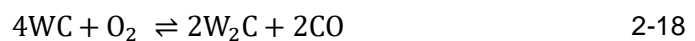


Abbildung 2-17: Biegebruchfestigkeit und Härte von WC/Co-Hartmetallen in Abhängigkeit der Kohlenstoffbilanz [91]

Beim thermischen Spritzen erreichen die Partikel höhere Temperaturen als beim Sintern. Daher kommt es bei dem Beschichtungsverfahren ebenfalls zur Decarburierung. Hierdurch können in den Schichten z. B. W,  $W_2C$  oder  $\eta$ -Phasen nachgewiesen werden [103]. Die Decarburierung kann beim thermischen Spritzen nach drei Mechanismen erfolgen. Der erste Mechanismus ist die peritektische Zersetzung des WC bei 2785 °C nach Gleichung 2-17 (vgl. Abbildung 2-14) [104].



Die Partikeltemperatur liegt jedoch in der Regel unterhalb der peritektischen Zersetzungstemperatur. Deshalb spielt diese Form der Decarburierung nur beim Plasmaspritzen eine Rolle, womit sehr hohe Partikeltemperaturen erreicht werden [105]. Der zweite Mechanismus ist die direkte Oxidation von WC. Durch unvollständige Verbrennung bei hohen Temperaturen [106] und den Luftsauerstoff, der in den Spritzstrahl eintritt, kommen die WC-Partikel mit Sauerstoff in Kontakt. Dadurch reagieren sie zu  $W_2C$  und weiter zu W (Gleichungen 2-18 und 2-19).



Der letzte Mechanismus ist das Lösen des WC im schmelzflüssigen Cobalt. Je höher die Temperatur der Schmelze, desto mehr WC kann sich lösen. Anhand der Liquidusoberflächenprojektion nach Guillermet [107] haben Stewart et al. [108] Isothermen auf der Liquiduslinie abgeschätzt. Hiernach kann geschmolzenes Cobalt im Gleichgewicht mit WC bei einer Temperatur von 1500 °C bis zu 30 m.-% Wolfram und 2,5 m.-% Kohlenstoff lösen. Bei

einer Temperatur von 2000 °C lösen sich bis zu 60 m.-% W und 3,5 m.-% C. Bei Betrachtung des Ellingham-Diagramms (Abbildung 2-19) zeigt sich, dass die Bildung von CO die bevorzugte Reaktion bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Cobalt ist. Zu beachten ist allerdings, dass in dieser Darstellung die verminderten Aktivitäten der einzelnen Komponenten in der Schmelze nicht berücksichtigt werden und die Angaben für einen Sauerstoffpartialdruck von 1,013 bar gelten. Der gelöste Kohlenstoff in der Schmelze kann entweder durch Oxidation an der Schmelze/Gas-Grenzfläche entweichen oder durch Sauerstoffdiffusion in die Randfläche der geschmolzenen Partikel und anschließender Oxidation. Außerdem kann eine bevorzugte Lösung des Kohlenstoffs aus WC und Diffusion in das flüssige Cobalt zur Umwandlung zu  $W_2C$  führen [109]. Die Entfernung des Kohlenstoffs aus der Schmelze führt zu weiterem Lösen von WC, da das System versucht wieder einen Gleichgewichtszustand herzustellen. Das führt zu abgerundeten WC-Partikeln und einer ungleichen Verteilung des W/C-Verhältnisses innerhalb der Partikel [108]. Die Anteile der einzelnen Mechanismen an der Decarburierung sind schwer zu trennen. Prinzipiell gilt aber, dass die direkte Oxidation nur die Partikel beeinflusst, die nicht von einer Cobaltschicht umhüllt sind und somit eine Gas/Partikel-Grenzfläche aufweisen. Das Lösen des WC wirkt sich hingegen auf das Innere der Partikel aus [108].

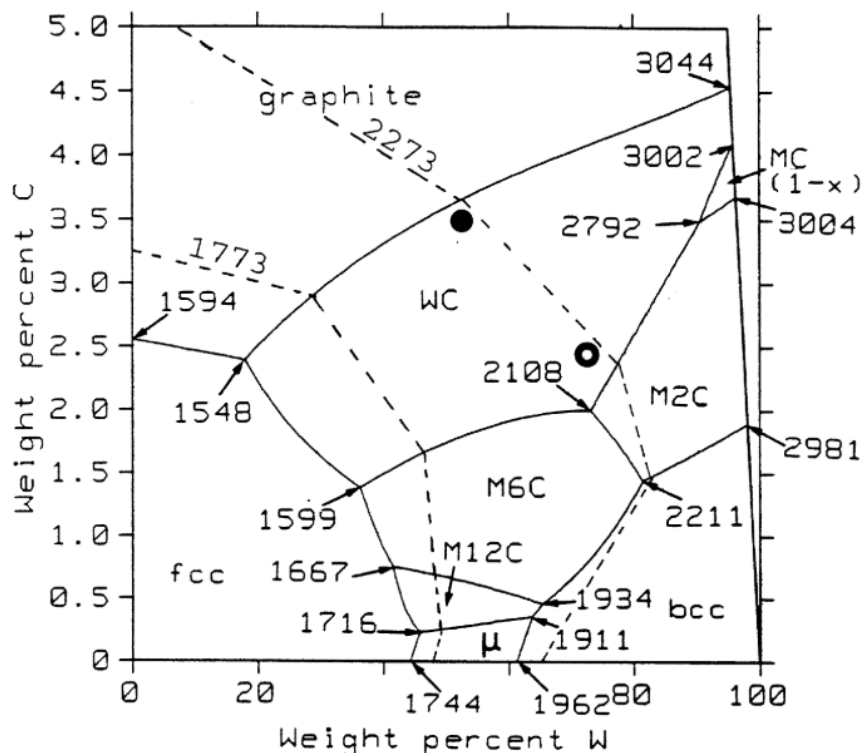


Abbildung 2-18: Projektion der Liquidusoberfläche des Co-W-C Systems nach [107]. Durchgezogene Linien stellen berechnete Flüssigphasenzusammensetzung in gleichzeitigem Gleichgewicht mit zwei festen Phasen dar. Gestrichelt Linien sind abgeschätzte Isothermen der Schmelze. Temperaturen in Kelvin. Gefüllter Kreis zeigt geschätzte Schmelzzusammensetzung bei 2220 K im Gleichgewicht mit WC im Innern eines Partikels, offener Kreis zeigt mögliche Zusammensetzung im Randgebiet eines Partikels bei 2220 K. [108];  $M_6C$ ,  $M_{12}C$  =  $\eta$ -Carbide, fcc = kubisch flächenzentriert, bcc = kubisch raumzentriert



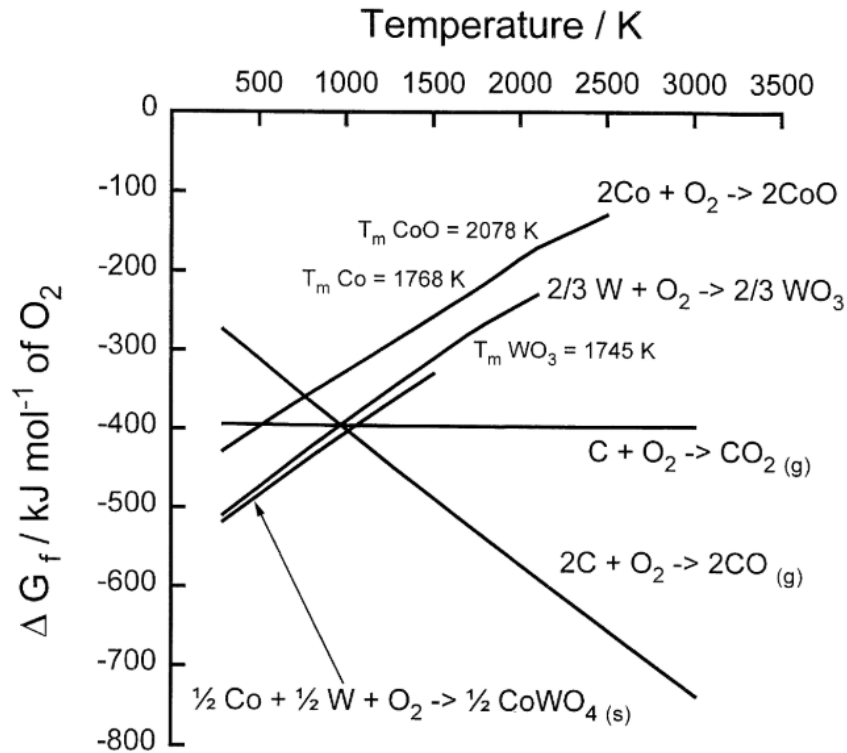


Abbildung 2-19: Ellingham-Diagramm: Auftrag der Standard Gibbs Energie  $\Delta G_f$  über die Temperatur für die Bildung verschiedener Oxide. Diagramm aus [108], Daten aus [110]

## 2.6.2 Härte und Bruchzähigkeit

Die mechanischen Eigenschaften von WC/Co werden maßgeblich durch zwei Faktoren bestimmt, das Mengenverhältnis von Hartphase zu Binder und die Korngröße des Hartstoffs (Abbildung 2-20). Offensichtlich ist, dass die Härte des Verbundstoffs mit steigendem WC-Anteil zunimmt [111, 112] (Abbildung 2-20 a) + b)). Mit sinkendem Co-Gehalt sinkt jedoch auch die Risszähigkeit, da der Anteil der duktilen Phase reduziert wird [113]. Die Größenklassen von WC sind in Tabelle 2-1 aufgelistet.

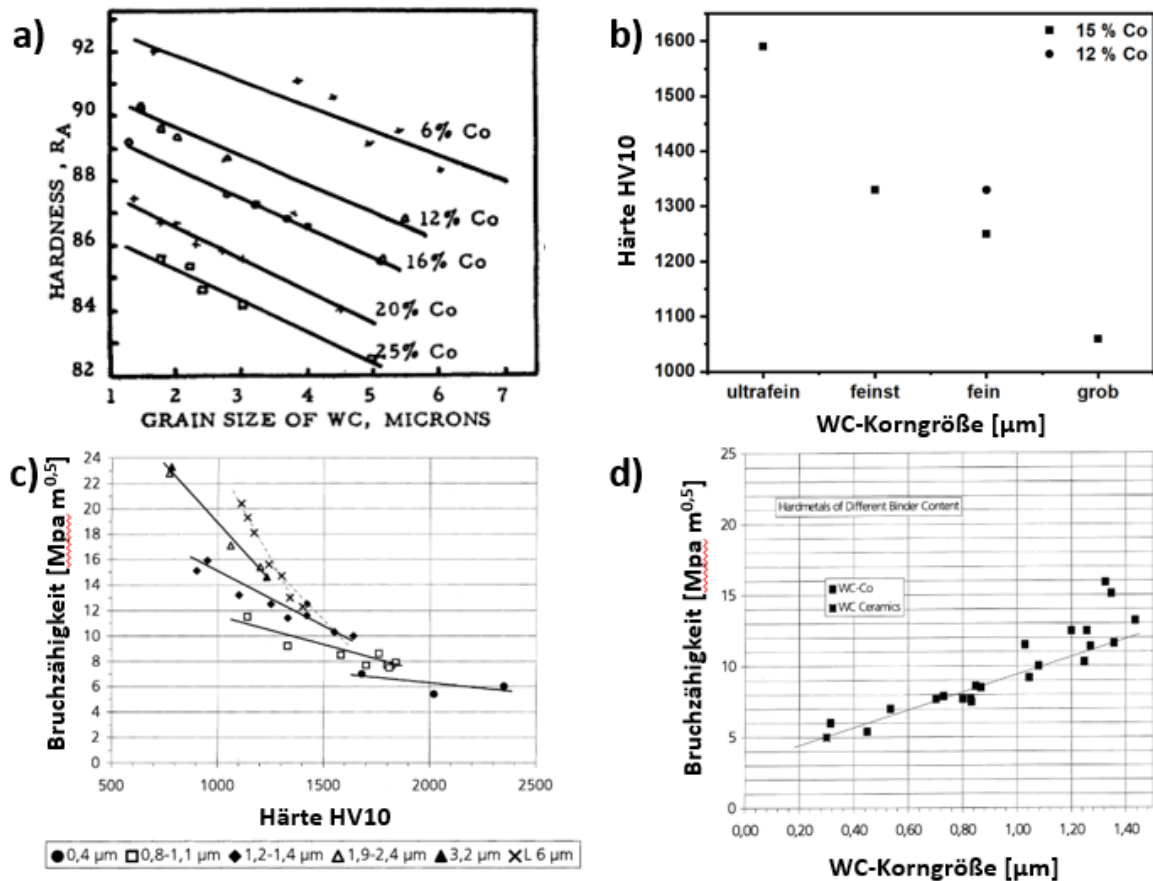


Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Rockwell-Härte von Partikelgröße und Co-Gehalt a) [114]; Abhängigkeit der Vickers-Härte von der WC-Korngröße b) [115]; Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von Härte und WC-Korngröße c) + d) [113]

Tabelle 2-1: Größenklassen von WC [116]

Größenklasse	Korngröße
Nano	< 0,2 μm
Ultrafein	0,2 – 0,5 μm
Feinst	0,5 – 0,8 μm
Fein	0,8 – 1,3 μm
Mittel	1,3 – 2,5 μm
Grob	2,5 – 6,0 μm
Extragrob	> 6,0 μm

Allgemein gilt, dass die Härte des Hartmetalls mit abnehmender Korngröße zunimmt [112–114, 117] (Abbildung 2-20 a) + b)). Aus Abbildung 2-20 b) geht hervor, dass die Härte von 1060 HV10 (WC = 2,5 μm – 6 μm) auf 1590 HV10 (WC = 0,2 μm – 0,5 μm) steigt. Das entspricht einer Härtesteigerung von 50 %. Die Härte für WC/Co 88/12 mit feinen WC Körnern liegt bei 1330 HV10. Dieser Wert gilt als Vergleich für die in dieser Arbeit gespritzten Schichten. Außerdem steigen die Druckfestigkeit [90] und die Biegefestigkeit [117] mit sinkender Korngröße. Richter und Ruthendorf [113] berichten jedoch auch von einem Nachteil zu kleiner Körner. Durch sie soll das Cobalt seine Fähigkeit verlieren Risse aufzuhalten (Abbildung 2-20 c) + d)). Die sinkende Bruchzähigkeit ist dadurch zu erklären, dass sehr

kleine Körner zu kurzen Risswegen führen und die Versetzungsbewegung stören, wodurch die Zähigkeit herabgesetzt wird.

### 2.6.3 Verschleiß

Verschleiß ist nach DIN 50320 definiert als „der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers“ [118].

Durch die physikalischen und chemischen Wechselwirkungen, die im Kontaktbereich von Grund- und Gegenkörper auftreten und Stoff- und Formänderung hervorrufen, lassen sich die Verschleißmechanismen unterscheiden [119]. Je nach Verschleißart können unterschiedliche Verschleißmechanismen zum Tragen kommen [118]. Die vier Hauptverschleißmechanismen lassen sich nach [120–122] wie folgt beschreiben:

- **Adhäsionsverschleiß** tritt auf, wenn punktuelle Grenzflächen-Haftverbindungen, wie z. B. Kaltverschweißungen aufgrund hoher lokaler Pressungen, zwischen Grund- und Gegenkörper wieder getrennt werden. Dabei schert der weichere Körper ab. Daraus resultieren Fresser, Schuppen, Löcher und Materialübertrag.
- **Abrasionsverschleiß** tritt durch die ritzende Beanspruchung auf, wenn Rauheitsspitzen des härteren Körpers (2-Körper-Abrasioinsverschleiß) oder harte Partikel (3-Körper-Abrasionsverschleiß) in das weichere Material eindringen. Der Abrasionsverschleiß äußert sich in Kratzern, Riefen, Mulden und Wellen.
- **Tribochemische Reaktion** ist die chemische Reaktion der Verschleißpartner mit Umgebungsmedium, wie z. B. Luft oder Schmiermittel. Diese Reaktion wird durch die tribologische Beanspruchung aktiviert und zeigt sich als Schicht oder Partikel.
- **Oberflächenzerrüttung** tritt durch Ermüdung des Materials aufgrund der tribologischen Wechselbeanspruchung auf. Dadurch entstehen Schwingungslinien und Rastlinien aufgrund vordringender Rissfronten.

Im Folgenden sollen die Verschleißmechanismen für WC/Co-Hartmetalle beschrieben werden. Da in dieser Arbeit der Trocken-Gleitverschleiß der Beschichtungen untersucht wurde, konzentriert sich der Abschnitt auf den Gleitverschleiß und den dabei auftretenden Abrasionsverschleiß durch den Abrieb.

Der vorherrschende Verschleißmechanismus bei der Abrasion ist die Matrixextrusion gefolgt von Carbidausbrüchen [123]. Nach Larsen-Basse [124] ist das darauf zurückzuführen, dass die harten Carbide nur schwach durch die Normal- und Tangentialspannungen der abrasiven Partikel verformt werden. In der Folge tritt die plastische Verformung hauptsächlich im Matrixmaterial auf. Durch die sich wiederholende Beanspruchung wird das Cobalt

aus der Schicht extrudiert. Ist der Binder aus dem System entfernt, ragen die Carbide aus der Schicht heraus. Diese lösen sich anschließend aus der Beschichtung, da die Bindung zum Matrixmaterial nicht mehr gegeben ist. Wayne et al. [123] konnten feststellen, dass die Verschleißrate sowohl vom Co-Gehalt als auch von der Carbidkorngröße abhängt. Dabei gilt, je geringer der Binderanteil bzw. die Korngröße desto geringer ist die Verschleißrate. Es wurden Hartmetalle mit 6 % bzw. 12 % Co und einer Carbidkorngröße von 0,8 µm, 1,4 µm und 2,7 µm untersucht. Sie haben gezeigt, dass die Verschleißrate proportional zu mechanischen und mikrostrukturellen Eigenschaften ist (Gleichung 2-20, Abbildung 2-21).

$$\dot{W}_s \propto \frac{d_{WC}}{K_{IC}^{\frac{3}{8}} \cdot H^{\frac{1}{2}}} \quad 2-20$$

Dabei ist  $\dot{W}_s$  die spezifische Verschleißrate,  $K_{IC}$  die Bruchzähigkeit, H die Schichthärte und  $d_{WC}$  der mittlere Carbidkorndurchmesser. O'Quigley et al. [125] haben für WC/Co mit 3 % - 50 % Cobalt und Korngrößen zwischen 0,6 µm und 5 µm die gleichen Erkenntnisse erlangt. Allerdings konnten die Autoren beim Auftrag der Verschleißrate über die Härte feststellen, dass die Verschleißrate bei gleicher Härte für gröbere Carbide nur bis ca. 1000 HV schlechter ist. Bei höheren Härten ist der Verschleißwiderstand bei gleicher Härte für kleinere Carbide geringer. Sie begründen das mit dem Wechsel des Verschleißmechanismus. Für kleinere Härten trete vor allem die oben beschriebene plastische Deformation auf und im hohen Härtebereich beginnt die Rissbildung zu dominieren. Jia et al. [126] haben das untersuchte Größenspektrum der Carbide um Nanopartikel erweitert. Sie konnten ebenfalls feststellen, dass der Abrasionsverschleiß mit sinkender Korngröße abnimmt.

Eine Untersuchung von Larsen-Basse [127] behandelt das Trocken-Gleitverschleißverhalten, bei dem durch den Abrieb abrasive Partikel entstehen. Dadurch kann der gleiche Verschleißmechanismus wie bei der reinen Abrasion beobachtet werden. Bei Trocken-Gleitverschleißtests, die Jia et al. [128] durchgeführt haben, ergab sich ein schlechteres Verschleißverhalten für kleinere Carbide, obwohl die Härte größer war. Die Korngröße lag im konventionellen Bereich von 0,7 µm bis 1,2 µm. Weitere Versuche mit Nanocarbiden lieferten wiederum die geringsten Verschleißraten (Abbildung 2-22).

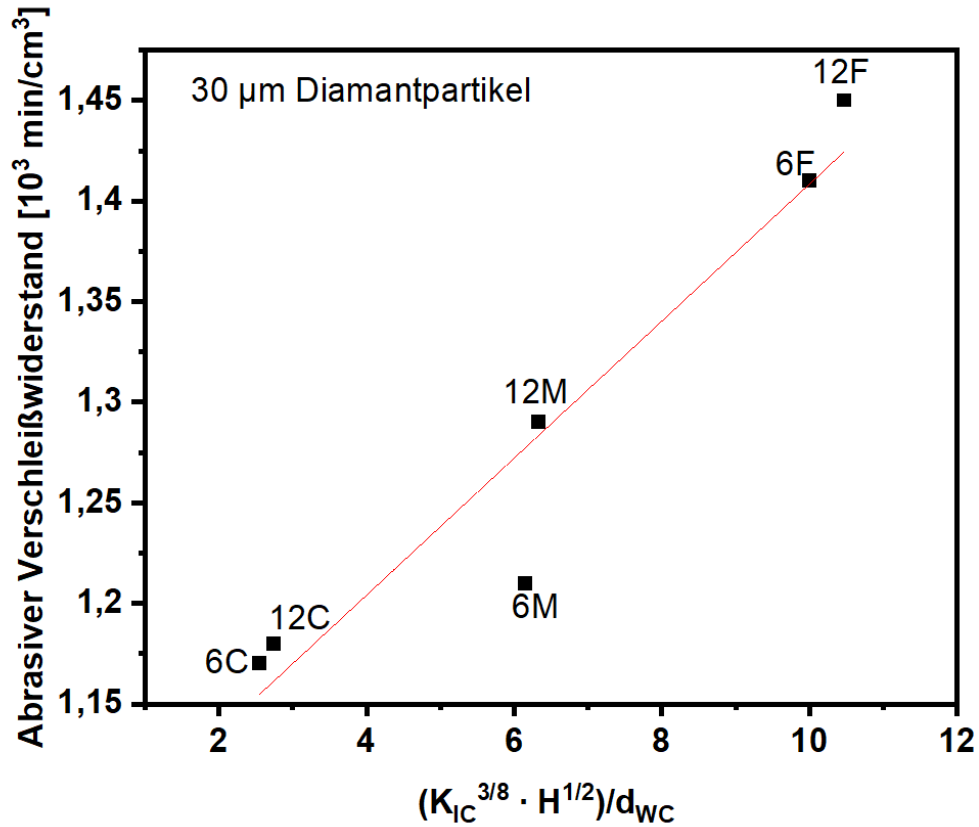


Abbildung 2-21: Abrasive Verschleißrate von WC/Co gegen Diamantpartikel als Funktion von Bruchzähigkeit  $K_{IC}$ , Härte  $H$  und mittlerer Carbidgröße  $d_{WC}$  nach [123]; 6, 12 Cobaltgehalt in %; C, M, F Carbidkorngöße 0,8 µm, 1,3-1,4 µm, 2,7 µm

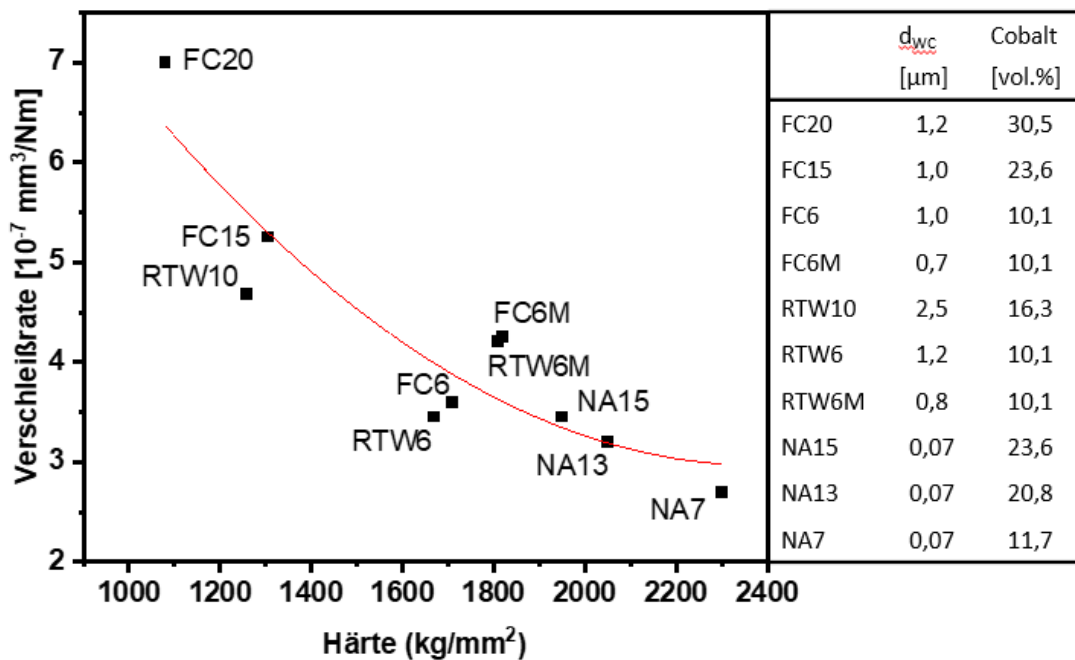


Abbildung 2-22: Verschleißrate in Abhängigkeit der Härte beim Pin-on-Disc-Gleitverschleißtest mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei 9,8 N Normalkraft und 31,4 mm/s Gleitgeschwindigkeit nach [128];  $d_{WC}$  = WC-Korngöße

Ndlovu [129] hat gezeigt, dass der Einfluss auf die Eigenschaften nicht nur von den einzelnen Komponenten, sondern auch von der Art der Beanspruchung abhängt. Es wurde festgestellt, dass bei Nanoverschleißtests (Scratchtest) bei kleinen Belastungen mit 5 mN – 500 mN kleinere WC-Körnern bei einem Co-Gehalt von 6 % einen höheren Verschleißwiderstand im Vergleich zu gröberen Körnern aufweisen. Bei einem Co-Anteil von 15 % war jedoch das Gegenteil zu beobachten. In Trocken-Gleitverschleißtests bei höheren Belastungen (1 N – 10 N) konnte keine Korngrößenabhängigkeit mehr festgestellt werden. Im gleichen Zuge konnte jedoch auch bestätigt werden, dass im Makroverschleißtest kleinere Körner zu einem höheren Verschleißwiderstand führen.

## 3 Stand der Forschung

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand des Suspensionsspritzens aufgezeigt. Dabei konzentriert sich das Kapitel auf den High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS)-Prozess, da dieser in der vorliegenden Arbeit Anwendung fand. Im Vordergrund des Forschungsstandes stehen die Oxidkeramiken, da diese Materialklasse einen Großteil der Forschungsarbeiten im Bereich des Suspensionsspritzens einnimmt. Außerdem wird ein kurzer Vergleich der Ergebnisse von HVSFS- und SPS- sowie HVOF-Schichten erstellt. Im Anschluss wird ein kurzer Überblick über den Stand des Suspensionsspritzens von Hartmetallen gegeben. Der letzte Teil des Kapitels beschreibt den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften, wie sie in vergangenen Untersuchungen festgestellt wurden.

### 3.1 Suspensionsspritzen von Oxidkeramiken

Das Suspensionsspritzen ermöglicht die Verwendung sehr kleiner Partikel, die in einer feineren Mikrostruktur der Beschichtung im Vergleich zum konventionellen Pulverspritzen resultieren [130, 131]. Ein Vorteil der verfeinerten Mikrostruktur besteht in dem Potential die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung zu verbessern [30]. Aus diesem Grund wurde das Suspensionsspritzen mittels HVSFS bereits bei einer Vielzahl an Materialien angewendet. Die bisher am häufigsten untersuchten Materialien sind Oxidkeramiken wie Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ), Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) und Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), weswegen diese hier ebenfalls berücksichtigt werden. Ein Auszug der bisher veröffentlichten Untersuchungen zum Suspensionsspritzen von Oxidkeramiken mittels HVSFS ist in Tabelle 3-1 gegeben. Darin sind neben dem gespritzten Material auch die eingesetzte Partikelgröße, die Art der flüssigen Phase, das verwendete Dispergiermittel und der hauptsächliche Untersuchungsgegenstand der Veröffentlichung aufgelistet.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten werden vor allem für tribologische Anwendungen erforscht.  $\text{TiO}_2$ -Beschichtungen dienen hingegen häufig photokatalytischen Anwendungen und YSZ-Beschichtungen werden aufgrund ihres Thermoschutzes erforscht. Da diese YSZ-Wärmedämmschichten durch eine säulenartige Struktur bessere Eigenschaften erhalten, werden YSZ-Schichten meist mit dem Suspensionsplasmaspritzen (SPS) hergestellt [132–141]. Mit diesem Verfahren wird die säulenartige Struktur der Schicht erreicht, wohingegen beim HVSFS-Verfahren dichte Schichten erzielt werden. Auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [142–146] und  $\text{TiO}_2$  [144, 145, 147] sind Teil des Untersuchungsgegenstands des SPS.

Tabelle 3-1: Auszug des Forschungsstandes zum Suspensionsspritzen von Oxidkeramiken mittels HVFS

Material	Korngröße	flüssige Phase	Dispergiermittel	Untersuchungsgegenstand	Quelle
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13 nm, 400 nm	H <sub>2</sub> O, Ethanol	Zitronensäure	Mikrostruktur	[52]
	150 nm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Mikrostruktur	[148]
	150 nm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Tribologie	[149]
	150 nm	Isopropanol	NH <sub>3</sub>	Tribologie	[150]
	80 nm 2,1 µm	H <sub>2</sub> O + Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Tribologie	[151]
	k.A.	H <sub>2</sub> O + Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Einfluss der Prozessparameter	[152]
	150 nm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Tribologie	[153]
	1 µm	H <sub>2</sub> O	k.A.	Einfluss der Partikelkonzentration	[154]
	0,55 µm 1,26 µm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Vergleich HVFS und SPS	[155]
	0,55 µm 1,26 µm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Einfluss der Prozessparameter	[156]
1,5 µm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Tribologie	[132]	
90 nm	H <sub>2</sub> O	k.A.	Tribologie	[157]	
1 µm – 1,7 µm	H <sub>2</sub> O	Diammoniumcitrat	Stabilisierung durch Rheologieadditiv	[158]	
TiO <sub>2</sub>	21 nm	Ethanol	k.A.	Mikrostruktur	[52]
	15 nm	Isopropanol + H <sub>2</sub> O	Dolapix CE 64	Mikrostruktur	[148]
	12 nm	Isopropanol + H <sub>2</sub> O	Dolapix CE 64	Mikrostruktur	[159]
	25 nm	Isopropanol + H <sub>2</sub> O	k.A.	Tribologie, Photokatalyse	[160]
	25 nm	Isopropanol + H <sub>2</sub> O	k.A.	Mikrostruktur	[161]
	180 nm	H <sub>2</sub> O	k.A.	Photokatalyse	[162]
	180 nm	H <sub>2</sub> O	k.A.	Einfluss der Pulvermorphologie	[163]
0,84 µm	Isopropanol	k.A.	Tribologie	[132]	
YSZ	150 nm	H <sub>2</sub> O	Dolapix CE 64	Mikrostruktur	[52]
	15 nm	Isopropanol	HNO <sub>3</sub>	Mikrostruktur	[148]
	10 nm	Isopropanol	k.A.	Tribologie	[150]
	0,47 µm	H <sub>2</sub> O, Ethanol	k.A.	Bestimmung der Kristallstruktur	[164]



	0,23 $\mu\text{m}$	Isopropanol	$\text{HNO}_3$ , $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	Tribologie	[132]
	100 nm	Isopropanol	$\text{HNO}_3$	Mikrostruktur	[148]
	80 nm	Isopropanol + $\text{H}_2\text{O}$	Trusan 471	Tribologie	[150]
	100-1000 nm	Isopropanol	$\text{HNO}_3$	Tribologie	[153]
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,7 $\mu\text{m}$ , 0,8 $\mu\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}$	k.A.	Korrosionstest, Laserstrukturier- barkeit	[165]
	0,8 $\mu\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}$	k.A.	Tribologie	[166]
	2-5 $\mu\text{m}$	$\text{H}_2\text{O}$	k.A.	Einfluss der Pro- zessparameter	[167]

Der Vergleich von SPS und HVSFS von Toma et al. [145] für  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten zeigt, dass durch die höheren Partikelgeschwindigkeiten im HVSFS dichtere Schichten gespritzt werden ( $\epsilon_{\text{TiO}_2,\text{SPS}} = 13,8\% - 17,8\%$ ,  $\epsilon_{\text{TiO}_2,\text{HVSFS}} = 2,7\%$ ,  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3,\text{SPS}} = 8,4\% - 18,9\%$ ,  $\epsilon_{\text{Al}_2\text{O}_3,\text{HVSFS}} = 7,6\%$ ). Müller et al. [155] erzielen für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten das gleiche Ergebnis ( $\epsilon_{\text{SPS}} = 40\%$ ,  $\epsilon_{\text{HVSFS}} = 2\% - 10\%$ ). Neben der geringeren Porosität kann in [155] auch eine höhere Härte an den HVSFS-Schichten gemessen werden ( $\text{HV}_{0,1\text{SPS}} = 200 - 300$ ,  $\text{HV}_{0,1\text{HVSFS}} \approx 1250$ ). Allerdings ist zu beachten, dass in [145] und [155] beim SPS eine radiale Zuführung der Suspension erfolgte. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten in der Flamme bzw. im Plasma. Hinzu kommt, dass bei einer radialen Zuführung der Suspension kleine Partikel nicht das viskose Zentrum des Plasmas erreichen, sondern durch die Randströmung des Plasmas abgelenkt werden. Durch eine axiale Zuführung kann ggf. die Porosität gesenkt und die Härte gesteigert werden. Aufgrund der höheren Partikelgeschwindigkeit eignet sich der HVSFS-Prozess besonders für Beschichtungen mit tribologischen Anwendungsgebieten.

### 3.1.1 Herstellung von Oxidkeramiksuspensionen

Als flüssige Phase für die Herstellung von Oxidkeramiksuspensionen kommen meist organische Lösemittel als flüssige Phase zum Einsatz, da durch die Verbrennung mit Sauerstoff (siehe Reaktionsenthalpie (Tabelle 3-2)) höhere Partikeltemperaturen erreicht werden können. Dennoch findet auch Wasser aufgrund der Kosten und sicherheitstechnischer Aspekte Anwendung als flüssige Phase (vgl. Tabelle 3-1). Die untersuchten Partikelgrößen im Suspensionsspritzen strecken sich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern. Die meisten Veröffentlichungen befassen sich jedoch mit Partikelgrößen  $< 0,5\ \mu\text{m}$  (vgl. Tabelle 3-1). Damit die Partikel im Anschluss an den Dispergierprozess nicht wieder agglomerieren wird das  $\zeta$ -Potential über den pH-Wert so eingestellt, dass sich die Partikel gegenseitig abstoßen. Bei den Oxidkeramiken wird meist ein saures Milieu eingestellt und

dazu häufig Säuren wie Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) eingesetzt (vgl. Tabelle 3-1). Die Agglomerationsstabilisierung ist jedoch auch durch organische Additive möglich [52, 148, 168]. Da die Dichte der Oxidkeramiken i.d.R. gering ist und die Partikelgrößen bei den bisher untersuchten Suspensionen meist unter 500 nm liegt, spielt die Sedimentation der Partikel nur eine untergeordnete Rolle. In dieser Größenordnung verhindert die Brown'sche Molekularbewegung das Absetzen der Partikel [169]. Bei der Untersuchung von Partikel größer 500 nm wurde die Sedimentation vermutlich durch eine erhöhte Rührleistung unterbunden. Die Sedimentationsstabilisierung mithilfe von Rheologieadditiven hat in der veröffentlichten Forschung noch keine Beachtung gefunden. Lediglich die eigens verfasste Veröffentlichung behandelt das thermische Spritzen von sedimentationsstabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen [158].

Tabelle 3-2: Siedetemperatur, Verdampfungsenthalpie und Reaktionsenthalpie für verschiedene Lösemittel [170]

Lösemittel	Siedetemperatur [°C]	Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]	Verdampfungsenthalpie [kJ/g]	Reaktionsenthalpie [kJ/mol]	Reaktionsenthalpie [kJ/g]
Wasser	100	40,72	2,26	-	-
Ethanol	78,3	38,57	0,84	1366,2	29,7
Isopropanol	82	40,17	0,67	2003,7	33,39

### 3.1.2 Vergleich suspensionsgespritzter (HVSFS) mit pulvergespritzten Oxidkeramik-Schichten

In den Untersuchungen von Gadow et al. [159] zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Schichten zeigte sich, dass mittels HVSFS Schichten geringerer Rauheiten als beim konventionellen Pulverspritzen realisierbar sind ( $R_{z,APS,TiO_2} = 63 \mu\text{m}$ ,  $R_{z,HVOF,TiO_2} = 25 \mu\text{m}$ ,  $R_{z,HVSFS,TiO_2} = 18 \mu\text{m}$ ;  $R_{z,APS,Cr_2O_3} = 81 \mu\text{m}$ ,  $R_{z,HVOF,Cr_2O_3} = 13 \mu\text{m}$ ,  $R_{z,HVSFS,Cr_2O_3} = 8 \mu\text{m}$ ). Beim Spritzen von  $\text{TiO}_2$  werden im Vergleich zu APS- und HVOF-Schichten eine geringere Porosität ( $\epsilon_{TiO_2,APS} = 2,65 \%$ ,  $\epsilon_{TiO_2,HVOF} = 0,89 \%$ ,  $\epsilon_{TiO_2,HVSFS} = 0,5 \%$ ) und eine leicht höhere Härte erzielt ( $HV_{0,05,TiO_2,APS} = 941$ ,  $HV_{0,05,TiO_2,HVOF} = 957$ ,  $HV_{0,05,TiO_2,HVSFS} = 1051$ ). Dieses Verhalten konnten Bolelli et al. später bestätigen [160]. Bei Versuchen mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  hingegen ist die Porosität zwar niedriger als bei den APS-Schichten, jedoch etwas höher als bei den HVOF-gespritzten Schichten ( $\epsilon_{Cr_2O_3,APS} = 7,0 \%$ ,  $\epsilon_{Cr_2O_3,HVOF} = 3,0 \%$ ,  $\epsilon_{Cr_2O_3,HVSFS} = 5,2 \%$ ) [159]. Die Härten liegen sogar deutlich unter denen der konventionell gespritzten Schichten ( $HV_{0,05,Cr_2O_3,APS} = 2650$ ,  $HV_{0,05,Cr_2O_3,HVOF} = 2130$ ,  $HV_{0,05,Cr_2O_3,HVSFS} = 1001$ ). Auch wenn die REM-Aufnahmen keinen Anhaltspunkt für ein unzureichendes Aufschmelzen der Partikel gaben, wurde dies als Ursache für die höhere Porosität und niedrigere Härte vermutet [159], da  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  eine deutlich höhere Schmelztemperatur besitzt ( $T_{s,Cr_2O_3} = 2435 \text{ °C}$ ;  $T_{s,TiO_2} = 1843 \text{ °C}$ ).

Der Vergleich von suspensionsgespritzten mit konventionell gespritzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten von Rauch et al. [150] zeigt, dass mit den feineren Partikeln beim Suspensionsspritzen höhere Härten (Berkovich-Härte $_{\text{HVSFS},300\text{mN}} \approx 11$  GPa, Berkovich-Härte $_{\text{HVOF},300\text{mN}} \approx 9$  GPa) und damit geringere Verschleißraten (Verschleißrate $_{\text{HVSFS}} = 1 \cdot 10^{-4}$   $\text{mm}^3/(\text{Nm})$ , Verschleißrate $_{\text{HVOF}} = 8 \cdot 10^{-5}$   $\text{mm}^3/(\text{Nm})$ ) erreichbar sind. Andere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Porosität höher und die Härte niedriger sind als bei konventionell gespritzten Schichten. Aufgrund der feineren Splats und niedrigeren Porosität sowie der besseren interpartikulären Haftung ist die Verschleißrate trotzdem geringer als bei den pulvergesspritzten Schichten [142].

Im Bereich der Thermoschutzschichten kommen YSZ-Beschichtungen zum Einsatz. Dabei können SPS-Schichten schon die Wärmeleitfähigkeit von APS-Schichten (Atmosphärisches Plasmaspritzen) unter- und die thermozyklische Beständigkeit sowie Erosionsbeständigkeit überbieten [137]. Andere Arbeiten konnten zwar die geringere Wärmeleitfähigkeit bestätigen, die thermozyklische Beständigkeit der SPS Schichten lag dort jedoch unter der der APS-Schichten [139]. Ein erfolgreich getesteter Ansatz die Beständigkeit der YSZ-Schichten zu erhöhen ist, eine zweischichtige Funktionsschicht zu spritzen. Um die hochbeanspruchte Grenzfläche zwischen Haftschiicht und Funktionsschicht zu stabilisieren kann eine dichte YSZ Schicht dienen, auf die wiederum dann die poröse, wärmedämmende Schicht folgt [135].

Durch die dichteren und härteren Schichten des HVSFS eignet sich dieses Verfahren vor allem zur Herstellung von Schichten, die dem Verschleißschutz dienen sollen. Die poröseren SPS gespritzten Schichten können hingegen in Bereichen der Thermoschutzschichten eingesetzt werden.

## 3.2 Suspensionsspritzen von Hartmetallen

Im Vergleich zu den Oxidkeramiken ist der Forschungsstand des Suspensionsspritzens von Hartmetallen gering. Lediglich zur Verarbeitung und Herstellung von WC/Co-Suspensionen finden sich einige Veröffentlichungen [171–177].

Die ersten Versuche zum Spritzen von ethanolbasierten WC/Co-Suspensionen erfolgten mittels Suspensions-Plasmaspritzens [171]. Dabei wurde die Suspension axial in die Brennkammer injiziert. Dadurch erreichten die Partikel im Plasma Temperaturen von bis zu 2440 °C. Mit einer Erhöhung der Suspensionsförderrate konnte eine Abkühlung auf 2180 °C erreicht werden. Im Vergleich zum konventionellen Pulverspritzen, bei dem die Partikeltemperatur bei ca. 1800 °C liegt [178], waren die Partikeltemperaturen deutlich erhöht, wodurch die Decarburierung stark ausgeprägt war. Neben der hohen Temperatur

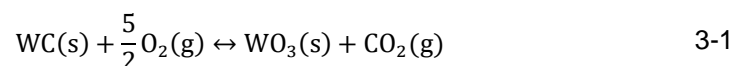
fürte auch das große A/V-Verhältnis der kleinen Partikel zu einer verstärkten Decarburierung. Hinzu kommt, dass die hohen Temperaturen zusammen mit der geringen Carbidgeöße zu einer beschleunigten Lösung des Carbids in der Cobalt-Matrix führt [179]. Daher waren im Pulverröntgendiffraktogramm  $W_2C$ ,  $W_3C$ ,  $W$  und ein ausgeprägter amorpher Hügel zu sehen. Diese Limitierungen führten dazu, dass trotz einer sehr geringen Porosität (< 0,2 %) nicht die Härtewerte (< 800 HV<sub>0,03</sub>) von konventionell pulvergesspritzten Schichten erreicht werden konnten (> 1000 HV [178]).

Aktuellere Untersuchungen griffen beim Spritzen von WC/Co-Suspensionen auf das HVSFS-Verfahren zurück, da dadurch geringe Partikeltemperaturen als beim SPS realisiert werden können [173]. Außerdem kam anstatt Ethanol  $H_2O$  als flüssige Phase zum Einsatz. Trotz dieser Maßnahmen entstanden wieder Schichten mit unerwünschten amorphen Phasen und WC-Zersetzungsprodukten ( $W_2C$ ,  $W$ ). Zusätzlich war der Sauerstoffgehalt in der Schicht aufgrund von Oxidation sehr hoch (1 %, typisch für WC/Co-Schichten < 0,2 % [36, 180]). Die Härte der Schicht (991 HV<sub>0,5</sub>) erreichte trotzdem den Bereich mancher konventionell gespritzten Schichten [173, 174]. Die Gleitverschleißrate hing von der Testpaarung ab. So zeigte eine konventionell gespritzte Schicht zwar die besten Ergebnisse gegen Stahl und Keramik, die suspensionsgespritzte Schicht dominiert jedoch mit einem WC/Co Gegenkörper [174]. Mit einem Feststoffgehalt von 25 % ließen sich dickere Schichten ohne Risse erzeugen als mit 50 % [173]. Zur Agglomerationsstabilisierung wurde in allen Veröffentlichungen Polyethylenimin (PEI) eingesetzt.

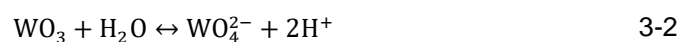
### 3.3 Wässrige WC/Co Suspension

#### 3.3.1 Reaktion von WC/Co mit $H_2O$

Wolfram bildet in Verbindung mit Sauerstoff vor allem die Oxide  $WO_2$  und  $WO_3$  [181]. WC in wässriger Umgebung bildet bevorzugt das  $WO_3$  [182, 183]. Es gibt verschiedene Oxidationsreaktionen, die  $WO_3$  als Produkt bilden. Die energetisch bevorzugte ablaufende Reaktion ist in Gleichung 3-1 wiedergegeben [183]. Die Bildung von  $CO_2$  bei der Oxidation von WC ist dabei konsistent mit den Beobachtungen von Voorhies [184].



Diese  $WO_3$ -Schicht ist schwach wasserlöslich. In leicht basischer Umgebung läuft die Reaktion unter Bildung von  $WO_4^{2-}$ -Ionen ab (Gleichung 3-2) [183]. Durch die Anwesenheit von Cobalt-Ionen sinkt die Löslichkeit von WC bei  $pH < 10$ .



WC und Cobalt reagieren in unterschiedlicher Weise mit Wasser. Das an der Oberfläche des WC befindliche Wolframoxid ( $WO_3$ ) reagiert mit Wasser unter Freisetzung von Protonen (Gleichung 3-2). Das Cobaltoxid ( $CoO$ ) hingegen reagiert basisch (Gleichung 3-3). Aufgrund der unterschiedlichen Azidität wirkt dieses System als Puffer und stellt einen pH im basischen Bereich ( $pH = 8 - 9$ ) ein [183].



In Wasser befindliches WC zeigt über den gesamten pH-Bereich ein stark negatives  $\zeta$ -Potential [185]. Die Zugabe von  $Co^{2+}$ -Ionen führt zu einem Anstieg des  $\zeta$ -Potentials, der umso stärker ist, je mehr Ionen vorhanden sind. Außerdem steigt das  $\zeta$ -Potential mit steigendem pH-Wert, was zur Ausbildung eines isoelektrischen Punkts im basischen Bereich ( $pH = 8 - 9$ ) führt. Grund für die Änderung des  $\zeta$ -Potentials ist die Adsorption der Cobalt-Ionen an der oxidierten WC-Oberfläche [183].

### 3.3.2 Dispergiermittel für WC/Co-Suspensionen

Um wässrige WC/Co-Suspensionen gegen Agglomeration zu stabilisieren, sind geeignete Dispergiermittel notwendig. Ohne diese Additive können die Partikel agglomerieren. Dadurch wird der Sedimentationsprozess beschleunigt. Im Falle des thermischen Spritzens kann es durch Sedimentablagerungen zu einer Verstopfung des Injektors und zu Schichtdefekten kommen.

Als Dispergiermittel eignet sich Polyethylenimin (PEI) (Abbildung 3-1). Dieses kationische Polymer lagert sich an der negativ geladenen Oberfläche des WC an [183, 186] und erhöht so die Oberflächenladung. Laarz et al. konnten mit einer Konzentration von 0,3 m.-% PEI ausreichend stabile Suspensionen herstellen [187, 188]. Durch die Zugabe des leicht basischen PEI überschreitet das WC/Co-System seine Pufferkapazität und der pH-Wert steigt auf ca.  $pH = 11$  an [187]. Die Dispergierwirkung von PEI zeigt nur eine geringe Sensibilität gegenüber dem pH bei Werten von  $pH < 9$ . Bei höheren pH-Werten ist ein stark scherverdünnendes Verhalten der Suspension zu beobachten [187]. Des Weiteren konnte in [187] beobachtet werden, dass die Stabilisierung von niedrigen Feststoffkonzentrationen (20 m.-%) unabhängig von der Molekülmasse des PEI ist. Sollen jedoch höhere Partikelkonzentrationen (40 m.-%) stabilisiert werden, erzeugt PEI mit geringeren Molmassen Suspensionen mit niedrigerer Viskosität, was auf eine bessere Stabilisierung hindeutet.

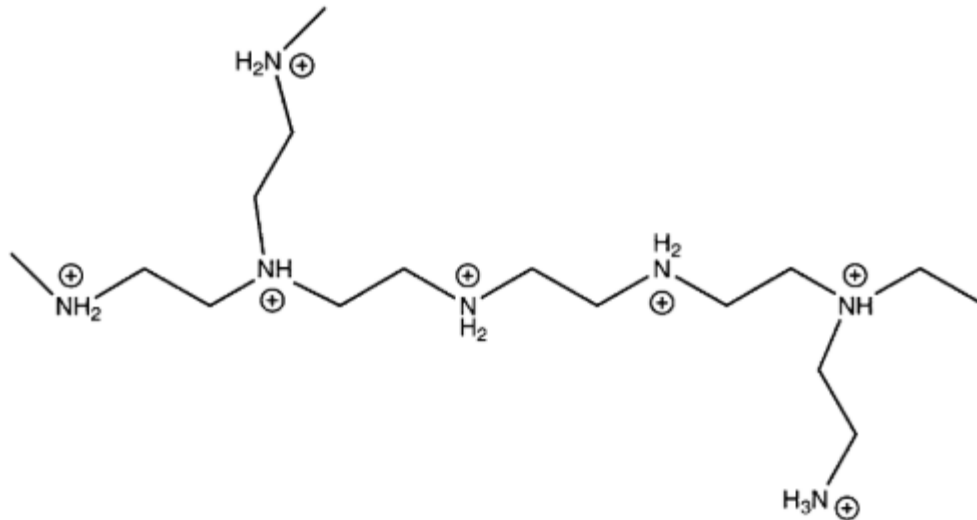


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des verzweigten Polyethylenimins im vollständig protonierten Zustand [187]

Als Alternative zu PEI dienen Kammpolymere, die ein anionisches Gerüst mit ungeladenen Seitenketten besitzen [188]. Diese Polymere reagieren bei hohen Feststoffgehalten deutlich unempfindlicher auf die Dosierung als PEI. Sie zeigen über einen sehr weiten Konzentrationsbereich stabile Viskositätswerte. Je länger die Seitenketten sind, desto dicker ist die adsorbierte Polymerschicht, wodurch die Viskosität der Suspension steigt [187, 188].

### 3.4 Einfluss der Prozessparameter

Die Qualität der Beschichtungen, die thermisch gespritzt werden, lässt sich durch bis zu 60 Faktoren beeinflussen [37]. Zu den Haupteinflussfaktoren zählen beispielsweise das Brennstoff-/Sauerstoffverhältnis, der Spritzabstand und die Förderrate. Wie sich diese Faktoren auf die Schichteigenschaften auswirken, sollen die folgenden Abschnitte erläutern. Dabei beziehen sich die Erkenntnisse hauptsächlich auf WC/Co Schichten. Da allerdings für suspensionsgespritzte WC/Co Schichten bisher kaum Informationen in der Literatur zu finden sind, werden hierfür auch die Erkenntnisse des konventionellen Pulverspritzens und des Suspensionsspritzens anderer Werkstoffsystemen herangezogen.

#### 3.4.1 Brennstoff und Sauerstoff

Die Beschleunigung der Partikel beim thermischen Spritzen erfolgt im heißen Gasstrom. Je höher die Geschwindigkeit des Gasstroms ist, desto höhere Geschwindigkeiten erreichen auch die Spritzpartikel. Die Gasgeschwindigkeit ist wiederum vom Brennkammerdruck abhängig. Dieser Druck und damit die Gasgeschwindigkeit steigen mit zunehmendem Gesamtgasfluss [178, 189, 190]. Durch die erhöhte Geschwindigkeit sinkt die Verweilzeit der Partikel in der Flamme. Dadurch wirkt weniger thermische Energie auf die Partikel und

die Partikeltemperatur sinkt [178]. Die kinetische Energie der Partikel steigt hingegen durch die höheren Geschwindigkeiten. In Kombination mit einem hohen Aufschmelzgrad verformen sich die Partikel beim Aufprall plastisch gut und es bilden sich feine Splats, die die Lücken in der vorangegangenen Schicht schließen [178]. Da somit die Dichte der Schicht über die Spritzparameter beeinflussbar ist, besteht auch ein Zusammenhang mit der Schichthärte. Dichtere Schichten weisen eine höhere Stützwirkung auf als porösere. Dadurch wird dem Eindringkörper bei der Härtemessung ein höherer Widerstand entgegengesetzt. Deshalb haben dichtere Schichten meist höhere Härtewerte als poröse [191].

Der Versuch WC/Co-Schichte lediglich durch die Erhöhung des Gesamtgasflusses zu verbessern scheitert daran, dass die steigende Brennstoffmenge auch zu steigenden Temperaturen führt [190]. Dadurch kommt es zur Bildung unerwünschter Phasen in der Schicht. WC/Co zersetzt sich bei zu hohen Temperaturen und es bilden sich W und  $W_2C$  durch Oxidation sowie komplexe  $\eta$ -Phasen durch Lösen des WC in der Co-Matrix (vgl. Kapitel 2.6). Durch die Aufhärtung der Matrix durch diese Phasen ergeben sich zwar höhere Härten, die Verschleißigenschaften verschlechtern sich jedoch, da diese Phasen spröde sind [192]. Die kinetische Energie ohne die Temperatur zu erhöhen ist durch die reine Erhöhung des  $O_2$ -Flusses möglich. Dadurch ergibt sich jedoch prinzipiell die Gefahr der verstärkten Oxidation der Carbide [193]. Da jedoch die Diffusion der Ionen durch die Oxidschicht dabei die treibende Kraft ist und die Verweilzeit in der Flamme geringer als die Diffusionszeit ist, ergibt sich diese Problematik theoretisch für Pulver mit Co-Matrix nicht [191, 194].

Die Brennstoffzufuhr bestimmt wie viel Energie dem Prozess zugeführt wird. Bis zu einem gewissen Schwellenwert, abhängig von der Art des Brennstoffs, dient die Energie für das Aufschmelzen der Partikel. Steht mehr Brennstoff zur Verfügung, als zum Aufschmelzen der Partikel nötig ist, kommt es u.a. zur Verbrennung des Brennstoffs im Freistrahle. Dies führt zu erhöhten Partikeltemperaturen [189]. Bei Sauerstoffüberschuss hingegen erhitzt sich der überschüssige Sauerstoff mit, wodurch den Partikeln weniger Energie zum Aufheizen zur Verfügung steht. Diese kühlende Wirkung spiegelt sich in geringeren Partikeltemperaturen wider [178, 189].

### 3.4.2 Spritzabstand

Beim Suspensionsspritzen ist der Spritzabstand in der Regel geringer als beim konventionellen Pulverspritzen. Das ist dadurch zu erklären, dass das Trägheitsmoment der feinen Partikel, die beim Suspensionsspritzen zum Einsatz kommen, geringer ist. Dadurch lassen sich die Partikel in der Düse zwar sehr schnell beschleunigen, im Freistrahle verlieren sie durch den Luftwiderstand jedoch auch schnell wieder Geschwindigkeit und somit an Energie. Simulationen zeigen, dass die Partikel beim konventionellen Pulverspritzen von WC/Co

nach dem Verlassen des Brenners noch weiter beschleunigen. Die maximale Geschwindigkeit wird erst nach ca. 20 cm bis 25 cm erreicht [108]. Experimentelle Ergebnisse von Katranidis et al. [195] zeigten jedoch, dass die Partikel beim konventionellen Pulverspritzen von WC/Co bei einem Spritzabstand von 12 cm mit 860 m/s schneller sind als bei 24 cm (630 m/s). Beim Suspensionsspritzen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2,5}$  konnte ab dem Austritt eine quasi lineare Geschwindigkeitsabnahme beobachtet werden [54, 196].

Durch größere Spritzabstände entstehen längere Verweilzeiten der Partikel in der Flamme. Dadurch ist ein höherer Aufschmelzgrad erzielbar [191]. Daher sind bei Stoffsystemen mit hohem Schmelzpunkt ggf. größere Abstände zu wählen. Ein negativer Effekt zu großer Spritzabstände kann in einer zu starken Erhitzung temperaturempfindlicher Partikel, wie z. B. den Hartmetallen, liegen. Durch die höheren Temperaturen kann es zur Decarburierung und  $\eta$ -Phasen-Bildung kommen (vgl. Kapitel 3.4.1). Beim Spritzen von  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2,5}$ -Suspensionen wurde die maximale Partikeltemperatur bei einem Abstand von 12 cm erreicht [196]. Auch beim Spritzen von konventionellen WC/Co-Pulvern nimmt die Partikeltemperatur mit steigendem Abstand zu [195], wodurch die Decarburierung leicht verstärkt wird [197]. Daraus resultiert auch die höhere Verschleißrate, die sich bei größerem Spritzabstand ergibt [198]. Eine Verringerung der Spritzabstände ist nicht beliebig möglich. Durch den kurzen Flammenabstand zum Substrat kommt es zu einem größeren thermischen Eintrag, der sich auch auf die bereits applizierte Schicht auswirkt. Dadurch kann es verstärkt zu Oxidation der Einzelschichten und zu Spannungsrissen kommen.

### 3.4.3 Suspensionsförderrate

Der entscheidende Unterschied zwischen HVSFS und konventionellem HVOF ist die Art der Zuführung des Spritzzusatzwerkstoffs. Durch die zusätzliche flüssige Phase kommt beim HVSFS ein weiterer Einflussfaktor hinzu. Typische Lösemittel im Suspensionsspritzen sind in Tabelle 3-2 aufgeführt. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Wahl des Lösemittels den Energieeintrag auf die Spritzpartikel beeinflusst. Die Verdampfung von Wasser entzieht im Vergleich zu Ethanol und Isopropanol dem System am meisten Energie. Zusätzlich bringen die organischen Lösemittel durch ihre Reaktionsenthalpie einen thermischen Eintrag. Deshalb eignen sich organische Lösemittel besonders für hochschmelzende Stoffsysteme. Durch den zusätzlichen Energieeintrag bilden sich voll aufgeschmolzene Splats, die zu dichten Schichten führen [52]. Durch die Förderrate kann durch unterschiedlich gerichtete Enthalpien entweder Energie zu- oder abgeführt werden. Trotz dieser schlüssigen physikalischen Erklärung hat Oberste-Berghaus durch die Erhöhung der Förderrate einer WC/Co-Suspension eine Temperaturreduktion von 250 °C erreicht, obwohl ein organisches Lösemittel zum Einsatz kam [171].



Ebenso gibt es Untersuchungen mit dem Ergebnis, dass wässrige YSZ-Suspensionen zu dichteren, dickeren und härteren Schichten als alkoholische Suspensionen führen, obwohl YSZ einen sehr hohen Schmelzpunkt ( $T_s = 2680 \text{ °C}$ ) besitzt [164]. Bei SPS gespritzten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{TiO}_2$ -Schichten schmelzen die Partikel in alkoholischen Suspensionen zwar besser auf, die Schichten weisen jedoch eine höhere Porosität als die Schichten mit wässriger Suspension auf [145]. Diese konträren Erkenntnisse zeigen, dass das Verhalten von suspensionsgespritzten Partikeln noch nicht ganz verstanden ist. Kiilakoski et al. [167] haben beim Spritzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mit sinkender Förderrate eine abnehmende Schichthärte festgestellt. Die Autoren begründen das damit, dass kleinere Tropfen entstehen, die schneller abgebremst werden. Die daraus resultierende geringere Energie beim Aufprall verursacht die geringere Härte.

### 3.4.4 Partikelgröße

Killinger et al. [52] beobachteten bei ihren Versuchen, dass eine Erhöhung der Primärkorngröße bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu kleineren Splats führte. Diese Aussage konnte mit Rauigkeitsmessungen bestätigt werden. Der Grund kann die größere Affinität zur Agglomeratbildung bei feineren Pulvern sein, was wiederum zu insgesamt größeren Partikeln und damit zu den größeren Splats führte. Untersuchungen zeigten, dass etwas gröbere Pulver höhere Härten erzeugen [144]. Als optimale Partikelgröße bestimmten Bolelli et al.  $1 \text{ }\mu\text{m} - 2 \text{ }\mu\text{m}$  [152]. Eine numerische Studie von Xiong und Lin ermittelte als optimale Partikelgröße beim SPS von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ca.  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  [199]. Bei dieser Partikelgröße entstanden die dichtesten Schichten mit der höchsten Härte. Partikel in dieser Größe neigen nur wenig zu Agglomeration. Des Weiteren sind die Agglomerate so schwach, dass sie durch die Einstellung der Prozessgase zerschlagen werden können. Kleinere Partikel ( $< 500 \text{ nm}$ ) könnten aufgrund ihrer geringen Masse im Flug schon wieder erstarren. Außerdem ist der Impuls beim Auftreffen auf das Substrat deutlich geringer als bei größeren Partikeln. Aufgrund dieser beiden Phänomene entstehen keine gleichmäßigen Splats mit guter Haftung wie bei den Mikropartikeln. Nanopartikel neigen bei entsprechender Oberflächenchemie zur Bildung von starken Agglomeraten, die durch die Prozesseinstellung nicht mehr zerteilbar sind. Entstehen dadurch Partikel  $> 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ , können diese in der Flamme nicht vollständig aufgeschmolzen werden, was zu Schichtdefekten führen kann. In einer Veröffentlichungen scheint es allerdings, als produzierte ein feineres Ausgangspulver etwas höhere Härten [155]. Bei genauerer Betrachtung der Spritzpartikel fiel jedoch auf, dass sich während des Spritzprozesses Partikel mit einer ähnlichen Partikelgrößenverteilung wie das gröbere Pulver bildeten.

### 3.4.5 Brennkammer und Düsengeometrie

In der Brennkammer wird der Brennstoff mit Sauerstoff verbrannt. Bei axialer Injektion gelangt der Spritzzusatzwerkstoff direkt in den Verbrennungsstrom. Je größer die Schmelztemperatur des Materials ist, desto länger sollte die Brennkammer gewählt werden, um ein vollständiges Aufschmelzen zu gewährleisten. Bei niedrigschmelzenden Partikeln ist hingegen eine konische Geometrie zu bevorzugen, da die Verweilzeit durch die laminare Strömungscharakteristik minimiert wird (vgl. Abbildung 3-2) [54].

Die Expansionsdüse ermöglicht es, den Partikeln den Impuls und die Wärme des Gasstroms aufzunehmen. Die meisten Düsen haben eine zylindrische Form. Um die Geschwindigkeit weiter zu erhöhen, kommen jedoch auch Düsen mit konvergent-divergenter Form zum Einsatz (Laval-Düse) [191, 200]. Über die Länge der Beschleunigerdüse ist es möglich, die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur zu kontrollieren. Dabei gilt, je länger die Düse desto höher sind die Geschwindigkeit und die Temperatur [191].

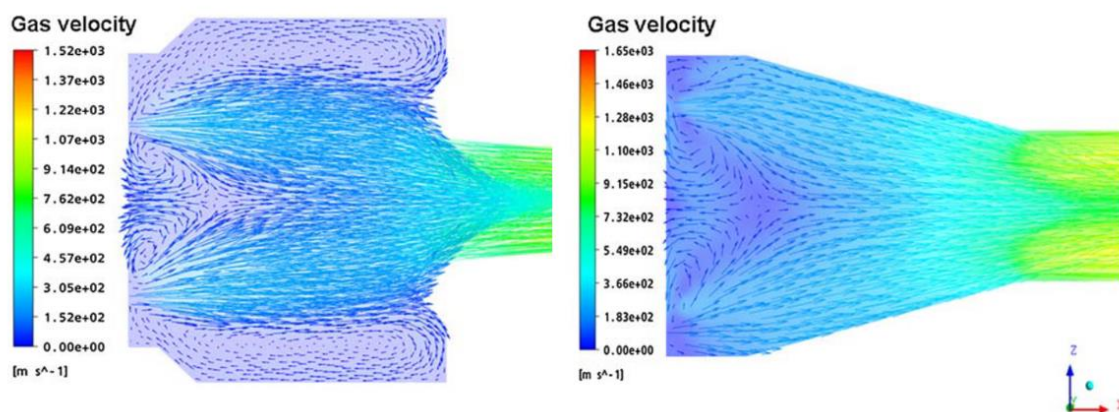


Abbildung 3-2: Geschwindigkeitsvektoren einer HVSF-Flamme in zylindrischer (links) und konischer (rechts) Brennkammer [201]

### 3.4.6 Versatz und Überfahrgeschwindigkeit

Der Versatz, auch Mäanderbahnabstand, bestimmt in welchem Abstand die einzelnen Überfahrten über das Bauteil erfolgen. Eine Relevanz für die Schichtqualität erhält er erst, wenn er zu groß wird. Durch das annähernd normalverteilte Spritzbild über den Querschnitt des Spritzstrahl bildet sich dadurch ein hügeliges Schichtprofil aus [202, 203]. Um einen gleichmäßigen Schichtaufbau zu erreichen, muss dieser also lediglich eng genug gewählt sein.

Die Überfahrgeschwindigkeit gibt an mit welcher Relativgeschwindigkeit sich der Spritzstrahl über das Bauteil bewegt. Durch sehr hohe Überfahrgeschwindigkeiten erreichen also lediglich weniger Partikel pro Überfahren die Substratoberfläche. Daraus ergibt sich, dass

dünnere Schichtlagen generiert werden. Auch wenn die Überfahrgeschwindigkeit den Partikelzustand in der Flamme nicht beeinflusst, gibt es Untersuchungen, die eine höhere Geschwindigkeit als Ursache für dichtere und weniger oxidierte Schichten sehen [204, 205]. Zu beachten ist auf jeden Fall, dass niedrigere Überfahrgeschwindigkeiten zu hohen thermischen Belastungen des Substrats führen können. Dadurch können Oxidation und ungünstige Spannungszustände in der Schicht begünstigt werden.

### **3.4.7 Flammenkühlung mittels Stickstoff**

Um temperaturempfindliche Materialien mit hoher Geschwindigkeit spritzen zu können, wurden das High Velocity Air Fuel (HVOF)-Verfahren und der sogenannte Warm Spray Prozess entwickelt. Beim HVOF erfolgt die Verbrennung mit Luft anstatt mit reinem Sauerstoff. Dadurch liegt die Partikeltemperatur niedriger und die Zersetzung der Hartmetalle kann reduziert werden. Daraus resultieren verbesserte Verschleißigenschaften [206, 207]. Durch die Verbrennung mit Luft sinkt jedoch die Verbrennungsgeschwindigkeit, was eine instabile Verbrennung bei hohen Gasflüssen zur Folge hat. Aus diesem Grund sind in HVOF-Brennern Katalysatoren verbaut, die die Verbrennungsgeschwindigkeit erhöhen [208]. Beim Warm Spray Prozess werden die Partikel nicht aufgeschmolzen, sondern nur bis knapp unter die Schmelztemperatur erhitzt. Dazu wird der Stickstoff im Gegensatz zum HVOF erst nach der Verbrennung in die Flamme geleitet. Durch das Aufheizen des Stickstoffs kühlt die Flamme ab und die radial injizierten Partikel erfahren einen geringeren Energieeintrag [209]. Mit diesem Prozess lässt sich die Partikeltemperatur zwischen 500 °C und 2000 °C einstellen [210]. Dadurch kann die Zersetzung der Hartmetalle aber auch die Oxidation anderer temperatursensibler Materialien wie Titan verhindert werden [209, 211].



## 4 Material und Methoden

### 4.1 Bestandteile der Suspension

#### 4.1.1 WC/Co-Pulver

Das Suspensionsspritzen ermöglicht es, Partikel im Mikro- und Nanometermaßstab zu verspritzen, die als trockenes Pulver nicht förderbar sind. Bei der Herstellung einer Hartmetallsuspension sind zwei Routen denkbar. Zum einen können der Suspension der Hartstoff und das Matrixmaterial separat zugegeben werden. Zum anderen kann ein Verbundpulver dispergiert werden. Dabei wurden die Hartphase und der Binder bereits bei der Pulverherstellung gemischt. Die Verfahrensweise der Mischung aus Hartphase und Metallpulver erlaubt einen größeren Spielraum was die Ausgangsmaterialien angeht, da die Einzelkomponenten in verschiedenen Korngrößen kommerziell verfügbar sind. Da beim Verbundpulver die Hartphase von Matrixmaterial umhüllt ist, ergibt sich ein Vorteil beim Zersetzungsgrad während des Spritzprozesses. Außerdem kann bei Verbundpulvern keine Entmischung in der Suspension durch Dichteunterschiede auftreten [212]. Aus diesem Grund behandelte diese Arbeit nur die Herstellung von Suspensionen aus Verbundpulvern.

Das WC/Co-Pulver besteht zu 88 m.-% aus WC und zu 12 m.-% aus Cobalt. Für die Versuche standen zwei verschiedene Pulver zur Verfügung. Das gröbere Pulver hat laut Herstellerangabe eine feine Carbidgeöße (vgl. Tabelle 2-1) von  $1,3 \mu\text{m}$  (P1), das feinere submikrone Carbide mit  $0,8 \mu\text{m}$  (P2). Die Härte und das E-Modul für gesinterte Materialien liegen laut Hersteller für P1 bei ca. 90,1 HRA bzw.  $55,16 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$ . Für P2 sind ca. 90,8 HRA und  $56,19 \cdot 10^4 \text{ N/mm}^2$  angegeben. Die Bruchzähigkeit ist für P2 mit  $10,43 \text{ N/mm}^2\sqrt{\text{m}}$  kleiner als für P1 ( $14,39 \text{ N/mm}^2\sqrt{\text{m}}$ ) angegeben, was bei kleineren Carbiden zu erwarten ist (vgl. Kapitel 2.6). Solange nicht anders beschrieben, kam bei den Versuchen P1 zum Einsatz.

Abbildung 4-1 zeigt REM-Aufnahmen von P1 und P2. Darin ist zu erkennen, dass sich die Partikelgrößenverteilung bei P1 über einen weiten Bereich erstreckt, da neben den Partikeln im Mikrometerbereich auch sehr viele Partikel im Bereich von 100 nm zu erkennen sind. Bei P2 scheint dieser feine Anteil ein größeres Volumen einzunehmen. Dennoch sind in P2 auch Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  vorhanden.

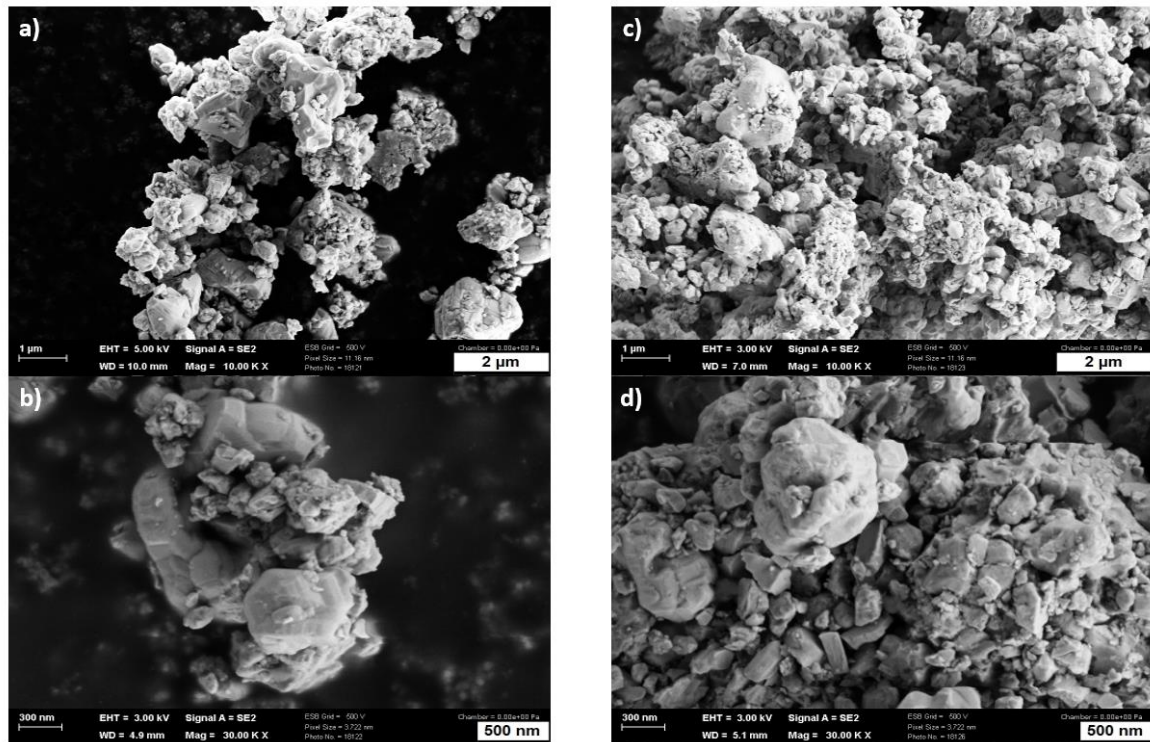


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen von WC/Co-Pulvern; a), b) Pulver mit  $d_{50, \text{Carbid}} = 1,3 \mu\text{m}$  (P1); c), d) Pulver mit  $d_{50, \text{Carbid}} = 0,8 \mu\text{m}$  (P2)

Die EDX-Analyse (Abbildung 4-2) der Pulver zeigt, dass Wolfram und Kohlenstoff wie erwartet gleichmäßig über die gesamte Probe verteilt sind. Dahingegen wird deutlich, dass das Cobalt nicht homogen auftritt. An einigen Stellen ist eine Häufung zu erkennen (Pfeile). Dennoch ist an fast allen Partikelgrenzflächen eine Kobaltdetektion möglich. Die inhomogene Verteilung des Binders in diesen Pulvern ist auf die Herstellungsweise zurückzuführen. Das Cobalt wird in das Carbidpulver eingemahlen, wodurch keine homogene Verteilung erreicht wurde. Weiter ist zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt an den Stellen, an denen auch Cobalt detektiert wurde, besonders hoch ist. Das deutet darauf hin, dass das Cobalt mit einer Oxidschicht überzogen ist.

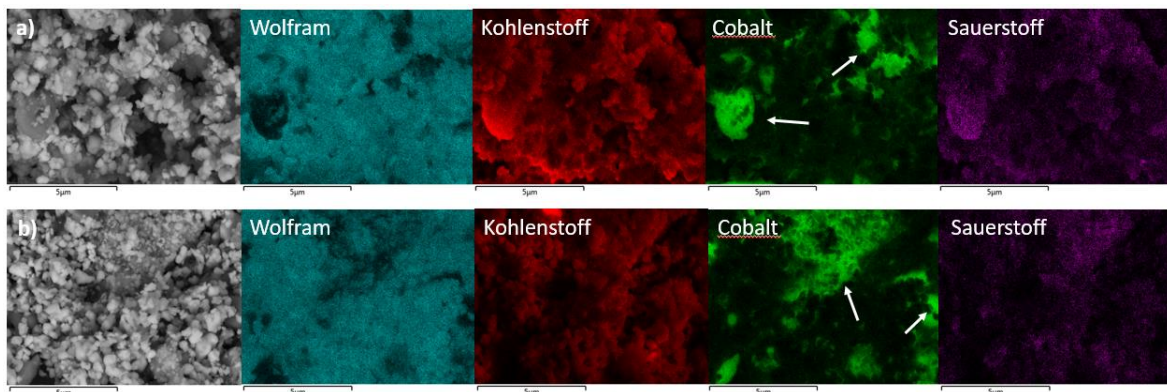


Abbildung 4-2: Links REM-Aufnahme; folgende Bilder EDX-Analysen mit entsprechender Elementauflösung; a) Pulver mit  $d_{50, \text{Carbid}} = 1,3 \mu\text{m}$  (P1); b) Pulver mit  $d_{50, \text{Carbid}} = 0,8 \mu\text{m}$  (P2)

Abbildung 4-3 zeigt die Partikelgrößenverteilung des Spritzpulvers P1. Die mittlere Partikelgröße ist mit  $d_{50,3} = 2,56 \mu\text{m}$  bestimmt worden. Außerdem ist die Partikelgrößenverteilung bimodal und zeigt eine Schulter von  $10 \mu\text{m} - 50 \mu\text{m}$ . Die bimodale Verteilung ist Agglomeraten aus feinen Partikeln geschuldet, die durch den eingesetzten Ultraschall während der Messung nicht zerstört wurden. Die Partikelgrößenverteilung für P2 zeigt ein ähnliches Bild (Anhang Abbildung 6-1).

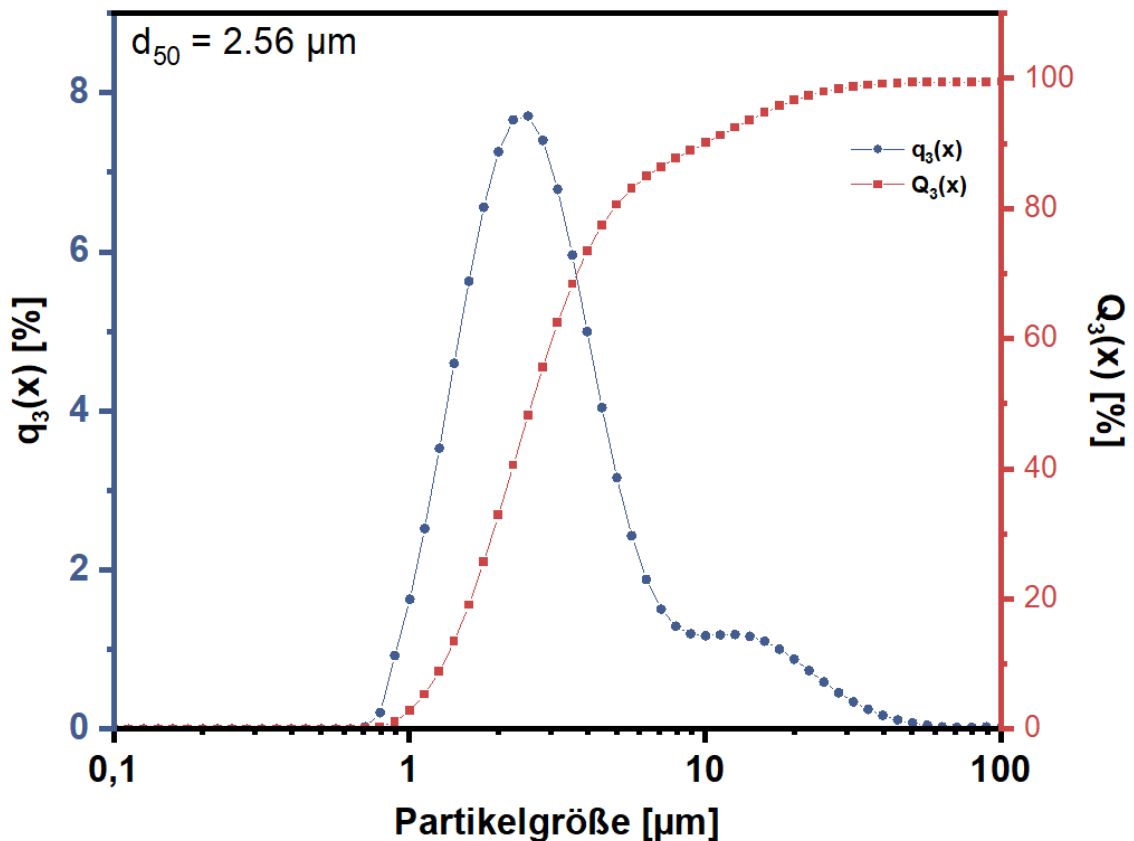


Abbildung 4-3: Partikelgrößenverteilung des Spritzpulvers P1; während der Messung mit Ultraschall beansprucht

#### 4.1.2 Additive

Pulver im Nano- und Mikrometermaßstab bilden aufgrund der van-der-Waals Kräfte Agglomerate. Um die Partikel zu vereinzeln, ist es nötig, ausreichend große abstoßende Kräfte zu erzeugen (vgl. Kapitel 2.3.4). Als Dispergiermittel für WC/Co-Suspension eignet sich das Polymer Polyethylenimin (PEI). Es fungiert als elektrostatisches Additiv. Seine Wirksamkeit im wässrigen WC/Co-System ist aus der Literatur bekannt [187]. Daher fand PEI auch in dieser Arbeit Anwendung.

Um eine Sedimentationsstabilität zu erzeugen sind Rheologieadditive nötig, wie sie auch in der Lack- und Farbenherstellung verwendet werden. Dabei interagieren viele Additive mit

anderen Bestandteilen, wie den Bindemitteln, der Suspension. Diese Inhaltsstoffe sind jedoch für die Herstellung von Suspensionen für das thermische Spritzen nicht notwendig. Daher kam ein modifizierter Harnstoff zum Einsatz, der allein Wasser als Reaktionspartner benötigt. Die stabilisierende Wirkung entsteht durch einen Viskositätsanstieg. Dieser wird durch das Auskristallisieren des Harnstoffs in Wasser hervorgerufen. Diese Mikrokristalle bilden ein 3D-Netzwerk aus Wasserstoffbrücken, das die Sedimentation der WC/Co-Partikel verhindert. Durch Einwirkung von Scherkräften reißen die Wasserstoffbrücken auf und die Suspension ist fließfähig. Hierfür reichen die Scherkräfte, die bei der Förderung durch die Rohrströmung entstehen aus. Durch die hohe Viskosität entstanden während des Einrührens des Rheologieadditivs Luftblasen. Da ein konstanter Suspensionsfluss ohne Lufteinschlüsse gewünscht ist, wurde der Suspension ein Entschäumer zugeführt, der entlüftend wirkt.

## 4.2 Herstellung der Suspension

Die Suspension wurde mithilfe eines Dissolvers Dispermat CN40 der Firma VMA Getzmann hergestellt. Für die Spritzversuche wurde die Suspension in einem 3000 ml Edelstahl-Behälter in Kombination mit einer 50 mm Dispergierscheibe angesetzt. Der Rührer wurde exzentrisch im Behälter platziert, um eine Trombenbildung zu verhindern. Das Wasser wurde mit dem Dispergiermittel im Behälter vorgelegt. Letzteres wurde zur besseren Handhabung zuvor in VE-Wasser gelöst, sodass eine Lösung mit einer Konzentration von 0,05 g/g entstand. Anschließend wurden 20 m.-% WC/Co-Pulver hinzugefügt und bei 3500 U/min dispergiert. Anschließend wurde der Entschäumer hinzugegeben und für zehn Minuten eingegrührt. Dieser sorgte für eine Entlüftung der Suspension. Die Wirkung des Entschäumers ist in Abbildung 4-4 verdeutlicht. Zuletzt wurde das Rheologieadditiv hinzugefügt. Um eine homogene Verteilung sicherzustellen, wurde die Suspension anschließend 55 Minuten gegrührt.

Die Suspensionen für die Rheologieversuche wurden in einem 500 ml Edelstahlbehälter in Kombination mit einer 30 mm Dispergierscheibe angesetzt. Der Rührer wurde beim Down-Scaling entsprechend der geometrischen Ähnlichkeit angeordnet. Die Reihenfolge der Komponentenzugabe änderte sich durch die geänderte Behältergröße nicht. Um eine entsprechende Umfangsgeschwindigkeit an den Zähnen der Dispergierscheibe zu erreichen, wurde mit der maximalen Drehzahl von 5500 U/min dispergiert.



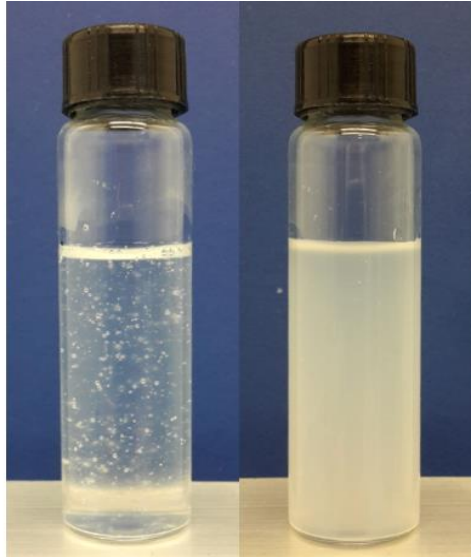


Abbildung 4-4: H<sub>2</sub>O mit 0,6 % Rheologieadditiv (links); H<sub>2</sub>O mit 0,6 % Rheologieadditiv und 0,6 % Entschäumer (rechts)

### 4.3 Beschichtungsprozess

Die Beschichtungen wurden mit einem Suspensionsbrenner TopGun SS der Firma GTV appliziert. Als Brenngas kam Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) zum Einsatz. Das Brenngas wurde in einem Gasmischblock mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) vermischt und in der Brennkammer verbrannt. Die Brennkammer und die Expansionsdüse waren wassergekühlt. Die Suspension wurde axial durch einen zylindrischen Injektor in die Brennkammer injiziert. Ausgelegt ist das Top-Gun-System auf das Spritzen von hochschmelzenden Materialien wie Keramiken. Um die thermische Belastung auf das WC/Co-Pulver zu minimieren, kamen eine kurze Brennkammer und Düse zum Einsatz. Der Suspensionsfluss lag, sofern nicht anders angegeben, bei 35 ml ± 3 ml. Um einen reproduzierbaren Beschichtungsverlauf sicherzustellen, war der Brenner an einem 6-Achsen-Roboter der Firma KUKA montiert. Der Brenner wurde in Mäanderbahnen mit einem Versatz von 3 mm über die Substrate gefahren. Die Überfahrge- schwindigkeit betrug 0,5 m/s. Sofern keine andere Angabe gemacht ist, betrug der Spritz- abstand 80 mm.

Die kontinuierliche Versorgung mit Suspension wurde durch den GTV-Suspensionsförderer sichergestellt. Dieser bestand aus einem Suspensionstank, der mit Druckluft beaufschlagt werden konnte. Der erzeugte Überdruck förderte die Suspension in einem kontinuierlichen Fluss zum Brenner. Der Volumenstrom wurde durch einen Corioliskraftdurchflussmesser bestimmt. Ein zweiter Tank war mit Wasser gefüllt, sodass die Rohrleitungen separat ge- spült werden konnten.

Bei jedem Versuch wurden drei Ronden mit einem Durchmesser von 24 mm und einer Höhe von 8 mm beschichtet. Die Ronden wurden vor der Beschichtung entfettet, gesandstrahlt

( $R_a \approx 2 \mu\text{m}$ ) und im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt. Die Ronden wurden nebeneinander auf eine Halterung aufgeschraubt. Die Messung der Substrattemperatur erfolgte über ein Infrarot-Pyrometer an der Oberfläche der mittleren Ronde.

## 4.4 Mess- und Analysemethoden

### 4.4.1 Bestimmung der rheologische Eigenschaften

Die rheologischen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mithilfe eines Rheometers MCR92 (Anton Paar) (Abbildung 4-5 a) und eines coaxialen Zylindermesssystems (Abbildung 4-5 b) aufgenommen. Das Verhältnis von Becherradius ( $R_a$ ) zu Zylinderradius ( $R_i$ ) betrug 1,0209. Das entspricht nicht dem festgelegten Verhältnis von 1,0847 aus der Norm DIN 53019-1 [213]. Durch den engeren Spalt entsteht kein geometrisch ähnliches Fließbild zu den genormten Messsystemen. Daher sind die Messwerte nur untereinander vergleichbar. Die Messproben wurden konstant auf  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert. Um eine vergleichbare Belastungshistorie für alle Messungen zu gewährleisten, wurden die Proben für 60 s bei  $550 \text{ s}^{-1}$  vorgeschert. Bei der Aufnahme von Fließ- bzw. Viskositätskurven im Scherratenbereich von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $1000 \text{ s}^{-1}$  folgte darauf eine Relaxationszeit von 60 min.

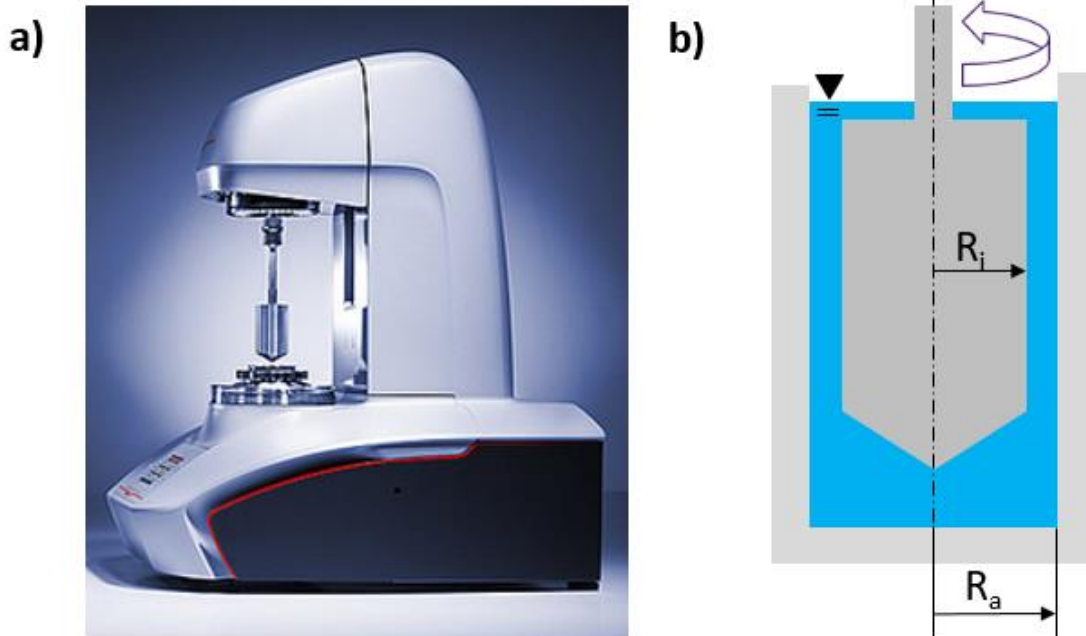


Abbildung 4-5: a) Rheometer MCR92 der Firma Anton Paar [214]; b) Prinzipbild eines coaxialen Zylindermesssystems,  $R_a$  = Becherradius,  $R_i$  = Zylinderradius

Bei Messungen des thixotropen Verhaltens, bei denen die Messdauer mehrere Tage betrug, wurde eine Dampfsperre, die mit Paraffinöl befüllt wurde, installiert. Bei den Versuchen

wurde die Relaxationszeit auf 120 Minuten erhöht. Das thixotrope Verhalten wurde an Suspensionen mit 0,6 % Rheologieadditiv beurteilt.

Die Amplitudentests wurden in einem Deformationsbereich von 0,001 % bis 100 % aufgenommen. Die Relaxationszeit betrug 120 Minuten. Aufgrund von messsystem- und umweltbedingten Störeinflüssen wurden lediglich Messwerte ab einer Deformation von 0,1 % ausgewertet. Die Grenze des LVE-Bereichs wurde durch die Grenzdeformation definiert, bei der das Speichermodul 5 % vom Plateauwert abwich.

Der Frequenztest wurde zwischen 0,01 rad/s und 1000 rad/s aufgenommen. Um die Messung im LVE-Bereich zu garantieren, wurde die ermittelte Grenzdeformation um eine Zehnerpotenz verkleinert. Alle oszillatorischen Messungen wurden mit Suspensionen durchgeführt, die 0,6 % Rheologieadditiv enthielten.

#### **4.4.2 Bestimmung der Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur**

Für die Analyse der Partikelgeschwindigkeit und -temperatur wurde das Accuraspray-g3 (Sulzer Metco) (Abbildung 4-6) eingesetzt. Der verwendete Sensorkopf „H“ (Abbildung 4-6 b) ist für Hochtemperatursysteme wie das Plasmaspritzen gedacht. Laut Hersteller kann er aber auch für HVOF-Systeme verwendet werden. Das Accuraspray eignet sich im Gegensatz zu anderen Messsystemen auch für das Suspensionsspritzen, da keine Messungen an Einzelpartikeln durchgeführt werden, sondern ein Mittelwert aus der Partikelschar gebildet wird. So können auch Messungen an den kleinen Partikeln beim Suspensionsspritzen durchgeführt werden (Abbildung 4-6 c).

Ein optisches System (1) erkennt die Partikelschar im Strahl (2). Zwei Detektoren (3, 4) nehmen im Abstand von 3 mm ein Signal auf, das mithilfe von Kreuzkorrelation verglichen wird. Dadurch ist die Zeit, die die Partikelschar für die Strecke benötigen (5), bestimmbar. Somit lässt sich die Partikelgeschwindigkeit berechnen. Die Messungenauigkeit wird vom Hersteller mit 0,5 % im Messbereich bis 1000 m/s angegeben. Die Temperaturbestimmung erfolgt mittels Zwei-Farben-Pyrometrie anhand der beiden aufgenommenen Signale (7, 8). Hierfür gilt ein Messfehler von 2 % für den Temperaturbereich von 1300 °C – 4000 °C. Zusätzlich ist eine CCD-Kamera (6) verbaut, mit der die Strahlposition, -weite und -intensität gemessen werden kann.

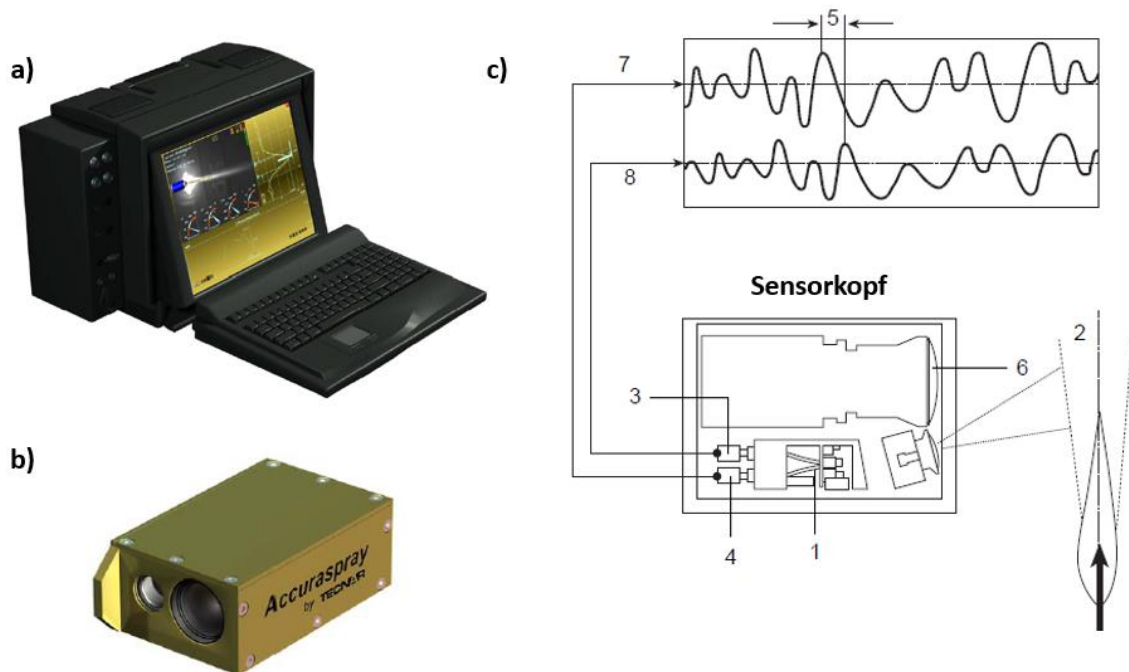


Abbildung 4-6: Accuraspray-g3 der Firma Sulzer Metco mit a) Steuereinheit und b) Sensorkopf; c) Prinzip der Partikel- und Temperaturmessung, (1) optisches System, (2) Partikelstrahl, (3) Detektor 1, (4) Detektor 2, (5) Zeitverschiebung der aufgenommenen Signale, (6) CCD-Kamera, (7) Signal von Detektor 2, (8) Signal von Detektor 1; alle Abbildungen entnommen aus [215]

Die Messposition wurde so eingestellt, dass in vertikaler Richtung die höchste Partikelgeschwindigkeit gemessen wurde. Der Abstand der Messposition zum Brennerausgang betrug, sofern nicht anders angegeben, 80 mm. Die Korrelation der Messdaten lag während der Messungen bei über 90 %, sodass die Messwerte als zuverlässig anzusehen waren. Jede Messung fand über 60 s statt. Dabei wurden jede Sekunde die Messwerte ermittelt, aus denen ein Mittelwert für den Versuch berechnet wurde. Die in dieser Arbeit angegebenen Daten sind Mittelwerte aus mindestens drei Versuchsreihen. Die ausgewiesene Standardabweichung resultiert aus den Mittelwerten der drei Versuchsreihen.

#### 4.4.3 Phasenanalyse

Die qualitative Bestimmung der kristallinen Phasenzusammensetzung der spritzrauen Beschichtungen erfolgte mithilfe eines Diffraktometers Bruker-AXS D8 daVinci-Co. Die Probe wurde mit Kitt in einem Probenhalter befestigt und im Diffraktometer analysiert. Für die Analyse wurde Co-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$ ) verwendet. Die Messungen wurden in Bragg-Brentano-Geometrie in einem Winkelbereich von  $10^\circ < 2\theta < 145^\circ$  aufgenommen. Die Schrittweite der Aufnahmen betrug  $0,0082^\circ$ .

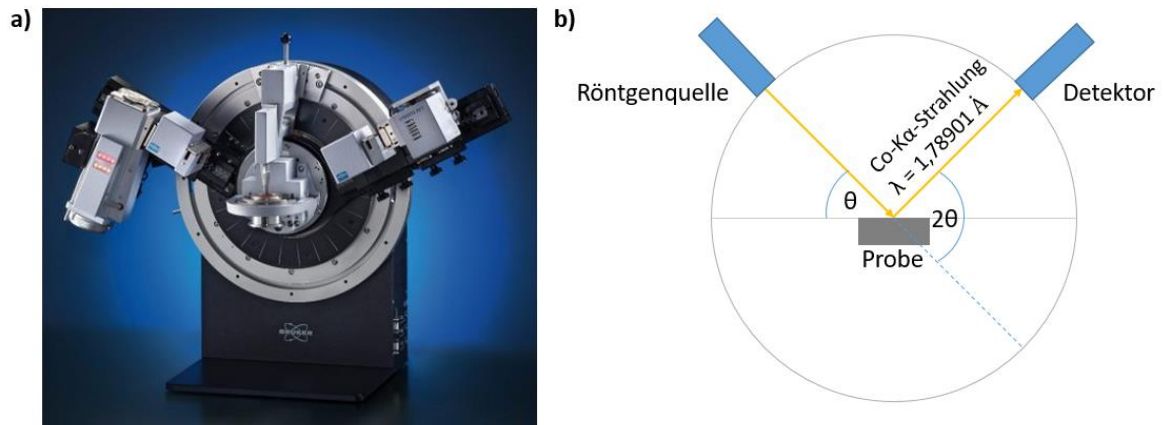


Abbildung 4-7: a) Bild eines Bruker-AXS D8 Diffraktometers [216]; b) vereinfachtes Prinzipbild einer Röntgenbeugungsanalyse mit Co-K $\alpha$  Strahlung,  $\theta$  = Beugungswinkel,  $\lambda$  = Wellenlänge

Um die in dieser Arbeit dargestellten Diffraktogramme miteinander vergleichen zu können, wurden die Messpunkte auf das Maximum des intensivsten Reflexes normiert ( $I/I_{W(110)}$ ). Damit ergeben sich in allen Diffraktogrammen Intensitäten zwischen null und eins.

Eine quantitative Analyse der Diffraktogramme war aufgrund der Vielzahl an auftretenden Phasen in Kombination mit amorphen Bereichen nicht möglich. Anhand des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC wurde jedoch mittels Voigt-Gleichung (Gleichung 4-1), die eine Kombination aus Lorentz-Gleichung ( $f_1$ ) (Gleichung 4-2) und Gauss-Gleichung ( $f_2$ ) (Gleichung 4-3) ist, die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt. Dabei ist  $y$  die Intensität,  $y_0$  die Basisintensität des Reflexes,  $A$  die vom Reflex eingeschlossene Fläche,  $w_L$  die Lorentz-Breite,  $x$  der Beugungswinkel  $2\theta$ ,  $x_c$  der Reflexmittelpunkt und  $w_G$  die Gauss-Breite. Aus der Halbwertsbreite ließ sich ein nach unten abgeschätzter Wert für die Kristallitgröße  $D$  des WC über die Debye-Scherrer-Gleichung (Gleichung 4-4) berechnen. Dabei ist  $a$  ( $= 0,9$  für unbekannte Kristallitform [217]) die Scherrer-Konstante,  $\lambda$  die Wellenlänge der eingesetzten Co-K $\alpha$  Strahlung,  $\Delta$  die Halbwertsbreite,  $b$  die apparative Verbreiterung (siehe auch Anhang Abbildung 6-2) des Reflexes und  $\theta$  der Beugungswinkel des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC.

$$y = y_0 + (f_1 \cdot f_2)(x) \quad 4-1$$

$$f_1(x) = \frac{2A}{\pi} \frac{w_L}{4(x - x_c)^2 + w_L^2} \quad 4-2$$

$$f_2(x) = \sqrt{\left(\frac{4 \ln 2}{\pi}\right)} \frac{e^{-\frac{4 \ln 2}{w_G^2} x^2}}{w_G} \quad 4-3$$

$$D = \frac{a \cdot \lambda}{(\Delta - b) \cdot \cos(\theta)} \quad 4-4$$

#### 4.4.4 Bestimmung der Mikrohärtة und des elastischen Eindringmoduls

Für die Härtebestimmung nach Vickers und die Bestimmung des elastischen Eindringmoduls wurde ein Fischerscope HM2000 (Abbildung 4-8 a) mit einer Vickers-Pyramide (Abbildung 4-8 b) aus Diamant als Eindringkörper verwendet. Die Messungen wurden mit einer Kraftvorgabe von 300 mN durchgeführt. Das Messgerät nimmt die Eindringtiefe während der Messung automatisiert auf (Abbildung 4-8 c). Die Vickers-Härte  $HV_{0,03}$  wird automatisch aus den geometrischen Größen und der aufgebrauchten Kraft berechnet. Es wurden zehn Messungen im Zentrum des Querschnitts der Beschichtung durchgeführt.

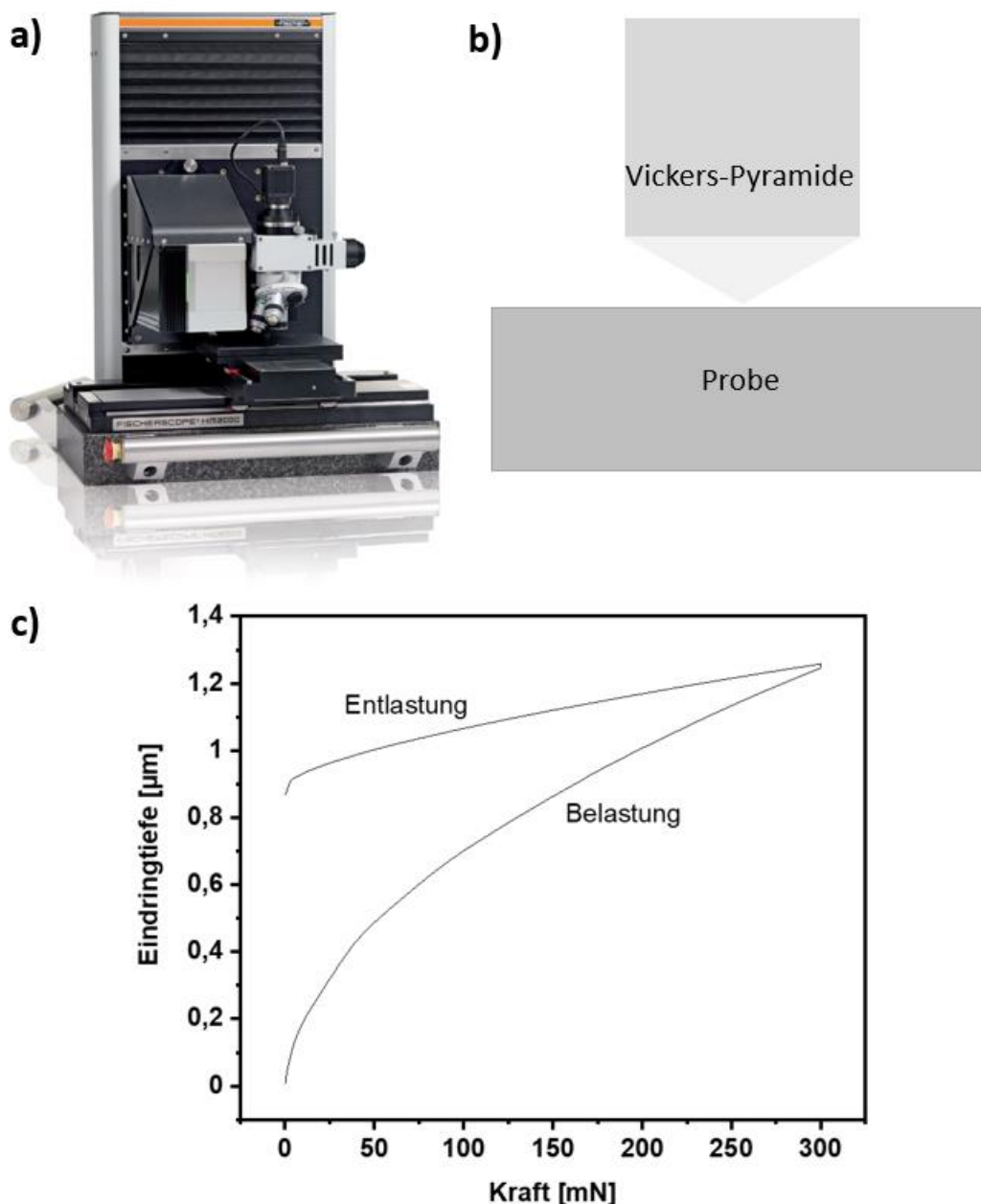


Abbildung 4-8: a) Härtemessgerät HM2000 der Firma Fischer [218]; b) Vickers-Pyramide vor dem Eindringen in die Probenoberfläche; c) beispielhafter Verlauf von Eindringkraft und Eindringtiefe bei elastisch-plastischem Prüfkörper

Um den elastischen Eindringmodul EIT zu bestimmen wird das Kraft-Eindringtiefe-Diagramm der Härtemessung von der Gerätesoftware nach der Methode von Oliver und Pharr ausgewertet [219]. Dabei ist die Poisson-Zahl für die Diamantpyramide als  $\nu = 0,07$  und der Modulus als  $1,14 \cdot 10^6 \text{ N/mm}^2$  definiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

#### 4.4.5 Bestimmung des Trocken-Schwing-Gleitverschleißes

Der Verschleißtest wurde mithilfe des Schwing-Gleitverschleißstandes SRV4 (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH) durchgeführt. Die Messdaten wurden bei einer Temperatur von  $27 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$  und einer Luftfeuchtigkeit zwischen 30 % und 45 % aufgenommen. Für den Test wurde eine entfettete beschichtete Ronde in das Gerät eingespannt. Anschließend wurde eine gehärtete 100Cr6-Kugel ( $d = 4 \text{ mm}$ ) mit einer Normalkraft von 25 N auf die Beschichtung gedrückt. Ein elektromagnetischer Linearantrieb erzeugte eine periodische sinusförmige Translationsbewegung von 4,5 mm mit einer Frequenz von 5 Hz. Der Gesamtgleitweg betrug 105 m. Die Testbedingungen entsprechen dem ASTM G133-05 (Variante A) Standard. Lediglich der Kugelradius und die Hublänge waren kleiner. Die Oberflächenrauheit wurde durch Polieren auf  $R_a = 0,05 \text{ }\mu\text{m}$  eingestellt. An jeder Ronde wurden drei Tests durchgeführt. Das Volumen des Schichtverschleißes wurde durch die Multiplikation von Hubweg mit dem durchschnittlichen Querschnitt der Verschleißspur ermittelt. Letzterer wurde mit Hilfe des Lasermikroskops VK-X100 (Keyence Corporation) ermittelt.

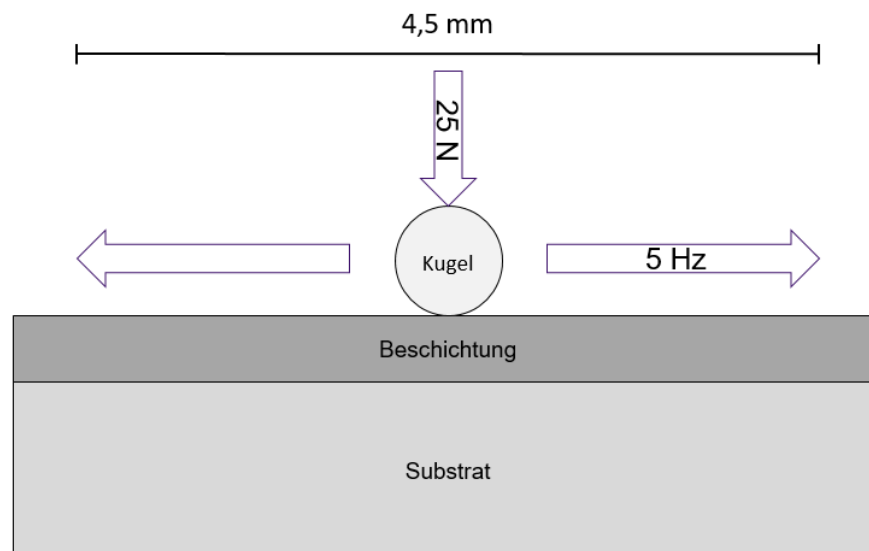


Abbildung 4-9: Prinzipbild einer Schwing-Gleitverschleißmessung mit 25 N Presskraft, einer sinusförmigen Translationsbewegung über 4,5 mm mit 5 Hz

Die Verschleißrate  $\dot{W}$  wird als Ableitung des Volumenverlusts  $dV$  nach der Gleitstrecke  $dS$  definiert (Gleichung 4-5). Der spezifische Schichtverschleiß ergibt sich aus der Normierung von  $\dot{W}$  auf die Normalkraft  $F_N$  (Gleichung 4-6). In dieser Arbeit wird immer der spezifische

Schichtverschleiß über den Gleitweg aufgetragen. Der Kugelverschleiß wurde anhand des Durchmessers der Verschleißstelle über Gleichung 4-7 errechnet.

$$\dot{W} = \frac{dV}{dS} \quad 4-5$$

$$\dot{W}_s = \frac{dV}{dS \cdot F_N} \quad 4-6$$

$$V = \frac{\pi \cdot R^3}{3} \cdot \left(2 + \cos\left(\arcsin\left(\frac{r}{R}\right)\right)\right) \cdot \left(1 - \cos\left(\arcsin\left(\frac{r}{R}\right)\right)\right)^2 \quad 4-7$$

Dabei ist R der Kugelradius und r der Radius des Verschleißabdrucks. Von den Verschleißspuren der WC/Co-Beschichtungen wurden REM-Aufnahmen gemacht.

Der Reibkoeffizient  $\mu$  wird aus dem Quotienten der maximal auftretenden Schubkraft in Oszillationsrichtung einer Schwingung und der aufgebrachtten Normalkraft berechnet (Gleichung 4-8). Die Ermittlung der Schubkraft erfolgte durch Piezosensoren. Um die Reibkoeffizienten übersichtlich darstellen zu können, wurde in den Diagrammen nur jeder zehnte Messwert aufgetragen.

$$\mu = \frac{\text{Reibungskraft}}{\text{Normalkraft}} \quad 4-8$$

#### 4.4.6 Bestimmung der Schichtrauheit

Die Rauheit der Schichten wurde mithilfe des mobilen Rauheitsmessgeräts MarSurf PS 10 ermittelt. Die Messung erfolgte pro Runde an zehn Messstellen. Die Taststrecke betrug 4 mm. Die Messkraft lag bei 0,75 mN. Die ausgegebenen Rauheitswerte sind Mittelwerte von drei beschichteten Ronden. Die angegebene Standardabweichung bezieht sich auf die 30 Einzelmessungen.

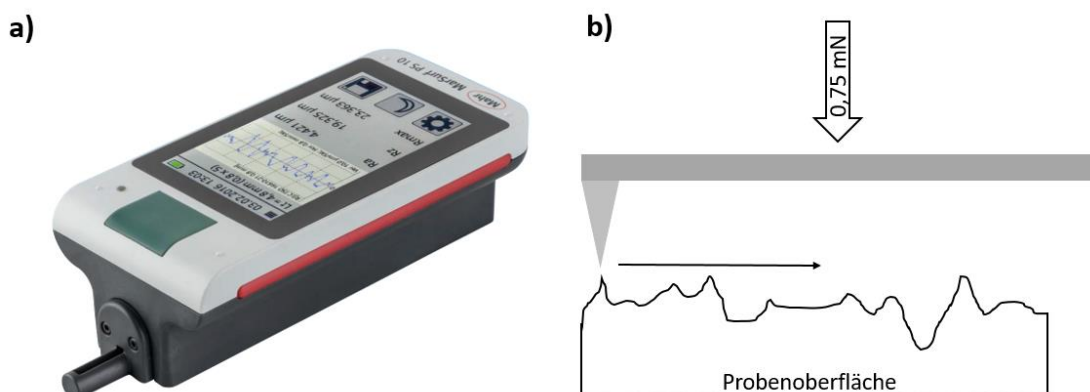


Abbildung 4-10: a) Bild eines MarSurf PS10 [220]; b) Prinzipbild einer Rauheitsmessung mit einer Messkraft von 0,75 mN: Die Messspitze „ertastet“ das Profil



#### 4.4.7 Bestimmung des Auftragswirkungsgrads

Der Auftragswirkungsgrad (DE) wurde gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden das Gewicht der Ronden nach dem Sandstrahlen und anschließender Reinigung in Isopropanol bestimmt. Eine weitere Gewichtsbestimmung nach dem Spritzprozess ergab die Masse der Beschichtung. Um die theoretische Masse der auf die Ronde gespritzten Partikel zu bestimmen, wurde der Flächeninhalt der Ronde auf eine quadratische Grundfläche umgerechnet (Abbildung 4-11). Somit ließ sich die Beschichtungszeit auf der Ronde errechnen. Mit dieser Methode wurde die Beschichtungszeit leicht überschätzt, da für die quadratische Fläche die gleiche Mäanderbahnanzahl wie für den Kreis angenommen wurde. Auftretende Pulveranhaftungen an der Seitenfläche der Ronde nivellieren diesen Effekt jedoch. Der Auftragswirkungsgrad ergibt sich aus Gleichung 4-9.

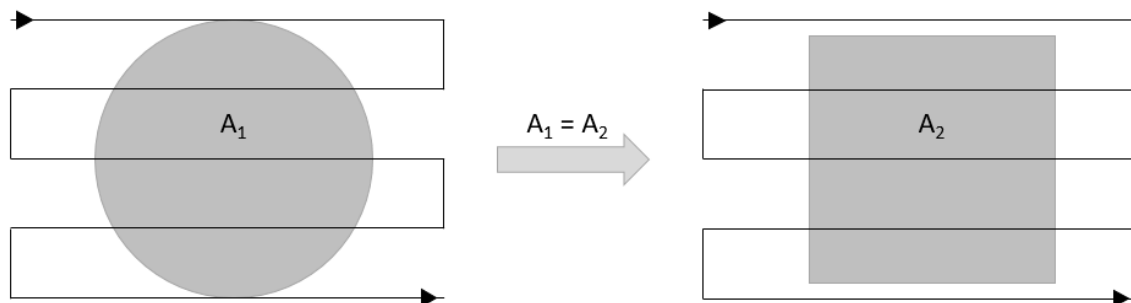


Abbildung 4-11: Umrechnung des Flächeninhalts der Ronde ( $A_1$ ) auf quadratische Grundfläche ( $A_2$ ); die mäanderförmigen Linien skizzieren die programmierte Bahn des Brenners

$$DE = \frac{\text{Masse der Beschichtung}}{\text{Masse der über der Ronde verspritzten Partikel}} \quad 4-9$$

#### 4.4.8 Bestimmung der Porosität

Die Porosität wurde mit Hilfe der Software ImageJ an jeweils fünf REM-Aufnahmen eines Querschliffs mit einer 1000-fachen Vergrößerung bestimmt. Dazu wurde die ursprüngliche Aufnahme in ein 8-bit Graustufenbild umgewandelt (Abbildung 4-12 a). Poren erscheinen auf den Bildern als dunkle Punkte. Diese können über den Graubereich markiert und analysiert werden. Artefakte, die fälschlicherweise als Pore definiert wurden, wurden aus der Analyse ausgeschlossen (Abbildung 4-12 b). Generell tritt ein Rauschen des Signals auf. Dadurch werden einzelne Pixel als Pore definiert, die keine sind. Um dieses Rauschen zu minimieren, wurden nur Signale, die größer als 2x2 Pixel sind ausgewertet (Abbildung 4-12 c).

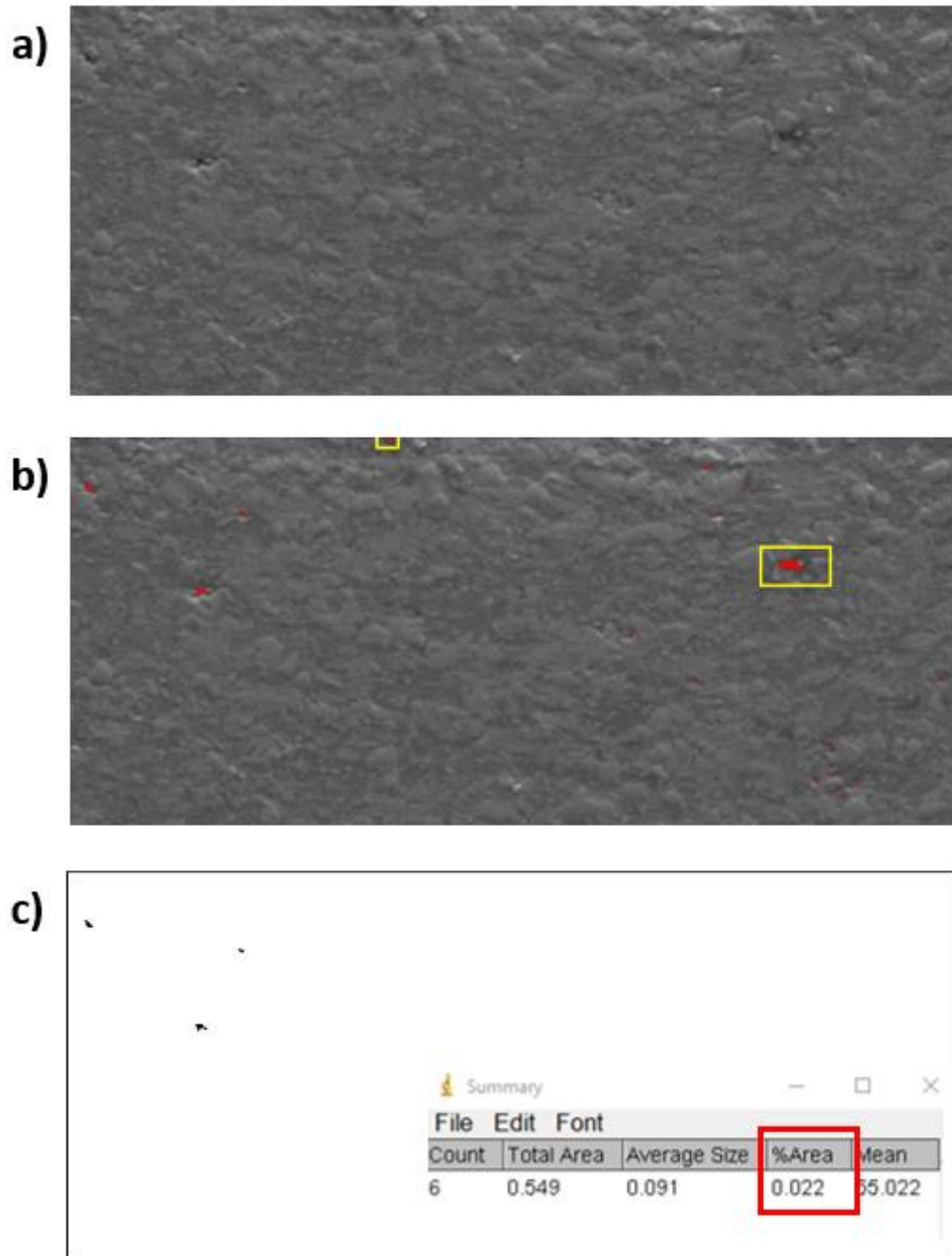


Abbildung 4-12: a) Ausschnitt eines 8-bit Graustufenbildes einer Beschichtung; b) Bestimmung der Poren über die Graustufen (rot markiert), fälschlich markierte Bereiche wurden von der Analyse ausgeschlossen (gelb umrahmt); c) Analysemaske mit Ergebnisausgabe

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Suspensionsherstellung

Kapitel 4.2 beschrieb die Herstellung der Suspension für das thermische Spritzen. Neben der flüssigen Phase ( $H_2O$ ) und dem Zusatzwerkstoff (WC/Co) bestand die Suspension aus Dispergiermittel, Entschäumer und Rheologieadditiv. Vor allem letzteres bestimmt die Eigenschaften der Suspension. Durch die Zugabe des Rheologieadditivs soll eine sedimentationsstabile Suspension entstehen. Die stabilisierende Wirkung beruht auf der Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes aus Wasserstoffbrücken, das Sedimentation verhindert (vgl. Kapitel 4.1.2). Standversuche haben gezeigt, dass die Suspensionen je nach Additivkonzentration ein unterschiedliches Verhalten aufwiesen (vgl. Kapitel 5.1.1). Um das Verhalten quantitativ zu analysieren, eignen sich rheologische Messungen. Die Viskositätskurve konnte durch Rotationsversuche ermittelt werden und gab Auskunft über das belastungsabhängige Verhalten der Suspension. Oszillationsversuche ermöglichten durch die Durchführung von Amplituden- und Frequenztest die Beurteilung der Sedimentationsstabilität. Die Relaxationszeit wurde mithilfe eines 3-ITT-Test ermittelt (Kapitel 5.1.3). Sie gibt an, wie lange eine Probe nach einer Belastung benötigt, um sich vollständig zu erholen. Die genannten Versuche werden in den folgenden Abschnitten beschrieben und diskutiert.

#### 5.1.1 Ergebnisse Stellmittelversuche

Die Wirkungsweise des Rheologieadditivs ist in Kapitel 4.1.2 beschrieben. Dabei zeigt sich, dass durch die Menge des Stellmittels die Strukturstärke der Suspension bestimmt ist. In Abhängigkeit der Stellmittelkonzentration bildete sich über der Suspension ein Flüssigkeitsspiegel. Dieser wurde für die Additivkonzentrationen 0,6 %, 1,0 % und 1,4 % optisch bewertet (Abbildung 5-1). Hier zeigte sich, dass nach 24 Stunden noch kein Flüssigkeitsspiegel auftrat. Nach sieben Tagen (168 h) war über der Probe mit 0,6 % Stellmittel ein ca. 5 mm breiter Flüssigkeitsspiegel zu erkennen. Durch die Erhöhung der Konzentration auf 1,0 % reduziert sich der Spiegel auf ca. 2,5 mm. Ein weiterer Konzentrationsanstieg auf 1,4 % unterband das Auftreten eines Flüssigkeitsspiegels und nach 7 Tagen war kein Überstand erkennbar. Nach 14 Tagen (336 h) zeigte sich mit 1,4 % Additiv weiterhin keine Veränderung. Durch leichtes Schütteln ließen sich die Suspension wieder homogenisieren.

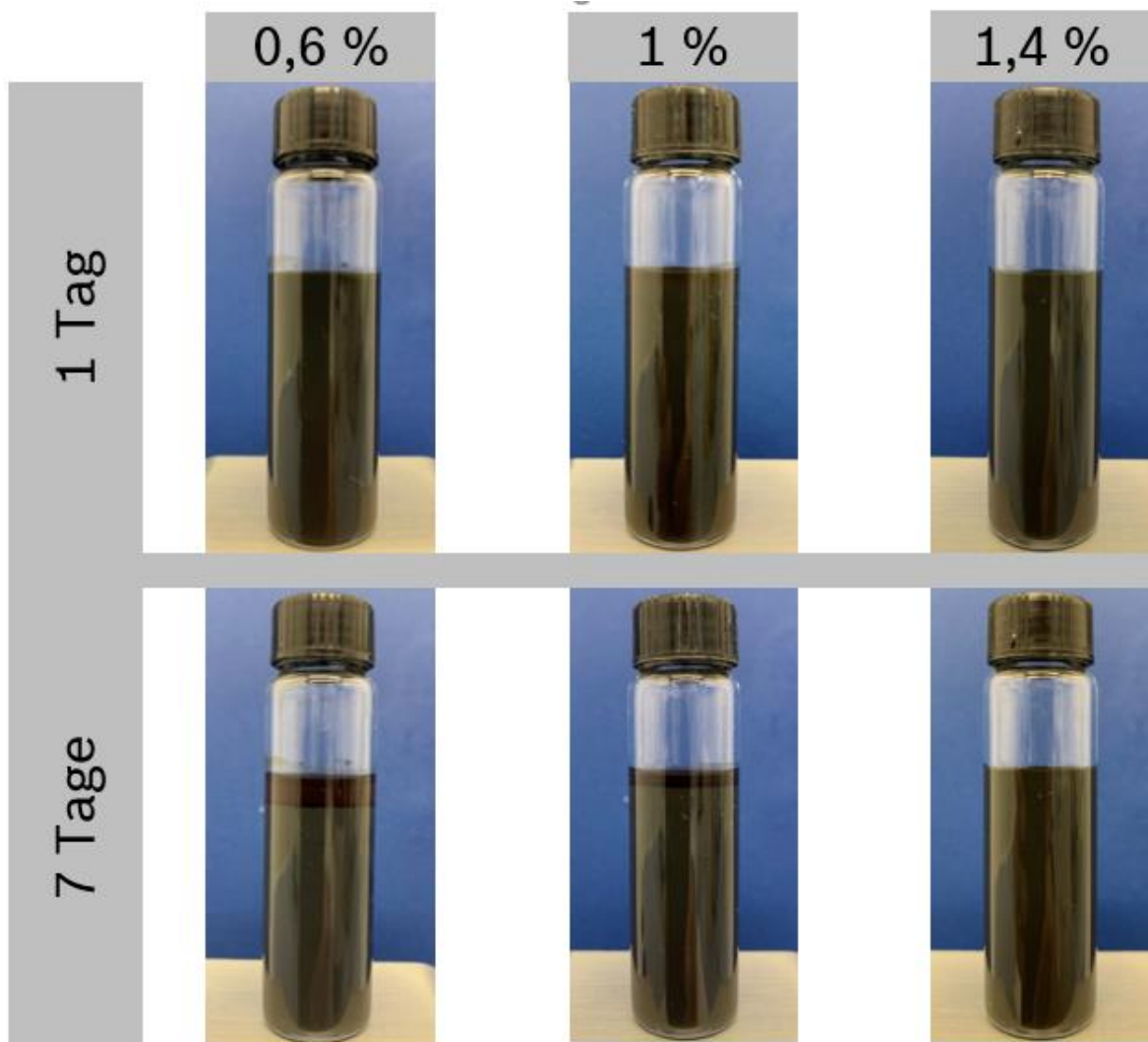


Abbildung 5-1: Kompaktierung der Suspension in Abhängigkeit der Stellmittelkonzentration

### 5.1.2 Diskussion Kompaktierung

Die Suspensionen zeigten je nach Rheologieadditivkonzentration unterschiedliches Verhalten bei Standzeiten von mehreren Tagen (Abbildung 5-1). Der sich bildende Flüssigkeitsspiegel lässt zunächst auf einen einsetzenden Sedimentationsvorgang schließen. Aus Erfahrungen mit kommerziell erhältlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und YSZ-Suspensionen mit submikronen Partikeln, lässt sich der Bodensatz nur schwer wieder dispergieren. Die in dieser Arbeit hergestellten Suspensionen ließen sich jedoch durch leichtes Schütteln wieder homogenisieren. Dies suggeriert, dass es sich bei den hier behandelten Suspensionen weniger um eine Sedimentation als um eine Kompaktierung der Suspension handelt. Dabei komprimieren die WC/Co Partikel mit ihrer hohen Dichte ( $\rho_{\text{WC/12Co}} = 14,32 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$ ) das Netzwerk aus Wasserstoffbrücken, das das Rheologieadditiv ausbildet. Die Gewichtskraft überwiegt die Gesamtkraft der Wasserstoffbrücken. Durch höhere Additivkonzentrationen kann das Kräftenetzwerk verstärkt werden, sodass es der Gewichtskraft der Partikel entgegenwirkt. Im Fall der hier verwendeten Suspension herrscht das Kräftegleichgewicht bei

einer Additivkonzentration von 1,4 %. Bei Kalkmilchsuspensionen, denen Wasserglas zur Stabilisierung zugegeben wurde, konnte ebenfalls eine Kompaktierung festgestellt werden [221]. Auch hier bildete sich ein Serumsanteil über der Suspension. Die kompaktere Suspension ließ sich auch noch nach 30 Tagen leicht aufrühren.

### 5.1.3 Rheologische Eigenschaften

Anhand der Viskositätskurve kann die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate bestimmt werden. In Abbildung 5-2 ist der Viskositätsverlauf der Suspension in Abhängigkeit der Rheologieadditivkonzentration dargestellt. Bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$  verzeichneten die Suspensionen eine Viskosität zwischen 5 Pas und 18 Pas. Bei höherer Stellmittelkonzentration nahm die Viskosität zu. Mit zunehmender Scherrate nahm die Viskosität ab. Dieses Verhalten wird als Strukturviskosität bezeichnet. Bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 550 \text{ s}^{-1}$ , was der Scherrate im verwendeten Förderschlauch bei einer Förderrate von ca. 50 ml/min entspricht, lag die Viskosität bereits zwischen 12 mPas und 26 mPas. Bei  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$  lag die Viskosität zwischen 7 mPas und 17 mPas.

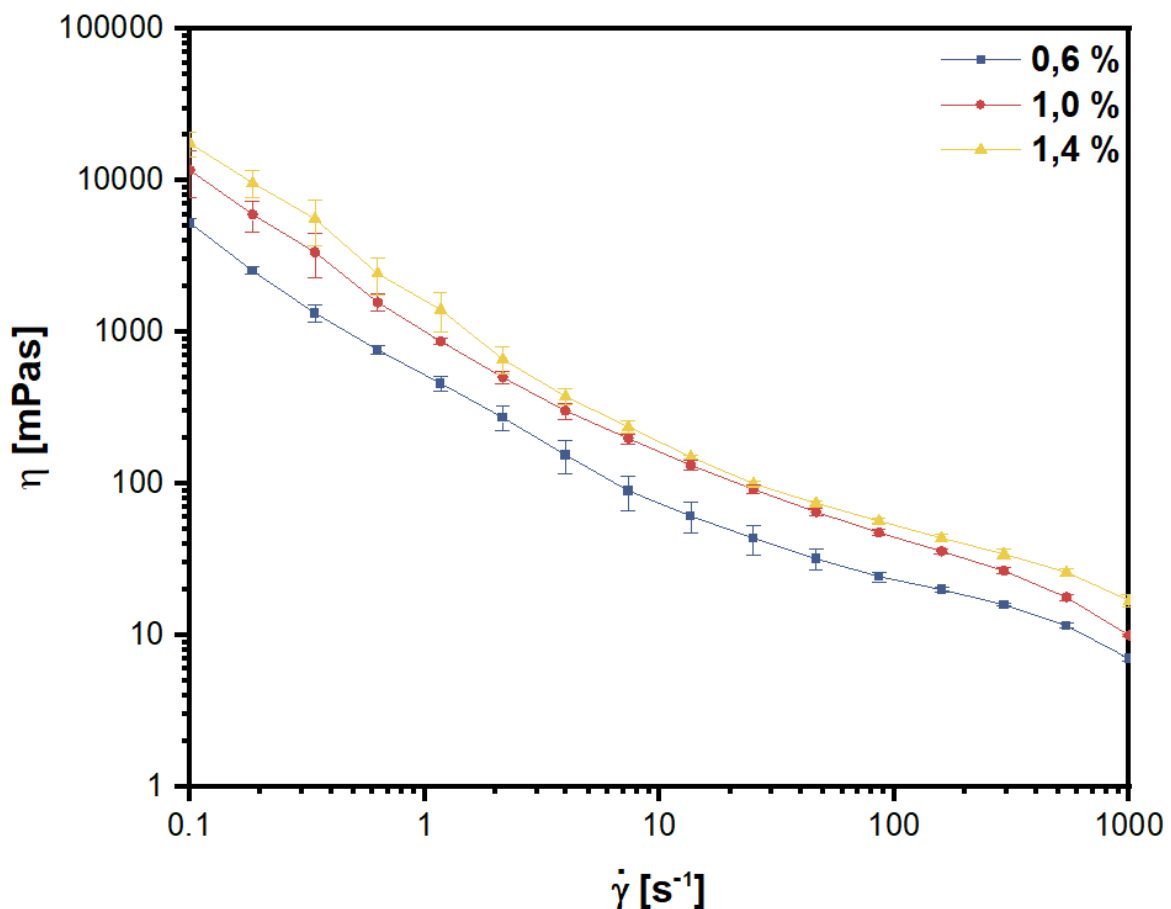


Abbildung 5-2: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Rheologieadditivkonzentration

Die Beurteilung der Sedimentationsstabilität ist durch oszillationsrheologische Betrachtungen möglich. Amplitudentests mit einer Mischung aus Wasser, Entschäumer und Stellmittel,

haben gezeigt, dass wiederholte Messungen mit einer Relaxationszeit von 23 min an derselben Probe ein Absinken des Speicher- und Verlustmoduls verursachten (Abbildung 5-3). Das lässt darauf schließen, dass der Strukturaufbau innerhalb der Relaxationszeit nicht vollständig erfolgen konnte. Um die benötigte Relaxationszeit zu bestimmen, wurde ein 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT) durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.4.5.3). Das Ergebnis des 3ITT in ORO-Ausführung wird in Abbildung 5-4 dargestellt. Dieser Test gibt den viskosen ( $G''$ ) und elastischen ( $G'$ ) Anteil der Suspension während des Thixotropietests wieder.

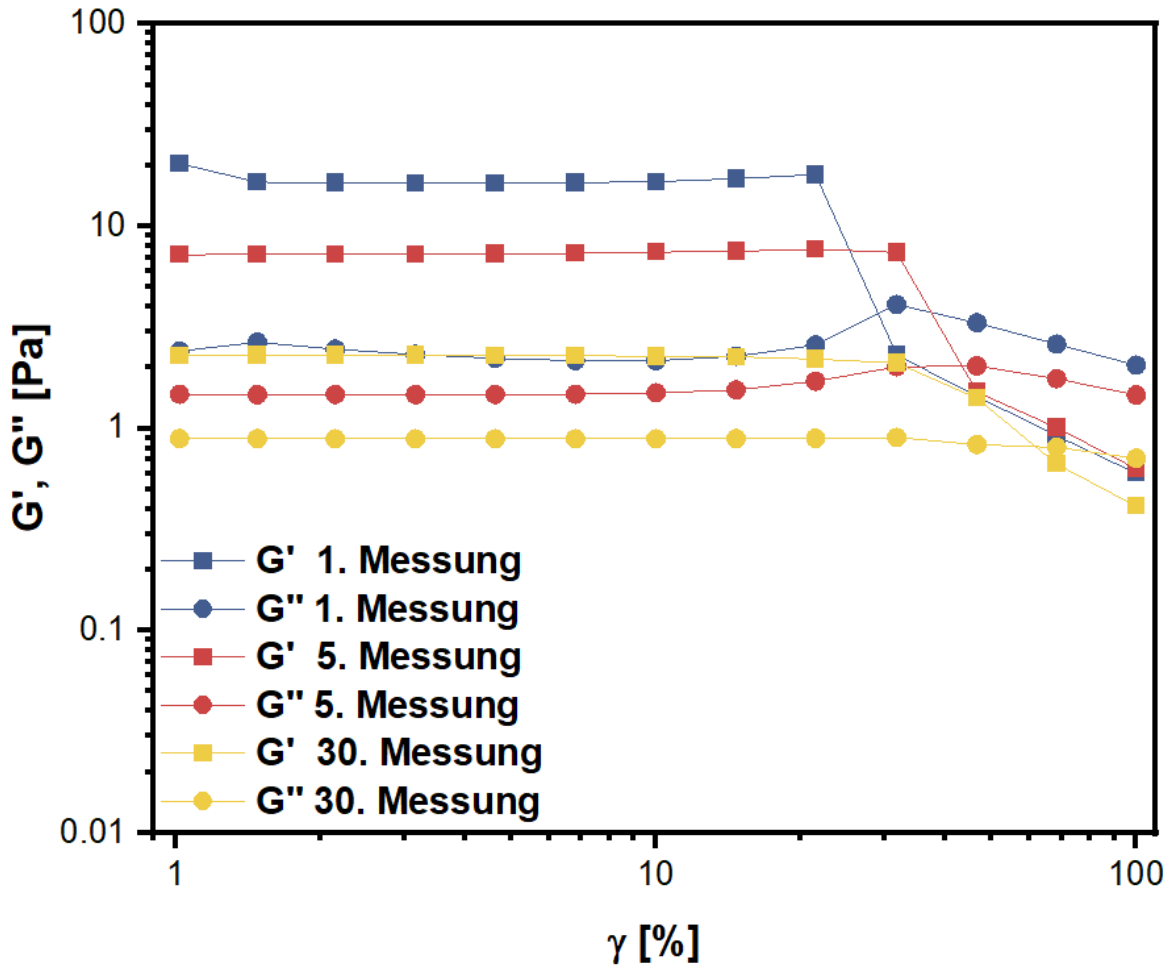


Abbildung 5-3: Amplitudentest, Vorversuch mit 1 % Entschäumer und 1 % Stellmittel in Wasser, 23 min Relaxationszeit;  $G'$  = Speichermodul,  $G''$  = Verlustmodul,  $\gamma$  = Scherdeformation

Im Ruhezustand (Abschnitt 1) betrug das Speichermodul ca. 15 Pa und das Verlustmodul ca. 1 Pa. Solange  $G' > G''$  ist, weist die Suspension ein sedimentationsstabiles Verhalten auf. Auch direkt nach der Belastungsphase (Abschnitt 2) blieb die Sedimentationsstabilität bestehen. In der Erholungsphase (Abschnitt 3) dauerte es ca. 105 s (1,75 min) bis 90 % des Ausgangswertes von  $G''$  wieder erreicht waren. Nach 17,5 min wurde der ursprüngliche Wert überschritten und  $G''$  stieg auf konstante 1,24 Pa an. In den Messdaten zeigte sich eine breite Streuung des Verlustmoduls bei einer Messzeit von mehr als  $10^4$  s (167 min).

Der Speichermodul  $G'$  stieg kontinuierlich an. Nach ca. 154 min erreichte er den Ausgangswert und überschritt ihn darüber hinaus. Auch nach drei Tagen ( $2,6 \cdot 10^5$  s) erreichte der Speichermodul keinen konstanten Wert. Da eine Relaxationszeit von über drei Tagen für die Versuchsdurchführung nicht praktikabel war, wurde für die Oszillationsversuche eine Relaxationszeit von 2 Stunden definiert. Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse, wie sie in Abbildung 5-3 zu sehen ist, konnte damit nicht vollständig unterbunden werden.

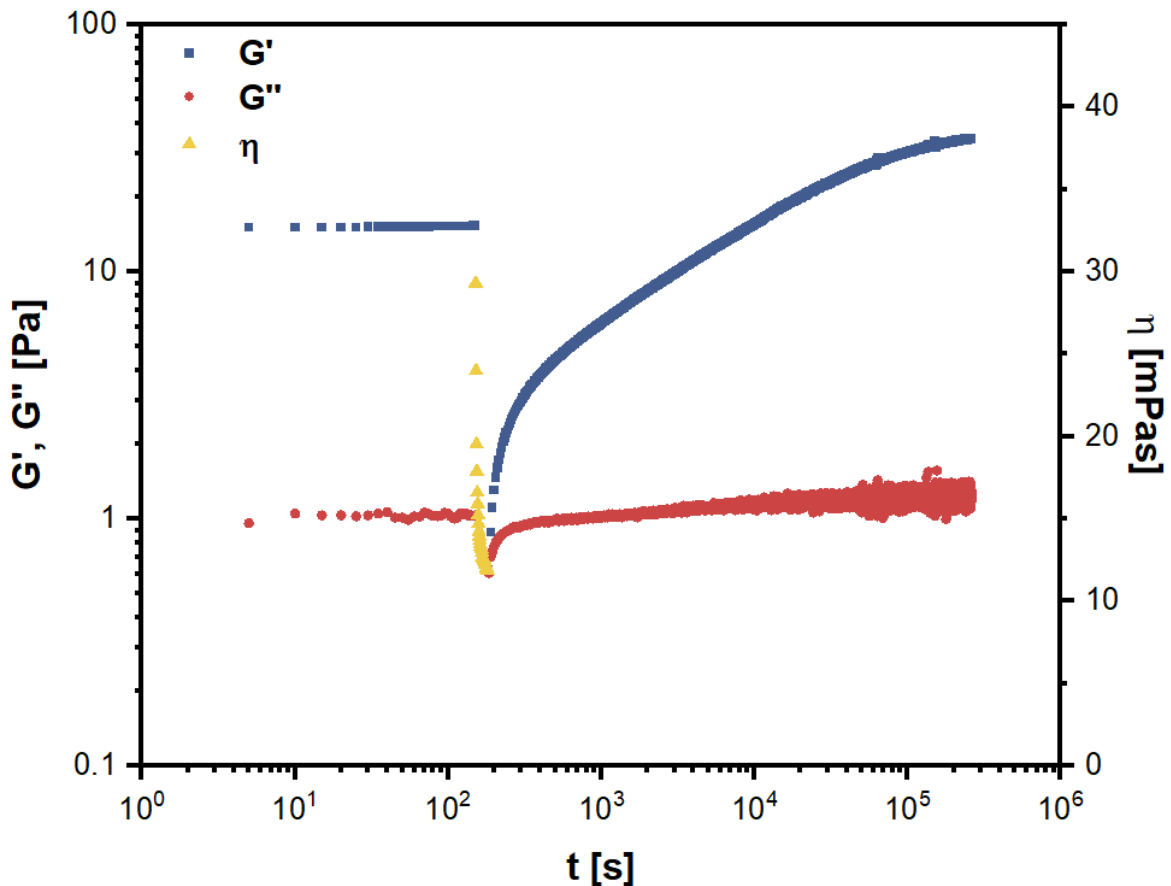


Abbildung 5-4: 3ITT (ORO), Abschnitt 1+3: 0,1 rad/s, Abschnitt 2:  $550 \text{ s}^{-1}$ , 2 h Relaxationszeit;  $G'$  = Speichermodul,  $G''$  = Verlustmodul,  $\eta$  = dynamische Viskosität

Abbildung 5-5 a) zeigt das Ergebnis des Amplitudentests mit WC/Co-Suspension bei einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10 \text{ rad/s}$ . Eine Abweichung von 5 % vom Plateauwert erreichte die Kurve bei einer Amplitude von 6,66 %. Um den folgenden Frequenztest auch bei abweichenden Frequenzen im LVE-Bereich durchzuführen, wurde  $\gamma_L = 0,6 \%$  definiert. Amplitudentests bei  $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$  und  $\omega = 100 \text{ rad/s}$  haben bestätigt, dass bei dieser Auslenkung der LVE-Bereich eingehalten wurde (Anhang Abbildung 6-3). Die Durchführung des Frequenztests im LVE-Bereich stellte sicher, dass der Versuch im zerstörungsfreien Amplitudenbereich durchgeführt wurde. Es ist zu erkennen, dass die Suspension im LVE-Bereich einen festen Zustand mit  $G' > G''$  aufwies. Die Suspension verhält sich in diesem Bereich also wie ein viskoelastischer Festkörper mit  $G' \approx 8 \text{ Pa}$  und  $G'' \approx 1 \text{ Pa}$ .

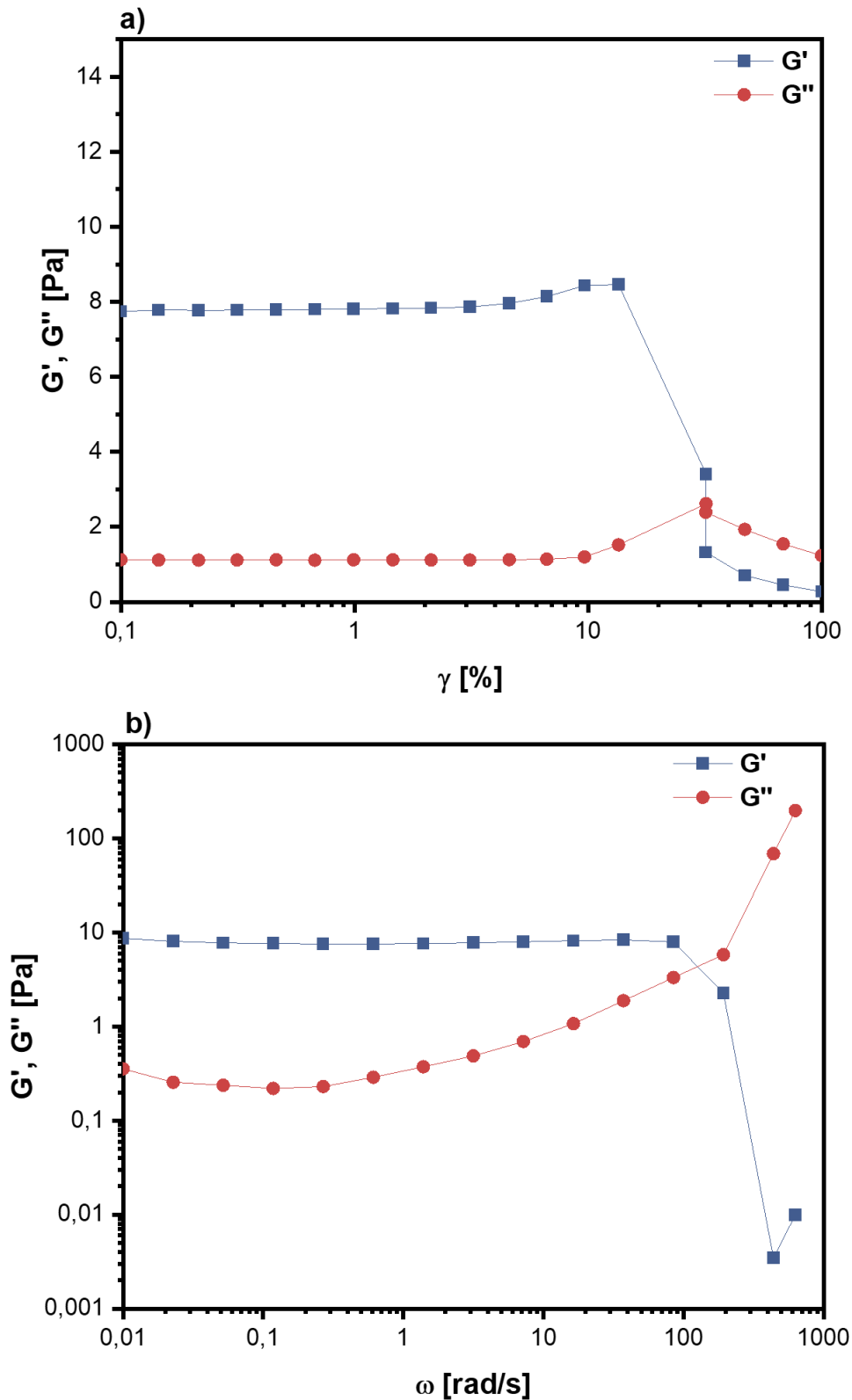


Abbildung 5-5: a) Amplitudentest einer 20 % WC/Co-Suspension bei  $\omega = 10$  rad/s, 25 °C; b) Frequenztest einer 20 % WC/Co-Suspension bei  $\gamma = 0,6$  %, 25 °C;  $G'$  = Speichermodul,  $G''$  = Verlustmodul,  $\gamma$  = Scherdeformation,  $\omega$  = Kreisfrequenz



Wichtig zu beachten ist, dass diese Zahlenwerte nur für die einmalige Durchführung des Versuchs gelten. Durch die starke Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der Belastungshistorie, ergaben sich bei erneuter Messung leicht niedrigere Werte (vgl. Abbildung 5-3). Die Bedingung für die Sedimentationsstabilität ( $G' > G''$ ) blieb jedoch bestehen. Sowohl  $G'$  als auch  $G''$  wiesen ab einer Auslenkung von ca. 8 % einen leichten Anstieg auf. Diesem Anstieg folgte ein Abfall bei 14 % ( $G'$ ) bzw. 32 % ( $G''$ ) Auslenkung. Die Abnahme von  $G'$  war dabei so stark, dass der Speichermodul bei  $\gamma = 32$  % unter das Verlustmodul fiel.

Abbildung 5-5 b) zeigt den Verlauf des Frequenztests einer Suspension mit 0,6 % Rheologieadditiv und  $\gamma_L = 0,6$  %. Darin ist zu erkennen, dass die Gelstruktur der Suspension im niedrigen Frequenzbereich mit  $G' > G''$  gegeben war. Der Speichermodul  $G'$  wies dabei eine Strukturstärke von ca. 8 Pa auf. Bei ca. 85 rad/s fiel  $G'$  wie beim Amplitudentest abrupt ab. Der Verlustmodul  $G''$  nahm mit steigender Kreisfrequenz zu und überschritt  $G'$  bei ca. 150 rad/s.

### 5.1.4 Diskussion der rheologischen Eigenschaften

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Ergebnisse der rheologischen Messungen vorgestellt. Im Folgenden werden die Viskositätskurve sowie die Relaxationszeit anhand des 3ITT diskutiert. Anschließend findet eine Diskussion der elastischen sowie viskosen Eigenschaften der Suspension anhand des Amplituden- und Frequenztests statt.

#### Viskositätskurve

In der Literatur wird eine Viskosität der Suspension von 10 mPas für eine reibungsfreie Förderung beim Suspensionsspritzen gefordert [166]. Die hier analysierten Suspensionen wiesen eine Viskosität von 12 mPas – 26 mPas bei einer Scherrate von  $550 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  auf. Das entspricht der Scherung, die im verwendeten Förder Schlauch bei einer Förderrate von ca. 50 ml/min herrscht. Trotz der im Vergleich zur Literatur höheren Viskosität konnten alle Spritzversuche bei konstanter Förderrate durchgeführt werden. Durch die Erhöhung der Stellmittelkonzentration stieg die Viskosität der Suspension an. Durch die Zugabe höherer Rheologieadditivkonzentrationen kristallisieren mehr nadelförmige Harnstoffkristalle aus. Diese verursachen durch ihren Kontakt eine höhere innere Reibung und somit eine höhere Viskosität. Die größere Anzahl an Harnstoffkristallen führt zu einer gesteigerten Dichte an Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die Viskosität ebenfalls steigt [222]. Die Standardabweichungen zeigten, dass die Messschwankungen v.a. bei hohen Konzentrationen und niedriger Scherrate hoch waren. Dieser Umstand ist zum einen dadurch erklärbar, dass hier die Belastungshistorie einen starken Einfluss auf die Viskosität hat. Zum anderen deutet die geringeren Standardabweichungen bei höheren

Scherraten darauf hin, dass die nadelförmigen Harnstoffkristalle beginnen sich auszurichten [70]. Dadurch entsteht ein reproduzierbarer Reibungszustand, als wenn die Kristalle zufällig orientiert in der Suspension vorliegen.

### **Relaxationszeit (3ITT)**

Um den Einfluss der Belastungshistorie zu vermeiden, ist es nötig, dass sich die Messprobe ausreichend lange regenerieren konnte. Idealerweise erfolgte vor der Messung ein vollständiger Strukturaufbau. Ein 3ITT in ORO-Ausführung konnte weitere Einblicke in den Strukturaufbau geben (Abbildung 5-4). Dieser Test gibt den viskosen ( $G''$ ) und elastischen ( $G'$ ) Anteil der Suspension während des Thixotropietests wieder. Dabei erkannte man, dass  $G''$  den Ausgangswert sehr schnell wieder erreichte und einem konstanten Wert von ca. 1,24 Pa entgegenstrebte. Grund dafür sind die enthaltenen Mikrokristalle und Partikel.  $G''$  ist das Maß für die viskosen Eigenschaften der Suspension. Die Viskosität ist wiederum ein Maß für die innere Reibung. Die Partikel in der Suspension sind auch nach der Belastungsphase vorhanden. Somit wird das Ausgangsmaß von  $G''$  schnell wieder erreicht. Bei Suspensionen mit Zellstofffasern (0,7 mm – 2,4 mm) konnte dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden [223]. Die Fasern verursachten sogar eine sofortige Erholung der Viskosität auf den Ausgangswert. Daraus lässt sich schließen, dass die Erholungszeit auch von der Partikelgröße und -form abhängt.  $G'$  wies einen stetigen Anstieg auf. Selbst nach drei Tagen stieg der Wert weiter an. Hier kann nicht mehr ausgeschlossen werden, dass z.B. Trocknungseffekte einen Einfluss hatten. Für weitere Messungen wurde aus praktischen Gründen entschieden eine Relaxationszeit von zwei Stunden zu wählen. Die daraus resultierenden Schwankungen der Absolutwerte wurden dafür in Kauf genommen.

### **Elastische und viskose Suspensionseigenschaften (Amplituden-/Frequenztest)**

Der Verlustmodul  $G''$  ist wie oben beschrieben ein Maß für die viskosen Eigenschaften und damit ein Wert dafür, wie viel Deformationsenergie beim Schervorgang in Form von innerer Reibung verloren geht. Der Anstieg im Amplitudentest (Abbildung 5-5 a) bei höheren Deformationen bedeutet also, dass sich im 3D-Netzwerk aus Wasserstoffbrücken Mikrorisse bilden. Die nun frei beweglichen Fragmente sorgen für innere viskose Reibung und die Deformationsenergie wird in Reibungswärme umgewandelt. Der elastische Anteil der Probe dominiert zu diesem Zeitpunkt noch. Sobald sich Makrorisse bilden und die gesamte Probe zu fließen beginnt sinkt der Wert für  $G''$  wieder [77]. Durch wiederholte Belastung und nicht ausreichende Regeneration ändert sich das Zerstörungsmuster. So ist in Abbildung 5-3 zu sehen, dass sich der Hügel bei  $G''$  nach 30 Wiederholungen nicht mehr ausbildet. Hier entsteht demzufolge kein Netzwerk aus Mikrorissen. Die Suspension bildete direkt Makrorisse aus. Durch die Bildung von Mikrorissen steigt die Elastizität von Festkörpern [224]. Da sich die Suspension im LVE-Bereich wie ein Festkörper verhält, kann der Speichermodul

ebenfalls bei der Bildung von Mikrorissen ansteigen, was bedeutet, dass mehr Deformationsenergie in der Suspension gespeichert werden kann. Hyun et al. [225, 226] erklärten den Anstieg von  $G'$  und  $G''$  mit dem Widerstand, den ein KräfteNetzwerk der einwirkenden Belastung entgegen bringt. Ab einer kritischen Amplitude kollabiert dieses Netzwerk und die Kurven fallen wieder ab. Der steile Abfall von  $G'$  weist auf ein Spröbruchverhalten der Probe hin. Die Suspension zerbricht in gröbere Stücke. Dieses Verhalten konnte auch beim Handling mit der Suspension beobachtet werden.

Der Frequenztest gibt Auskunft über die Sedimentationsstabilität einer Suspension. In Abbildung 5-5 b) gilt über weite Bereiche  $G' > G''$ . Das heißt, das Additiv baute eine so starke Struktur aus Wasserstoffbrücken auf, dass das Gesamtverhalten der Suspension einen größeren Feststoff- als Flüssigkeitscharakter aufwies. Dadurch verhinderte es das Sedimentieren der schweren WC/Co-Partikel bei geringer Belastung. Ab einer Frequenz von ca. 85 rad/s fiel  $G'$  abrupt ab, was, wie im Amplitudentest, das Spröbruchverhalten widerspiegelt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Belastungsgrenze von 85 rad/s während Lagerung und Transport nicht überschritten werden darf, um eine stabile Suspension zu gewährleisten.

## 5.2 Spritzversuche

### 5.2.1 Einfluss der Prozessgase

Die Durchflussmengen der Brenngasmedien ist maßgeblich verantwortlich für die Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten (vgl. Kapitel 3.4.1). Um den Einfluss von Ethen und Sauerstoff auf die WC/Co-Schichten zu untersuchen, wurden die Prozessgasflüsse variiert (Tabelle 5-1). Das Verhältnis von Brenngas zu Sauerstoff beeinflusst die resultierende Flammentemperatur (vgl. Abbildung 2-2). Die Stöchiometrie wurde zum einen durch die Variation des Ethenstroms bei konstantem Sauerstoffstrom variiert ( $V1 - V3$ ). Zum anderen wurde der Energieeintrag mit gleichbleibendem Ethenstrom und variablem Sauerstoffstrom konstant gehalten ( $V1, V4, V5$ ). Die folgenden Abschnitte präsentieren den Einfluss der Prozessgase auf die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur, Schichtmorphologie, Phasenbildung sowie Härte und Verschleißverhalten.

Tabelle 5-1: Versuchsparemeter für die Variation der Gasparameter

Nummer	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> [l/min]	O <sub>2</sub> [l/min]	Φ [-]	Gesamt- fluss [l/min]	Energieein- trag [kJ/min]
V1	75	180	1,25	255	4433
V2	60	180	1	240	3546
V3	90	180	1,5	270	5320
V4	75	225	1	300	4433
V5	75	150	1,5	225	4433

### 5.2.1.1 Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und –temperatur

Das Verhältnis und die Menge der Prozessgase hat einen direkten Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur. Diese sind wichtige Faktoren, die die Schichteigenschaften bestimmen. Mithilfe des Analysegeräts Accuraspray g3 konnten die Durchschnittsgeschwindigkeit und –temperatur der Partikel aufgenommen werden. Abbildung 5-6 a) stellt die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses bei konstantem Sauerstofffluss dar. Abbildung 5-6 b) zeigt die Ergebnisse in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses bei konstantem Ethenstrom.

Bei Erhöhung des Ethenvolumenstroms steigt die Partikelgeschwindigkeit linear von ca. 650 m/s bei  $\Phi = 1$  auf ca. 950 m/s bei  $\Phi = 1,67$  an (Abbildung 5-6 a). Bei  $\Phi = 1$  liegt die Partikeltemperatur bei ca. 2240 °C und steigt auf ihr Maximum von ca. 2340 °C bei  $\Phi = 1,33$  an. Bei einer Erhöhung des Äquivalenzverhältnisses auf  $\Phi = 1,67$  sinkt die Temperatur auf ca. 2300 °C.

Bei zunehmendem Sauerstoffstrom steigt die Partikelgeschwindigkeit ebenfalls linear an (Abbildung 5-6 b). Bei  $\Phi = 1,5$  liegt die Geschwindigkeit bei ca. 750 m/s und steigt auf ca. 810 m/s bei  $\Phi = 1$  an. Gleichzeitig fällt die Temperatur linear von ca. 2390 °C ( $\Phi = 1$ ) auf ca. 2250 °C ( $\Phi = 1,5$ ).

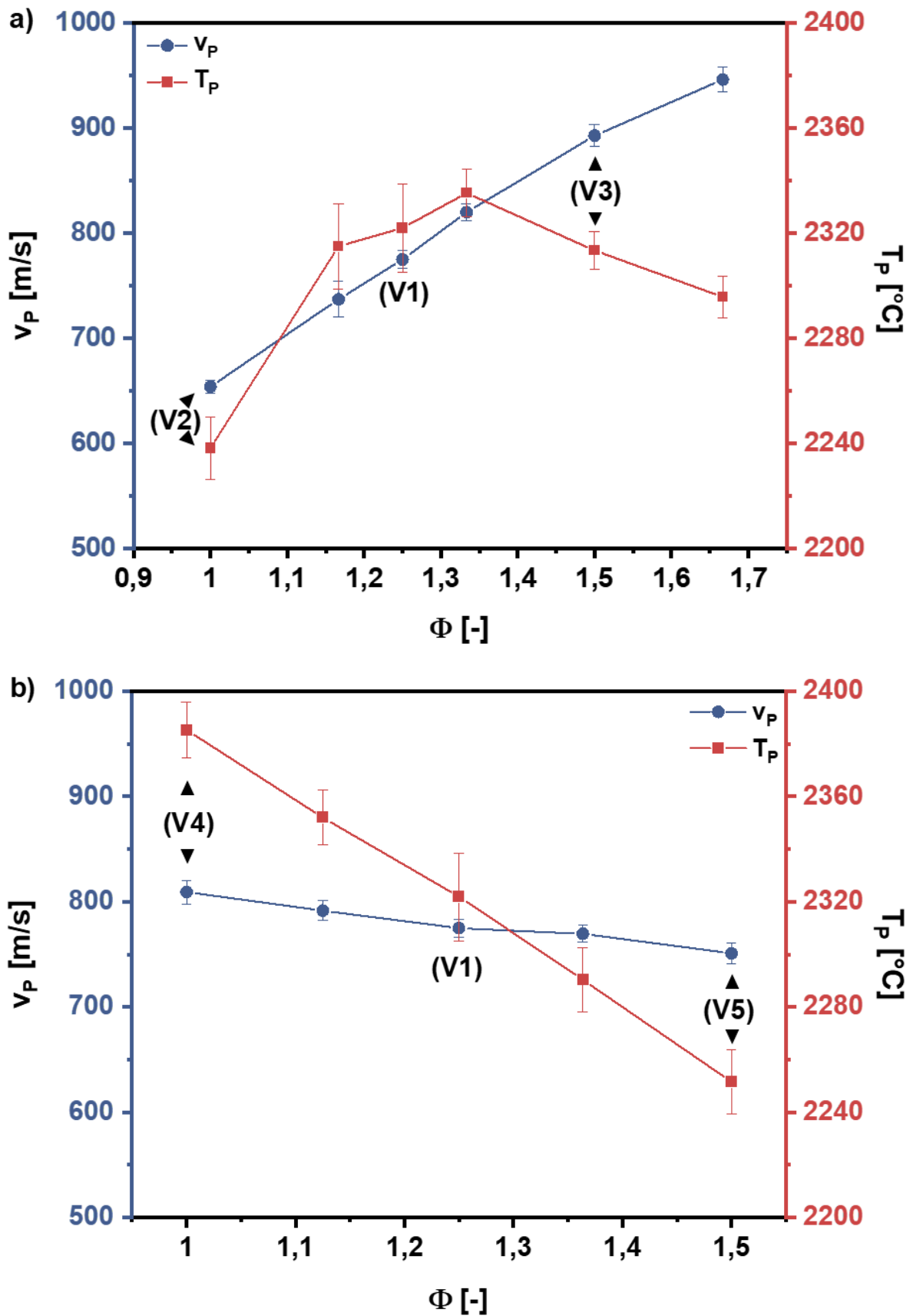


Abbildung 5-6: a) Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  und -temperatur  $T_P$  in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses  $\Phi$  bei variablem Ethenfluss,  $O_2 = 180$  l/min; b) Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  und -temperatur  $T_P$  in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses  $\Phi$  bei variablem Sauerstofffluss,  $C_2H_4 = 75$  l/min;  $d = 80$  mm;

### 5.2.1.2 Diskussion Partikelgeschwindigkeit und –temperatur

Durch eine Erhöhung des Volumenstroms steigt der Brennkammerdruck an. Der daraus resultierende Anstieg der Gasgeschwindigkeit beschleunigt die Partikel auf höhere Geschwindigkeiten [178, 189, 190]. Das Verbrennungsproduktvolumen entspricht dem Vierfachen des zugeführten Ethenvolumens (vgl. Formel 2-3). Durch die Steigerung des Ethenstroms auf  $\Phi > 1$  steigt das Gasvolumen und damit die Partikelgeschwindigkeit linear an (Abbildung 5-6 a). Die Erhöhung des Sauerstoffstroms erhöht das Verbrennungsgasvolumen nicht. Lediglich die Zusammensetzung der Verbrennungsprodukte ändert sich. Der Anstieg der Partikelgeschwindigkeit mit steigender Sauerstoffmenge ist auf die stärkere Expansion der Gase bei höherer Temperatur zurückzuführen (Abbildung 5-6 b).

Beim konventionellen Pulverspritzen von WC/Co oder ähnlichen Materialien wird meist ein Brenner mit Flüssigbrennstoff (z.B. Kerosin) eingesetzt. Neben der niedrigen Verbrennungstemperatur dieses Brennstoffs sind auch die hohen Partikelgeschwindigkeiten erwünscht. Diese entstehen durch den hohen Brennkammerdruck, der aus der Expansion des verdampfenden Flüssigbrennstoffs resultiert. So werden beim Spritzen von WC/CoCr mit Kerosin als Brennstoff Partikelgeschwindigkeiten von bis zu 790 m/s erreicht. Mit Wasserstoff werden im Vergleich nur 670 m/s erreicht [178]. Picas et al. [178] messen mit zunehmendem Kerosinfluss eine steigende Partikelgeschwindigkeit. Dies ist auf den zunehmenden Strom der Verbrennungsgase zurückzuführen. Tillmann et al. [189] stellen ebenfalls einen Anstieg der Geschwindigkeit fest. Bei weiter steigendem Kerosinfluss sinkt die Partikelgeschwindigkeit wieder, obwohl der Volumenstrom der Verbrennungsgase theoretisch weiter steigt. Eine Erklärung für dieses Phänomen bieten die Autoren nicht. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass auch mit Suspensionsspritzen hohe Partikelgeschwindigkeiten erreichbar sind und die des konventionellen Pulverspritzens sogar übertreffen können. Das liegt daran, dass die kleinen Partikel beim Suspensionsspritzen durch ihre geringe Masse sehr schnell beschleunigen und so die hohen Geschwindigkeiten erreichen können. Es ist zu beachten, dass die Geschwindigkeiten beim HVSFS und HVOF an unterschiedlichen Distanzen gemessen wurden. Die Messstellen entsprechen jedoch den verfahrensspezifischen Spritzabständen.

Mit zunehmendem Ethenfluss steigt die Partikeltemperatur bis  $\Phi = 1,33$  an und fällt danach wieder. Die Partikeltemperatur folgt dem theoretischen Temperaturverlauf der Flamme aus Abbildung 2-2. Die höchste Flammentemperatur erreicht Ethen bei  $\Phi = 1,25$ . Trotz der vollständigen Verbrennung bei  $\Phi = 1$  liegt die Partikeltemperatur aufgrund der geringen Energiezufuhr auf einem niedrigen Niveau. Durch die Nachverbrennung des überschüssigen Brenngases liegt die Partikeltemperatur bei  $\Phi = 1,5$  über der Temperatur bei  $\Phi = 1$ . Bei der Variation des  $O_2$ -Flusses steigt die Partikeltemperatur linear an. Da hier nur der Bereich mit  $\Phi \geq 1$  betrachtet wurde, ist dies auf den durch die vollständig ablaufende Verbrennung zur Verfügung stehenden größeren Energieeintrag auf die Partikel zu erklären.

Beim konventionellen Spritzen mit Kerosin wird immer mit Sauerstoffüberschuss prozessiert. Dadurch sollen Kohlenstoffanlagerungen in der Brennkammer verhindert werden [227]. Das ist ein entscheidender Unterschied zu den hier vorliegenden Versuchen. Daraus resultiert, dass bei höheren Sauerstoffströmen die Temperatur sinkt, da der überschüssige Sauerstoff die Flamme kühlt [178]. Dadurch und durch die höhere Partikelgeschwindigkeit sinkt die Partikeltemperatur mit zunehmenden Sauerstofffluss. In der Literatur finden sich jedoch auch widersprüchliche Ergebnisse, bei denen die Temperatur mit zunehmendem Sauerstoffstrom steigt [189]. Durch den flüssigen Brennstoff wurden Partikeltemperaturen von ca. 1800 °C erreicht [178, 189]. Diese liegen deutlich unter den beim Suspensionsspritzen erreichten Temperaturen von über 2200 °C.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Partikelgeschwindigkeit über den gewählten Ethenstrom steuern lässt. Bei gleichbleibender Brenngasmenge kann die Geschwindigkeit über die Stöchiometrie der Verbrennung angepasst werden. Der Zusammenhang zwischen Partikeltemperatur und Partikelgeschwindigkeit ist dabei linear (Anhang Abbildung 6-4). Die Partikeltemperatur lässt sich sowohl durch eine Variation des Ethens als auch des Sauerstoffs beeinflussen. Die niedrigsten Temperaturen werden durch einen geringen Energieeintrag generiert. Im Vergleich zum konventionellen Pulverspritzen erreichen die Partikel ähnliche oder höhere Geschwindigkeiten. Die Partikeltemperatur liegt allerdings deutlich über denen mit konventionellen Spritzverfahren.

### 5.2.1.3 Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

In Abbildung 5-7 sind REM-Aufnahmen der Querschliffe der Versuche 1 - 5 dargestellt (vgl. Tabelle 5-1). Die REM-Aufnahmen zeigen für jeden Versuch je ein Bild mit 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung. Es ist zu erkennen, dass die Schichten der Substratkontur folgen und alle Unebenheiten sowie kleine Hinterschneidungen ausfüllen. Des Weiteren ist an der Substratoberfläche zu erkennen, dass dort  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner vom Sandstrahlprozess eingebettet sind. Die Schichten sind sehr dicht. Es sind keine großen Poren vorhanden. Stattdessen bilden sich vereinzelt Mikro- und Nanoporen aus. Die Gesamtporosität  $\epsilon$  liegt unter 0,2 % (Tabelle 5-2). Innerhalb der Schicht sind die Carbide gleichmäßig verteilt. Die Korngrößenverteilung in der Schicht entspricht der des Ausgangspulvers (vgl. Abbildung 4-1). Einige dieser Carbide sind über Feststoffbrücken verbunden. Die Carbide weisen keine scharfen Kanten auf. Innerhalb des Matrixmaterials sind unterschiedliche Grauschattierungen zu erkennen. EDX-Aufnahmen offenbarten Bereiche mit unterschiedlichen Elementzusammensetzungen von Wolfram-, Cobalt- und Sauerstoff (Anhang Abbildung 6-5). Die Schichtoberfläche erscheint eben und die Substratkontur ist nicht mehr zu erkennen. V4 zeichnet sich durch unförmige Schichtdefekte aus, die gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt sind (Abbildung 5-8 a). Diese Defekte treten meist in den oberen Lagen der Schicht auf und ragen weit über die Schichtoberfläche hinaus (Abbildung 5-8 b).

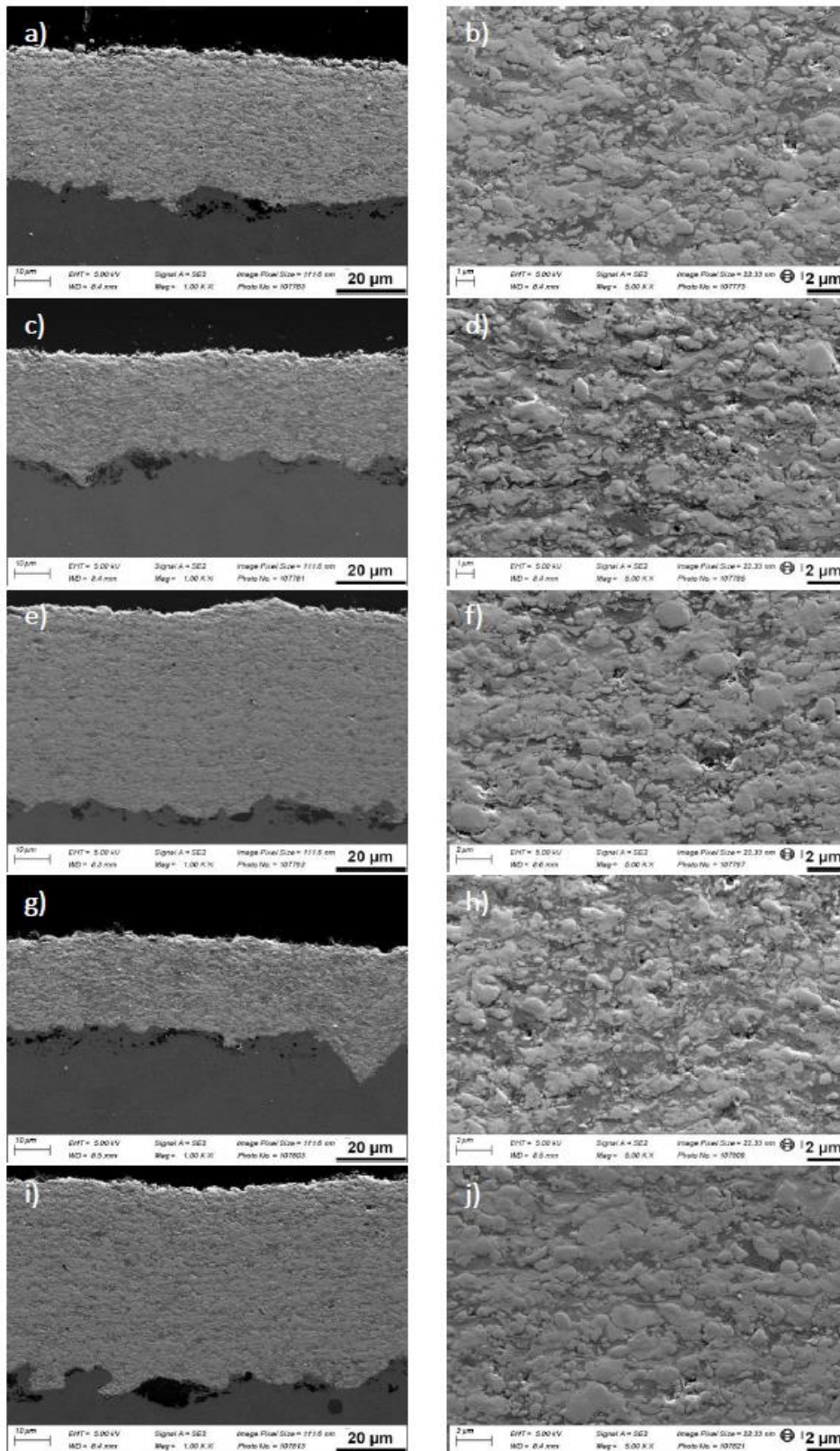


Abbildung 5-7: REM-Aufnahmen der WC/Co Beschichtung im Querschnitt a), b) V1; c), d) V2; e), f) V3; g), h) V4; i), j) V5; a), c), e), g), i) 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-fache Vergrößerung.



Tabelle 5-2: Porosität inkl. Standardabweichung von V1 – V5

Versuch	Porosität [%]
V1	0,17 ±0,01
V2	0,06 ±0,04
V3	0,01 ±0,002
V4	0,20 ±0,19
V5	0,04 ±0,01

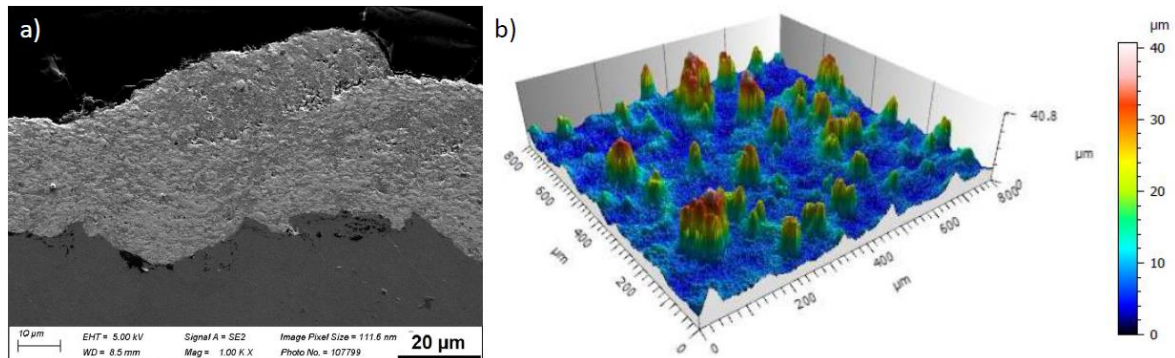


Abbildung 5-8: a) Schichtdefekt an V4; b) Topographieaufnahme V94

Tabelle 5-3 listet die Rauheiten und Schichtdicken der Beschichtungen auf. Darin ist zu erkennen, dass V5 mit einer Rauheit von  $R_a = 1,2 \mu\text{m}$  die geringste Rauheit aufweist. Bei V1 bis V3 liegt die Rauheit bei  $R_a < 1,6 \mu\text{m}$ . V4 zeigt mit einem  $R_a$  von  $3,76 \mu\text{m}$  den höchsten Wert.

Die Schichtdicken erreichen Werte zwischen  $28 \mu\text{m}$  (V4) und  $62 \mu\text{m}$  (V3). Das entspricht einem Schichtauftrag von  $1,4 \mu\text{m}$  bis  $3,1 \mu\text{m}$  pro Überfahrt. Um den Einfluss der Förderrate, der nicht bei allen Versuchen exakt gleich eingestellt werden konnte, zu nivellieren, wurde auch die Auftragsrate berechnet. Dabei zeigt sich, dass V2 trotz der höheren Schichtdicke eine geringere Auftragsrate als V4 aufweist.

Tabelle 5-3: Rauheit  $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate von V1 – V5

Versuch	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Auftragsrate [%]
V1	1,27 ±0,14	8,28 ±1,09	41,78 ±1,32	29
V2	1,47 ±0,08	9,62 ±0,67	32,63 ±1,28	20
V3	1,56 ±0,18	9,98 ±1,15	61,71 ±4,29	40
V4	3,76 ±0,59	23,66 ±3,15	28,31 ±2,36	25
V5	1,21 ±0,08	7,69 ±0,44	56,32 ±2,06	35

#### 5.2.1.4 Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Die gute Anbindung und die geringe Porosität lassen darauf schließen, dass sich die Partikel beim Aufprall plastisch gut verformen. Dies ist auf die hohen Geschwindigkeiten, die in Kapitel 5.2.1.1 dargestellt sind, zurückzuführen. Hinzu kommen die hohen Partikeltemperaturen, wodurch das Cobalt vollständig schmilzt und sich so plastisch gut verformen kann. In den suspensionsgespritzten Schichten lassen sich keine einzelnen Splats erkennen. Die in der Schicht enthaltenen Carbide unterschiedlicher Korngröße zeigen, dass der Cobaltgehalt ausreichend ist, um alle Carbidgeößen in der Schicht zu binden. Neben den Cobaltnestern mit einer Vielzahl eingebundener kleiner WC-Körner (siehe Abbildung 4-2) ist noch genug Metall enthalten, um auch größere Carbide in der Schicht zu binden. Die abgerundeten Kanten des WC deuten auf ein randnahes Lösen des Carbids in Cobalt hin [178]. Durch die höhere reaktive Kontaktfläche neigen Ecken und Kanten zu stärkerer Lösung in der Matrix. Da die Löslichkeit des WC in flüssigem Cobalt bei hohen Temperaturen steigt, unterstützen die hohen gemessenen Partikeltemperaturen (vgl. Abschnitt 5.2.1.1) den Lösungsvorgang [228]. Dieses in Cobalt gelöste WC kann durch Auskristallisieren an bestehenden Körnern dazu führen, dass diese zusammenwachsen, wie es in Abbildung 5-7 (j) zu sehen ist. Die Grauschattierungen in der Matrix deutet ebenfalls darauf hin, dass WC in Cobalt gelöst wurde. Durch die Decarburierung und das Quenchen beim Aufprall, ist es dem WC nicht möglich wieder vollständig auszukristallisieren. Dadurch bleibt ein Teil des Wolframs und des Kohlenstoffs im Cobalt gebunden. Die sich dadurch bildenden Mischphasen erscheinen je nach Zusammensetzung heller oder dunkler [108]. EDX-Untersuchungen zeigen, dass die hellen Bereiche besonders W-reich sind. Die dunkleren enthalten mehr Cobalt und Sauerstoff (Anhang Abbildung 6-5).

In der Literatur finden sich ebenfalls dichte, suspensionsgespritzte WC/Co Schichten [171, 174, 176]. Diese Schichten sind jedoch mit nicht stabilisierter Suspension gespritzt worden. Bei Ahmed et al. [173] zeigt sich, dass eine höhere Massenkonzentration an Partikeln (50 m.-%) zu einer höheren Porosität führt. Die Autoren begründen dies damit, dass je mehr Partikel sich in der Suspension befinden, desto geringer ist die thermische Belastung des einzelnen Partikels. Das führt dazu, dass die Partikel schlechter aufschmelzen und sich beim Aufprall schlechter plastisch verformen. Zumindest in den XRD-Untersuchungen der Autoren findet sich kein Hinweis darauf, dass es einen Unterschied in der thermischen Beanspruchung der Partikel gab. Weiter ist zu bedenken, dass sich die Energie zwar auf mehr Partikel verteilt, allerdings wird auch weniger Energie benötigt, um den geringeren Wassergehalt zu verdampfen. Außerdem ähneln die Spritzparameter denen aus V1. Die in dieser Untersuchung durchgeführten Messungen zur Partikeltemperatur lassen vermuten, dass die eingebrachte Energie auch zum vollen Aufschmelzen einer höheren Partikelkonzentration ausreicht. Deshalb kann die These aufgestellt werden, dass die höhere Partikelkon-

zentration durch die Turbulenzen in der Brennkammer zu großen und porösen Agglomeraten führt. Durch die größere Masse weisen die Partikel zum einen eine geringere Geschwindigkeit auf, zum anderen können sie sich schlechter verformen und so die Porosität in die Schicht einbringen. Da bei den hier vorliegenden Untersuchungen nur sehr kleine Poren festgestellt werden konnten, entstehen bei einer Massenkonzentration von 20 m.-% keine großen, porösen Agglomerate in der Brennkammer.

Die Oberflächenrauheit spielt bei der Nachbearbeitung der Schicht eine wichtige Rolle. Je niedriger sie ist, desto weniger Nachbearbeitung ist nötig, um eine gewünschte Oberflächengüte zu erreichen. Gerade bei Hartmetallen, bei denen die Nachbearbeitung aufgrund der hohen Härte anspruchsvoll ist, ist dieser Punkt von Bedeutung. Bis auf V4 erzielten die Schichten sehr niedrige Rauheitswerte. Diese liegen mit  $R_a < 1,6 \mu\text{m}$  deutlich unter denen konventioneller Schichten mit  $R_a > 2,8 \mu\text{m}$  [178, 189]. Hohe Rauheiten wie bei V4 sind für das Suspensionsspritzen in der Literatur beschrieben [229–231]. Als Begründung dienen zwei Mechanismen. Beim ersten führen kleine Unebenheiten an der Oberfläche zu einer verstärkten Zerschlagung der Splats. Dadurch entstehen Bereiche erhöhter Porosität, die sich mit jeder Überfahrt kegelförmig ausbreiten. Im Inneren des Kegels entsteht dabei ab einer gewissen Breite wieder ein dichter Bereich [231]. Die häufigere Erklärung ist jedoch, dass die Staupunktströmung die feineren Tropfen beim Suspensionsspritzen ablenkt. Diese fliegen dann parallel zur Oberfläche und sammeln sich an Unebenheiten, z.B. vom Sandstrahlen, an [229, 230]. Durch das Wachsen bei jeder Überfahrt entstehen kegelförmige Erhebungen. Die Schichtdefekte bei V4 weisen jedoch keine Kegelform auf, noch sind darunter Erhebungen in der Substratoberfläche zu erkennen. Beim Auftrag der Rauheit über die Partikeltemperatur (Abbildung 5-9) zeigt sich, dass die höchste Rauheit mit der höchsten Partikeltemperatur zusammenhängt. Durch die hohen Temperaturen können die Spritzpartikel überhitzen. Dadurch entstehen am Düsenaustritt Anbackungen von Partikeln, die sich als Fragmente während des Spritzvorgangs lösen können. Diese groben Partikel setzen sich als unförmige Partikel auf der Schichtoberfläche fest. Dieses Phänomen ist aus den konventionellen Spritzverfahren bekannt und wird als „Spitting“ bezeichnet [211, 232]. Die kritische Temperatur, bei der es in diesem Materialsystem zum Spitting kommt, liegt den Messergebnissen zufolge zwischen 2320 °C und 2380 °C. Ziel für weitere Versuche ist es, unterhalb dieser kritischen Temperatur zu bleiben.

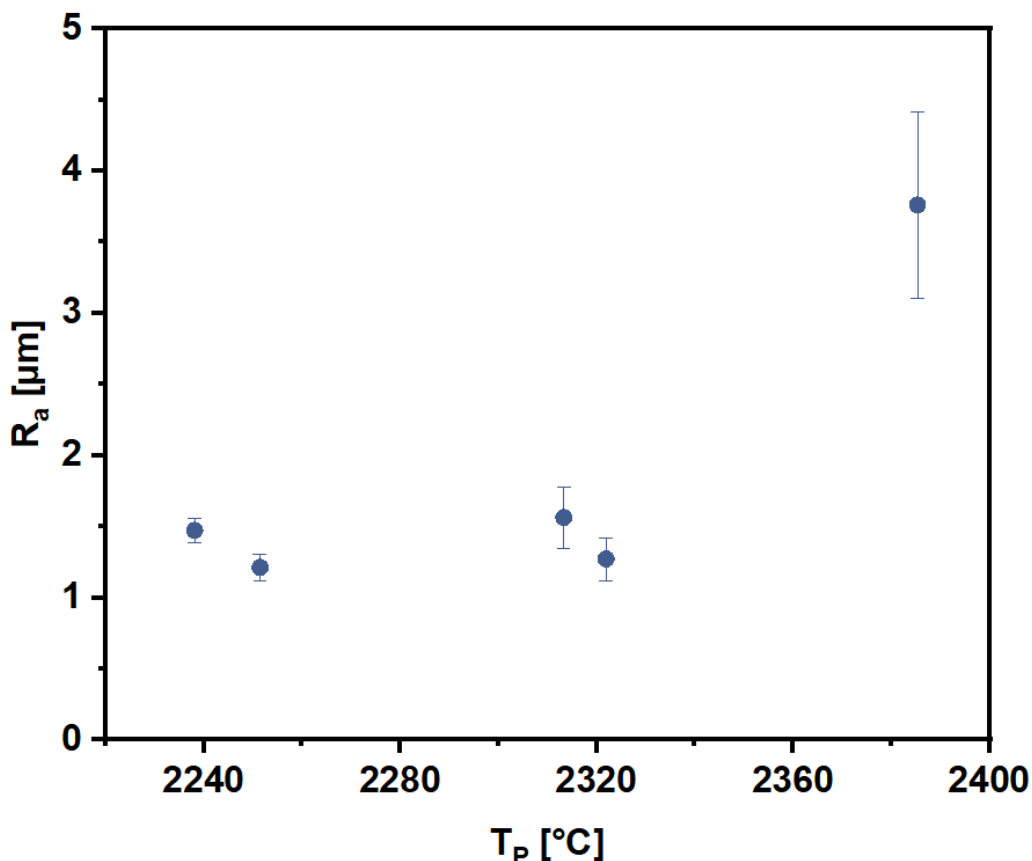


Abbildung 5-9: Schichtrauheit  $R_a$  in Abhängigkeit der Partikeltemperatur  $T_p$

Durch das Spritzen der Suspension kann mit 20 Überfahrten eine 28 µm bis 62 µm Schicht aufgetragen werden. Das zeigt das Potential, dass mit diesem Verfahren sehr dünne und dichte Schichten appliziert werden können. Der geringe Schichtauftrag pro Überfahrt erlaubt einerseits eine präzise Einstellung der gewünschten Schichtdicke, andererseits spiegelt sich darin auch die geringe Auftragsrate von maximal 40 % wider. Diese wird dadurch verursacht, dass große Carbide dazu tendieren an der Oberfläche abzurallen [233]. Das inhomogen verteilte Cobalt im Pulver unterstützt diesen Vorgang, da die Carbide dadurch zum Teil ohne Binder auf das Substrat treffen. Die kleinen Partikel benötigen hingegen nur kleine Mengen an Matrixmaterial damit sie haften bleiben. Dieser Rebound-Effekt wird durch Röntgenfluoreszenzmessungen bestätigt. Hier konnte ein Anstieg des Co-Gehalts nach dem Spritzprozess nachgewiesen werden (Anhang Abbildung 6-6).

Während Oberste Berghaus et al. [171] mit SPS und ethanolbasierter Suspension ähnliche Auftragsraten wie in dieser Arbeit erzielt, präsentieren Ahmed et al. mehr als doppelt so hohen Schichtauftrag pro Überfahrt [174]. Der Unterschied liegt vor allem in der Korngröße der Carbide. In den Untersuchungen von Ahmed und seinen Kollegen kamen WC-Körner mit einer Größe von 200 nm zum Einsatz. Zwar zeigen sich dort in den REM-Aufnahmen auch größere Carbide, die Anzahl ist aber geringer als in dem in dieser Arbeit verwendeten Pulver. Durch die kleineren Carbide ist der Rebound-Effekt geringer. Dadurch entsteht weniger Overspray und die Auftragsrate steigt. Hinsichtlich der Auftragsrate ist es also ratsam

kleinere Carbide zu verwenden. Hinzu kommt, dass von einer homogenen Cobaltverteilung bei Ahmed et al. [174] ausgegangen wird. Das fördert die Haftung der Carbide zusätzlich. Bei konventionell gespritzten Schichten beträgt die Auftragsrate bis zu 70 % [189]. D.h. um die suspensionsgespritzten Schichten wirtschaftlich konkurrenzfähig zu machen, bedarf es weiterer Optimierung hinsichtlich der Korngrößen- und der Cobaltverteilung.

Abbildung 5-10 a) zeigt die Auftragsrate (DE) in Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeit  $v_p$ . Die Daten der Ethenvariation lassen darauf schließen, dass eine erhöhte Partikelgeschwindigkeit den Auftragswirkungsgrad steigert. Dieser Zusammenhang ist nachvollziehbar. Die Messdaten der Sauerstoffvariation widersprechen in dieser Darstellung jedoch dieser Vermutung. Die Grafik zeigt außerdem, dass die Zunahme des Auftragswirkungsgrads mit der Geschwindigkeit unabhängig vom Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  ist ( $m \approx 0,03$ ). Neben der Geschwindigkeit ist auch die Stöchiometrie ein Faktor, der die Auftragsrate beeinflusst. Wird DE über  $\Phi$  aufgetragen (Abbildung 5-10 b), zeigt sich, dass DE mit steigendem  $\Phi$  wächst. D.h., je sauerstoffärmer die Verbrennung abläuft, desto größer ist der Materialanteil, der auf der Oberfläche haften bleibt. Theoretisch sollte der Sauerstoff durch die Verbrennung bei den hier verwendeten Stöchiometrien komplett verbrannt werden. Durch die hohen Temperaturen läuft die Verbrennung allerdings nicht vollständig ab [106] und es verbleibt ein Teil freier Sauerstoff. Dieser ist bei den höheren Sauerstoffgehalten (kleineres  $\Phi$ ) größer. Hierdurch kann es zu verstärkter Oxidation kommen, die wiederum die Haftung mindert. Hinzu kommt, dass das unverbrannte Ethen bei größerem  $\Phi$  mit dem Luftsauerstoff reagiert, der nach der Freistrahtheorie in die Überschall-Flamme eindringt sobald sie den Brenner verlässt [234]. Somit kann das überschüssige Ethen die Oxidation der Partikel mit dem Luftsauerstoff mindern. Versuche mit WC/Co-Suspension ohne Rheologieadditiv ergaben hingegen ein gegensätzliches Verhalten [174]. Die Autoren haben mit steigendem  $\Phi$  eine sinkende Auftragsrate festgestellt.

Mithilfe der multiplen linearen Regression lassen sich die beiden Einflussfaktoren  $v_p$  und  $\Phi$  kombinieren und eine Gleichung zur Berechnung des Auftragswirkungsgrads aus diesen herleiten (Gleichung 5-1). Die aus dieser Gleichung aufgespannte Regressionsebene für DE (Abbildung 5-10 c) besitzt ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,997$ . Durch die z-standardisierte Gleichung (Gleichung 5-2) wird ersichtlich, dass  $\Phi$  einen doppelt so starken Einfluss auf DE hat wie  $v_p$ . Daraus wird deutlich, dass sich die Decarburierung negativ auf die Auftragsrate auswirkt. Das Maß der Decarburierung wird im nächsten Kapitel erläutert.

$$DE = -26,23 + 23,92\Phi + 0,03v_p \quad 5-1$$

$$z_{DE} = 0,76z_\Phi + 0,37z_{v_p} \quad 5-2$$

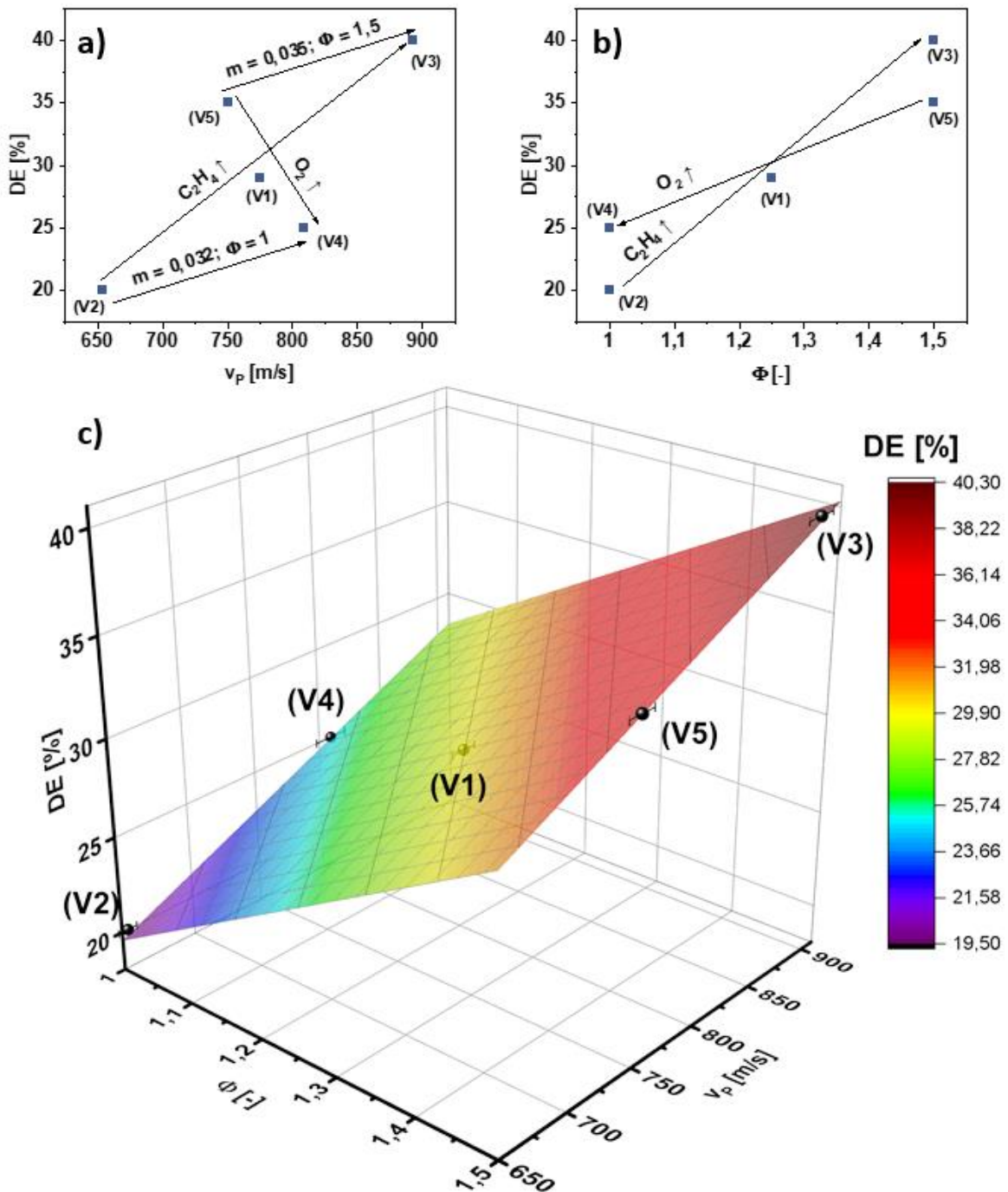


Abbildung 5-10: Auftragrate in Abhängigkeit der a) Partikelgeschwindigkeit  $v_p$  und b) des Äquivalenzverhältnisses  $\Phi$ ; c) Regressionsebene des Auftragswirkungsgrads DE;  $d = 80$  mm,  $v = 0,5$  m/s

### 5.2.1.5 Ergebnisse der Phasenanalyse

Um die Decarburierung des Hartmetalls zu beurteilen, sind Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt worden. In Abbildung 5-11 a) sind die vollständigen Diffraktogramme des Pulvers und der Beschichtungen aufgetragen. Um die Intensitäten der einzelnen Reflexe vergleichen zu können, wurden diese auf den intensivsten Reflex normiert. Es zeigt sich, dass das Pulver als einzige Carbidgephase WC aufweist. Die scharfen Reflexe weisen auf eine gute Kristallinität hin. Die Cobalt-Reflexe werden von den hohen

Intensitäten des WC überschattet und sind erst bei höherer Auflösung erkennbar. Die Schicht-Diffraktogramme in Abbildung 5-11 a) lassen kaum Unterschiede erkennen. Nach der Beschichtung sind die kristallinen Reflexe des WC noch vorhanden. V4 weist die niedrigste WC-Reflexstärke auf. Als weitere Hauptphasen sind in allen Beschichtungen W und  $W_2C$  vorhanden. Das  $W_2C$  weist eine Verschiebung der Reflexpositionen zwischen  $0,4^\circ - 0,5^\circ$  zu größeren Winkeln auf. Wolfram bildet den intensivsten Reflex aus. Neben den Hauptphasen sind je nach Prozessparameter auch verschiedene Nebenphasen festzustellen. Um den Unterschied der einzelnen Beschichtungen deutlich zu zeigen, ist in Abbildung 5-11 b) der Bereich zwischen  $2\theta = 10^\circ$  und  $2\theta = 35^\circ$  abgebildet. Es zeigt sich, dass V2 im Gegensatz zu den anderen Beschichtungen keine Nebenphasen in diesem Bereich aufweist. V5 zeigt bereits leichte Reflexe, die  $WO_3$  und  $CoWO_4$  zugeordnet werden können. Die Oxidationsprodukte sind bei V3 am stärksten ausgeprägt. In den Beschichtungen V1 und V4 sind neben den Oxiden auch  $\eta$ -Phasen ( $W_xCo_yC$ ) enthalten. Im Bereich von  $2\theta = 42^\circ - 54^\circ$  ist bei allen Versuchen ein amorpher/nanokristalliner Hügel vorhanden. Innerhalb dieses Hügels ist der Hauptreflex von Cobalt zu erkennen.

Eine quantitative Auswertung der Diffraktogramme ist aufgrund der Mikroabsorption, der amorphen Anteile und der Vielzahl an Phasen nicht möglich. Anhand des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC lässt sich mithilfe der Debye-Scherrer-Gleichung (Gleichung 4-4) die Kristallitgröße bestimmen. Sie liegt zwischen 34 nm (V4) und 39 nm (V5). Mit Ausnahme von V2 sinkt die Kristallitgröße mit steigender Partikeltemperatur (Anhang Tabelle 6-1).

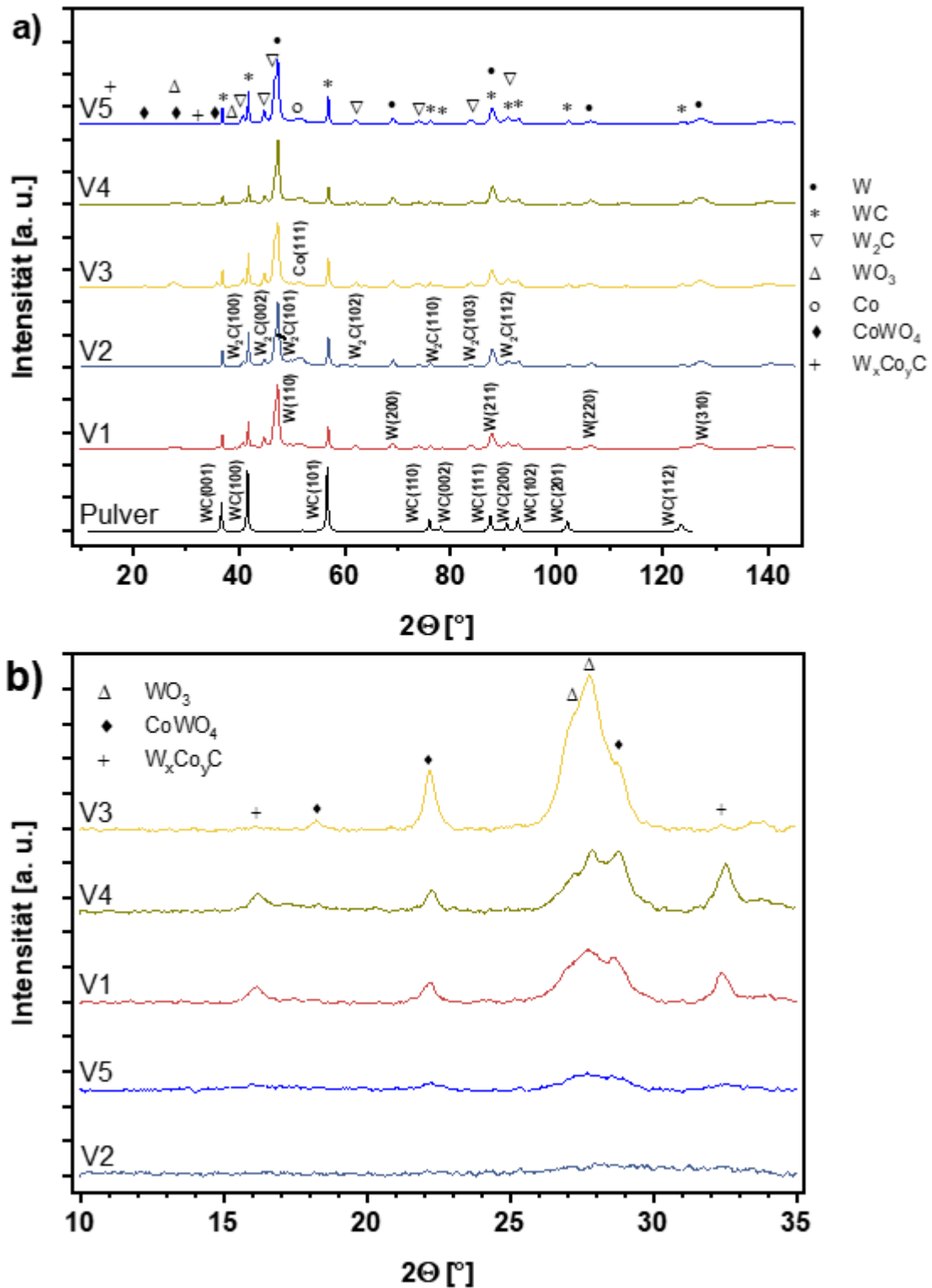


Abbildung 5-11: a) XRD-Analyse (normiert) des Pulvers und der Beschichtungen für verschiedene Prozessparameter, b) XRD-Analyse (normiert) der Beschichtungen für  $2\theta = 10^\circ - 35^\circ$ , Gitterebene (hkl) für WC (hcp), W<sub>2</sub>C (hcp), W (bcc) und Co (fcc), WO<sub>3</sub> (m), CoWO<sub>4</sub> (m), W<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>C (kubisch)



### 5.2.1.6 Diskussion Phasenanalyse

Durch die Variation der Gasparameter wird die Flammentemperatur und die zugeführte Energiemenge variiert. Durch das thermische Spritzen der WC/Co Suspension hat sich die Phasenzusammensetzung des Ausgangspulvers stark geändert. Im Pulver ist WC die einzige carbidische Phase. In den Beschichtungen sind zusätzlich die Hauptphasen  $W_2C$  und W enthalten. Diese Phasenumwandlung ist in allen Veröffentlichungen, die das Suspensions-spritzen von WC/Co-Schichten behandeln, beschrieben [171–177]. Die Ursache hierfür ist die Decarburierung. Die hohe Partikeltemperatur ( $> 2200\text{ °C}$ , vgl. Kapitel 5.2.1.1) im Vergleich zum Pulverspritzen ( $< 1800\text{ °C}$ ) sowie das große Oberflächen/Volumen (A/V)-Verhältnis begünstigen die direkte Oxidation und das Lösen des WC in flüssigem Cobalt. Durch die feinen Carbide und die hohe Partikeltemperatur ist die Decarburierung so stark ausgeprägt, dass metallisches Wolfram nach Gleichung 2-19 entsteht [108]. Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, läuft bei hohen Temperaturen die Oxidation des Kohlenstoffs aus der Schmelze als bevorzugte Reaktion ab. Dass sich bei höheren Temperaturen mehr WC in der Schmelze löst, zeigt sich durch die WC-Reflexe von V4 (Abbildung 5-11 a). Diese sind im Vergleich zu den anderen Versuchen am schwächsten. Gleichzeitig weist V4 die höchsten Partikeltemperaturen auf. Die WC Reflexe werden vor allem durch die größeren Körner verursacht, die in ihrem Inneren von der Decarburierung nicht betroffen sind. Ahmed et al. [174] verwenden ähnliche Spritzparameter wie V1. Die Intensitätsverhältnisse von W, WC und  $W_2C$  sind vergleichbar mit den hier vorgestellten (Abbildung 2-13 a). Der Unterschied ist der Einsatz von nano-Carbid. Dass trotz des hohen A/V-Verhältnissen die WC-Reflexe deutlich zu erkennen sind, liegt u. a. daran, dass die Nanopartikel agglomerierten und größere Partikel bilden. Hinzu kam eine Vielzahl an großen Carbinden, die im Pulver vorhanden sind. Dadurch sind diese Partikel im Inneren nicht von der Decarburierung betroffen. In anderen Veröffentlichungen von Ahmed et al. [172, 173] ist der Wolfram-Reflex ebenfalls dominierend. Die WC und  $W_2C$ -Reflexe sind allerdings nur schwach ausgeprägt. Das eingesetzte Pulver ist ein gemahlenes agglomeriert-gesintertes Spritzpulver mit submikronen Carbiden. Im Pulver sind wenig große Carbide zu erkennen. Durch diese Ergebnisse wird bestätigt, dass die starke Ausprägung der WC-Reflexe durch grobe Carbide gefördert wird. EDX-Aufnahmen haben gezeigt, dass der Randbereich dieser Körner ein größeres W/C-Verhältnis aufweist als das Innere. Das deutet auf eine Decarburierung zu  $W_2C$  im Randbereich hin. Das Subcarbid kann durch direkte Oxidation (Gleichung 2-18) oder das randnahe Lösen des Kohlenstoffs in Cobalt entstehen [109].

Die Verschiebung der Reflexpositionen des  $W_2C$  zu größeren Winkeln zeigt, dass die Gitterparameter im Vergleich zu den theoretischen Werten verkürzt sind. Aufgrund der Reflexverschiebung ergibt sich eine Verkürzung der Gitterparameter a und c von ca. 1 %. Eine Reflexverschiebung wurde auch beim thermischen Spritzen von nichtstabilisierten WC/Co-Suspensionen beobachtet [172]. Dieses Verhalten ist aus konventionellen Spritzverfahren

bekannt. Die Verringerung der Gitterparameter resultiert aus den hohen Geschwindigkeiten und der damit verbundenen starken plastischen Verformung der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat [235–238]. Neben den Spannungen in den Kristallen, verursacht auch die Elementzusammensetzung die Reflexposition. Wenn das Lösen des Kohlenstoffs aus WC nicht bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung von  $W_2C$  erfolgt, sitzen C-Atome auf Zwischengitterplätzen und verursachen somit eine nominelle Verkürzung der Gitterparameter. Da die Reflexposition nur bei  $W_2C$  verschoben ist, kann letztere Erklärung hierfür herangezogen werden.

Die Abkühlraten der Spritzpartikel beim Auftreffen auf das Substrat liegen in der Größenordnung  $10^6$  K/s –  $10^7$  K/s [239]. Durch die starke Unterkühlung unter die Liquidustemperatur und die träge Keimbildungskinetik der kristallinen  $M_6C$  und  $M_{12}C$  Phasen bildet sich aus der Co(W,C)-Schmelze der ausgeprägte amorphe Bereich aus [108]. Dass der Co-Reflex, auch wenn stark verbreitert, im Diffraktogramm zu sehen ist, ist auf die Co-Cluster im Ausgangspulver zurückzuführen. Die in den Co-Nestern hauptsächlich enthaltenen nanoskaligen WC-Körner binden durch das Lösen und anschließender Ausbildung komplexer Phasen beim Erstarren das kristalline Cobalt nicht vollständig. Alle Veröffentlichungen, die das Suspensionsgespritzten von WC/Co-Schichten behandeln, beschreiben ebenfalls die Existenz des amorphen/nanokristallinen Bereichs [171–177]. Bei Oberste Berghaus et al. [171] erschien der amorphe Hügel im Vergleich zu den WC Reflexen nur schwach ausgeprägt, obwohl die Schichten mit SPS gespritzt wurden und höhere Prozesstemperaturen erreicht werden. Die gemessenen Partikeltemperaturen zeigen jedoch, dass ähnliche und zum Teil niedrigere Temperaturen als in dieser Arbeit erzielt werden konnten. Im Diffraktogramm kann kein kristallines Cobalt nachgewiesen werden. In den Veröffentlichungen von Ahmed et al. [172–174] liefert die Röntgenbeugung ebenfalls keinen Hinweis auf kristallines Cobalt. In den Veröffentlichungen [172] und [173] können TEM-Analysen die Existenz von nanokristallinem Co nachweisen. Da es sich bei den in der Literatur eingesetzten Pulvern um gemahlene Verbundpulver handelt, ist das Co homogen im Pulver verteilt. Dadurch bilden sich keine Cluster wie in dem in dieser Arbeit eingesetzten Pulver. Durch das Auflösen des WC im flüssigen Cobalt wird das fein verteilte Cobalt mit W und C gesättigt, sodass sich bei der Erstarrung keine größeren Co-Kristalle bilden können. Außerdem ist zu diskutieren, ob das zugefügte Rheologieadditiv einen Einfluss auf die Phasenbildung hat. Einerseits ist bekannt, dass Verunreinigungen Einfluss auf die Phasenbildung nehmen können [154], andererseits könnte auch der Tropfenbildungsmechanismus eine Rolle spielen. Durch die Additive könnten größere Agglomerate entstehen, die das Lösen des W und C in Co verlangsamen und so das Cobalt auskristallisieren kann. Ein direkter Vergleich mit nicht stabilisierter Suspension war aufgrund der ungeeigneten Anlagentechnik nicht möglich. Daher bedarf es auf diesem Gebiet noch weiterer Untersuchungen.

In den Diffraktogrammen von V1 und V4 sind neben dem amorphen Hügel auch kristalline  $\eta$ -Phasen Reflexe zu erkennen (Abbildung 5-11 b). V1 und V4 weisen in der Versuchsreihe die höchsten Partikeltemperaturen auf. Die Existenz der kristallinen  $\eta$ -Phasen deutet auf ein Auskristallisieren der amorphen Phase in kleinen Bereichen hin. Dieses kann durch den Wärmeeintrag beim Auftreffen der heißen Partikel hervorgerufen werden. Die Partikeltemperatur muss hierfür den gemessenen Temperaturen zufolge oberhalb von ca. 2320 °C liegen. Dass die  $\eta$ -Phasen nur bei Kohlenstoffmangel nachzuweisen sind, zeigen die ternären Phasendiagramme (Abbildung 2-15). Dabei treten sie nur in sehr engen Konzentrationsbereichen auf. Die maximal untersuchte Temperatur bei der die  $\eta$ -Phasen nachgewiesen werden konnten ist 1400 °C [100]. Die Spritzversuche zeigen jedoch, dass die  $\eta$ -Phasen auch bei höheren Temperaturen auftreten. Da die Abkühlraten beim thermischen Spritzen so hoch sind, können die ternären Phasendiagramme wie z.B. von Guillermet [107] nicht zur Analyse der sich bildenden Phasen genutzt werden, da diese auf der Kinetik der Keimbildung und dem Wachstum von stabilen und metastabilen Phasen beruhen [108]. In den Publikationen über suspensionsgespritzte WC/Co-Schichten sind keine kristallinen  $\eta$ -Phasen erwähnt. Außer bei Oberste Berghaus et al. [171] wurden keine Partikeltemperaturen genannt. Diese übersteigt dort zwar bei einigen Versuchen die 2320 °C, das veröffentlichte Diffraktogramm deckte jedoch nicht den Bereich kleiner Winkel ab, in dem in dieser Arbeit die kristallinen  $\eta$ -Phasen detektiert wurden (Abbildung 5-11 b). Da bei unzureichender Vergrößerung die kristallinen  $\eta$ -Phasen nicht zu erkennen sind (Abbildung 5-11 a), könnten diese in den weiteren Publikationen [172–174] zwar vorhanden, in der dargestellten Vergrößerung jedoch nicht erkennbar sein.

$WO_3$  und  $CoWO_4$  sind die einzigen Oxide, die bei der Oxidation von WC/Co gebildet werden [240]. Diese beiden Phasen können bei allen Prozessparametern bis auf V2 nachgewiesen werden. Durch die kleinen Partikel ist das Oberflächen zu Volumen Verhältnis sehr groß, wodurch eine große reaktive Oberfläche entsteht. Generell gilt, dass die Partikeltemperatur der Schlüsselfaktor bei der Oxidation ist [241]. Die Oxidphasen sind jedoch bei V3 am stärksten ausgeprägt. Bei diesem Versuch liegt die Partikeltemperatur jedoch mit ca. 2310 °C im unteren Bereich. Außerdem zersetzt sich das durch Oxidation von W entstehende  $WO_3$  bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C direkt wieder [242]. D.h. das Wolfram, das bereits in der Flamme durch Decarburierung entsteht, ist, solange es sich in der heißen Flamme befindet, sozusagen vor Oxidation geschützt. Die Bildung der Oxidphasen hat ihren Ursprung also hauptsächlich außerhalb der Flugphase. Bei Betrachtung der Oxidphasen fällt auf, dass diese mit steigender Oberflächentemperatur ebenfalls ansteigen. Mit 160 °C (V2) bis 260 °C (V3) liegt diese deutlich unter dem Bereich, in dem sich das  $WO_3$  direkt wieder zersetzt. Hier gilt, dass sich bei höherer Temperatur mehr Oxide bilden. Die Bestimmungen des Sauerstoffgehalts in der Beschichtung mittels Mikrosonde bestätigen diese Ergebnisse (Anhang Abbildung 6-7). Ein weiterer Effekt, der die Oxidation der Schicht

beeinflusst ist die Splatmorphologie [243]. Diese ist abhängig von der Partikelgeschwindigkeit [244]. Stark fragmentierte Splats weisen durch ihre höhere reaktive Oberfläche stärkere Post-Impact-Oxidation als scheibenförmige Splats auf. Beim Vergleich der Oxidphasen mit den Partikelgeschwindigkeiten zeigt sich, dass V3 mit dem meisten Oxid auch die höchste kinetische Energie aufweist. V1 und V4, die ähnliche Oxid-Reflexe aufweisen, gleichen sich auch in der Partikelgeschwindigkeit. Bei niedrigen Geschwindigkeiten sind kaum noch Oxide festzustellen (V5). Bei V2 mit ca. 650 m/s ist hingegen kein Oxid mehr im Diffraktogramm bestimmbar. Die Oberflächentemperatur und die Splat-Morphologie beeinflussen die Oxidation der suspensionsgespritzten WC/Co Schichten maßgeblich. Ahmed et al. [172–174] und Ali et al. [176] bestimmten den Sauerstoffgehalt der Schichten mittels Heißgasextraktion. Dabei stellen sie eine Zunahme des Sauerstoffgehalts von 1 % - 1,5 % fest. In den Diffraktogrammen hingegen kann keine Oxide detektiert werden. Da die Gasparameter denen von V1 ähneln, der Spritzabstand aber etwas größer ist, kann die Bildung der Oxide dadurch gehemmt worden sein. Wie beschrieben spielt zum einen die Oberflächentemperatur und die Aufprallgeschwindigkeit eine Rolle beim Oxidgehalt. Beides sinkt bei größerem Spritzabstand. Die ohnehin schon kleinen Oxid-Reflexe könnten im Signalrauschen untergegangen sein.

### 5.2.1.7 Ergebnisse Härtemessung

Die Ergebnisse der Härtemessungen an V1 – V5 sind in Abbildung 5-12 dargestellt. V2 wies mit  $730 \pm 32$  HV<sub>0,03</sub> die geringste Härte auf. Die höchste Härte erreicht V3 mit  $1171 \pm 58$  HV<sub>0,03</sub>. Die hohen Standardabweichungen sind für Hartmetalle charakteristisch. Da das Material aus einem metallischen Hartstoff und der duktilen Matrix besteht, können die Messwerte je nach Eindringstelle stark schwanken. Weiter ist zu erkennen, dass der EIT mit den Härtewerten korreliert. Er liegt zwischen  $176 \pm 6$  GPa (V1) und  $261 \pm 6$  GPa (V3).

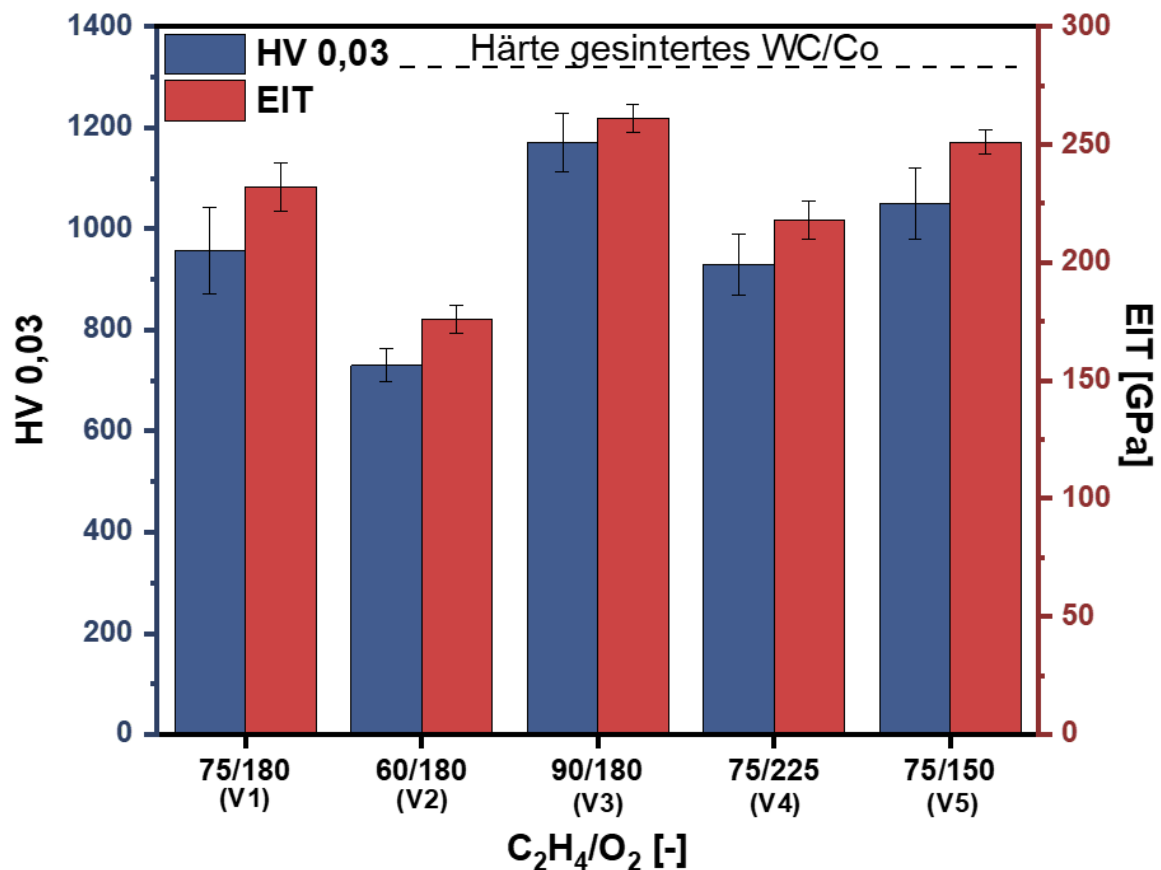


Abbildung 5-12: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT der Beschichtungen V1 - V5; Härte für gesintertes WC/Co nach [115]

### 5.2.1.8 Diskussion Härtemessung

Die gemessenen Härtewerte der suspensionsgespritzten WC/Co-Schichten liegen zwischen 730 HV<sub>0,03</sub> und 1171 HV<sub>0,03</sub>. Vergleichbare Schichten aus der Literatur zeigen ähnliche Ergebnisse. Beim Spritzen von nicht stabilisierten Suspensionen mit submikronen WC-Körnern erreichen Ahmed et al. [173] eine Härte von ca. 1000 HV<sub>0,03</sub>. Sie verwenden dabei Spritzparameter, die mit V1 vergleichbar sind. Die Kristallitgröße beeinflusst die Mikrohärtel ähnlich wie die Streckgrenze in der Hall-Petch-Beziehung (Anhang Gleichung 6-1 und 6-2) [245]. D.h. eine feinere Kristallitgröße resultiert in einer höheren Härte. Dieser Zusammenhang kann in der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden (Anhang Tabelle 6-1). Daher müssen weitere Parameter die Mikrohärtel beeinflussen. Bei Auftragung der Ergebnisse über das Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  zeigt sich, dass aus unterstöchiometrischen Verbrennungen höhere Härten resultieren (Abbildung 5-13 a). Bei gleicher Stöchiometrie wirkt sich ein höherer Ethenfluss positiv auf die Härte aus. Eine Parametervariation von Ahmed et al. [174] bestätigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Dort ist die Beschichtung mit dem kleinsten Äquivalenzverhältnis die härteste und eine Abnahme der Gasmenge verursacht bei gleichbleibender Stöchiometrie einen deutlichen Härteabfall.

Je schneller die Partikel auf die Oberfläche aufprallen, desto mehr Druckspannung entsteht in der Schicht. Je höher die Druckspannungen sind, desto höher ist wiederum die Härte

[197, 198]. Somit resultiert der Härteanstieg bei steigender Ethenmenge bzw. steigendem Sauerstoffdefizit u.a. aus dem Geschwindigkeitsanstieg, der in Abbildung 5-6 a) dargestellt ist. Die Variation des Sauerstoffs in Abbildung 5-6 b) bewirkt nur eine geringe Geschwindigkeitsänderung. Hier resultiert die Härtesteigerung vornehmlich aus der Änderung der Verbrennungsstöchiometrie. Durch die zunehmend unvollständigere Verbrennung bei steigendem  $\Phi$  verbrennt nahezu der gesamte Sauerstoff, der somit nicht mehr zur direkten Oxidation des WC beitragen kann. Die Verbrennung des überschüssigen Ethens mit Atmosphärensauerstoff schützt die Carbide in gewissem Maße außerhalb der Brennkammer vor direkter Oxidation. Dass ein höherer Decarburierungsgrad die Härte senkt, ist in der Literatur von Tillmann et al. beschrieben worden [189]. Allerdings wurden bereits auch gegenteilige Ergebnisse veröffentlicht [178]. Die Ergebnisse dieser Arbeit untermauern jedoch die Erkenntnisse von Tillmann et al.

Mithilfe der multiplen linearen Regression lassen sich die beiden Einflussfaktoren  $v_P$  und  $\Phi$  kombinieren und eine Gleichung zur Berechnung der Härte herleiten (Gleichung 5-3). Die aus dieser Gleichung aufgespannte Regressionsebene für HV (Abbildung 5-13 c) besitzt ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,990$ . Durch die z-standardisierte Gleichung (Gleichung 5-4) wird ersichtlich, dass  $\Phi$  und  $v_P$  einen vergleichbaren Einfluss auf die Härte haben.

$$HV = -334,15 + 365,63\Phi + 1,09v_P \quad 5-3$$

$$z_{HV} = 0,56z_\Phi + 0,58z_{v_P} \quad 5-4$$

Ahmed und seine Kollegen [174] haben konventionelle Vergleichsschichten mit einem gas- und einem kerosinbetriebenen Brenner gespritzt. Die Härte, die aus der Verwendung des Gasbrenners resultierte ist mit  $924 \pm 127$  HV<sub>0,03</sub> vergleichbar mit der der suspensionsgespritzten Schicht. Die mit Kerosinbrenner gespritzte Schicht erzielte eine höhere Härte ( $1118 \pm 131$  HV<sub>0,03</sub>). Diese Arbeit zeigt, dass es auch mit dem Suspensionsspritzen möglich ist diese Härte mit geeigneter Parameterwahl zu erreichen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass konventionell gespritzter Schichten in einigen Veröffentlichungen und auch in eigene Vergleichsschichten (Anhang Tabelle 6-1) höhere Härten aufweisen [178, 198].

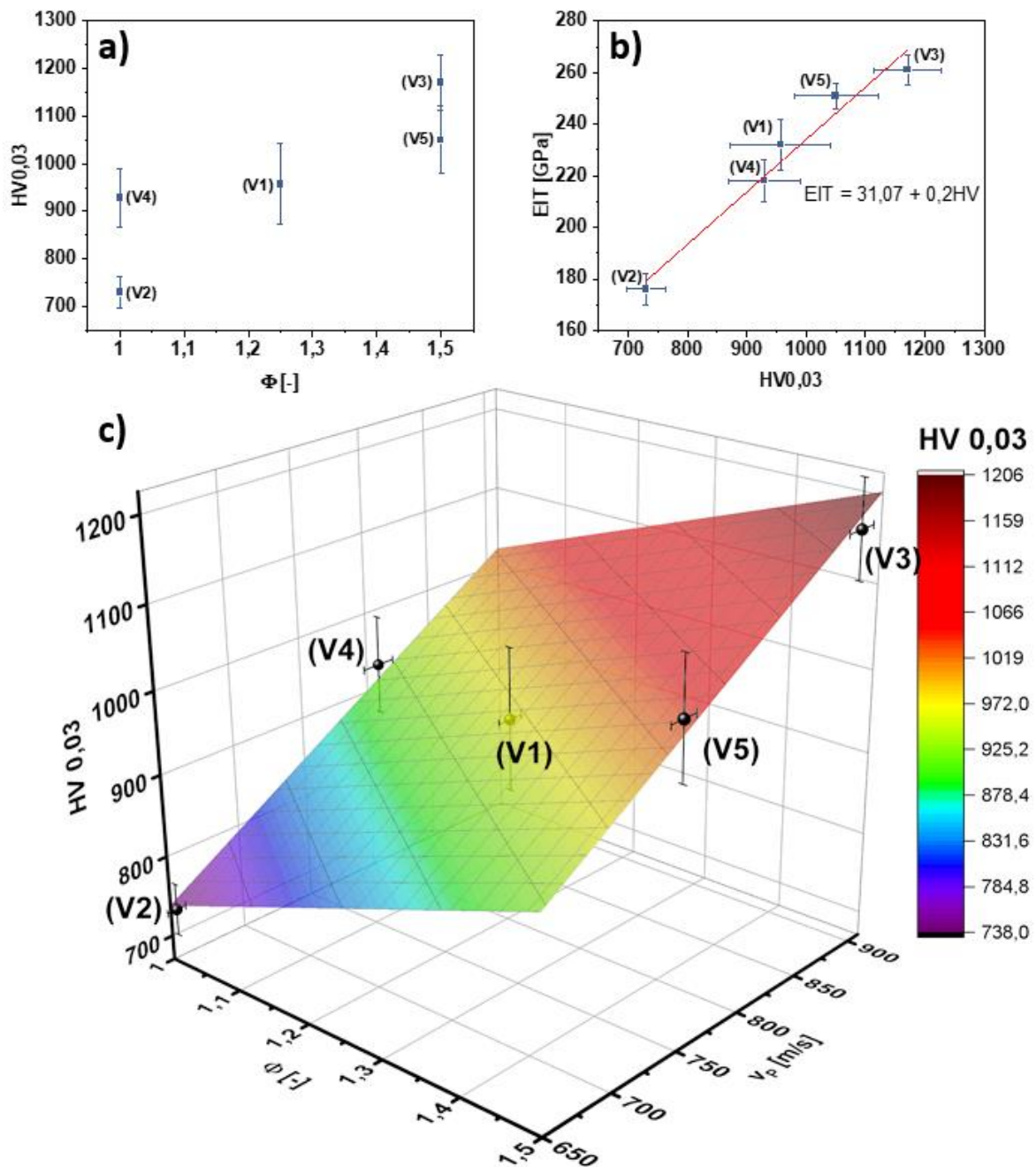


Abbildung 5-13: a) Härte HV in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis  $\Phi$ ; b) Korrelation zwischen EIT und HV; c) Regressionsebene der Härte HV,  $d = 80$  mm,  $v = 0,5$  m/s;  $v_P$  = Partikelgeschwindigkeit

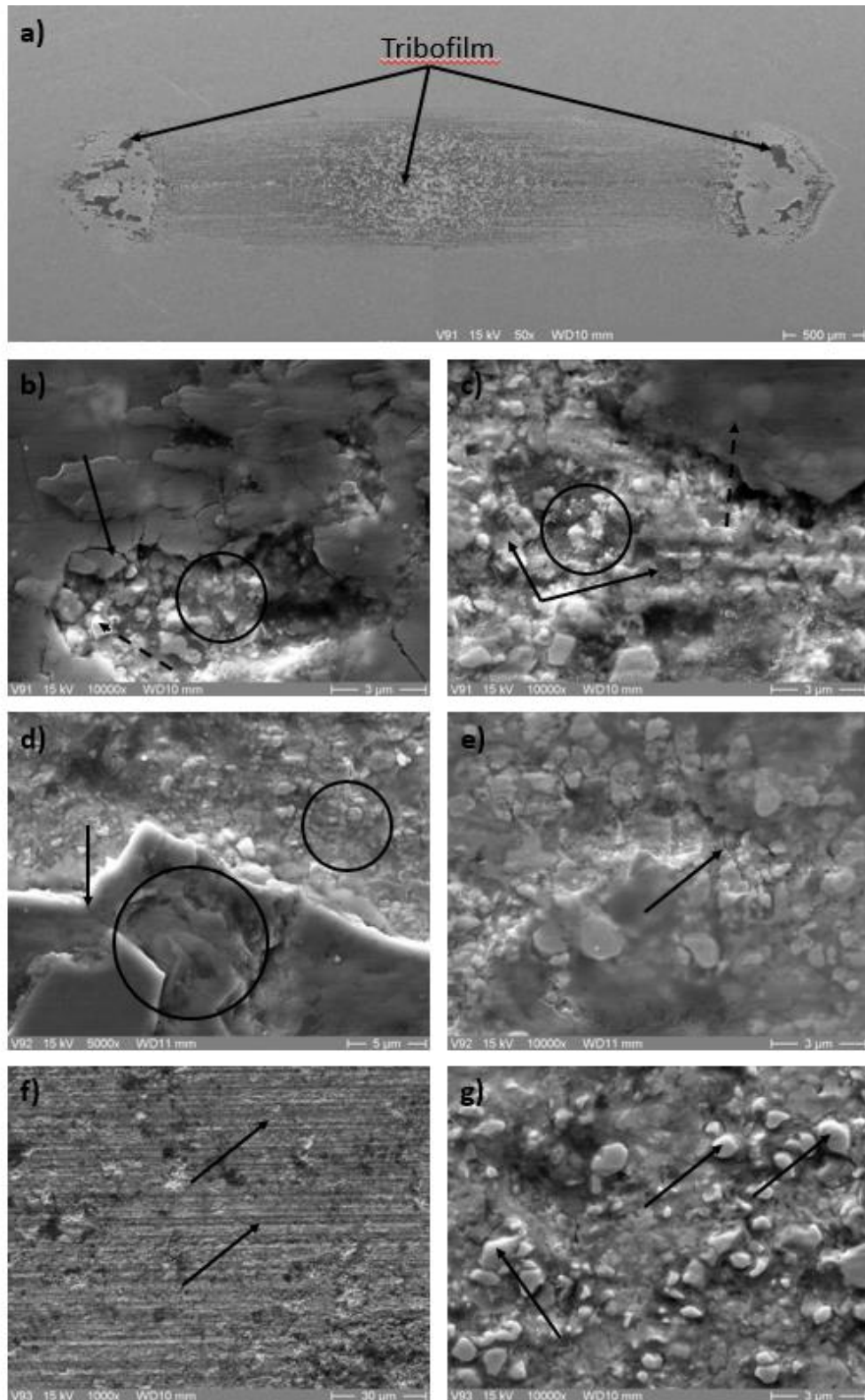
Der elastische Eindringmodul EIT steigt linear mit wachsender Härte an (Abbildung 5-13 b). Daraus resultiert eine Korrelation zum Äquivalenzverhältnis. D.h. der Widerstand gegen elastische Verformung nimmt durch eine höhere Härte bzw. unterstöchiometrische Verbrennung zu. Der elastische Eindringmodul EIT ist unter der Voraussetzung, dass er an einer ebenen Fläche gemessen wurde, vergleichbar mit dem E-Modul [246]. Der E-Modul ist eine wichtige Größe, da mechanische Eigenschaften wie Adhäsionskraft und Eigenspannungen mit ihm korrelieren. Für gesinterte Proben aus dem für die Spritzversuche verwendeten Pulver beträgt es laut Hersteller 552 GPa. Der E-Modul der suspensionsgespritzten

Schichten beträgt mit 176 GPa – 261 GPa ca. 32 % - 47 % des Bulkmaterials. In diesem Bereich liegt auch das elastische Modul von WC/Co-Schichten aus nicht-stabilisierten Suspensionen [173, 175, 176]. Konventionell mit Kerosin gespritzte Vergleichsschichten weisen einen EIT von ca. 400 GPa auf (Anhang Tabelle 6-1). Das entspricht ca. 73 % des gesinterten Hartmetalls. Pulvergespritzte Schichten bei denen Wasserstoff als Brenngas zum Einsatz kam erreichen mit den suspensiongespritzten Schichten vergleichbare Werte von  $279 \pm 24$  GPa (51 %) [247]. Auch bei anderen thermisch gespritzten Schichten, z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , liegt das E-Modul deutlich unter dem des gesinterten Materials [248]. Laut Kroupa und Plesek [249] erreichen thermisch gespritzte Schichten typischerweise zwei- bis 20-fach niedrigere Werte als das entsprechende Bulkmaterial. Dabei fällt der Effekt bei keramischen Schichten stärker aus als bei metallischen [250]. Als Begründung wird häufig die Porosität und die Existenz von Mikrorissen angeführt [248–250]. In den suspensiongespritzten WC/Co-Schichten ist jedoch weder eine hohe Porosität vorhanden noch sind auf den REM-Aufnahmen (Abbildung 5-7) Mikrorisse zu erkennen. Als zusätzliche Erklärung gilt die Splats-Morphologie der Schichten. Die nicht perfekte Bindung zwischen den einzelnen Splats sorgt für einen niedrigeren E-Modul [251]. Pawlowski [2] hebt ebenfalls die Bedeutung der Porosität und die interlamellare Verbindung hervor. Eine niedrige Porosität und hohe Kontaktfläche zwischen den Splats lassen den Wert des E-Modul an den Bulkwert annähern. Durch eine Wärmebehandlung lässt sich die metallurgische Bindung zwischen den Splats stärken, wodurch das E-Modul ansteigt [176]. Außerdem merkt Pawlowski [2] an, dass ein steigender Co-Gehalt das E-Modul ansteigen lässt. Als Begründung führt er die verbesserte interlamellare Verbindung an. Da die in dieser Arbeit gespritzten Schichten eine sehr niedrige Porosität aufweisen, verursachen die interlamellaren Verbindungen den niedrigen E-Modul. Durch die kleinen Spritzpartikel sind die Kontaktflächen zwischen den Splats klein, was wie oben beschrieben zu einer Senkung des E-Moduls führt. Hinzu kommt, dass durch die Decarburierung der Gehalt des freien Cobalts stark herabgesetzt ist. Bei den kerosingespritzten Vergleichsschichten kommen gröbere Partikel zum Einsatz, wodurch sich die Kontaktfläche der Splats vergrößert. Außerdem ist im Diffraktogramm (Anhang Abbildung 6-8) kaum eine Decarburierung zu erkennen. Daher liegt der EIT näher am Wert des Bulkmaterials.

### 5.2.1.9 Ergebnisse Verschleißtest

Abbildung 5-14 zeigt REM-Aufnahmen der Verschleißspuren des Schwing-Gleitverschleißtests mit einer gehärteten 100Cr6 Kugel. Die Verschleißspur weist bei allen Versuchen die gleichen Merkmale auf. An den Enden der Spur ist ein schwarzer Film zu erkennen. Dieser Film ist in schwächerer Ausprägung über die gesamte Spur verteilt aufzufinden.





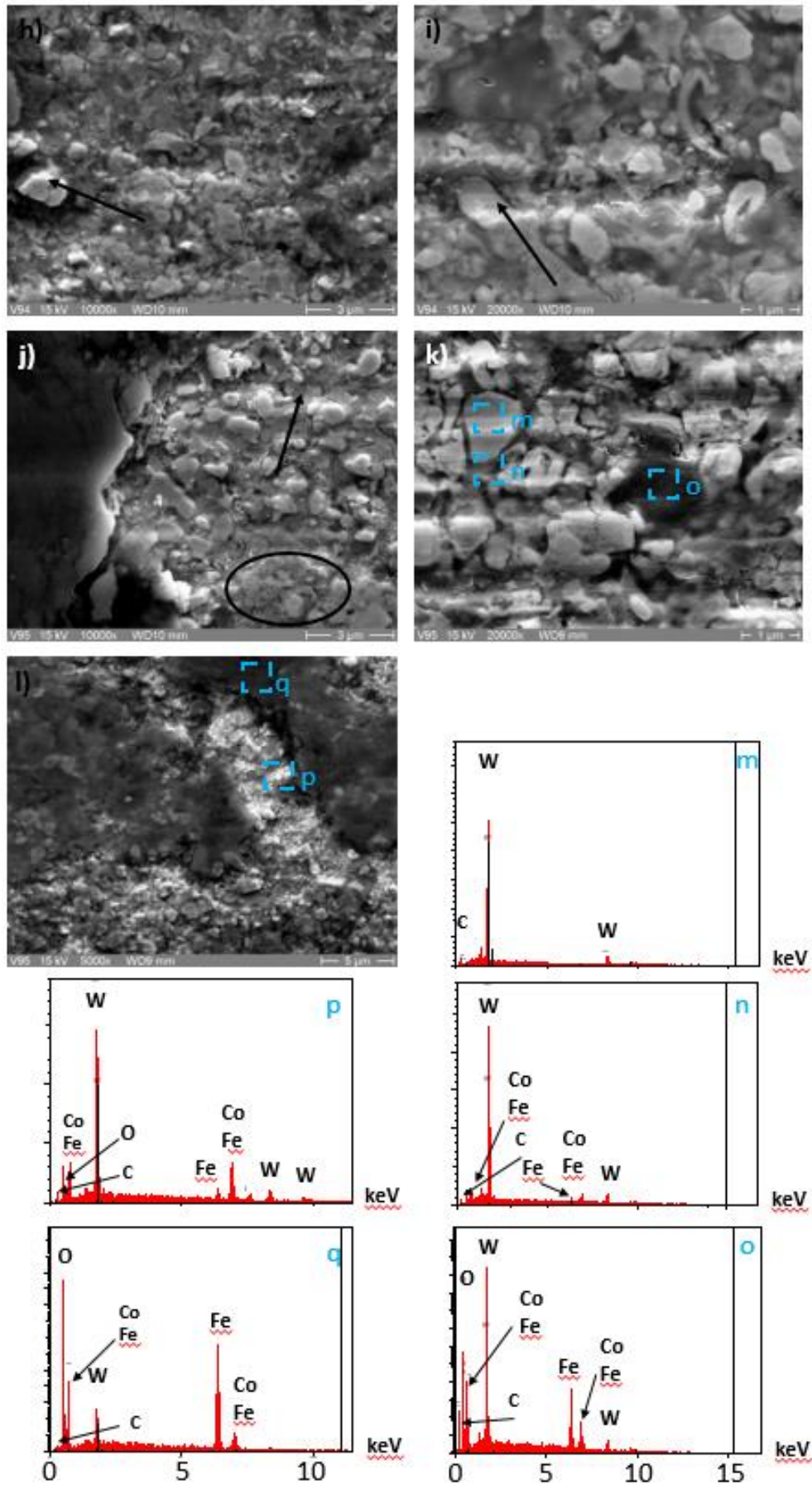


Abbildung 5-14: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren a), b), c) V1; d), e) V2; f), g) V3; h), i) V4; j), k), l) V5; m) - q) EDX-Spektren von V5

Die Verschleißraten des Schwingverschleißtests sind in Abbildung 5-15 dargestellt. Sie liegen zwischen  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V3) und  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V4). Der Kugelverschleiß liegt zwischen  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V1) und  $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V4). Die Gesamtverschleißrate ist im Mittel bei V1 mit  $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  am geringsten. V4 erreicht mit  $15,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  die höchste spezifische Verschleißrate.

Die Entwicklung der Reibkoeffizienten während des Verschleißtests ist in Abbildung 5-16 a) aufgetragen. Bei allen Beschichtungen steigt der Reibkoeffizient an, um danach auf seinen Gleichgewichtswert abzusinken. Das Maximum wird zwischen 20 m und 40 m Gleitdistanz erreicht. Der Gleichgewichtszustand stellt sich bei V1 - V4 spätestens nach 70 m ein. V5 erreicht diesen erst am Ende des Versuchs. Abbildung 5-16 b) zeigt die Werte der Reibkoeffizienten im Gleichgewichtszustand. V1 und V2 haben mit einem Koeffizienten von 0,61 das geringste Verhältnis der Normalkraft zur Reibkraft. V3 und V4 liegen mit 0,63 nur leicht darüber. V4 erreicht mit 0,69 den höchsten Wert.

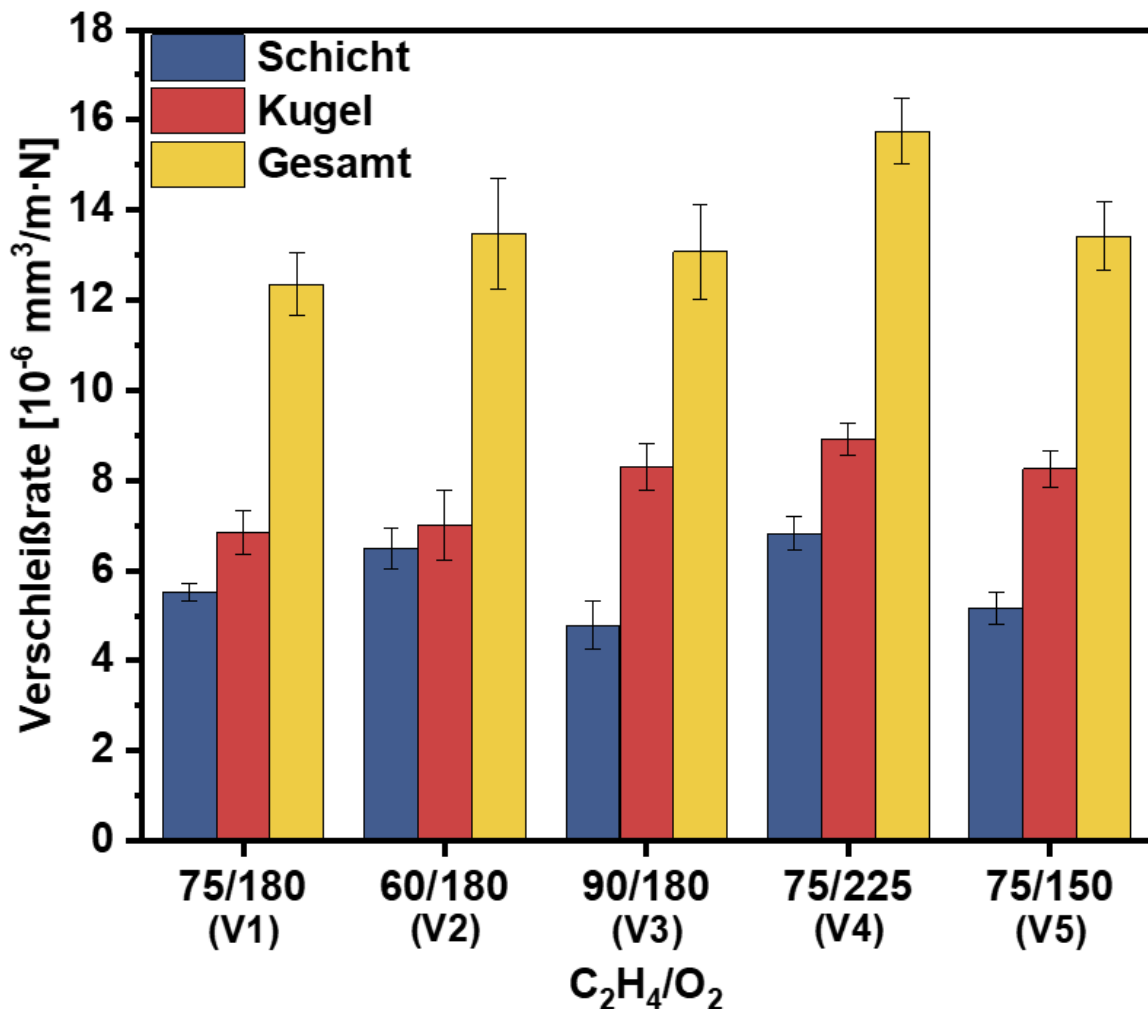


Abbildung 5-15: Verschleißraten der Schicht und der Kugel für verschiedene Gasparameter

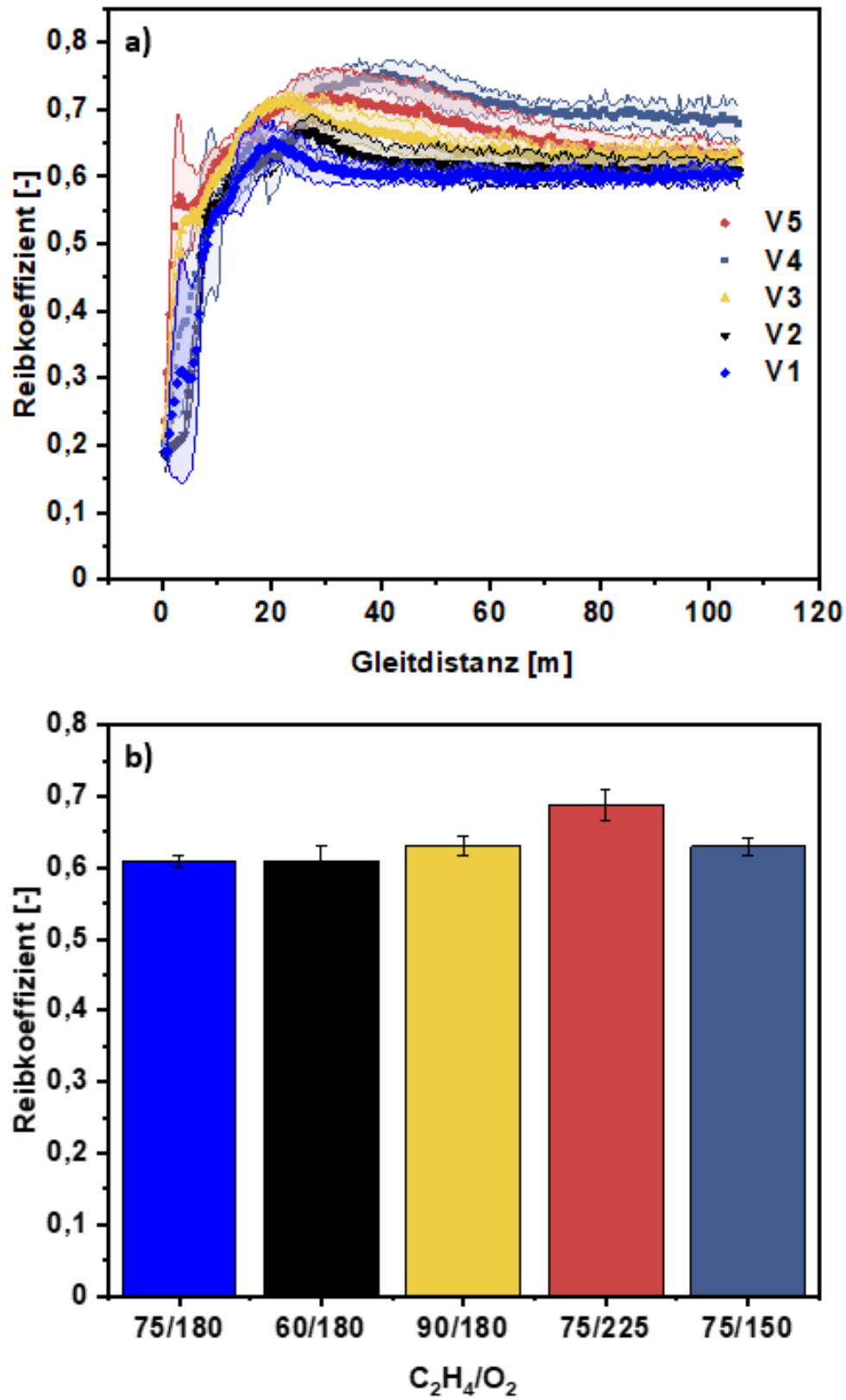


Abbildung 5-16: Reibkoeffizienten der Versuche V1 – V5 a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz; b) Reibkoeffizient nach Gleichgewichtseinstellung für verschiedene Gasparameter

### 5.2.1.10 Diskussion Verschleißtest

Die Verschleißrate ist beim Gleitverschleißtest von der Kugel-Schicht-Kombination abhängig. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen kam eine 100Cr6-Kugel zum Einsatz, die über die WC/Co Schicht oszillierte. Da die Schichthärten (vgl. Abbildung 5-13) im Allgemeinen größer ist als die Kugelhärte (100Cr6  $\approx$  650 HV), ist die Verschleißrate der Kugel höher als die der Schicht (Abbildung 5-15). Dabei gilt: je höher die Schichthärte, desto größer die Differenz zwischen Schicht- und Kugelverschleiß. Lediglich V4 folgt dieser Regel nicht. Bei diesem Versuch sind sowohl die Schicht- als auch die Kugelverschleißrate erhöht. Die Begründung für dieses Verhalten wird u.a. im folgenden Abschnitt diskutiert.

Auf den REM-Bildern in Abbildung 5-14 ist ein dunkler Tribofilm zu erkennen. Besonders an den Enden der Verschleißspuren ist er sehr deutlich (Abbildung 5-14 a), b), d), j)). Inmitten der Spur ist er schwächer ausgeprägt (Abbildung 5-14 e), g), i)). Ursprung ist die tribochemische Reaktion von Grund- und Gegenkörper mit dem Umgebungssauerstoff. Die allgemeine Temperaturerhöhung beim Reibvorgang und insbesondere die Temperaturspitzen an Unebenheiten sowie die mechanische Aktivierung begünstigen diese Reaktion [120]. Außerdem entstehen durch die plastische Deformation Gitterverzerrungen, Gitterfehler und Mikrorisse, die die Sauerstoffdiffusion und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der tribochemischen Reaktion erhöhen [252]. Durch die erhöhte Reaktionsbereitschaft wachsen an metallischen Oberflächen Oxide, die deren Festigkeitseigenschaften ändern. Diese können die mechanischen Spannungen während des Gleitvorgangs nur schlecht durch plastische Verformung abbauen und neigen daher ab einer kritischen Dicke zu sprödem Ausbrechen. Diese Ausbrüche werden auf der Verschleißspur anschließend verschmiert. Wird der Tribofilm zu dick, beginnt auch dieser wieder auszubrechen. Dadurch entstehen harte Verschleißpartikel, die abrasiv wirken können [120]. Der Tribofilm kann neben dem negativen Effekt der abrasiven Partikel auch einen positiven Effekt auf die Verschleißrate haben. Das ist vor allem der Fall, wenn durch den Tribofilm Adhäsionsverschleiß vermieden werden kann [120, 252] oder der Tribofilm den Reibkoeffizienten herabsetzt [253–255]. Bei harten Verschleißschutzschichten gilt laut [256] der Transferfilm im allgemeinen verschleißmindernd. Dieser Aussage widersprechen Katranidis et al. [198] in einer jüngeren Untersuchung. Engqvist et al. [257] haben gezeigt, dass die Ausbildung des Tribofilms auch von der Beanspruchungsstärke abhängt. Sie haben festgestellt, dass der Tribofilm bei Trocken-Gleitverschleißtest mit WC/Co-WC/Co-Paarung stärker ausgeprägt ist, je geringer die Belastung während des Tests war. Außerdem enthielt der Film bei höherer Belastung größere Mengen an Sauerstoff sowie WC und Co. Die milden Testbedingungen verursachen einen geschlossenen Tribofilm, die härteren eine netzartige Struktur. Diese netzartige Struktur ist auch bei den durchgeführten Versuchen im mittleren Spurbereich zu erkennen (Abbildung 5-14 a). Rajinikanth und Venkateswarlu [258] haben Pin-on-Disc Verschleißversuche an HVOF-gespritzten Schichten durchgeführt. Dabei kam gehärteter Stahl als Gegenpart zum

Einsatz. Dabei hat die Ausbildung des Tribofilms zu Beginn des Tests zu negativem Verschleiß geführt. Die Transferschicht wies einen hohen Oxidgehalt auf.

Die EDX-Analyse des Tribofilms zeigt, dass der Tribofilm einen hohen Anteil an Sauerstoff und Eisen enthält (Abbildung 5-14 q). An dünneren Stellen der Transferschicht ist auch Wolfram in hohem Maße zu detektieren (Abbildung 5-14 o). Das zeigt, dass der Tribofilm aus der Reaktion der metallischen Phasen des Grund- und Gegenkörpers mit Sauerstoff entsteht. Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Engqvist et al. [257] bei hoher Beanspruchung überein. Durch das spröde Verhalten schert die Oxidschicht beim Richtungswechsel an den Enden der Verschleißspur besonders stark ab (Abbildung 5-14 a). Durch die Reibung wird der Tribofilm über die gesamte Verschleißspur verteilt. Dabei können sich mehrere Lagen der Oxidschicht übereinanderlegen (Abbildung 5-14 d) großer Kreis). Durch die mechanischen Spannungen bilden sich im Tribofilm Risse (Abbildung 5-14 d) Pfeil), die zu Ausbrüchen führen (Abbildung 5-14 b) Pfeil). Ahmed et al. [174] können bei Trocken-Gleitverschleißtest unter ähnlichen Bedingungen mit Stahl als Gegenkörper an ihren aus nicht stabilisierter Suspension gespritzten Schichten ebenfalls einen Tribofilm erkennen. Allerdings ist dieser deutlich schwächer ausgeprägt und weist nur eine vernachlässigbare Sauerstoffkonzentration auf. Dieser geringe Sauerstoffgehalt tritt laut Engqvist et al. [257] bei milderer Versuchsbedingungen auf. Bei den Tests der Autoren wurde, wie in dieser Arbeit, eine Anpresskraft von 25 N eingestellt. Allerdings hatten die verwendeten Kugeln einen größeren Durchmesser als in der hier vorliegenden Arbeit, wodurch die Hertz'sche Pressung verringert wird. Außerdem wurde der Versuch mit einer Frequenz von zwei Hertz durchgeführt, in dieser Arbeit mit fünf Hertz. Die daraus höhere Beanspruchung des Tribofilms bei den hier vorgestellten Versuchen führte daher zu einer stärkeren Oxidation des Films. Bei der Verwendung von WC/Co als Gegenkörper können Ahmed et al. jedoch auch in der Verschleißspur einen hohen Oxidgehalte messen. Dieser resultiert aus den Temperaturspitzen, die an Unebenheiten entstehen [174]. Ein weiterer Unterschied zu den suspensionsgespritzten Schichten aus der Literatur [173, 174] ist das kristalline Cobalt, welches in der Beschichtung nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 5.2.1.5). Der höhere Anteil an kristallinem Metall fördert, neben der hohen Beanspruchung, die Ausbildung des Tribofilms.

Während des Verschleißtest entstehen aufgrund des spröden Tribofilms und der abgetragenen Schicht Partikel, die zu 3-Körper-Abrasionsverschleiß führen. Usmani et al. [259] haben für thermisch gespritzte WC/17Co Schichten gezeigt, dass der Abrasionsverschleiß mit sinkender Carbidgegröße zunimmt. Sie begründen das mit der zunehmenden Zersetzung des Carbids und der dadurch herabgesetzten Bruchzähigkeit der Matrix. Gleiches können Stewart et al. [179] in ihren Experimenten zeigen. Damit liegt bei thermisch gespritzten Schichten ein gegenläufiges Verhalten zu den gesinterten Hartmetallen vor (vgl. Kapi-

tel 2.6). Für Trocken-Gleitverschleißtests haben Yang et al. [253] den Einfluss der Carbidgeöße zwischen 1,2  $\mu\text{m}$  und 7,5  $\mu\text{m}$  in thermisch gespritzten Schichten untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass der Gleitverschleiß mit steigender Carbidgeöße zunimmt. Hier gilt die Matrixextrusion mit anschließenden Carbidausbrüchen als vorherrschender Verschleißmechanismus. Der Matrixverschleiß fällt bei den Schichten mit kleineren Carbiden schwächer aus, da diese, sobald sie herausgebrochen sind, eine geringere Verschleißwirkung haben als größere. Diese Korrelation entspricht dem Verhalten gesinterter Hartmetalle. Shipway et al. [260] haben bei ihren Trocken-Gleitverschleißtests jedoch festgestellt, dass sich das Spritzen von Nanocarbiden negativ auf die Verschleißrate auswirkt. Die Begründung liegt im Duktilitätsverlust der Matrix in Folge der steigenden Zersetzung. Qiao et al. erhalten in ihren Versuchen die gleichen Ergebnisse [261].

Bei den hier vorliegenden Trocken-Schwing-Gleitverschleiß-Versuchen ist in den REM-Aufnahmen eine Matrixextrusion zu beobachten (Abbildung 5-14 c) Kreis, g) Pfeile, h) Pfeil). Durch die herausgebrochenen Carbide und die Bruchstücke des Tribofilms entstehen abrasive Partikel, die durch die Reibung Furchen verursachen (Abbildung 5-14 f, i)). Neben dem Tribofilm gilt also in diesem System der 3-Körper-Abrasivverschleiß als Hauptverschleißmechanismus. Ahmed et al. [174] haben bei ihren Versuchen mit Stahlgegenkörper kaum Matrixerosion feststellen können. Durch die verwendeten Nanocarbide erreicht die Schicht eine hohe Härte. Kombiniert mit der geringen mittleren freien Weglänge ergibt sich ein vorteilhaftes Verschleißverhalten. In Bereichen mit vielen kleineren Carbiden kann bei den hier gezeigten Versuchen ebenfalls eine Matrixretention beobachtet werden (Abbildung 5-14 b) Kreis, d) kleiner Kreis). Bei Versuchen von Ahmed et al. [173] mit gemahlenem konventionellem Pulver mit submikronen Carbiden wird ein höherer Verschleiß festgestellt als bei ihren Versuchen mit Nanopulver [174]. Auch wenn die Verschleißraten dieser Arbeit aufgrund der unterschiedlichen Testparameter nicht direkt mit den Versuchen von Ahmed et al. [173, 174] zu vergleichen sind, kann festgehalten werden, dass sie in der gleichen Größenordnung liegen. Im Vergleich zu konventionell gespritzten Schichten ist die Verschleißrate erhöht (Anhang Tabelle 6-1). In den suspensionsgespritzten Schichten liegt die Carbidkorngröße bei 1,3  $\mu\text{m}$ . Im konventionellen Pulver bei 2  $\mu\text{m}$ . Nach Yang et al. [253] sollte der Verschleiß mit sinkender Korngröße abnehmen. Bei den suspensionsgespritzten Schichten ist die Decarburierung stark ausgeprägt (vgl. Kapitel 5.2.1.5). Durch die spröde Binderphase sinkt die Bruchzähigkeit der suspensionsgespritzten Schichten, was sich negativ auf das Verschleißverhalten auswirkt [174, 262, 263]. Diese Ergebnisse werden durch [260, 261] bestätigt. Bei den konventionell gespritzten Schichten erfolgt der Verschleiß nicht durch Matrixerosion und anschließende Carbidausbrüche wie bei Yang et al. [253] sondern durch abrasiven Verschleiß direkt an den Carbiden (Anhang Abbildung 6-9).

Aus Abbildung 5-17 a) wird ersichtlich, dass der Schichtverschleiß linear mit der Schicht Härte abnimmt. Diese Proportionalität tritt auch bei gesinterten Hartmetallen für Abrasions-

und Gleitverschleiß auf [124, 126, 264]. Eine Ausnahme stellt V4 dar. Durch die hohen Partikeltemperaturen kommt es bei diesem Versuch zu Schichtdefekten (Spitting) (vgl. Abbildung 5-8). Durch diese Defekte ergeben sich beim Gleitvorgang Angriffspunkte für abrasive Partikel. Da die Härte an intakten Schichtbereichen gemessen wurde, ergibt sich hier eine überproportional hohe Verschleißrate. Bei der 100Cr6-Kugel ergibt sich im Mittel ein steigender Verschleiß mit zunehmenden Schichthärte. Diese Beobachtung stimmt mit der von Ahmed et al. [174] überein. Bei V4 ist der Kugelverschleiß ebenfalls überproportional hoch. Durch die Schichtdefekte und den dadurch größeren Schichtverschleiß bilden sich eine größere Zahl abrasiver Partikel, die wiederum die Kugel stärker verschleifen lassen. Der Gesamtverschleiß liegt für die Versuche im Mittel auf einem ähnlichen Niveau. Lediglich der Wert von V4 ist aus oben genannten Gründen erhöht. Durch den linearen Zusammenhang zwischen Härte und Verschleiß ist es möglich eine Regressionsebene für die Verschleißrate gemäß Gleichung 5-5 zu erstellen (Abbildung 5-17 b)). Die aus dieser Gleichung aufgespannte Regressionsebene für den Schichtverschleiß besitzt ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,998$ . Allerdings ist zu berücksichtigen, dass für die Berechnung V4 ausgenommen wurde. Daher gilt die Regressionsebene nur solange kein Spitting auftritt. Um den Gültigkeitsbereich der Regressionsebene abzuschätzen, wird angenommen, dass oberhalb von 2322 °C Spitting auftritt (vgl. Abbildung 5-6 b). Ein Eckpunkt des Gültigkeitsbereichs resultiert aus der Annahme einer linearen Beziehung der Temperaturänderung für unterschiedliche Ethenflüsse mit  $\Phi = 1$ . Aus der errechneten Ethenmenge lässt sich die Geschwindigkeit  $v_P$  durch ihre linearen Beziehung abschätzen (vgl. Abbildung 5-6 a). Der Abschätzung des zweiten Eckpunkts liegt die Annahme zugrunde, dass die Steigung der Temperatur bei Variation des Sauerstoffes (Abbildung 5-6 b) unabhängig von der Ethenmenge ist. Dadurch lässt sich die benötigte Menge Sauerstoff für 90 l/min Ethen abschätzen, für die die Spitting-Temperatur überschritten wird. Daraus lässt sich wiederum das Äquivalenzverhältnis berechnen. Der ausgenommene Gültigkeitsbereich ist schematisch in Abbildung 5-17 b) rot schraffiert eingezeichnet. Durch die z-standardisierte Gleichung (Gleichung 5-6) wird ersichtlich, dass  $\Phi$  einen stärkeren Einfluss auf die Verschleißrate hat als  $v_P$ . Auf die Härte wirken  $\Phi$  und  $v_P$  in gleichem Maße (Gleichung 5-4). Durch den negativen Einfluss der Decarburierung, die durch  $\Phi$  beeinflusst wird, wirkt sich das Äquivalenzverhältnis stärker auf die spezifische Verschleißrate aus. Durch das negative Vorzeichen wird deutlich, dass die Verschleißbeständigkeit steigt, je größer die beiden Variablen werden.

$$\text{Verschleißrate} = 10,39 - 1,97\Phi - 0,003v_P \quad 5-5$$

$$z_{\text{Verschleiß}} = -0,72z_\Phi - 0,41z_{v_P} \quad 5-6$$



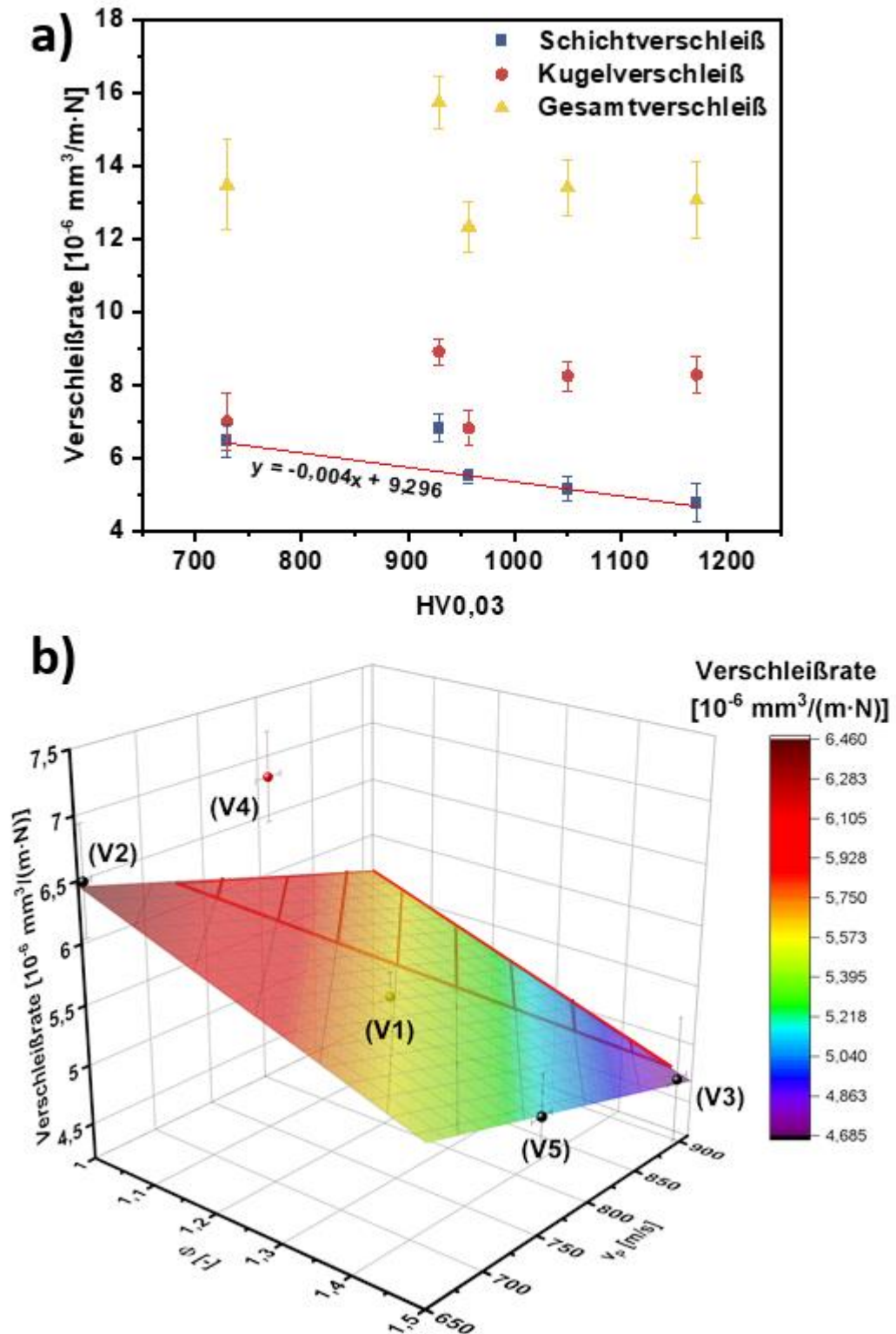


Abbildung 5-17: a) Auftrag der verschiedenen Verschleißraten über die Schichthärtigkeit HV, b) Regressionsebene des Schichtverschleißes,  $d = 80 \text{ mm}$ ,  $v = 0,5 \text{ m/s}$ ;  $v_p$  = Partikelgeschwindigkeit; schraffierter Bereich liegt außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Regressionsebene, da hier durch zu hohe Partikeltemperaturen auftretendes Spitting vermutet wird

Auf Abbildung 5-16 a) ist zu erkennen, dass der Reibkoeffizient auf einen Maximalwert ansteigt. Dieses Maximum wird spätestens nach 40 m Gleitdistanz erreicht und beträgt zwischen 0,65 und 0,75. Der Anstieg des Reibkoeffizienten zu Beginn des Trocken-Gleitverschleißtests ist für konventionelle Hartmetallbeschichtungen aus der Literatur bekannt [198, 253, 259, 265, 266]. Die Erklärung liegt im Einlaufverhalten des Tribokontakts. Zu Beginn ist die Kontaktfläche der Gleitpaarung sehr klein. Während des Verschleißtest kommt es zu plastischer Verformung und Verschleiß. Dadurch steigt die Reibungskraft und somit auch der Reibkoeffizient an (Gleichung 4-8). Laut Wang et al. [266] treten in dieser Phase besonders Rissbildung und Materialabtrag auf, was sich in einem hohen Reibkoeffizienten äußert. Durch die Entfernung von Abrieb und Einebnung der Verschleißspur sinkt die Reibungskraft und damit der Reibungskoeffizient wieder [264]. Sobald sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat, ändert sich der Koeffizient nur noch geringfügig [254]. Bei den hier vorgestellten Versuchen stellt sich dieser Gleichgewichtszustand zwischen 40 m und 90 m Gleitdistanz ein. Die Höhe des Reibkoeffizienten liegt im Bereich der für Ball-on-Disk-Tests bekannten Werte zwischen 0,2 und 0,8 [267, 268]. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Versuchsbedingungen, von denen in dieser Arbeit abweichen. So kommt zum Beispiel eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kugel zum Einsatz. Guilemany et al. [254] haben bei einem Ball-on-Disk-Verschleißtest mit einer Stahlkugel an konventionell gespritzten Schichten einen ähnlichen Reibkoeffizienten (0,68) ermittelt wie in dieser Arbeit. Die Testdurchführungen unterscheiden sich jedoch stark. Ahmed et al. [173, 174] haben ebenfalls an ihren suspensionsgespritzten WC/Co-Schichten Verschleißtests durchgeführt. Die Parameter ähneln denen, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Die Schichten mit Nanocarbiden [174] weisen einen Reibkoeffizient von ca. 0,55 auf. Bei den Schichten mit submikronen Carbiden beträgt der Wert 0,47. Die Carbidgröße hat laut [253] und [255] nur einen geringen Einfluss auf den Reibkoeffizienten. Andererseits können Tillmann und seine Kollegen [269] einen deutlichen Einfluss feststellen. Bei Ihnen sinkt der Reibkoeffizient mit abnehmender Carbidgröße aufgrund der kleineren mittleren freien Weglänge des Cobalts und der besseren Kraftverteilung durch die kleinen Carbide. Diese Korrelation können eigene Versuche an konventionell gespritzten Versuchen bestätigen (Anhang Abbildung 6-10). Innerhalb der Versuche von Ahmed et al. [173, 174] steigt der Reibkoeffizient mit sinkender Korngröße. Ein weiterer Grund für den niedrigeren Reibkoeffizienten bei Ahmed und seinen Kollegen könnte laut [257] die geringere Normalkraft sein. In [255] wird jedoch kaum ein Einfluss der Normalkraft festgestellt. Es wurde bereits diskutiert, warum die hier vorgestellten Schichten einen größeren Tribofilm aufweisen, als die Schichten bei Ahmed und Kollegen [173, 174]. Einige Untersuchungen [253–255] postulieren, dass die schmierenden Eigenschaften der Oxide im Tribofilm einen geringeren Reibkoeffizienten verursachen. Dies kann [198] jedoch nicht bestätigen. Die Autoren erläutern, dass der Tribofilm durch die wiederholte Belastung und Oxidation versprödet. Dadurch entsteht ein Kreislauf von Tribofilmausbrüchen, Abtrag und Neu-

fomierung des Tribofilms. Dieser sorgt für einen erhöhten Reibkoeffizienten. Da der Unterschied des Tribofilms in dieser Arbeit zu denen in der Literatur zu suspensionsgespritzten WC/Co-Schichten [173, 174] sehr deutlich ist, kann dieser Mechanismus als Begründung für die unterschiedlichen Reibkoeffizienten herangezogen werden.

## 5.2.2 Einfluss des Spritzabstands

Durch die Variation des Spritzabstandes verändert sich die Verweilzeit der Partikel in der Flamme. Beim konventionellen Pulverspritzen kann dadurch ein höherer Aufschmelzgrad erreicht werden [191]. Bei temperaturempfindlichen Stoffen wie den Carbiden besteht durch einen zu hohen Spritzabstand die Gefahr der Zersetzung. Daher ist es wichtig, die Auswirkung des Spritzabstandes auf alle Prozessparameter zu kennen. Die folgenden Abschnitte präsentieren den Einfluss des Spritzabstandes auf die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur, Schichtmorphologie, Phasenbildung sowie die Härte und das Verschleißverhalten.

### 5.2.2.1 Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und -temperatur

Abbildung 5-18 a) zeigt die Beziehung zwischen der Partikelgeschwindigkeit und dem Spritzabstand für die Gasparameter von V2 und V3 (vgl. Tabelle 5-1). Die Partikel weisen bei der Verwendung von 60 l/min Brenngas eine zwischen 175 m/s und 210 m/s geringere Geschwindigkeit auf als mit 90 l/min. Die Geschwindigkeit sinkt mit 60 l/min Ethen linear von ca. 875 m/s (20 mm) auf ca. 560 m/s (100 mm) ab. Das entspricht einer Geschwindigkeitsreduktion von 38 %. Bei der Verwendung von 90 l/min Brenngas beträgt die Partikelgeschwindigkeit in 20 mm Entfernung zum Düsenausgang ca. 1075 m/s und nimmt linear bis auf ca. 770 m/s bei 100 mm Distanz ab (29 % Geschwindigkeitsverlust). Die Regressionsgerade der Daten mit 60 l/min Ethen hat eine Steigung von  $m = -4300$  1/s. Bei 90 l/min beträgt die Steigung  $m = -3900$  1/s.

Abbildung 5-18 b) zeigt die Beziehung zwischen der Partikeltemperatur und dem Spritzabstand für 60 l/min bzw. 90 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff. Die Partikeltemperatur beträgt mit 60 l/min Ethen bei 20 mm Abstand ca. 2470 °C und nimmt bis 60 mm Abstand auf ca. 2420 °C ab. Darauf folgt eine stärkere Abkühlung auf ca. 2210 °C bei 100 mm. Die Temperaturreduktion mit 90 l/min Ethen von ca. 2360 °C (20 mm) auf ca. 2270 °C (100 mm) erfolgt beinahe linear. Bis 80 mm liegt die Temperatur der Partikel mit 60 l/min Brenngas oberhalb der Partikeltemperatur mit 90 l/min.

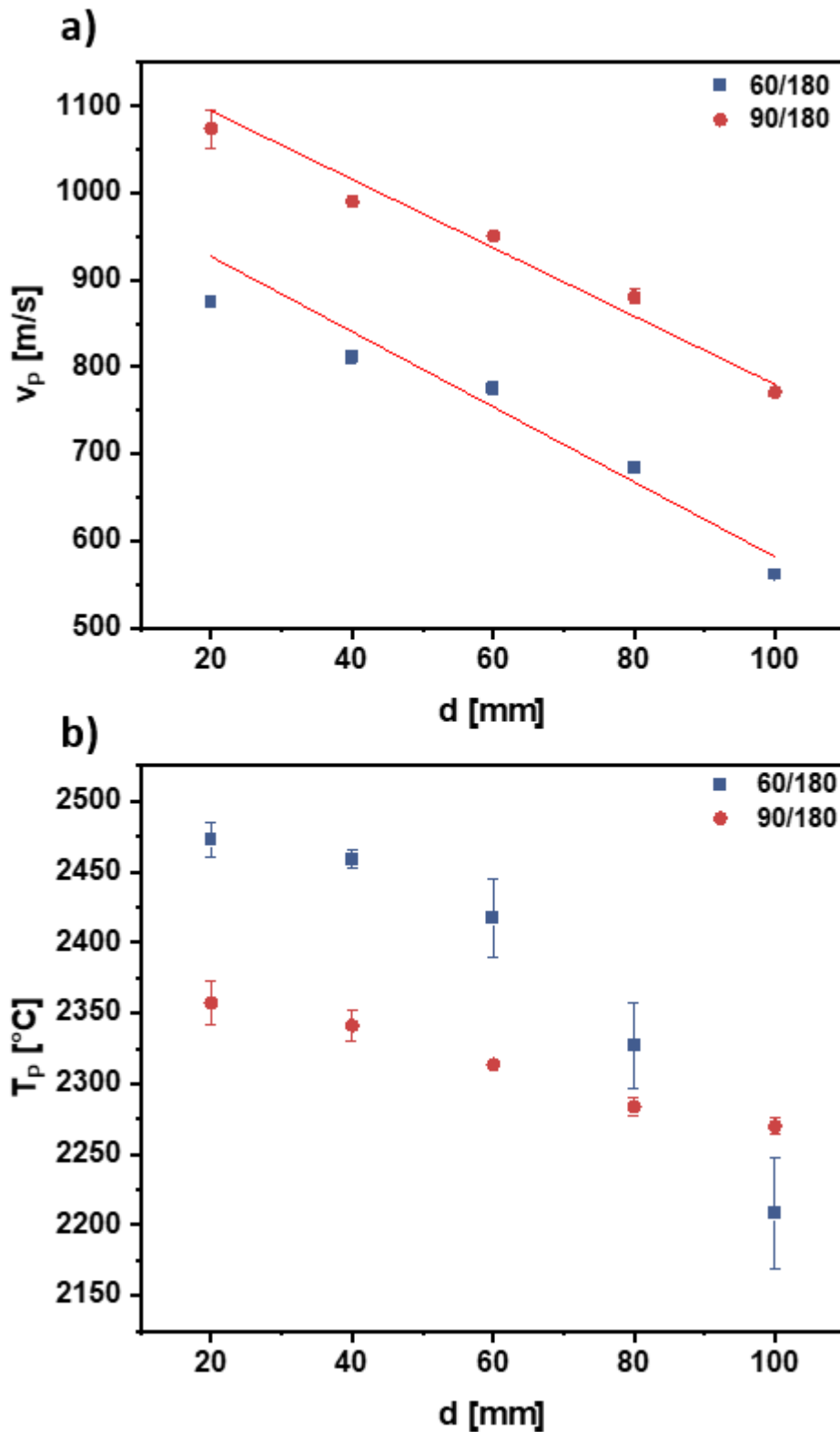


Abbildung 5-18: Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  a) und Partikeltemperatur  $T_P$  b) in Abhängigkeit des Spritzabstandes  $d$  für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$  und  $90/180$

### 5.2.2.2 Diskussion Partikelgeschwindigkeit und -temperatur

Die kleinen Partikel, die beim Suspensionsspritzen zum Einsatz kommen, beschleunigen aufgrund ihrer geringen Masse sehr schnell im Brenngasstrahl. Dadurch werden sehr hohe

Partikelgeschwindigkeiten erreicht (vgl. Kapitel 5.2.1.1). Durch ihr geringes Trägheitsmoment bremsen die kleinen Partikel jedoch auch schnell wieder ab. Abbildung 5-18 a) zeigt, dass die Geschwindigkeit linear mit einer Steigung von ca.  $-4100 \text{ 1/s}$  mit der Distanz abnimmt. Die Steigung der Regressionsgeraden ist dabei unabhängig von den verwendeten Brenngasparametern ( $\text{O}_2 = 180 \text{ l/min}$ ), obwohl der Luftwiderstand quadratisch von der Partikelgeschwindigkeit abhängt. Somit lassen sich die Geschwindigkeiten in Abhängigkeit des Spritzabstands für weitere Ethenförderraten ( $\text{O}_2 = 180 \text{ l/min}$ ) berechnen (Abbildung 5-19).

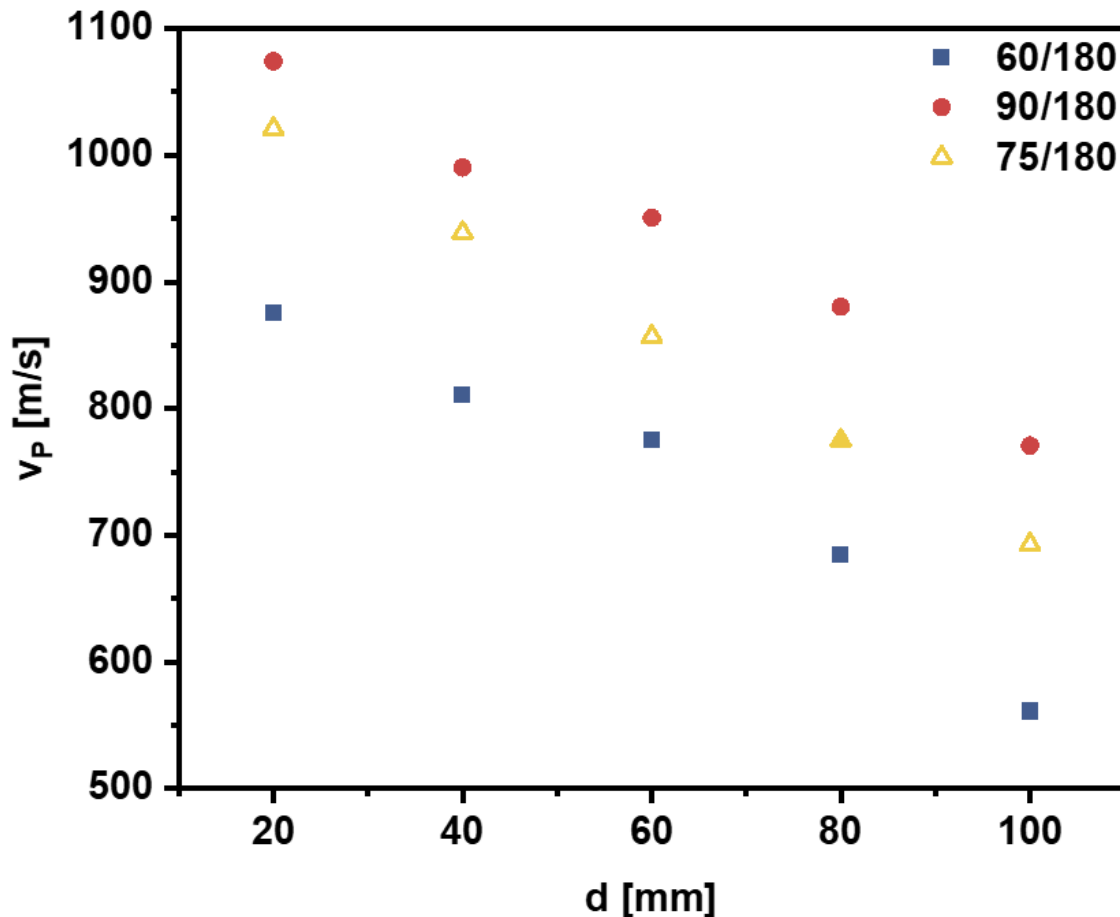


Abbildung 5-19: Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  für verschiedene Gasparameter in Abhängigkeit des Spritzabstands  $d$ . Volle Symbole = experimentelle Ergebnisse, leere Symbole = berechnete Daten für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 75/180$  ( $m = -4100 \text{ 1/s}$ ).

Bei pulvergespritzten WC/Co-Partikeln mit einer Größe von  $18,9 \mu\text{m}$  haben Katranidis et al. [195] eine Geschwindigkeitsabnahme mit der Distanz von ca.  $-1900 \text{ 1/s}$  festgestellt. Die geringere Verlangsamung der Partikel im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen ist auf das größere Trägheitsmoment der groben Partikel zurückzuführen. Beim Spritzen von wasserbasierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen mit einer Primärkorngöße von ca.  $1,5 \mu\text{m}$  stellen Killinger et al. [54] eine lineare Abnahme der Geschwindigkeit bei steigendem Spritzabstand fest ( $m = -9167 \text{ 1/s}$ ). Das schnellere Abbremsen ist bei ähnlicher Partikelgröße auf die geringere Dichte und damit auf das geringere Trägheitsmoment der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel zu-

rückzuführen. Bei pulvergespritztem Korund bleibt die Geschwindigkeit hingegen erst konstant bevor sie abnimmt. Beim Suspensionsspritzen von  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  hat Oberste Berg-haus [196] ebenfalls eine quasi lineare Geschwindigkeitsreduktion feststellen können. Die verwendeten Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von  $d_{50} = 1,45 \mu\text{m}$ .

Die Partikeltemperatur nimmt mit zunehmendem Abstand ab. Die Abkühlrate nimmt bei 60 l/min Ethen mit steigender Entfernung zu. Die Flamme ist bei größerer Distanz nicht mehr so stark gebündelt, wodurch sich die Flamme mit der Umgebungsluft vermischt. Die Abkühlung mit 90 l/min Brenngas verläuft hingegen nahezu linear. Die Flamme bleibt durch die höhere Geschwindigkeit länger konzentriert. Außerdem wird der Temperaturabfall in diesem Fall durch die Nachverbrennung des überschüssigen Ethens ausgebremst.

Durch höhere Spritzabstände ist es in der Regel durch die verlängerte Verweilzeit in der Flamme möglich die Partikel weiter aufzuheizen [191]. Beim Suspensionsspritzen von  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  wird die maximale Partikeltemperatur mit optimalen Parametern erst bei einem Abstand von 12 cm erreicht [196]. Auch beim konventionellen Pulverspritzen von WC/Co nimmt die Partikeltemperatur mit steigendem Abstand zu [195]. In den hier vorge-stellten Ergebnissen wird deutlich, dass die WC/Co-Partikel beim Suspensionsspritzen nach Verlassen der Expansionsdüse abkühlen. Das heißt, die Energieaufnahme bei dem in dieser Arbeit verwendeten Materialsystem ist bereits in der Brennkammer bzw. der Ex-pansionsdüse abgeschlossen. Um die Partikeltemperatur zu reduzieren, ist es also nötig die Verweilzeit und damit die Energieaufnahme bereits in der Brennkammer zu reduzieren. Dies kann z.B. durch eine geeignete geometrische Änderung der Brennkammer geschehen [54].

### 5.2.2.3 Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

In Abbildung 5-20 sind REM-Aufnahmen der Querschliffe der Schichten mit unterschiedli-chen Spritzabständen dargestellt. Sie zeigen für jeden Versuch je ein Bild mit 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung. Die Schichten folgen der Substratkontur und alle Uneben-heiten und Hinterschneidungen werden ausgefüllt. Wie in Abbildung 5-7 ist an der Substrat-oberfläche zu erkennen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Körner vom Sandstrahlprozess eingebettet sind. Die Schichten sind bei allen Spritzabständen sehr dicht und weisen eine Porosität von  $\varepsilon < 0,1 \%$  auf (Tabelle 5-4). Wie bei der Variation der Prozessgase sind im Matrixmaterial unterschied-liche Grauschattierungen zu erkennen.

Tabelle 5-5 listet die Rauheiten, Schichtdicken und Auftragsraten der Beschichtungen mit unterschiedlichen Spritzabständen und den Gasparametern von V2 auf. Die Rauheit  $R_a$  variiert nur leicht zwischen  $R_a = 1,25 \mu\text{m}$  (60 mm) und  $R_a = 1,48 \mu\text{m}$  (90 mm, 100 mm). Die Schichtdicke nimmt von ca.  $42 \mu\text{m}$  bei 60 mm Spritzabstand auf ca.  $29 \mu\text{m}$  bei 100 mm ab. Das entspricht einer Auftragsrate zwischen 29 % und 15 %.

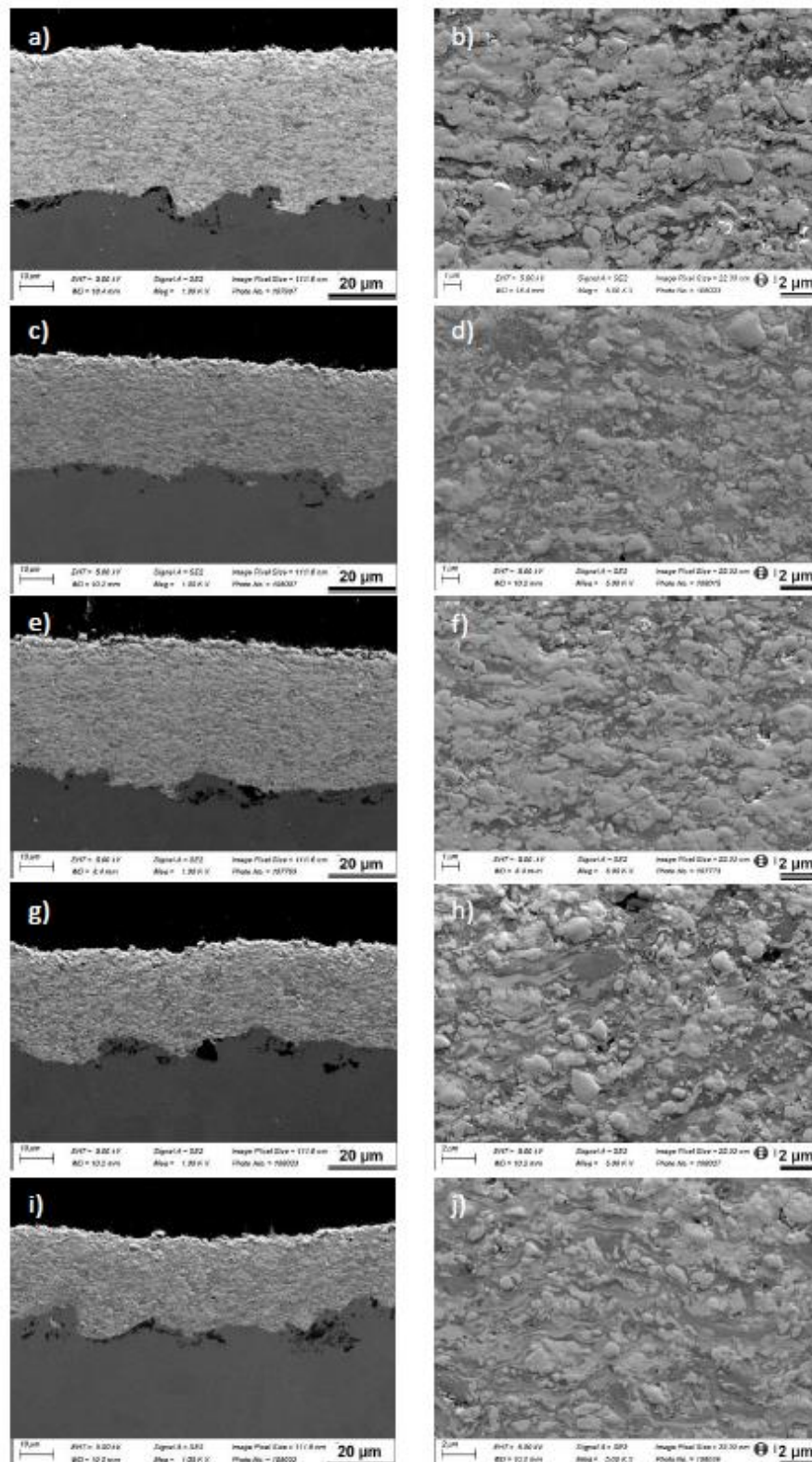


Abbildung 5-20: Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Spritzabstands; a), b) 60 mm; c), d) 70 mm; e), f) 80 mm; g), h) 90 mm; i), j) 100 mm; a), c), e), g), i) 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-fache Vergrößerung.

Tabelle 5-4: Porosität in Abhängigkeit des Spritzabstands mit den Gasparametern von V2

Spritzabstand d [mm]	Porosität $\epsilon$ [%]
60	0,01 $\pm$ 0,01
70	0,05 $\pm$ 0,03
80	0,06 $\pm$ 0,04
90	0,06 $\pm$ 0,02
100	0,03 $\pm$ 0,01

Tabelle 5-5: Rauheit  $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit des Spritzabstands mit den Gasparametern von V2

Spritzabstand [mm]	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Auftragsrate [%]
60	1,48 $\pm$ 0,18	10,16 $\pm$ 1,81	42,23 $\pm$ 1,58	29
70	1,32 $\pm$ 0,16	8,79 $\pm$ 1,32	32,98 $\pm$ 1,09	24
80	1,47 $\pm$ 0,08	9,62 $\pm$ 0,67	32,63 $\pm$ 1,28	20
90	1,25 $\pm$ 0,09	7,94 $\pm$ 0,76	29,98 $\pm$ 1,45	19
100	1,25 $\pm$ 0,10	8,10 $\pm$ 0,71	28,50 $\pm$ 1,61	15

#### 5.2.2.4 Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Die Variation des Abstands hat bei Betrachtung von Abbildung 5-20 keinen Einfluss auf die Schichtmorphologie. Die gute Substratanbindung und die gleichbleibend niedrige Porosität (Tabelle 5-5) lassen darauf schließen, dass sich die Partikel beim Aufprall plastisch gut verformen. Dies ist auf die hohe Partikelgeschwindigkeit zurückzuführen. Außerdem bleibt die Partikeltemperatur auch bei 100 mm Abstand mit ca. 2210 °C noch deutlich über der Schmelztemperatur von Cobalt (1495 °C). Somit sind auch bei großem Spritzabstand keine wiedererstarteten Partikel in der Schicht zu erkennen. Die abgerundeten Kanten des WC in den Beschichtungen zeigen, dass bei allen Spritzabständen ein randnahes Lösen des Carbids stattgefunden hat. Die verringerte Verweilzeit in der Flamme bei kurzen Distanzen hat somit keinen signifikanten Einfluss auf diesen Vorgang. Im Matrixmaterial sind bei allen Schichten, wie auch bei der Gasvariation (Abbildung 5-7), Grauschattierungen zu erkennen. Diese deuten auf eine unterschiedliche Elementzusammensetzung von W, Co und C hin. Die Rauheit  $R_a$  bleibt bei allen Spritzabständen auf einem konstant niedrigen Niveau und liegt ca. 50 % unter den Werten konventionell gespritzter Schichten [178, 189]. Die hohe Partikelgeschwindigkeit und Temperatur, die zu einer dichten Beschichtung führen, spiegeln sich somit auch in der Oberflächenrauheit wider. Beim Spritzen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Suspension [167] kann eine Zunahme der Schichtrauheit mit sinkendem Spritzabstand beobachtet werden. Die Autoren vermuten, dass dieses Verhalten auftritt, da die erhöhte Substrattemperatur zu einer zunehmenden Anbindung von Partikeln führt, die sich durch die Prallströmung



parallel zur Schicht bewegen. Diese Partikel flachen nicht ab, wie die senkrecht auftreffenden Partikel. Die unterschiedlichen Einflüsse der Spritzabstände auf die Schichtrauheit bei  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und den hier vorgestellten WC/Co-Schichten könnte auf die hohe Schmelztemperatur von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2435 °C) zurückzuführen sein. Durch den niedrigen Schmelzpunkt von Cobalt (1495 °C) verformen sich auch Partikel, die nicht orthogonal auf die Substratoberfläche treffen, gut. Daher beeinflusst der Spritzabstand bei den WC/Co-Schichten die Rauheit nicht.

Die Partikelgeschwindigkeit nimmt linear mit dem Spritzabstand ab (vgl. Abbildung 5-18). Da die Geschwindigkeit neben der Stöchiometrie ein wichtiger Faktor für die Auftragsrate ist (vgl. Gleichung 5-2), nimmt diese mit zunehmender Distanz ab. Die Steigung der Regressionsgeraden beträgt  $m = -0,33 \text{ \%}/\text{mm}$  (Abbildung 5-21). Da sich die Geschwindigkeit unabhängig von den Gasparametern konstant mit dem Spritzabstand reduziert (vgl. Kapitel 5.2.2.2), kann bei der Auftragsrate ebenfalls von einer einheitlichen Steigung ausgegangen werden. Somit lassen sich die abstandsabhängigen Auftragsraten für weitere Gasparameter berechnen (Abbildung 5-21).

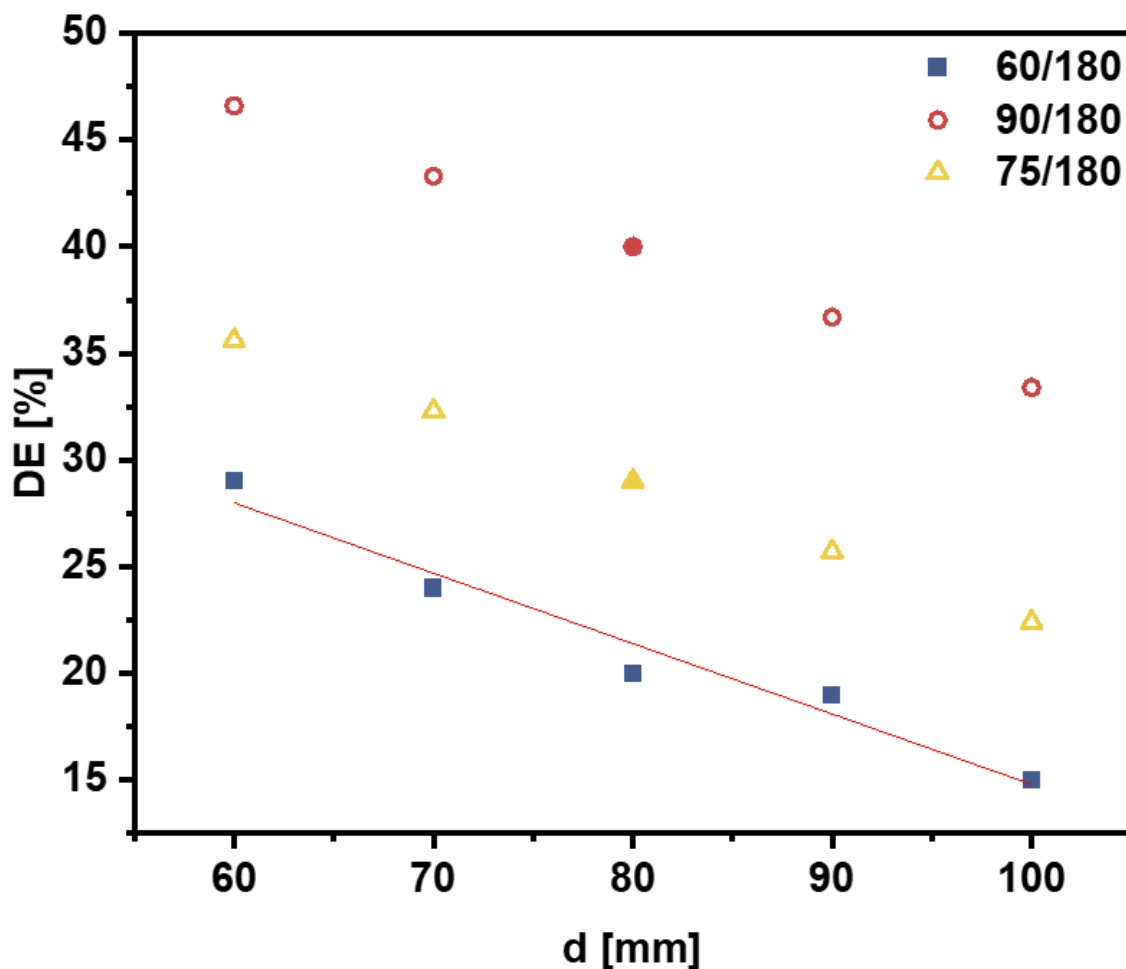


Abbildung 5-21: Auftragsrate DE in Abhängigkeit des Spritzabstands d. Volle Symbole = experimentelle Daten, leere Symbole = berechnete Daten für  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 75/180$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 90/180$  ( $m = 0,33 \text{ \%}/\text{mm}$ ).

Bei den von Kiilakoski et al. [167] suspensionsgespritzten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten kann hingegen kein Einfluss des Spritzabstandes auf die Auftragsrate beobachtet werden. Dieser Zusammenhang könnte auf einen höheren Aufschmelzgrad des hochschmelzenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei längerer Verweilzeit zurückzuführen sein. Dadurch wird der negative Effekt auf die Auftragsrate durch eine geringere Partikelgeschwindigkeit ausgeglichen.

### 5.2.2.5 Ergebnisse Phasenanalyse

Um die Decarburierung des Hartmetalls bei unterschiedlichen Spritzabständen zu beurteilen, sind Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt worden. Die Diffraktogramme der Beschichtungen mit den Gasparametern von V2 sind in Abbildung 5-22 dargestellt. Abbildung 5-22 a) zeigt das komplette Diffraktogramm von  $2\theta = 10^\circ$  bis  $2\theta = 145^\circ$ . Darin sind keine Unterschiede zwischen den einzelnen Reflexen zu erkennen. Die Phasenzusammensetzung bleibt im Vergleich zu Kapitel 5.2.1.6 unverändert. Die Reflexverschiebung von  $\text{W}_2\text{C}$  zu größeren Winkeln ist bei allen Spritzabständen vorhanden (vgl. Kapitel 5.2.1.6). Abbildung 5-22 b) zeigt den Ausschnitt von  $2\theta = 10^\circ$  bis  $2\theta = 35^\circ$ . In dieser Auflösung werden die Reflexe der Oxide  $\text{CoWO}_4$  und  $\text{WO}_3$  sowie der  $\eta$ -Phasen bei den Spritzabständen 60 mm und 70 mm sichtbar. Bei größeren Spritzabständen sind diese Reflexe nicht mehr erkennbar. Anhand des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC konnten über die Debye-Scherrer-Gleichung (Gleichung 4-4) Kristallitgrößen zwischen 31 nm (60 mm) und 35 nm (80 mm) bestimmt werden.

### 5.2.2.6 Diskussion Phasenanalyse

Durch die Variation des Spritzabstandes lässt sich die Verweilzeit der Partikel in der Flamme variieren. Eine längere Verweilzeit begünstigt die fortlaufende Aufheizung der Partikel und damit das Erreichen höherer Partikeltemperaturen im Spritzstrahl [191]. Die Partikeltemperatur ist ausschlaggebend für die Decarburierung und der damit verbundenen Phasenbildung. Durch die geringere Verweilzeit bei kleineren Spritzabständen heizen die Partikel in der Theorie weniger auf, was die Decarburierung unterbindet. Abbildung 5-22 a) stellt jedoch dar, dass es keine Unterschiede in der Phasenzusammensetzung der Beschichtungen gibt. D.h. die Partikeltemperatur ist mit mehr als  $2200^\circ\text{C}$  so hoch, dass die Reaktionsprozesse der Decarburierung so schnell ablaufen, dass der Spritzabstand keinen signifikanten Einfluss auf die Phasenbildung hat. Dies korreliert mit der Beobachtung in Abbildung 5-18, dass die Partikeltemperatur im Spritzstrahl in dem gewählten System mit zunehmendem Abstand kontinuierlich abnimmt und die Verweilzeit im Brenner somit der dominierende Faktor ist.

Aus Abbildung 5-22 b) ist ersichtlich, dass im Bereich der kleinen  $2\theta$ -Winkel bei den Spritzabständen 60 mm und 70 mm Oxidphasen- und  $\eta$ -Phasen-Reflexe auftreten. Das Auftreten der kristallinen  $\eta$ -Phasen ist in Kapitel 5.2.1.6 mit der Umwandlung kleiner Bereiche der

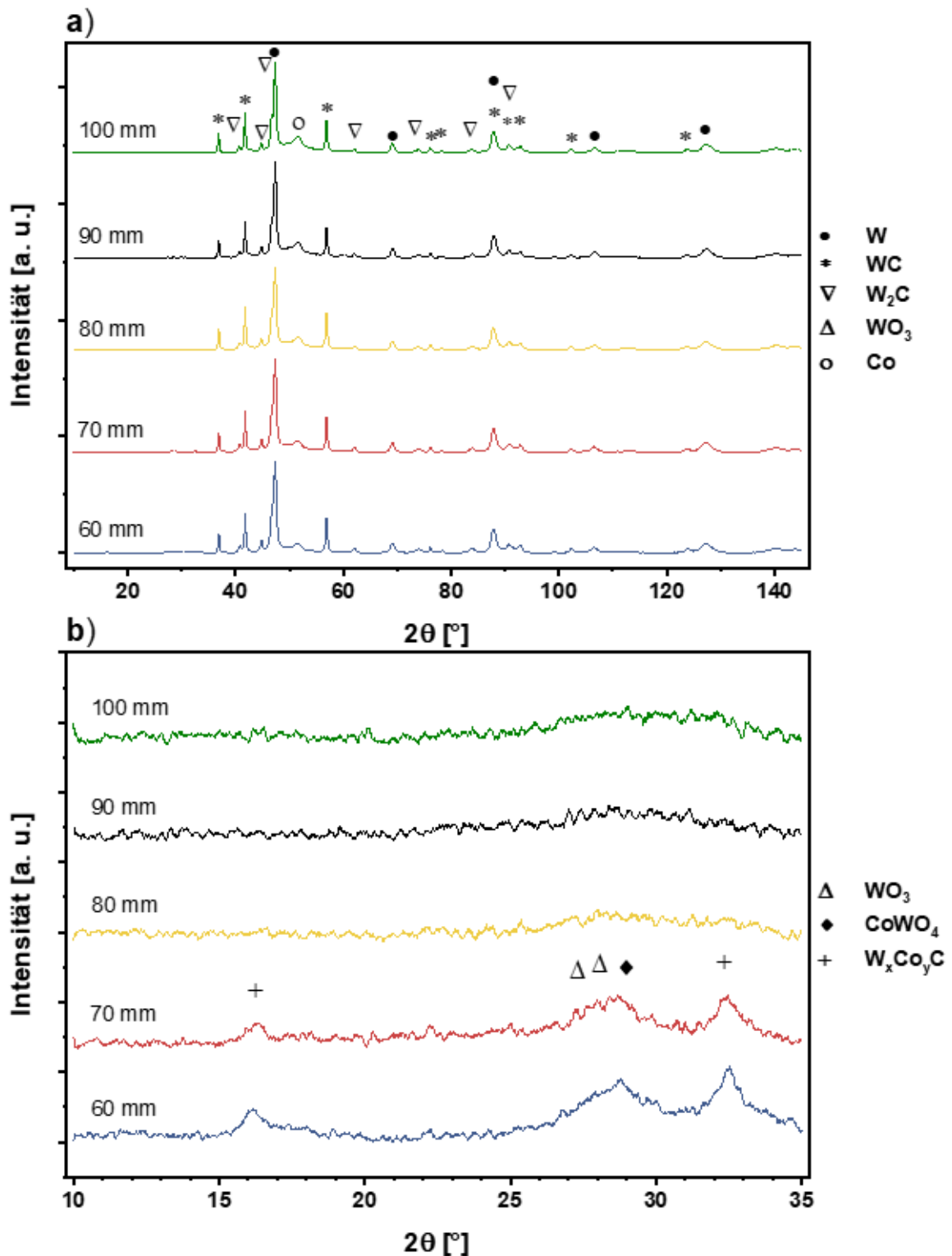


Abbildung 5-22: Diffraktogramm der Schichten bei unterschiedlichen Spritzabständen für die Gasparameter von V2; W (bcc), WC (hdp), W<sub>2</sub>C (hdp), WO<sub>3</sub> (m), CoWO<sub>4</sub> (m), W<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>C (kubisch)

amorphen Phase diskutiert worden. Die dazu nötige Energie wird durch Partikel mit Temperaturen > 2320 °C eingebracht. Bei Betrachtung von Abbildung 5-18 b) ist ersichtlich, dass T<sub>P</sub> bei 60 mm und 70 mm Spritzabstand diese Temperatur übersteigt. Zum Auftreten

der Oxidphasen wurde in Kapitel 5.2.1.6 postuliert, dass die Entstehung dieser Phasen außerhalb der Flugphase erfolgt. Der nötige Energieeintrag erfolgt über die Oberflächentemperatur des Substrats. Diese steigt mit sinkendem Spritzabstand an. Bei einem Abstand von 70 mm beträgt die Oberflächentemperatur ca. 170 °C. Bei 60 mm bereits 190 °C. Um den Einfluss der Substrattemperatur zu validieren, wurde ein Versuch mit 60 mm Abstand und einer Beschichtungspause von zehn Sekunden zwischen den einzelnen Zyklen durchgeführt. Dadurch sinkt die Oberflächentemperatur auf 145 °C. Wie in Abbildung 5-23 zu sehen ist, verschwinden die Oxid-Reflexe aus dem Diffraktogramm. Es fällt jedoch auch auf, dass die  $\eta$ -Phasen-Reflexe ebenfalls verschwinden. Dadurch ist gezeigt, dass die hohe Partikeltemperatur nicht ausreicht, um kleine amorphe Bereiche zu kristallisieren. Es muss bereits ausreichend Energie in der Beschichtung vorhanden sein (hohe Substrattemperatur), damit es zur Kristallisation der auftreffenden Partikel durch langsames Abkühlen kommen kann.

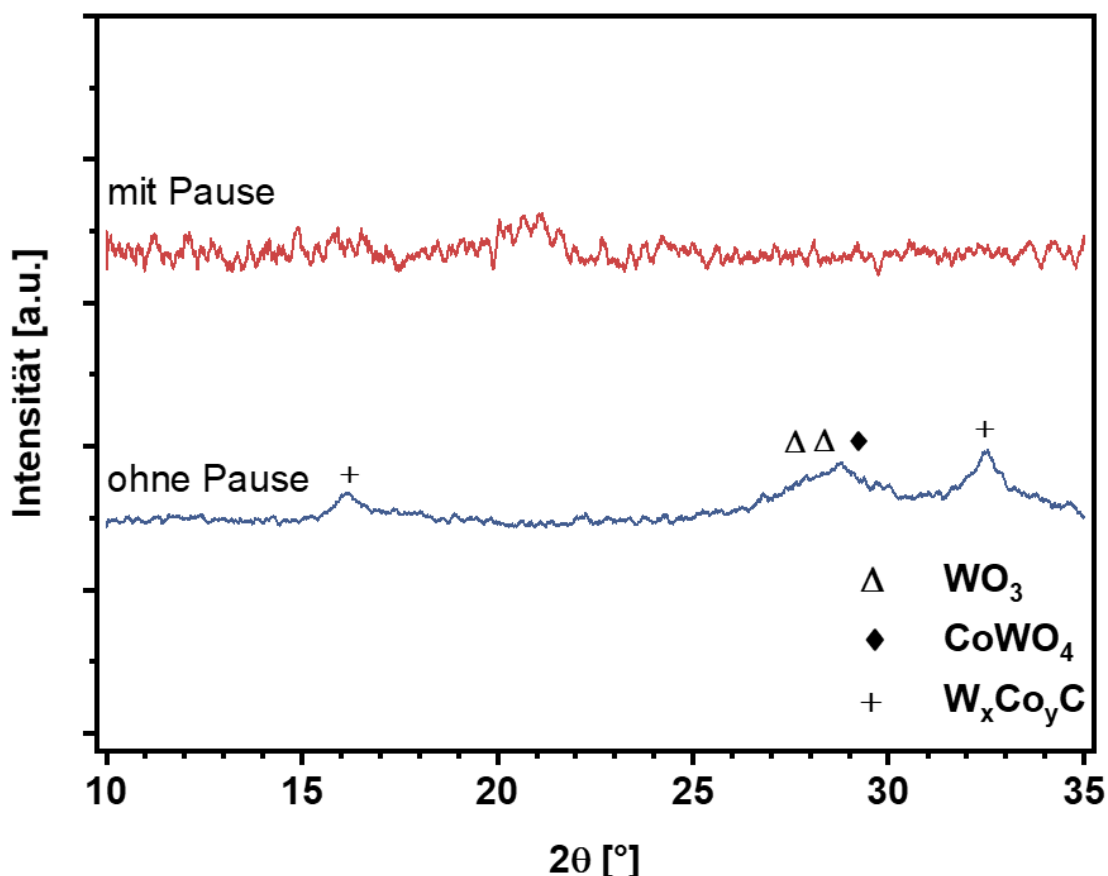


Abbildung 5-23: Diffraktogramm der Beschichtung mit 60 mm Spritzabstand, mit und ohne Beschichtungspause (10 s);  $\text{WO}_3$  (m),  $\text{CoWO}_4$  (m),  $\text{W}_x\text{Co}_y\text{C}$  (kubisch)

### 5.2.2.7 Ergebnisse Härtemessung

Der Verlauf der Härte und des elastischen Eindringmoduls (EIT) bei verändertem Spritzabstand für die Gasparametern von V2 (siehe Tabelle 5-1) ist in Abbildung 5-24 dargestellt. Die Härte der Schicht beträgt bei einem Spritzabstand von 60 mm ca. 790 HV<sub>0,03</sub>. Mit der

Erhöhung des Abstands auf 70 mm sinkt die Härte auf ca. 780 HV<sub>0,03</sub>. Darauf folgt eine steile Abnahme der Härte auf 620 HV<sub>0,03</sub> bei 90 mm Abstand. Durch eine weitere Steigerung der Distanz auf 100 mm ändert sich die Härte im Mittel nicht. Der EIT liegt bei 60 mm Spritzabstand bei ca. 220 GPa. Durch eine Erhöhung des Spritzabstandes sinkt der EIT rapide ab und beträgt ca. 175 GPa für Distanzen zwischen 70 mm und 90 mm. Bei 100 mm liegt der EIT bei ca. 165 GPa.

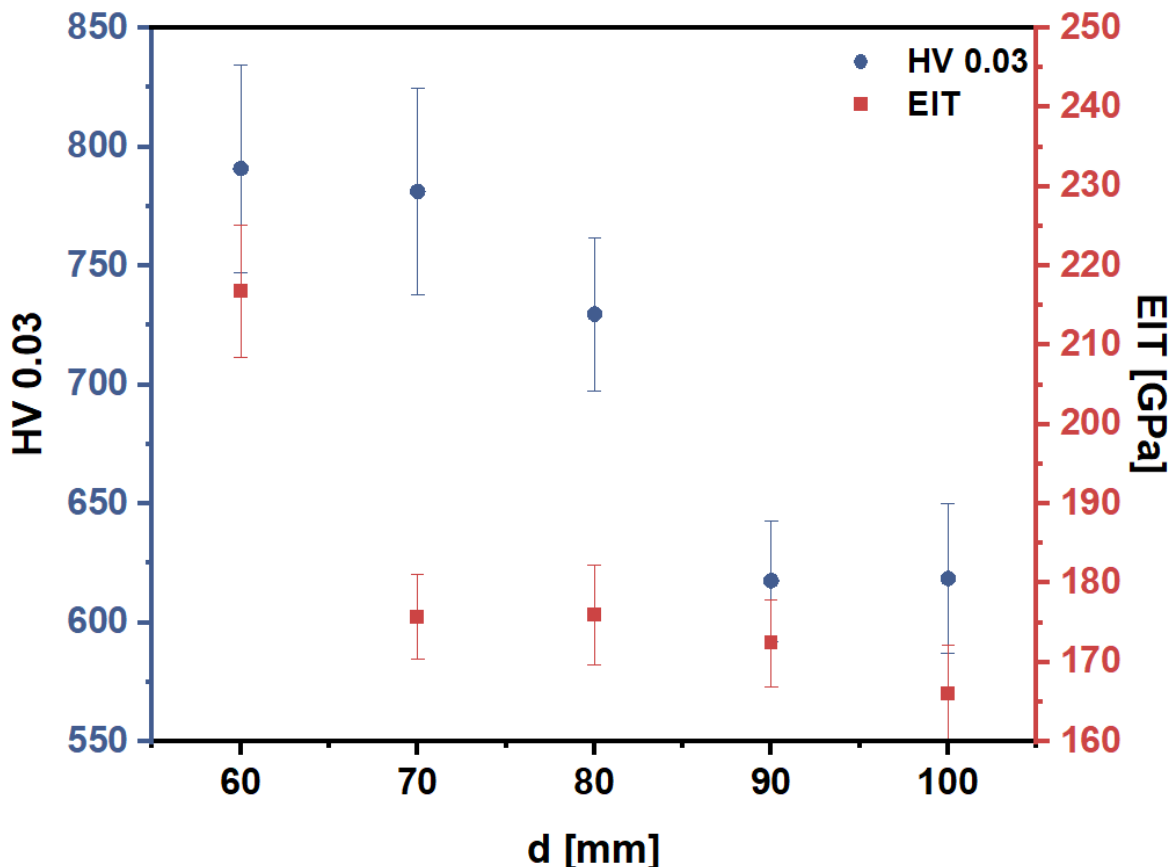


Abbildung 5-24: Härte HV und elastischer Eindringsmodul EIT in Abhängigkeit des Spritzabstands d für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$

### 5.2.2.8 Diskussion Härtemessung

Die Härte der Beschichtung wird in gleichem Maße durch die Stöchiometrie der Verbrennung und die Partikelgeschwindigkeit beeinflusst (vgl. Gleichung 5-4). Durch die Verringerung des Spritzabstandes treffen die Partikel mit einer höheren Geschwindigkeit auf der Substratoberfläche auf. Dies führt zu höheren Druckspannungen in der Schicht, was wiederum zu einer gesteigerten Härte führt [197, 198]. Die Partikelgeschwindigkeit nimmt mit steigendem Abstand linear ab (Abbildung 5-18 a). Bei  $Cr_2O_3$ -Suspensionen kann daher auch ein quasi lineares Absinken der Härte beobachtet werden [167]. Bei den WC/Co-Schichten nimmt die Härte hingegen nicht linear ab. Das deutet darauf hin, dass weitere Faktoren die Härte beeinflussen. Der Anteil der WC-Phase bleibt den Diffraktogrammen nach konstant (Abbildung 5-22 a). Diese Beobachtung mit gleichzeitiger Härteabnahme bei steigendem Spritzabstand kann auch beim konventionellen Spritzen von WC/Co-Pulvern

gemacht werden [198]. Durch die Ausbildung von Oxid- und  $\eta$ -Phasen kann die Härte herabgesetzt werden [189]. Dies würde das Abflachen der Härtezunahme mit sinkendem Abstand erklären, da hier der Anteil der Oxide steigt (Abbildung 5-22). Für die Abnahme der Härte mit dem Spritzabstand gilt beim konventionellen Spritzen die erhöhte Porosität, da die Partikel nicht mehr mit ausreichend Energie auf das Substrat treffen [191]. Tabelle 5-4 zeigt jedoch, dass sich die Porosität beim hier durchgeführten Suspensionsspritzen mit den gewählten Abständen nicht erhöht. Da die Kristallitgröße durch die Abstandsvariation nur geringfügig variiert, hat diese wie schon bei der Gasvariation keinen signifikanten Einfluss auf die Schichthärte (Anhang Tabelle 6-1). Der EIT bleibt auf einem nahezu konstanten Niveau. Lediglich bei 60 mm Abstand erfolgt ein sprunghafter Anstieg. Dies deutet auf eine Versprödung der Beschichtung hin. Diese könnte durch die spröden  $\eta$ -Phasen hervorgerufen werden. Da diese jedoch auch schon bei 70 mm Abstand auftreten, bedarf es weiterer Untersuchungen, um die genaue Ursache festzustellen.

### 5.2.2.9 Ergebnisse Verschleißtest

Abbildung 5-25 zeigt REM-Aufnahmen der Verschleißspuren des Schwing-Gleitverschleißtests für verschiedene Spritzabstände. Die Verschleißspuren weisen die gleichen Merkmale wie bei der Gasvariation (vgl. Kapitel 5.2.1.9) auf. Innerhalb der Abstandsvariation sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. An den Enden der Verschleißspur ist ein schwarzer Tribofilm zu erkennen. Innerhalb der Verschleißspur ist dieser Film vorhanden, jedoch schwächer ausgeprägt.

Die Verschleißraten der Schichten und der Kugel sowie der Gesamtverschleiß für verschiedene Spritzabstände sind in Abbildung 5-26 dargestellt. Der Verschleiß der Beschichtung beträgt bei einem Spritzabstand von 60 mm  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Bei 70 mm sinkt der Mittelwert auf  $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Bei weiterer Erhöhung der Spritzdistanz steigt der Schichtverschleiß auf  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (100 mm). Der Kugelverschleiß nimmt mit steigendem Spritzabstand von  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (60 mm) auf  $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (100 mm) ab. Beim größten Spritzabstand fällt der Kugelverschleiß somit unter den Schichtverschleiß. Der kombinierte Verschleiß sinkt von  $14,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  bei 60 mm auf  $13,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  bei 100 mm Spritzabstand.

Die Reibkoeffizienten der Beschichtungen mit unterschiedlichen Spritzabständen werden in Abbildung 5-27 dargestellt. Der Reibkoeffizient steigt bei allen Beschichtungen zuerst auf sein Maximum an (Abbildung 5-27 a). Dieses wird nach unterschiedlichen Gleitdistanzen erreicht. Für die Beschichtung mit 80 mm Spritzabstand wird es nach ca. 25 m am schnellsten erreicht. Bei einem Spritzabstand von 90 mm erlangt der Reibkoeffizient erst nach ca. 50 m sein Maximum. Nach dem Maximalwert sinkt der Reibkoeffizient für die Beschichtungen mit 60 mm, 80 mm und 90 mm Spritzabstand auf seinen Gleichgewichtswert. Dieser liegt zwischen 0,61 (80 mm) und 0,67 (60 mm). Der Reibkoeffizient der Beschichtung mit

70 mm Spritzabstand erreicht bis zum Ende des Versuchs keinen Gleichgewichtszustand und beträgt dort 0,74 (Abbildung 5-27 b).

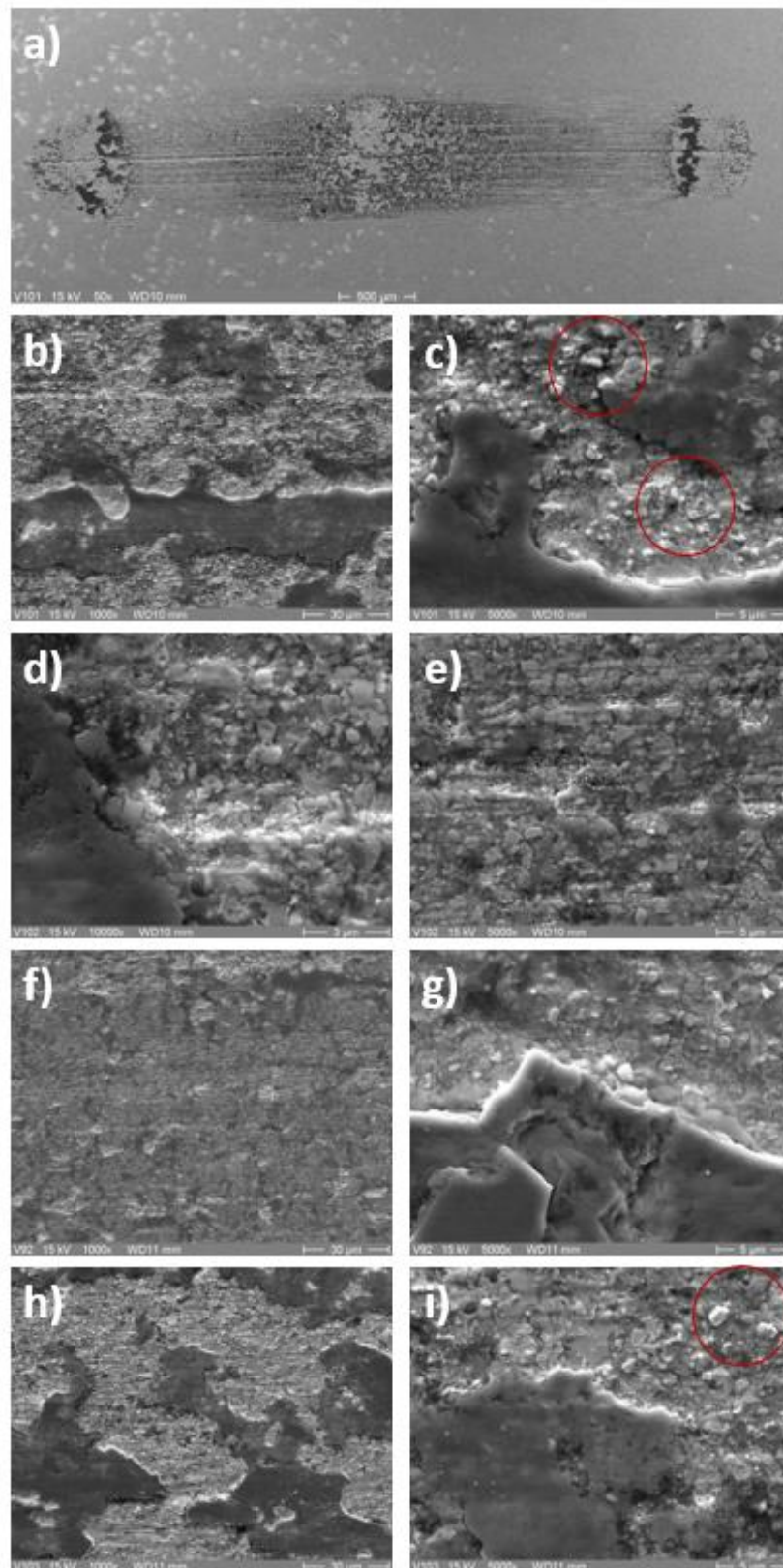


Abbildung 5-25: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren bei verschiedenen Spritzabständen a), b), c) 60 mm; d), e) 70 mm; f), g) 80 mm; h), i) 90 mm

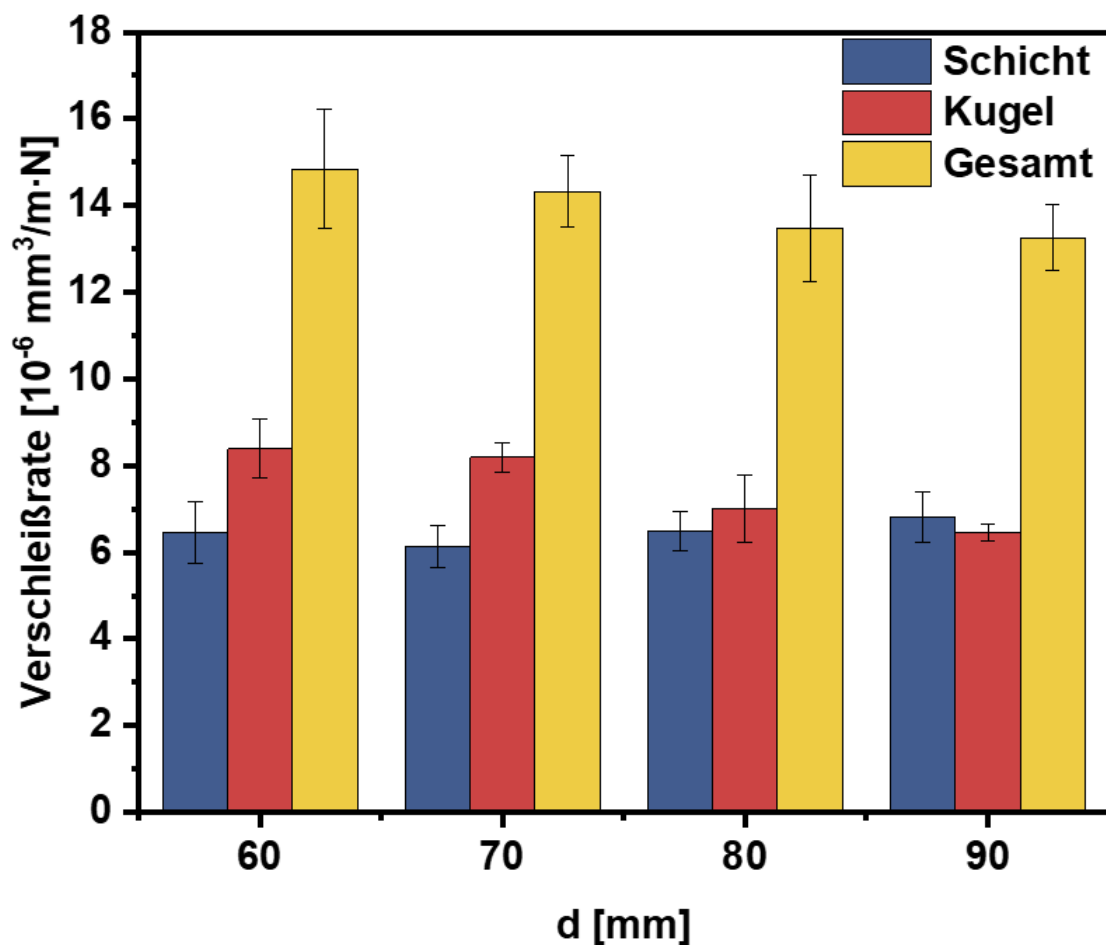


Abbildung 5-26: Schicht- und Kugelverschleiß in Abhängigkeit des Spritzabstands  $d$  für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$

#### 5.2.2.10 Diskussion Verschleißtest

Beim Gleitverschleißtest ist die Verschleißrate von der Kugel-Schicht-Kombination abhängig. In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich die Schichteigenschaften durch die Variation des Spritzabstands kaum ändern. Lediglich die Härte nimmt mit steigender Distanz ab. Dieses Ergebnis spiegelt sich in der Verschleißrate wider.

Auf den REM-Aufnahmen in Abbildung 5-25 ist, wie bei der Variation der Prozessgase (Kapitel 5.2.1.9), ein Tribofilm zu erkennen. Auch hier ist er an den Enden der Verschleißspur besonders stark ausgeprägt. Da der Ursprung des Films die tribochemische Reaktion von Grund und Gegenkörper mit dem Umgebungssauerstoff ist, bleibt dieser auch bei geändertem Spritzabstand existent. Bei allen Beschichtungen brechen am spröden Tribofilm harte Partikel heraus, die eine abrasive Wirkung haben. In der Mitte der Verschleißspuren ist der Tribofilm als netzartige Struktur ausgebildet, was laut [257] auf harte Testbedingungen hindeutet. In einigen Bereichen kann eine Matrixerosion in der Verschleißspur festgestellt werden (Abbildung 5-25 c) und i). Die Matrixerosion mit anschließenden Carbidausbrüchen ist laut Yang et al. [253] der Hauptverschleißmechanismus bei Trocken-Gleitverschleißtests. Durch die herausgebrochenen Carbide und die Fragmente des Tribofilms entsteht ein 3-



Körper-Abrasivverschleiß. Die harten Partikel verursachen Furchen, die den Verschleiß vorantreiben (Abbildung 5-25 a).

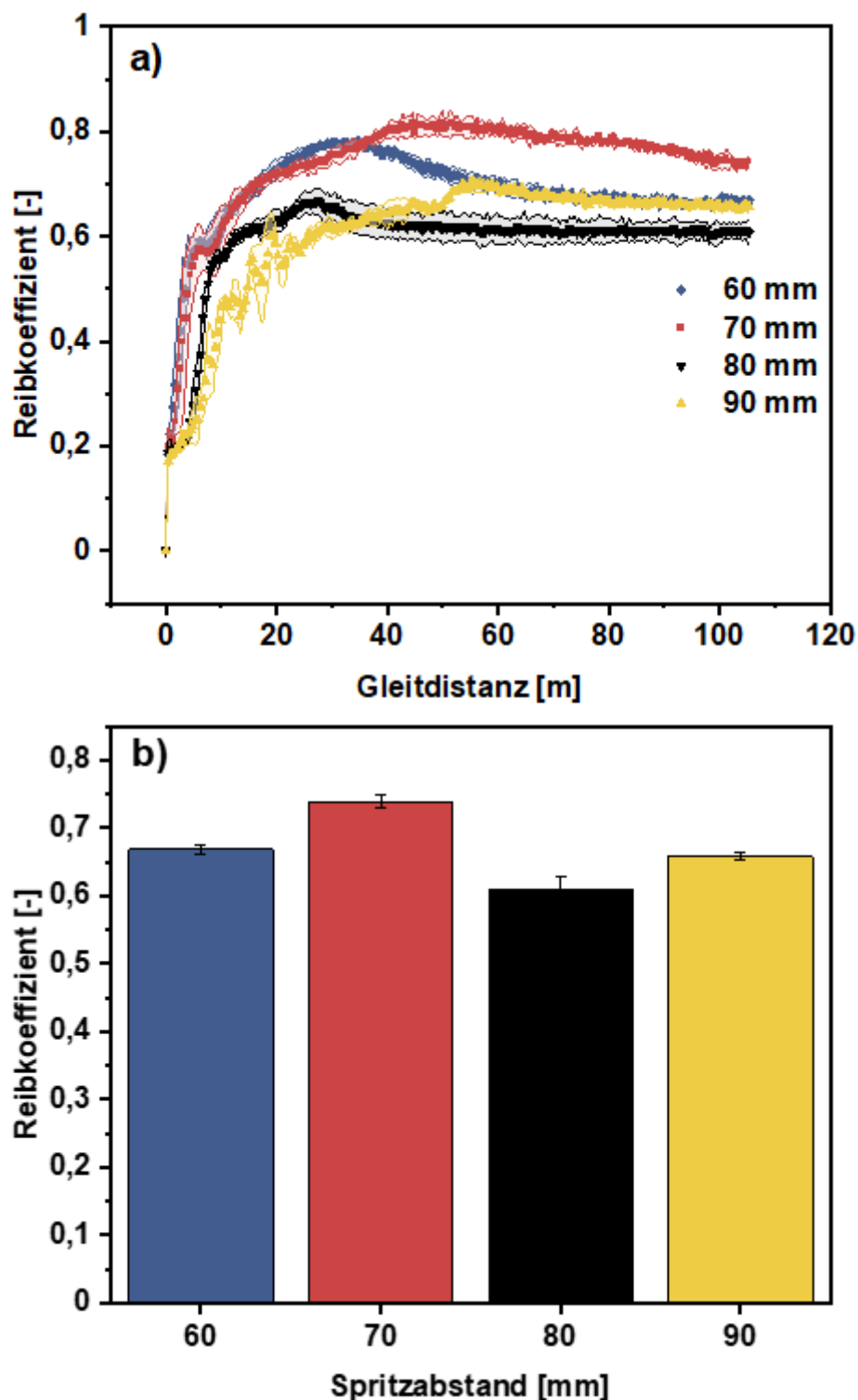


Abbildung 5-27: a) Vergleich der Reibkoeffizienten für Spritzabstände zwischen 60 mm und 90 mm; b) Vergleich der Reibkoeffizienten im Gleichgewicht für Spritzabstände zwischen 60 mm und 90 mm

Durch die Härteabnahme bei steigendem Spritzabstand steigt der Schichtverschleiß. Eine Ausnahme stellt der Versuch mit 60 mm Abstand dar. Die spröden Schichteigenschaften,

die sich im EIT (vgl. Abbildung 5-24) widerspiegelt, resultieren in Ausbrüchen, die zu einer erhöhten Verschleißrate führen. Der Kugelverschleiß nimmt durch die Härtereduktion der Schicht mit steigendem Abstand ab. Bei 90 mm Abstand fällt die Schichthärte unter die Härte der Kugel. Dadurch verschleißt die Schicht stärker als die Kugel. Der Gesamtverschleiß sinkt mit zunehmendem Abstand. Das bedeutet, dass die Reduktion des Kugelverschleißes stärker ausfällt als die Zunahme des Schichtverschleißes. Die Höhe der Verschleißraten entsprechen denen anderer Verschleißtests mit ähnlichen Parametern an suspensionsgespritzten WC/Co-Beschichtungen [173, 174].

Katranidis et al. [198] haben den Einfluss des Spritzabstands an konventionell gespritzten WC/Co 83/17 Beschichtungen untersucht. Sie haben beobachtet, dass der Verschleiß mit steigendem Abstand zunimmt. Die Verschleißraten für die Schichten liegen eine Potenz unter denen in dieser Arbeit. Die Testbedingungen sind dabei jedoch nicht vergleichbar. Dennoch haben eigene Verschleißtests an konventionell gespritzten Schichten gezeigt, dass die Verschleißrate geringer ist als bei den suspensionsgespritzten Schichten (Anhang Tabelle 6-1). Die Autoren konnten feststellen, dass der Tribofilm bei größeren Spritzabständen stärker ausgeprägt ist. Außerdem steigt die Zahl der Carbidausbrüche an. Der Einfluss des Abstands steigt dabei mit zunehmend steilerem Spritzwinkel. Eine vergleichbare Beobachtung konnte in dieser Arbeit nicht gemacht werden. Der Tribofilm setzt sich in der Arbeit von Katranidis et al. [198] hauptsächlich aus Cobalt- und Wolframoxid sowie Partikel des Gegenkörpers zusammen. Dies entspricht den Beobachtungen dieser Arbeit. Als Begründung für die höheren Verschleißraten bei großen Spritzabständen nennen die Autoren mehrere Ursachen. Zum einen steigt die Partikeltemperatur beim konventionellen Spritzen mit steigendem Abstand (vgl. Kapitel 5.2.2.2). Dadurch entsteht eine CO- und CO<sub>2</sub>-Porosität in der Schicht. Diese Art der Porosität kann auch von [270] beobachtet werden. Außerdem führt die hohe Temperatur zu einer vollständigen Lösung der Nanocarbide, was die mechanischen Eigenschaften der Schicht schwächt. Weiter führen die Autoren die Zersetzung der Carbide auf, die bei höheren Temperaturen zunimmt und zu einer Minderung der Duktilität der Matrix führt. Hinzu kommen noch die reduzierten Druckspannungen, die aus der verminderten Aufprallgeschwindigkeit resultieren. Als Hauptverschleißmechanismus bei großen Spritzabständen führen Katranidis et al. [198] Rissbildung unter der Schichtoberfläche auf, was zu großen Materialausbrüchen führt. Da die Partikeltemperatur bei den hier durchgeführten Versuchen mit dem Spritzabstand nicht steigt, treffen nur einige der Mechanismen, wie sie für konventionelle Schichten aufgeführt werden, zu. Durch die im allgemeinen hohen Temperaturen ist der Zersetzungsgrad bei allen Spritzabständen ähnlich (vgl. Kapitel 5.2.2.6). Daher hat dieser keinen signifikanten Einfluss auf die Verschleißrate. Lediglich bei 60 mm Abstand führt er zu einer starken Versprödung, was die Verschleißrate anhebt. Eine Porosität durch Gasbildung kann in keiner Beschichtung festgestellt werden. Der verminderte Verschleißwiderstand bei größerem Abstand kann in dieser

Arbeit vor allem auf die geringere Geschwindigkeit der Partikel zurückgeführt werden. Der Verschleißmechanismus bleibt die Matrixerosion mit anschließenden Carbidausbrüchen sowie der 3-Körper-Abrasivverschleiß. Ob bei einer weiteren Vergrößerung des Abstands die Rissbildung unter der Oberfläche beobachtet werden kann, muss mit weiteren Versuchen geklärt werden.

Der Reibkoeffizient liegt zwischen 0,61 (80 mm) und 0,74 (70 mm) (Abbildung 5-27 b). Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Reibkoeffizient bei 70 mm Abstand nach 100 m Gleitdistanz seinen Gleichgewichtswert noch nicht erreicht hat (Abbildung 5-27 a). Daher kann daraus geschlossen werden, dass der Spritzabstand keinen Einfluss auf den Reibkoeffizienten hat. Katranidis et al. [198] haben einen Anstieg des Reibkoeffizienten bei größerem Abstand festgestellt. Sie begründen dies mit der Zunahme des spröden Tribofilms. Die hieraus ausbrechenden Fragmente erhöhen laut den Autoren den gemessenen Reibkoeffizienten.

### **5.2.3 Einfluss des Suspensionsflusses**

In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass eine starke Decarburierung während des Suspensionsspritzens auftritt. Dies ist auf die hohen Partikeltemperaturen zurückzuführen. Da in dieser Arbeit Wasser als flüssige Phase zum Einsatz kommt, wurde der Flamme während des Spritzens durch die Verdampfungsenthalpie Energie entzogen. Im Gegensatz zu organischen Lösemitteln erfolgt so keine Verbrennung gasförmiger Kohlenwasserstoffe, was wiederum einen Energieeintrag bedeuten würde. Welchen Einfluss eine Erhöhung der Förderrate auf die Prozess- und Schichteigenschaften hat, wird in den folgenden Abschnitten erläutert.

#### **5.2.3.1 Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur**

Abbildung 5-28 a) stellt die Beziehung zwischen der Partikelgeschwindigkeit und der Suspensionsförderrate für 60 l/min bzw. 90 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff dar. Die mittlere Geschwindigkeit der Partikel mit 60 l/min Ethen bleibt über die gemessene Spanne des Suspensionsflusses konstant zwischen ca. 670 m/s und 690 m/s. Bei der Verwendung von 90 l/min Brenngas nimmt die mittlere Partikelgeschwindigkeit linear von ca. 900 m/s bei 25 ml/min auf ca. 830 m/s bei 90 ml/min ab.

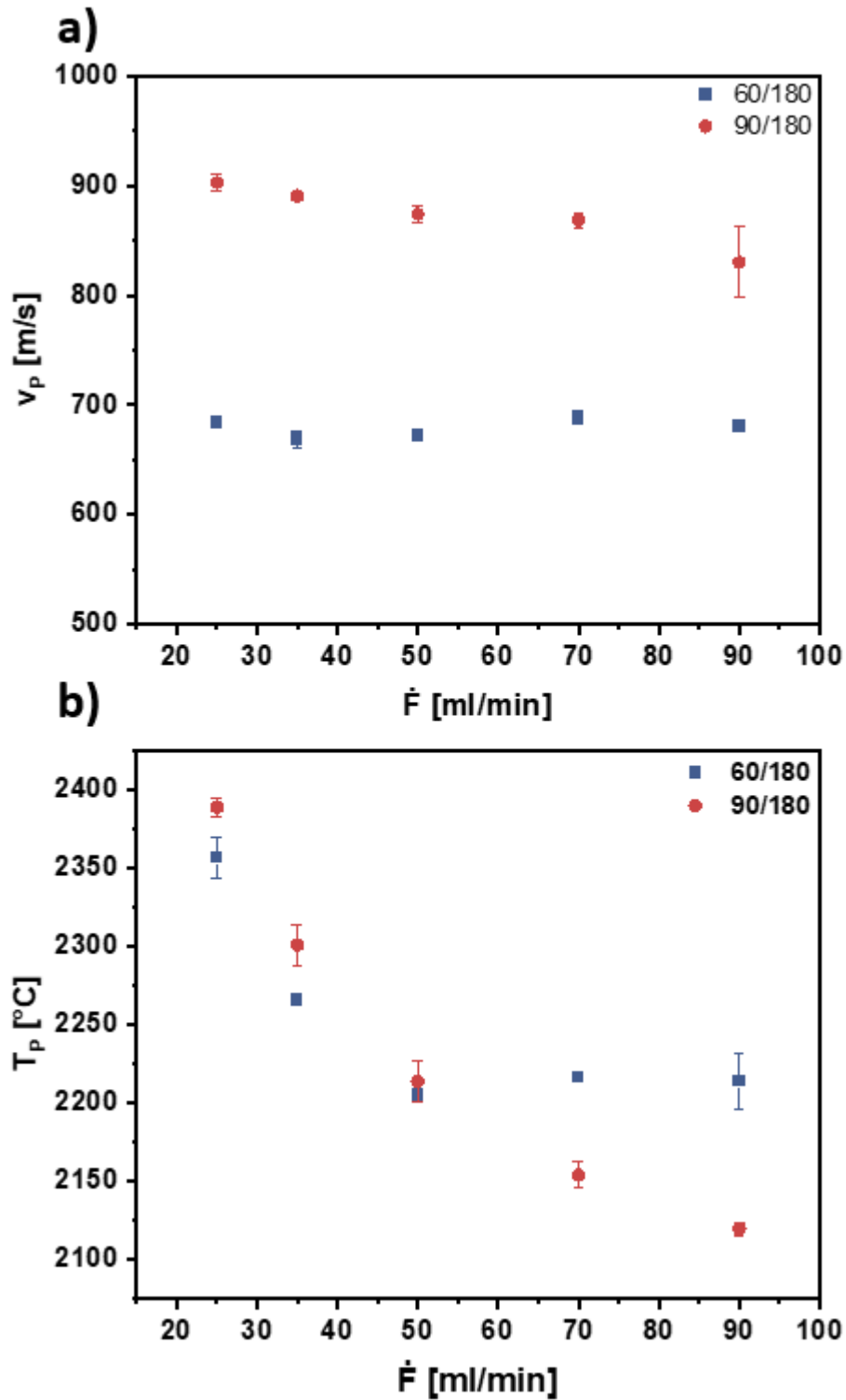


Abbildung 5-28: Partikelgeschwindigkeit  $v_p$  a) und Partikeltemperatur  $T_P$  b) in Abhängigkeit des Suspensionsflusses  $\dot{F}$  für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$  und  $C_2H_4/O_2 = 90/180$

Abbildung 5-28 b) zeigt die Beziehung zwischen der Partikeltemperatur und dem Suspensionsfluss für 60 l/min bzw. 90 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff. Die mittlere Partikeltemperatur nimmt mit 60 l/min Ethen von ca. 2360 °C (25 ml/min) auf ca. 2200 °C (50 ml/min) ab. Bei höheren Suspensionsflüssen ändert sich die Partikeltemperatur nicht

mehr. Mit 90 l/min Ethen erfolgt die Temperaturreduktion kontinuierlich von ca. 2390 °C (25 ml/min) auf ca. 2120 °C (90 ml/min). Der Verlauf flacht mit zunehmender Suspensionszufuhr ab.

### 5.2.3.2 Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur

Abbildung 5-28 a) zeigt zwei unterschiedliche Geschwindigkeitsverläufe in Abhängigkeit des Suspensionsflusses. Für die Gasparameter 60 l/min C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 180 l/min O<sub>2</sub> ist die Partikelgeschwindigkeit unabhängig von der Suspensionszufuhr. Bei 90 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff sinkt die Geschwindigkeit bei höherem Suspensionsfluss.

Die Partikel beschleunigen durch den Impulsübertrag der Gasströmung. Werden mehr Partikel in die Flamme injiziert, wird der Impuls auf eine größere Masse verteilt. Der Definition des Impulses nach resultiert daraus eine Verringerung der Geschwindigkeit. Dieses Verhalten ist bei den Gasparametern mit 90 l/min Ethen zu beobachten. Allerdings fällt die Geschwindigkeitsreduktion im Vergleich zur Massenzunahme gering aus. Das zeigt, dass die Geschwindigkeit der Partikel nicht allein vom Impulsübertrag der Gasströmung abhängt. Dies ist auch bei den Gasparametern mit 60 l/min Brenngas zu beobachten, bei denen die Geschwindigkeit unabhängig von der Förderrate ist. Neben dem Impulsübertrag verursachen größere Agglomerate eine Geschwindigkeitsreduktion, da diese aufgrund ihrer höheren Masse langsamer beschleunigen. Solche großen Agglomerate entstehen bei hohen Suspensionsflüssen [161]. Der Brennkammerdruck ist ein weiterer Faktor, der einen Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit hat [178, 189, 190]. Durch den gesteigerten Suspensionsfluss verdampft ein größeres Volumen an Wasser, was zu einer Brennkammerdruckerhöhung führt. Dadurch steigt die Partikelgeschwindigkeit. Dieser Einfluss wirkt sich bei anfänglich niedrigerem Brennkammerdruck (60 l/min C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) stärker aus als bei höherem Brennkammerdruck (90 l/min C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Daher hat der Suspensionsfluss bei geringerem Brenngasfluss keinen Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit, wohingegen diese bei größerem Brenngasfluss leicht abfällt.

Die Partikeltemperaturen sind in Abbildung 5-28 b) über den Suspensionsfluss aufgetragen. Hier ist beiden Gasparametersätzen gemeinsam, dass die Partikeltemperatur mit zunehmender Suspensionszufuhr sinkt. Diese Abkühlung ist auf die Verdunstungsenthalpie des Wassers zurückzuführen. Die Verbrennung von Ethen liefert 1324 kJ/mol Energie. Das entspricht bei 60 l/min bzw. 90 l/min 3546 kJ/min bzw. 5320 kJ/min. Die Verdunstungsenthalpie von Wasser beträgt 40,6 kJ/mol. Bei einem Suspensionsfluss von 25 ml/min werden dem System durch die Verdampfung ca. 55 kJ/min entzogen. Bei einem Fluss von 90 ml/min steigt der Energieentzug proportional auf 197 kJ/min. Zusätzlich wird der Flamme die Energie entzogen, die zum Aufheizen des Wassers bzw. des Wasserdampfes benötigt wird. Für 25 ml/min ergibt sich dadurch ein Gesamtenergieentzug (aufheizen auf 1500 °C) von 132 kJ/min. Bei 90 ml/min entspricht dieser 475 kJ/min. Die Energie, die zum Aufheizen

und Schmelzen der Partikel benötigt wird, ist im Vergleich hierzu vernachlässigbar. Der Energieentzug durch die Erhöhung des Suspensionsflusses kann bei Partikeln mit hohem Schmelzpunkt dazu führen, dass die Partikel nicht mehr vollständig aufschmelzen [147]. Der leicht regressive Verlauf der Partikeltemperatur mit 90 l/min C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> deutet darauf hin, dass das Wasser nicht mehr vollständig in der Brennkammer verdampft. Dadurch erfolgt der Energieentzug über einen größeren Zeitraum und die Partikel nehmen mehr Energie auf. Bei 60 l/min Ethen reicht der kühlende Effekt lediglich bis zu einem Suspensionsfluss von 50 ml/min. Danach erfolgt keine weitere Abkühlung der Partikel. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei diesen Gasparametern das Wasser nur bis zu dieser Förderrate vollständig verdampft wird. Da die Gastemperatur bei über 2000 °C liegt, scheint diese Begründung jedoch nicht schlüssig. Um die Ursache für dieses Verhalten herauszufinden sind weitere Versuche nötig.

Oberste Berghaus et al. [171] haben beim Spritzen von nicht stabilisierten WC/Co Suspensionen einer ähnliche Temperaturreduktion durch Erhöhung des Flusses erreicht. Bemerkenswert dabei ist, dass die Suspension auf Ethanolbasis war. Nach dem Energieentzug durch die Verdampfung wird dem System bei organischen Lösemitteln durch die Verbrennung des Dampfes wieder Energie zugeführt. Da jedoch keine Temperaturerhöhung festzustellen war, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbrennung des Dampfes nicht vollständig stattgefunden hat, sodass die Energiebilanz negativ war.

### 5.2.3.3 Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

In Abbildung 5-29 sind REM-Aufnahmen der Querschliffe der Schichten mit unterschiedlichen Förderraten in 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Die darauf erkennbaren Schichten folgen der Substratkontur und füllen alle Unebenheiten und kleine Hinterschneidungen aus. An der Substratoberfläche sind, wie in Abbildung 5-7, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körner eingebettet, die vom Sandstrahlprozess stammen. Die Schichten sind bei allen Suspensionsflüssen sehr dicht und weisen eine Porosität von  $\varepsilon < 0,1\%$  auf (Tabelle 5-6). Wie bei der Variation der Prozessgase und des Abstands sind im Matrixmaterial unterschiedliche Grauschattierungen zu erkennen.

Tabelle 5-6: Porosität in Abhängigkeit des Suspensionsflusses mit den Gasparametern C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 60/180

Suspensionsfluss [ml/min]	Porosität [%]
25	0,05 ±0,03
37	0,06 ±0,04
51	0,06 ±0,02

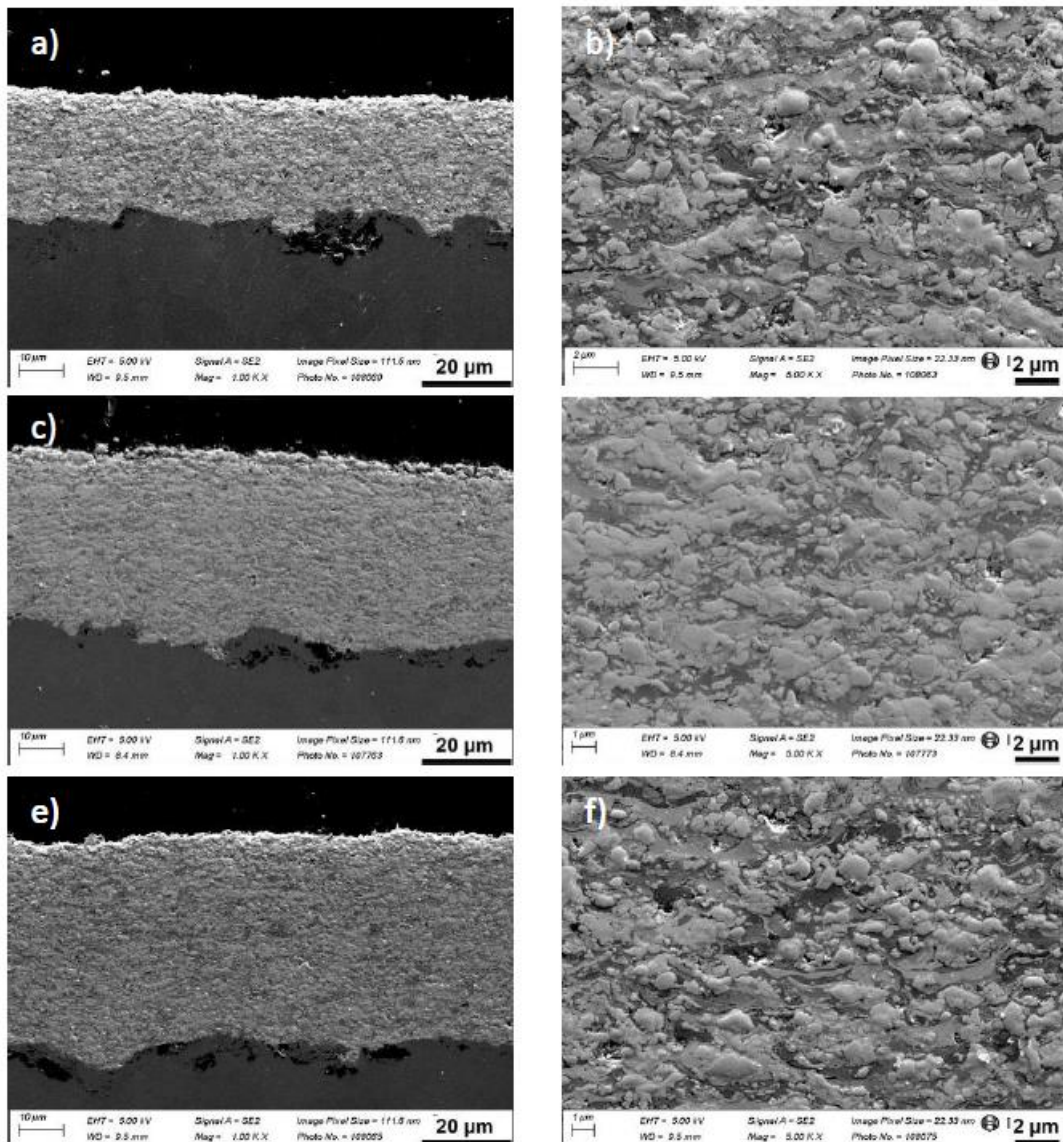


Abbildung 5-29: Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Suspensionsflusses; a), b) 25 ml/min; c), d) 37 ml/min; e), f) 51 ml/min; a), c), e), 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), 5000-fache Vergrößerung

Tabelle 5-7 listet die Rauheiten, Schichtdicken und Auftragsraten der Beschichtungen mit unterschiedlichen Suspensionsflüssen auf. Die Rauheit  $R_a$  variiert zwischen  $R_a = 1,25 \mu\text{m}$  (51 ml/min) und  $R_a = 1,47 \mu\text{m}$  (37 ml/min). Die Schichtdicke nimmt von ca.  $25 \mu\text{m}$  bei 25 ml/min Suspension linear auf ca.  $47 \mu\text{m}$  bei 51 ml/min zu. Das entspricht einer Auftragsrate zwischen 20 % und 23 %.

Tabelle 5-7: Rauheit  $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit des Spritzabstands

Suspensionsfluss [ml/min]	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Auftragsrate [%]
25	$1,41 \pm 0,12$	$8,87 \pm 0,80$	$24,93 \pm 1,36$	23
37	$1,47 \pm 0,08$	$9,62 \pm 0,67$	$32,63 \pm 1,28$	20
51	$1,25 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,57$	$47,03 \pm 1,46$	21

#### 5.2.3.4 Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Die Variation des Suspensionsflusses hat bei Betrachtung von Abbildung 5-29 keinen signifikanten Einfluss auf die Schichtmorphologie. Die Substratanbindung ist bei allen Volumenströmen sehr gut. Dies und die geringe Porosität aus Tabelle 5-6 lassen darauf schließen, dass sich die Partikel beim Aufprall auf das Substrat plastisch gut verformen. Das ist auf die hohe Partikelgeschwindigkeit zurückzuführen, die für die verwendeten Spritzparameter unabhängig vom Suspensionsfluss ist (Abbildung 5-28 a). Die Partikeltemperatur nimmt zwar bei höherem Suspensionsfluss ab, sie bleibt jedoch mit  $> 2200\text{ °C}$  über der Schmelztemperatur von Cobalt ( $1495\text{ °C}$ ). Somit wird die Verformbarkeit der Partikel beim Aufprall nicht beeinflusst. Das Spritzen von nano-TiO<sub>2</sub>-Suspensionen mit Isopropanol als Lösemittel mittels HVSFS hat bei der Verdoppelung der Suspensionszufuhr von 20 ml/min auf 39 ml/min zu Bereichen mit nur teilweise oder nicht aufgeschmolzenen Partikeln geführt [161]. Die Autoren sehen den Grund in der Formierung großer Agglomerate, die durch die aufgenommene Energie nicht vollständig aufgeschmolzen werden konnten. Ähnliche Agglomerate sind auch beim Spritzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen mittels HVSFS aufgetreten [152]. Auch hier ist in der flüssigen Phase Isopropanol enthalten. Durch die höhere Förderate des organischen Lösemittels müsste durch die Verbrennungsenthalpie, die größer als die Verdampfungsenthalpie ist, mehr Energie zum Aufschmelzen bereitstehen. Dass der höhere Fluss bei organischen Lösemitteln ebenfalls zu einer geringeren Partikeltemperatur führen kann, haben Messungen von Oberste Berghaus et al. ergeben [171]. Da die Schmelztemperatur von Cobalt jedoch unter der von TiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> liegt, schmilzt das Matrixmaterial bei den hier vorgestellten Versuchen vollständig auf. Die abgerundeten Kanten der Carbidkörner weisen bei allen Förderraten auf ein randnahes Lösen des WC hin. Die Grauschattierungen im Matrixmaterial resultieren, wie bei den in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Versuchen, aus unterschiedliche Elementzusammensetzungen von W, Co, C und Sauerstoff. Die Rauheit der Schichten unterscheidet sich bei 25 ml/min und 37 ml/min kaum. Der Versuch mit 51 ml/min erzielt eine um 12 % - 15 % niedrigere Rauheit. Kiilakoski et al. [167] haben beim Spritzen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspensionen bei der Verdoppelung des Suspensionsflusses eine Reduktion der Rauheit um 12 % festgestellt. Die Erklärung der Autoren hierfür ist, dass die Tropfen, die mit weniger Suspension entstehen, besser zerkleinert werden. Die daraus resultierenden kleineren Tropfen würden schneller abbremsen und somit eine höhere Rauheit verursachen. Die Messung der Partikelgeschwindigkeit (Abbildung 5-28 a) hat jedoch gezeigt, dass  $v_p$  konstant bei ca. 680 m/s liegt. Eine Erklärung könnte die Anzahl der Partikel liefern. Durch den höheren Suspensionsfluss befinden sich mehr Partikel im Spritzstrahl als bei niedrigeren Flüssen. Daher besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit Vertiefungen des vorherigen Übergangs zu schließen. Aus dem Ausgleich der Unebenheiten resultiert die niedrigere Rauheit. Um diese These zu bestätigen, sind jedoch weitere Untersuchungen nötig.



Die Anzahl der Partikel, die auf die Substratoberfläche gespritzt werden, nimmt proportional zum Suspensionsfluss zu. Daher nimmt auch die Schichtdicke annähernd linear zu. Bei Betrachtung der Auftragsrate ist zu erkennen, dass der Volumenstrom keinen Einfluss auf diese hat. Durch die gleichbleibende Partikelgeschwindigkeit (ca. 680 m/s) und durchgehend hohe Partikeltemperatur ( $>2200\text{ °C}$ ) ist die Wahrscheinlichkeit des Haftenbleibens für jedes Partikel beim Aufprall gleich, wodurch sich die Unabhängigkeit der Auftragsrate vom Suspensionsfluss ergibt. Im Gegensatz dazu konnten Zhang et al. [147] beim Spritzen von  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit Induktionsplasma feststellen, dass die Porosität mit zunehmender Förderrate steigt und die Auftragsrate abnimmt. Da  $\text{TiO}_2$  mit  $1855\text{ °C}$  einen höheren Schmelzpunkt als Cobalt ( $1495\text{ °C}$ ) hat, reicht die Abkühlung durch die Verdampfungsenthalpie scheinbar aus, um den Aufschmelzgrad zu reduzieren. Hieraus resultieren die gesteigerte Porosität und die abnehmende Auftragsrate.

### 5.2.3.5 Ergebnisse Phasenanalyse

Die Decarburierung des Hartmetalls bei unterschiedlichen Förderraten wurde anhand von Phasenanalysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) beurteilt (Abbildung 5-30). Die Diffraktogramme der Beschichtungen zeigen keine signifikanten Unterschiede.

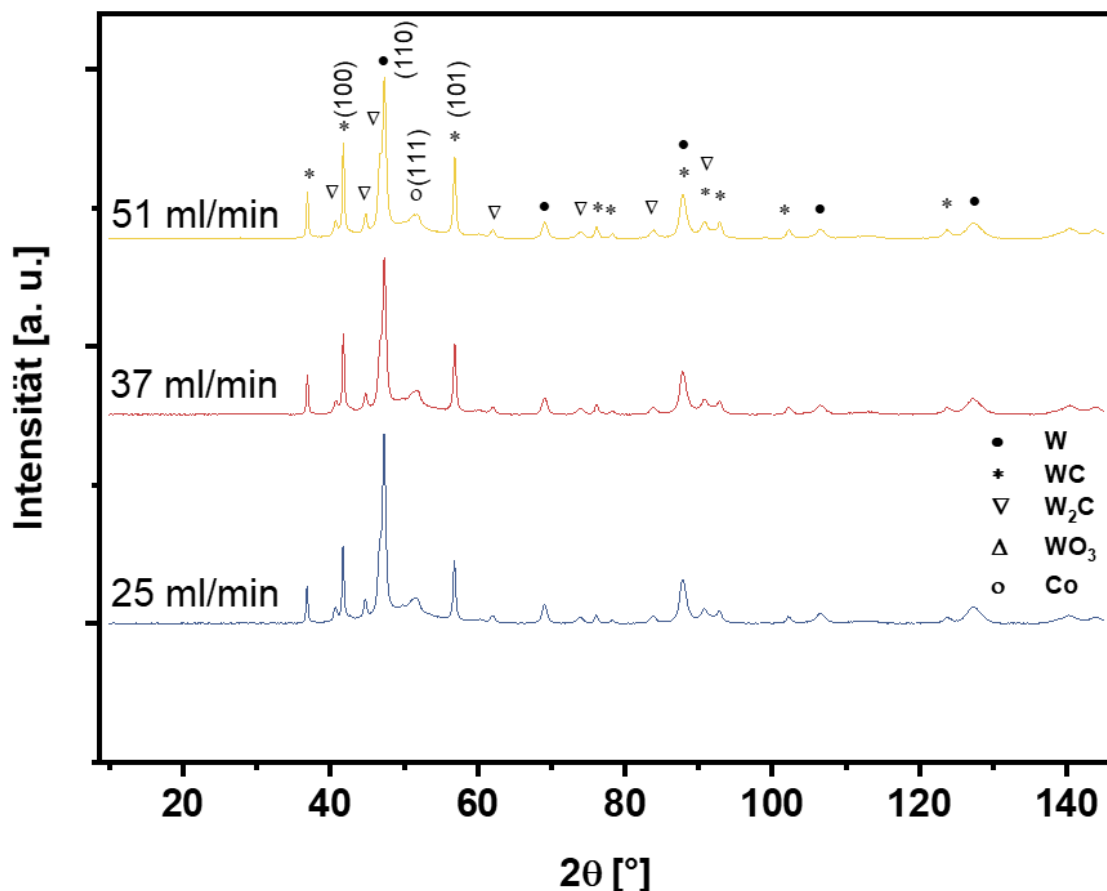


Abbildung 5-30: Diffraktogramm der Schichten bei unterschiedlichen Suspensionsförderraten für die Gasparameter  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 60/180$ ; W (bcc), WC (hcp),  $\text{W}_2\text{C}$  (hcp),  $\text{WO}_3$  (m),  $\text{CoWO}_4$  (m)

Bei allen Messungen dominiert der (110)-Reflex des kubisch raumzentrierten Wolframs. Neben den WC-Reflexen sind auch noch  $W_2C$ -Reflexe und der Co-Hauptreflex zu erkennen. Es treten keine Reflexe kristalliner  $\eta$ -Phasen oder von Oxiden auf. Anhand des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC konnten Kristallitgrößen zwischen 31 nm (51 ml/min) und 35 nm (37 ml/min) berechnet werden (Anhang Tabelle 6-1).

### 5.2.3.6 Diskussion Phasenanalyse

Durch die Erhöhung der geförderten Suspensionsmenge von 25 ml/min auf 51 ml/min sinkt die Partikeltemperatur von ca. 2350 °C auf 2200 °C. Die Partikeltemperatur ist, wie in den vorangegangenen Kapiteln bereits erwähnt, der Haupteinflussfaktor für die Decarburierung. Beim konventionellen Spritzen von Pulvern werden Partikeltemperaturen von unter 1800 °C erreicht. Bei diesen Temperaturen ist der Kohlenstoffverlust sehr gering. Durch die kleineren Partikel beim Suspensionsspritzen und dem damit verbundenen großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen heizen die Partikel schneller auf und erreichen höhere Temperaturen. Die Temperaturreduktion um 150 °C, die in den Versuchen erreicht werden konnte, reicht nicht aus, um die Decarburierung vollständig zu unterbinden (Abbildung 5-30). Dies liegt daran, dass die Partikel mit 2200 °C immer noch so heiß sind, dass der Zersetzungsvorgang des Carbids während der Flugphase stattfindet. Es ist jedoch zu beobachten, dass die normierte Intensität ( $I/I_{W(110)}$ ) der WC- und  $W_2C$ -Reflexe mit steigendem Suspensionsfluss zunimmt (Abbildung 5-31). Dies deutet auf eine geringere Zersetzungsrate des WC und  $W_2C$  zu Wolfram aufgrund der Temperaturreduktion hin. Bei Betrachtung des (111)-Reflexes des kubisch flächenzentrierten Cobalts ist keine signifikante Abhängigkeit der Intensität vom Suspensionsfluss festzustellen.

Da bei den verwendeten Gasparametern (60 l/min  $C_2H_4$ , 180 l/min  $O_2$ ) auch bei weiterer Steigerung des Suspensionsflusses keine Temperaturreduktion mehr erreicht werden konnte (Abbildung 5-28 b), ist es über die Einstellung der Suspensionszufuhr nicht möglich eine vergleichbare Temperatur wie beim konventionellen Spritzen zu erreichen. Mit anderen Gasparametern (90 l/min  $C_2H_4$ , 180 l/min  $O_2$ ) ist zwar eine weitere Temperaturreduktion durch eine Steigerung der Suspensionsförderung bis 90 ml/min möglich, die Temperatur liegt mit 2120 °C jedoch immer noch deutlich über der des konventionellen Pulverspritzens. Es hat sich gezeigt, dass bei Suspensionsflüssen von 90 ml/min und mehr die Stabilität des Spritzprozesses abnimmt, da sich Ablagerungen in Brennkammer und Expansionsdüse bilden. Daher ist es auch bei diesen Parametern nicht möglich, die Temperaturen beliebig über die Förderrate zu regulieren.

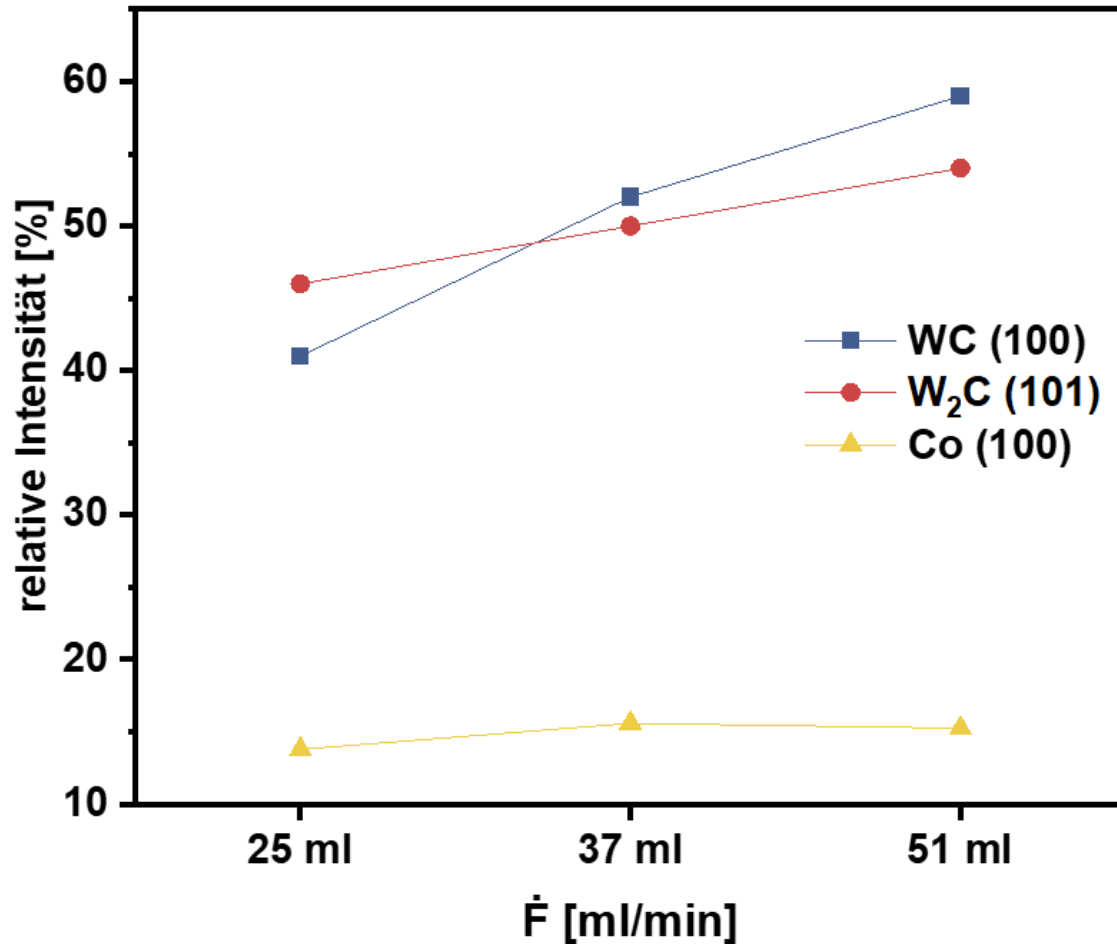


Abbildung 5-31: Normierte Intensität  $I/I_{W(110)}$  in Abhängigkeit des Suspensionsflusses  $\dot{F}$  für die Hauptreflexe der Phasen WC, W<sub>2</sub>C und Co

### 5.2.3.7 Ergebnisse Härtemessung

Abbildung 5-32 stellt den Verlauf der Härte und des elastischen Eindringmoduls (EIT) bei verändertem Volumenstrom der Suspension und mit den Gasparametern von V2 (siehe Tabelle 5-1) dar. Die mittlere Härte der Schicht beträgt bei einem Suspensionsfluss von 25 ml/min ca. 830 HV<sub>0,03</sub>. Bei 37 ml/min liegt die mittlere Härte bei ca. 730 HV<sub>0,03</sub> und bei 51 ml/min bei ca. 760 HV<sub>0,03</sub>. Der mittlere EIT bleibt bei 25 ml/min und 37 ml/min konstant bei 172 GPa bzw. 176 GPa und steigt auf 200 GPa bei 51 ml/min Suspension an.

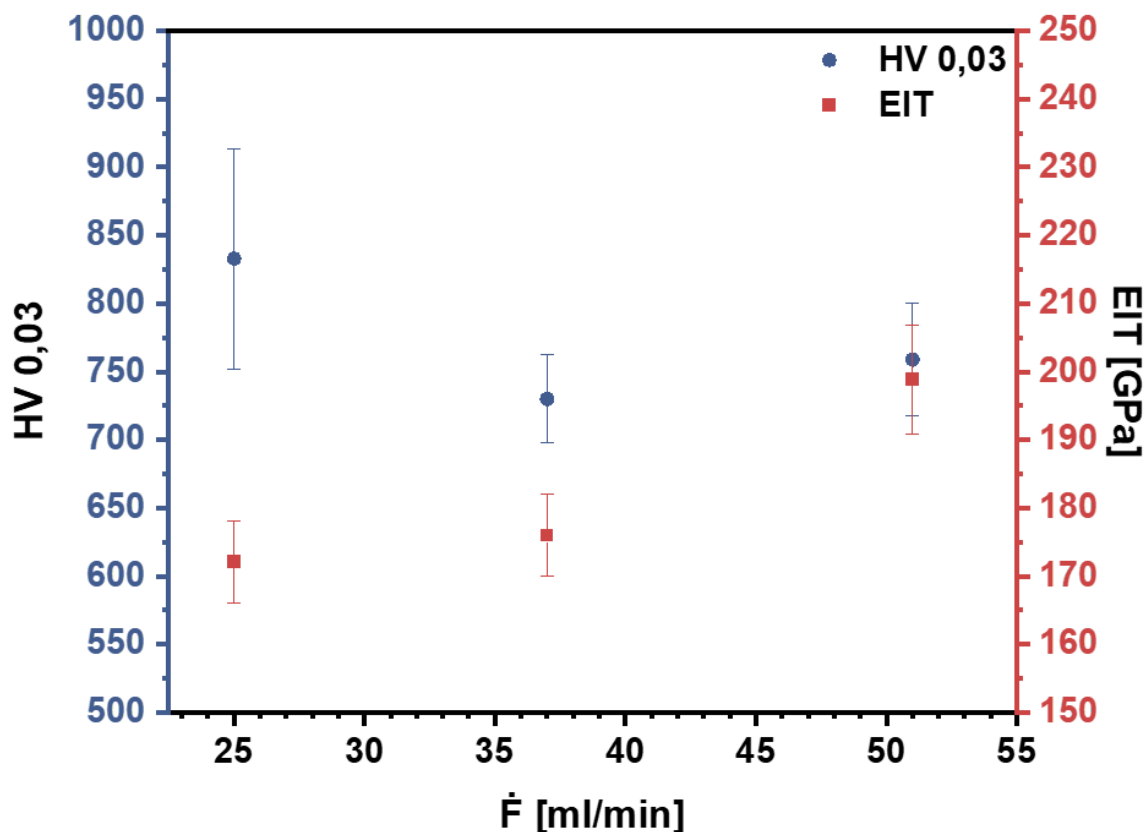


Abbildung 5-32: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit des Suspensionsflusses  $\dot{F}$  für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$

### 5.2.3.8 Diskussion Härtemessung

Die vorhandenen Phasen in der Beschichtung beeinflussen deren Härte. Kapitel 5.2.3.6 hat dargelegt, dass mit steigendem Suspensionsfluss die relative Intensität von WC und  $W_2C$  steigt. Die dadurch vermutete Zunahme der Härte kann in Abbildung 5-32 nicht beobachtet werden. Die mittlere Härte der Beschichtung mit dem geringsten Suspensionsfluss weist sogar den höchsten Wert mit 830 HV<sub>0,03</sub> auf. Dabei ist jedoch die große Standardabweichung von  $\pm 80$  HV<sub>0,03</sub> zu berücksichtigen. Unter diesem Umstand unterscheiden sich die Härten für die unterschiedlichen Förderraten kaum. Das deutet darauf hin, dass sich die Phasenzusammensetzung nicht signifikant geändert hat.

Die Härte resultiert neben der Phasenzusammensetzung auch aus der Partikelgeschwindigkeit und -temperatur, die die Druckspannungen in der Beschichtung beeinflussen [198]. Die Partikelgeschwindigkeit ist für die verwendeten Gasparameter (60 l/min  $C_2H_4$ , 180 l/min  $O_2$ ) jedoch unabhängig vom Suspensionsfluss. Die im Mittel ca. 85 HV höhere Härte bei 25 ml/min könnte auf eine verstärkte Matrixaufhärtung durch die höheren Partikeltemperaturen hinweisen. Kiilakoski et al. [167] haben beim Suspensionsspritzen von  $Cr_2O_3$  mit niedrigeren Suspensionsflüssen eine sinkende Schichthärte festgestellt. Sie begründen das damit, dass die Tropfen in der Brennkammer stärker zerkleinert werden. Aus diesen kleinen Tropfen resultieren Partikel, die schneller abgebremst werden als größere Partikel. Daher

seien die Druckspannungen und die Härte für diese Schichten geringer. Wie oben beschrieben kann kein Einfluss der Suspensionsförderrate auf die Partikelgeschwindigkeit bei den verwendeten Parametern festgestellt werden. Bei anderen Gasparametern (90 l/min C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 180 l/min O<sub>2</sub>) nimmt die Partikelgeschwindigkeit sogar mit sinkendem Suspensionsfluss zu, was zu einer höheren Härte führen müsste. Wie bei den bereits vorgestellten Ergebnissen der Gas- und Abstandsvariation hat die Kristallitgröße keinen signifikanten Einfluss auf die Härte (Anhang Tabelle 6-1).

Der EIT bleibt bei 25 ml/min und 37 ml/min nahezu konstant bei ca. 174 GPa. Eine Erhöhung der Förderrate auf 51 ml/min führt zu einer Steigerung des EIT auf 200 GPa. Dieses Verhalten deutet auf eine Versprödung der Matrix hin. Dies kann jedoch in der Phasenanalyse nicht beobachtet werden, da sich der Anteil des duktilen Cobalts im Vergleich nicht geändert hat. Hinzu kommt, dass die Partikeltemperatur bei dieser Förderrate am geringsten ist. Um eine Begründung für dieses Verhalten zu liefern, bedarf es weiterer Untersuchungen.

#### 5.2.3.9 Ergebnisse Verschleißtest

Die REM-Aufnahmen der Verschleißspuren des Schwing-Gleitverschleißtests für verschiedene Förderraten werden in Abbildung 5-33 dargestellt. Wie schon bei der Abstandsvariation weisen die Verschleißspuren die gleichen Merkmale wie bei der Gasvariation (vgl. Kapitel 5.2.1.9) auf. Innerhalb der Variation des Suspensionsflusses sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. An den Enden der Verschleißspur ist wieder ein schwarzer Tribofilm zu erkennen, der in abgeschwächter Form auch innerhalb der Verschleißspur vorhanden ist.

Die Schicht-, Kugel- und Gesamtverschleißrate der Schichten und Kugeln für verschiedene Suspensionsflüsse sind in Abbildung 5-34 dargestellt. Der mittlere Verschleiß der Beschichtung beträgt bei einem Suspensionsfluss von 25 ml/min  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Bei 37 ml/min Suspension fällt der Mittelwert auf  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Bei weiterer Erhöhung des Volumenstroms sinkt der mittlere Schichtverschleiß auf ca.  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (51 ml/min). Der mittlere Kugelverschleiß beträgt ca.  $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (25 ml/min),  $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (37 ml/min) und  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (51 ml/min).

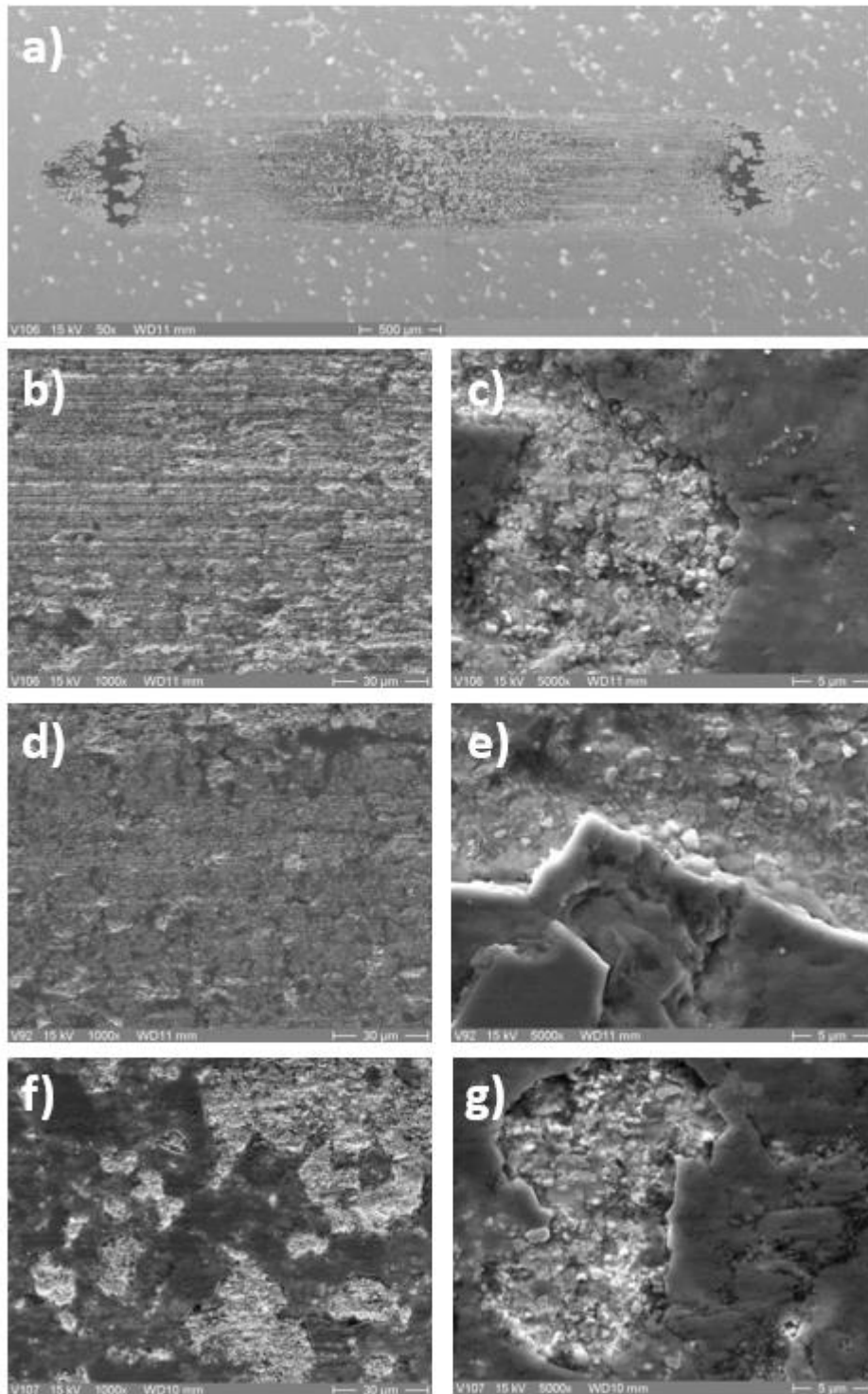


Abbildung 5-33: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren bei unterschiedlichen Förderraten a), b), c) 25 ml/min; d), e) 37 ml/min; f), g) 51 ml/min

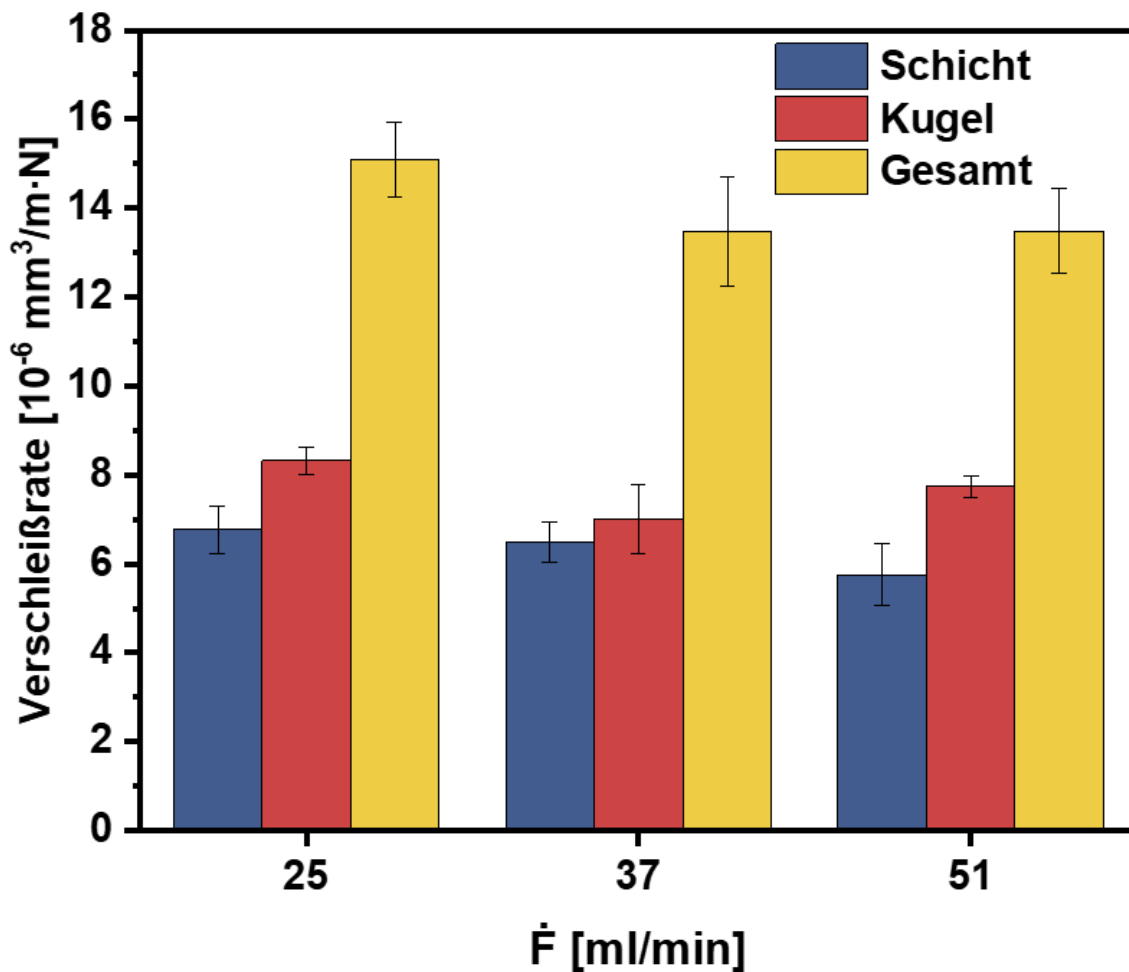


Abbildung 5-34: Schicht-, Kugel- und Gesamtverschleißrate in Abhängigkeit des Suspensionsflusses  $\dot{F}$  für die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$

Die Entwicklung der Reibkoeffizienten im Laufe des Gleitversuchs mit unterschiedlichen Suspensionsmengen werden in Abbildung 5-35 a) dargestellt. Der Reibkoeffizient steigt bei allen Beschichtungen zuerst auf sein Maximum an. Die Reibkoeffizient der Beschichtungen mit 25 ml/min und 37 ml/min Suspension erreichen nach ca. 25 m bzw. 30 m ihr Maximum. Danach sinkt der Reibkoeffizient auf seinen Gleichgewichtswert. Dieser liegt bei 0,61 (37 ml/min) bzw. 0,7 (25 ml/min) (Abbildung 5-35 b). Der Reibkoeffizient der Beschichtung mit 51 ml/min Suspension ist am Ende des Versuchs noch nicht am Gleichgewichtswert angekommen. Er beträgt am Ende der Messung 0,73.

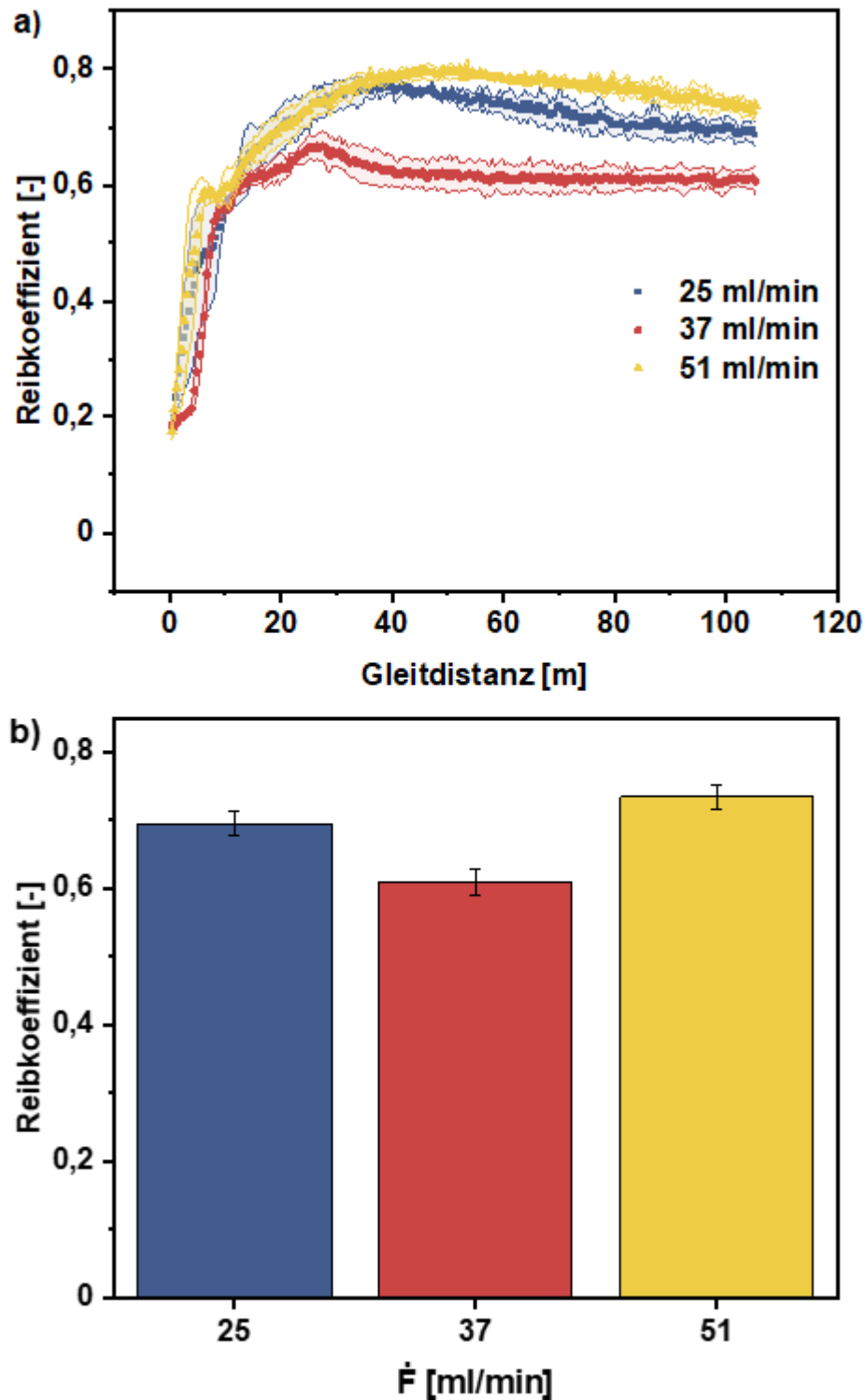


Abbildung 5-35: a) Vergleich der Reibkoeffizienten mit 25 ml/min, 37 ml/min und 51 ml/min Suspension über die Gleitdistanz; b) Vergleich der Reibkoeffizienten im Gleichgewicht für 25 ml/min, 37 ml/min und 51 ml/min Suspension;  $\dot{F}$  = Suspensionsfluss

### 5.2.3.10 Diskussion Verschleißtest

Beim Gleitverschleißtest ist die Verschleißrate von der Kugel-Schicht-Kombination abhängig. In den vorangegangenen Kapiteln wurde gezeigt, dass sich die Schichteigenschaften durch die Variation der Förderrate kaum ändern. Jaworski et al. konnten bei der Variation



des Suspensionsflusses ihrer  $\text{TiO}_2$ -Suspension ebenfalls keinen Einfluss auf die Schichteigenschaften feststellen [271]. Dieses Ergebnis spiegelt sich in der hier ermittelten Verschleißrate wider.

Auf den REM-Bildern in Abbildung 5-33 ist, wie bei der Variation der Prozessgase und des Abstands (Kapitel 5.2.1.9 und Kapitel 5.2.2.9) ein Tribofilm zu erkennen. An den Enden der Verschleißspur ist er sehr stark ausgeprägt, da er dort durch den Richtungswechsel von der Kugel abgeschert wurde. Der Ursprung des Tribofilms ist die tribochemische Reaktion von Grund- und Gegenkörper mit dem Umgebungssauerstoff. Da die Schichtmorphologie und die Testbedingungen sich durch die Variation der Förderrate nicht ändern, tritt der Film bei allen Verschleißtests auf. Durch die Sprödeheit des Tribofilms brechen abrasive Partikel heraus. Diese Partikel verursachen Furchen, die den Verschleiß vorantreiben (Abbildung 5-33 b). Somit sind auch bei der Suspensionsflussvariation der 3-Körper-Abrasivverschleiß und die Matrixerosion und anschließendem Herausbrechen der Carbide die vorherrschenden Verschleißmechanismen. In der Mitte der Verschleißspur ist wieder der netzartige Aufbau des Tribofilms zu erkennen (Abbildung 5-33 a), was laut [257] auf harte Testbedingungen hindeutet.

Da die Förderrate die Eigenschaften der Beschichtung nahezu nicht beeinflusst, ist auch kein deutlicher Unterschied bei der Verschleißrate zu erwarten. Der Schichtverschleiß zeigt wie erwartet bei den unterschiedlichen Suspensionsflüssen keinen signifikanten Unterschied. Der Mittelwert liegt lediglich bei 51 ml/min mit  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  unter der Verschleißrate bei niedrigeren Flüssen ( $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (25 ml/min) und  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (37 ml/min)). Unter Berücksichtigung der Standardabweichung relativiert sich dieser Unterschied jedoch wieder. Falls die Verschleißrate bei höherer Förderrate tatsächlich sinkt, könnte das auf den geringeren Zersetzungsgrad des Carbids durch die Temperaturreduktion hindeuten (Kapitel 5.2.3.6). Bei der Kugelverschleißrate ist keine Abhängigkeit vom Volumenstrom zu erkennen. Sie liegt bei 25 ml/min mit  $8,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  am höchsten und bei 37 ml/min mit  $7,0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  am niedrigsten. Aufgrund der Schichthärte, die durchgehend über der Kugelhärte liegt, ist der Kugelverschleiß größer als der Schichtverschleiß. Durch den hohen Kugelverschleiß, der auch durch die höchste Schichthärte hervorgerufen wird, ist der Gesamtverschleiß bei 25 ml/min am größten.

Der Reibkoeffizient liegt zwischen 0,73 (51 ml/min) und 0,61 (37 ml/min). Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Koeffizient bei 51 ml/min den Gleichgewichtswert noch nicht erreicht hat. Dass der Gleichgewichtswert bei einigen Versuchen am Versuchsende noch nicht erreicht ist, kann an Partikeln liegen, die sich zwischen Kugel und Schicht verklemmen. Diese verschleifen während des Tests, wodurch der Reibkoeffizient nur langsam sinkt.

## 5.2.4 Einfluss der Rheologieadditivkonzentration

Das Rheologieadditiv verhindert durch den Aufbau einer 3D-Struktur aus Wasserstoffbrückenbindungen das Sedimentieren der WC/Co-Partikel. In Kapitel 5.1.3 wurde gezeigt, dass die Konzentration des Stellmittels die rheologischen Eigenschaften der Suspension beeinflusst. Durch ein Anheben der Konzentration von 0,6 % auf 1,4 % steigt die Viskosität und eine Kompaktierung der Suspension kann verhindert werden. Das folgende Kapitel beschreibt die Auswirkungen der Konzentrationssteigerung auf die Schichteigenschaften. Dazu werden die Ergebnisse der Spritzversuche mit 1,4 % Rheologieadditiv mit den Ergebnissen der Versuche mit 0,6 % Additiv (Kapitel 5.2.1) verglichen.

### 5.2.4.1 Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur

In Abbildung 5-36 sind die Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv für unterschiedliche Gasparameter gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass sich diese beiden Größen unabhängig von der Additivkonzentration verhalten.

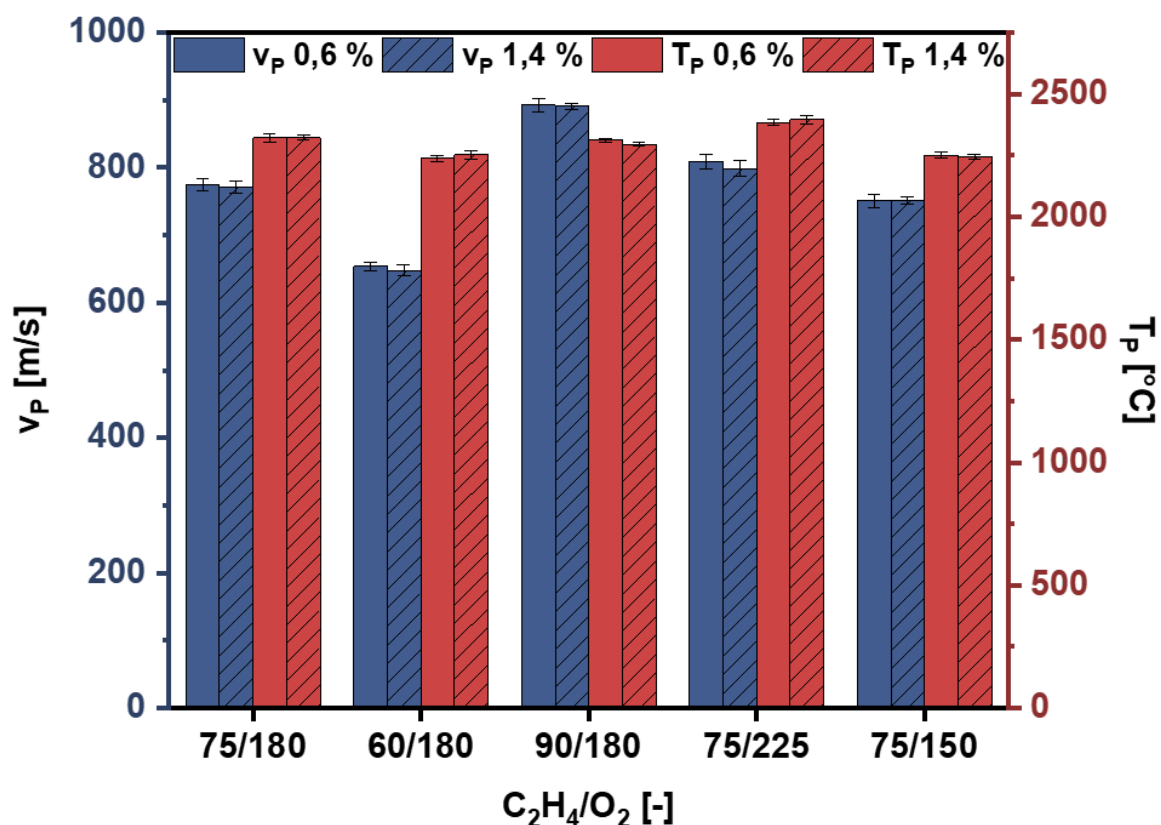


Abbildung 5-36: Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  und Partikeltemperatur  $T_P$  für verschiedene Gasparameter und Additivkonzentrationen

Die geringste Geschwindigkeit weisen die Gasparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$  mit ca. 650 m/s auf. Bei gleichbleibender Sauerstoffmenge erhöht sich die Geschwindigkeit mit steigendem Brenngasstrom auf etwa 890 m/s mit 90 l/min Ethen (ca. 770 m/s bei 75/180). Bei gleich-

bleibendem Ethenstrom ändert sich die Geschwindigkeit nur leicht bei steigendem Sauerstofffluss (ca. 750 m/s bei  $C_2H_4/O_2 = 75/150$  und ca. 800 m/s bei  $C_2H_4/O_2 = 75/225$ ). Die Partikeltemperatur liegt bei allen Parametern über 2240 °C. Dabei erreichen die Parameter  $C_2H_4/O_2 = 75/150$  die geringste Temperatur. Mit ungefähr 2400 °C zeigen die Partikel mit den Gasparametern  $C_2H_4/O_2 = 75/225$  die höchste Temperatur.

#### 5.2.4.2 Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur

Die Konzentration des Stellmittels beeinflusst die viskosen und elastischen Eigenschaften der Suspension. Dass diese Eigenschaften einen Einfluss auf die Tropfenbildung im LVE-Bereich haben, konnten Giménez-Ribes und seine Kollegen in ihrer Untersuchung zeigen [272]. Die Partikel, die bei der Injektion der Suspension in der Brennkammer entstehen, werden durch den Impulsübertrag der Gasströmung beschleunigt. Da der Impuls von der Masse der Partikel abhängt, sollte sich die Geschwindigkeit ändern, sobald sich die Masse der Partikel ändert. Beim Vergleich der Partikelgeschwindigkeiten für die verschiedenen Gasparameter mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv (Abbildung 5-36) zeigt sich, dass die Partikelgeschwindigkeit unabhängig von der Stellmittelkonzentration ist. Das deutet darauf hin, dass sich die Masse der Partikel durch die Additivkonzentration nicht ändert. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Giménez-Ribes et al. [272] findet die Tropfenbildung beim Suspensionspritzen nicht im LVE-Bereich statt. Mit dem verwendeten Injektordurchmesser von 0,8 mm und einer Förderrate von 35 ml/min ergibt sich am Injektor eine Scherrate von  $\dot{\gamma} > 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Die Viskosität der Suspension mit 1,4 % Additiv beträgt bei einer Approximation des strukturviskosen Verhaltens bei dieser Scherrate ca. 1,6 mPas. Mit 0,6 % liegt die berechnete Viskosität bei etwa 0,9 mPas. Da die Frequenz während des Frequenztests das äquivalente Maß der Probenbeanspruchung zur Scherrate bei der Fließkurve ist, sinkt auch das elastische Verhalten der Probe drastisch (vgl. Abbildung 5-5). Durch die hohe Beanspruchung der Suspension bei der Injektion, nähern sich die viskosen und elastischen Eigenschaften der Suspensionen mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv an, sodass die Konzentration scheinbar keinen Einfluss auf den Tropfenbildungsmechanismus hat. Beim Vergleich der Partikeltemperaturen in Abbildung 5-36 fällt auf, dass diese ebenfalls unabhängig von der Stellmittelkonzentration ist. Dieser Sachverhalt deutet ebenfalls darauf hin, dass sich die Tropfenbildung durch die Additivkonzentration nicht ändert. In der Literatur sind keine Versuche mit Rheologieadditiven beim thermischen Spritzen dokumentiert. In einer Veröffentlichung von Oberste Berghaus [196] wurde jedoch einer ethanolbasierten  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$ -Suspension Ethylenglykol zugegeben. Durch die viskose Flüssigkeit sollte die Suspensionsviskosität erhöht und damit die Sedimentationsgeschwindigkeit erniedrigt werden. Der Anteil von Glykol wurde zwischen 0 % und 70 % variiert. Dabei zeigte sich, dass die Partikelgeschwindigkeit bis zu einer Konzentration von 40 % konstant bei ca. 750 m/s blieb. Bei einer Konzentration von 70 % stieg die Geschwindigkeit auf ungefähr

875 m/s. Die Autoren vermuten, dass der hohe Anteil an Glykol zu einer besseren Dispergierung der Partikel führt und sich somit die Größe der gespritzten Partikel verringert. Diese werden im Gasstrahl schneller beschleunigt. Die Partikeltemperatur steigt in der oben genannten Veröffentlichung quasi linear mit der Glykolkonzentration an. Da Glykol einen höheren Siedepunkt sowie eine geringere Verbrennungsenthalpie als Ethanol hat, ist dieses Ergebnis etwas überraschend. Auch hier ziehen die Autoren die bessere Dispergierbarkeit und die daraus resultierenden kleineren Partikel als Erklärung heran. Die kleineren Partikel heizen durch ihr größeres A/V-Verhältnis im Gasstrahl schneller auf. Da in der hier vorliegenden Arbeit der sedimentationsstabilisierende Effekt bereits bei kleinen Konzentrationen von 0,6 % bzw. 1,4 % erzielt wird, ist eine Vergleichbarkeit mit der Untersuchung von Oberste Berghaus et al. [196] kritisch zu beurteilen. Auch wenn der Wirkmechanismus für die Stabilisierung der Suspension ein anderer ist, zeigt die Studie jedoch, dass große Mengen an viskosen Flüssigkeiten die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur beeinflussen können.

### 5.2.4.3 Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

In Abbildung 5-37 sind REM-Aufnahmen der Querschliffe der Versuche mit 1,4 % Rheologieadditiv dargestellt, die denen mit 0,6 % Additiv (Abbildung 5-7) ähneln. Für jeden Versuch ist ein Bild mit 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung gezeigt. Die Beschichtung folgt der Substratkontur und füllt alle Unebenheiten und kleine Hinterschneidungen aus. An der Substratoberfläche sind wie bei allen vorausgegangenen Versuchen Korundpartikel zu sehen, die auf den Sandstrahlprozess zurückzuführen sind. Die Schichten sind dicht, es sind jedoch im Vergleich zu 0,6% Rheologieadditiv (Abbildung 5-7) vermehrt Mikroporen zu sehen, die zum Teil eine Ausdehnung von mehreren hundert Nanometern haben. Diese Poren sind gleichmäßig in der Beschichtung verteilt und bilden eine Gesamtporosität von  $\varepsilon = 0,4 \% (C_2H_4/O_2 = 75/180) - 2,2 \% (C_2H_4/O_2 = 75/225)$  (Tabelle 5-8). Das Matrixmaterial weist unterschiedliche Grauschattierungen auf, was weiterhin auf eine unterschiedliche Elementzusammensetzung zurückzuführen ist.

Tabelle 5-9 listet die Rauheiten, Schichtdicken und Auftragsraten der Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv für unterschiedliche Gasparameter auf. Die Rauheit  $R_a$  liegt zwischen  $1,68 \mu m (C_2H_4/O_2 = 60/180)$  und  $9,49 \mu m (C_2H_4/O_2 = 75/225)$ . Die Schichtdicke variiert zwischen  $22,33 \mu m (C_2H_4/O_2 = 75/225)$  und  $56,29 \mu m (C_2H_4/O_2 = 90/180)$ . Die Auftragsrate liegt zwischen  $20 \% (C_2H_4/O_2 = 60/180)$  und  $42 \% (C_2H_4/O_2 = 90/180)$ .

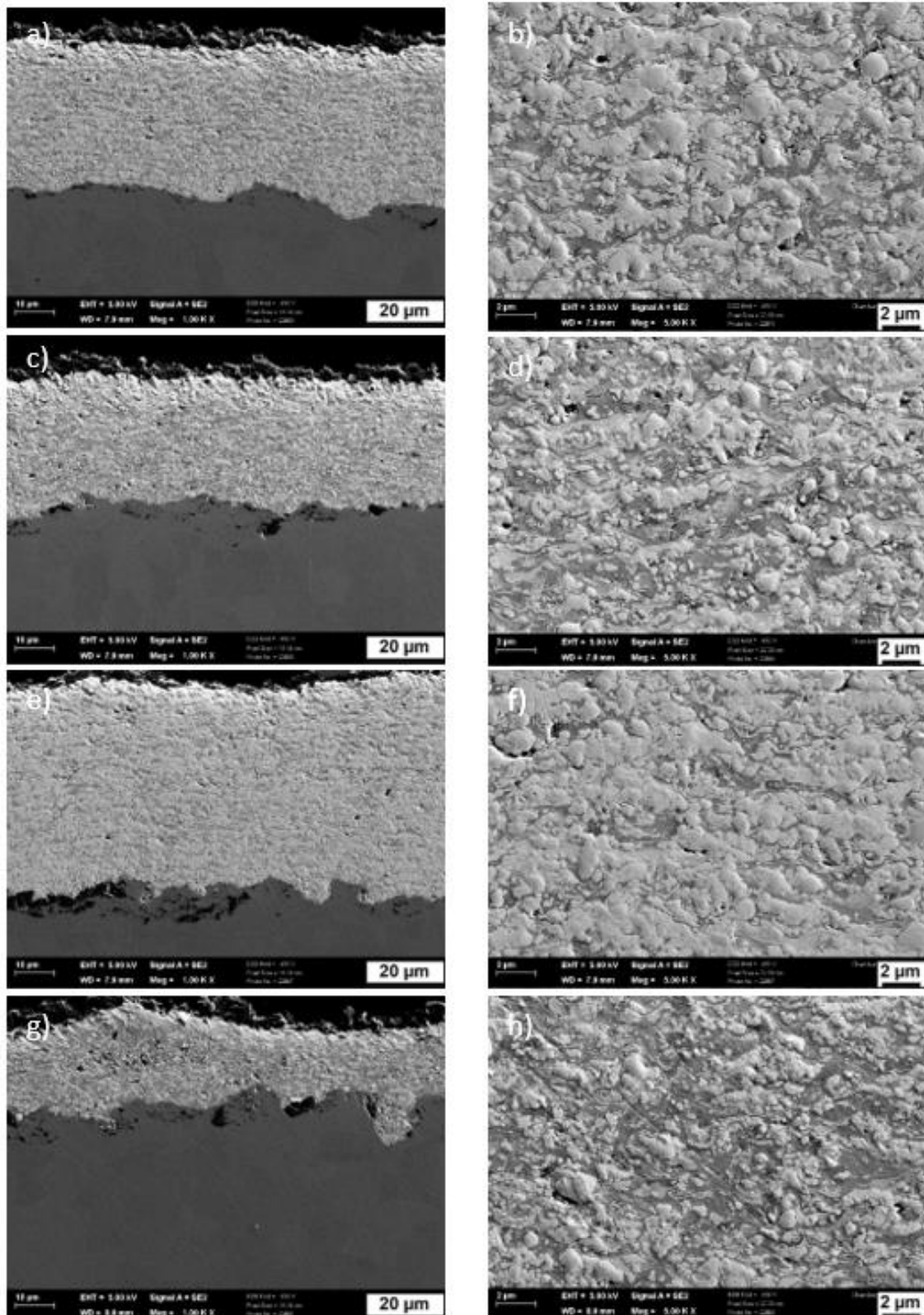


Abbildung 5-37: Schichtmorphologie mit 1,4 % Rheologieadditiv in Abhängigkeit der Gasparameter; a), b) 75/180; c), d) 60/180; e), f) 90/180; g), h) 75/225; a), c), e), g) 1000-facher Vergrößerung; b), d), f), h) 5000-facher Vergrößerung.

Tabelle 5-8: Porosität in Abhängigkeit der Gasparameter 1,4 % Rheologieadditiv

Gasparameter	Porosität 1,4 % [%]
75/180	0,44 ±0,09
60/180	1,14 ±0,14
90/180	0,87 ±0,67
75/225	2,24 ±1,29

Tabelle 5-9: Rauheit  $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit der Gasparameter mit 1,4 % Rheologieadditiv

Gasparameter	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Auftragsrate [%]
75/180	1,75 ±0,36	11,42 ±2,49	38,48 ±1,92	32
60/180	1,68 ±0,19	11,01 ±1,45	34,01 ±1,70	20
90/180	2,82 ±0,80	18,06 ±4,42	56,29 ±2,81	42
75/225	9,49 ±2,05	45,02 ±7,04	22,33 ±1,12	25

#### 5.2.4.4 Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Kapitel 5.2.4.1 hat gezeigt, dass die Konzentration des Rheologieadditivs keinen Einfluss auf die Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur hat. Daher sollte sich die Schichtmorphologie ebenfalls nicht ändern. Abbildung 5-37 zeigt, dass die Schichten sehr ähnlich zu den bisher vorgestellten Schichten sind. Sie folgen der Substratkontur und weisen unterschiedliche Graustufen in der Matrix auf, die auf einen unterschiedlichen Gehalt an Wolfram, Cobalt und Kohlenstoff durch die Decarburierung hindeutet. Die Porosität ist jedoch im Vergleich zu den Versuchen mit 0,6 % Rheologieadditiv um 0,27 % - 2,04 % erhöht. Da die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur unabhängig von der Additivkonzentration sind, lässt die Porosität auf eine veränderte Partikelmorphologie schließen. Um diese optisch beurteilen zu können, wurden die Spritzpartikel in einem Wasserbad gequenchet und anschließend REM-Aufnahmen angefertigt. Darauf zeigt sich, dass mit 1,4 % Additiv poröse Partikel mit mehreren Mikrometern Ausdehnung vorhanden sind (Abbildung 5-38 Pfeil). Diese treten mit 0,6 % Stellmittel nicht auf (Anhang Abbildung 6-11). Beim Auftreffen auf die Substratoberfläche verdichten sich diese großen porösen Partikel nicht vollständig und bringen somit die Poren in die Beschichtung ein. Ein Grund für diese Porosität könnte eine Gasentwicklung sein. Beim thermischen Spritzen ist dieses Phänomen durch die Bildung von  $\text{CO}_2$  bekannt [198, 270]. Diese konnte allerdings bisher bei den Beschichtungen nicht festgestellt werden. Durch den Harnstoff im Additiv wird Stickstoff in die Suspension gebracht. Bei den hohen Temperaturen kann der Stickstoff zu  $\text{NO}_x$ -Gasen reagieren. Diese Gase könnten bei einer Konzentration von 1,4 % dazu führen, dass einige Partikel eine poröse Struktur bilden, die beim Aufprall nicht vollständig verdichtet wird.

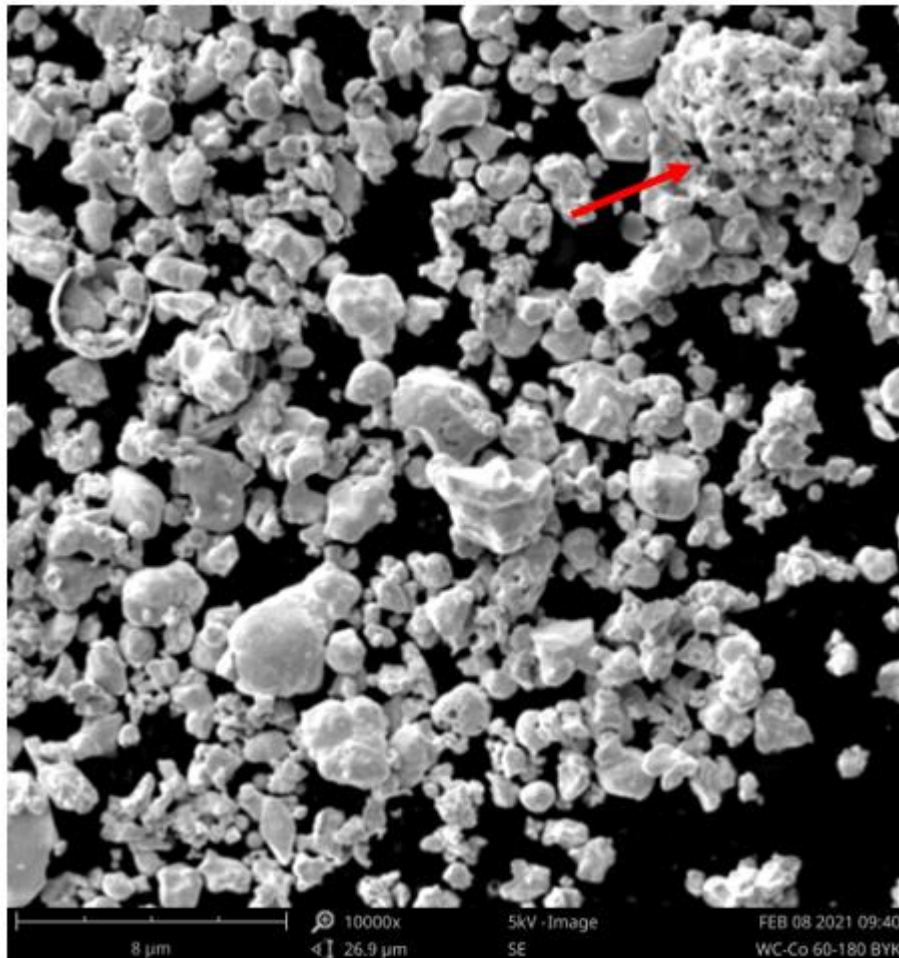


Abbildung 5-38: Gequenchte Spritzpartikel aus einer WC/Co-Suspension mit 1,4 % Rheologieadditiv; Spritzparameter  $C_2H_4/O_2 = 60/180$

Die Rauheit der Schichten ist mit Ausnahme des Versuchs mit den Gasparametern von V4 genauso groß oder niedriger wie die Rauheit konventionell gespritzter Schichten. Im Vergleich mit den Schichten, die aus Suspensionen mit 0,6 % Stellmittel gespritzt wurden, ist die Rauheit bei 1,4 % jedoch erhöht. Dies kann ebenfalls mit den Partikeln erklärt werden, die aufgrund der  $NO_x$ -Porosität nicht vollständig abflachen. Das Spitting ist bei den Gasparametern von V4 stärker ausgeprägt als bei den Versuchen mit 0,6 % Stellmittel. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die porösen Partikel durch ihre hohe Oberfläche leichter Überhitzen und durch ihre Größe stärkere Anbackungen bilden. Die Auftragsrate liegt mit 20 % - 42 % in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen mit 0,6 % Additiv.

#### 5.2.4.5 Ergebnisse Phasenanalyse

Die vollständigen Diffraktogramme der Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv sind in Abbildung 5-39 a) dargestellt. Sie gleichen den Diffraktogrammen aus Abbildung 5-11 für 0,6 % Stellmittel. In der Abbildung dominieren die (110)-Reflexe des kubisch raumzentrierten Wolframs. Neben Wolfram ist auch WC und  $W_2C$  vorhanden. Das WC ist bei den Parametern  $C_2H_4/O_2 = 75/225$  am schwächsten ausgeprägt. Hinzu kommen die Reflexe von

Wolframoxid und Cobaltwolframat. Im direkten Vergleich von 0,6 % und 1,4 % Additiv für die Parameter ( $C_2H_4/O_2 = 75/180$ ) (Abbildung 5-39 b) wird ersichtlich, dass bei der höheren Additivkonzentration die Cobaltwolframat- und Wolframoxid-Reflexe stärker ausgeprägt sind, was auf einen größeren Anteil dieser Phasen in der Beschichtung hindeutet. Gleichzeitig verlieren die WC-Reflexe an Intensität während die Höhe der  $W_2C$ -Reflexe konstant bleibt. Bei den Gasparametern  $C_2H_4/O_2 = 60/180$ , bei denen bei 0,6 % keine Oxidphasen auftreten, werden diese auch mit 1,4 % nur schwach sichtbar (Abbildung 5-39 c). Anhand des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC konnte eine Kristallitgröße zwischen 31 nm ( $C_2H_4/O_2 = 90/180$ ) und 33 nm ( $C_2H_4/O_2 = 60/180$ ) bestimmt werden (Anhang Tabelle 6-1).

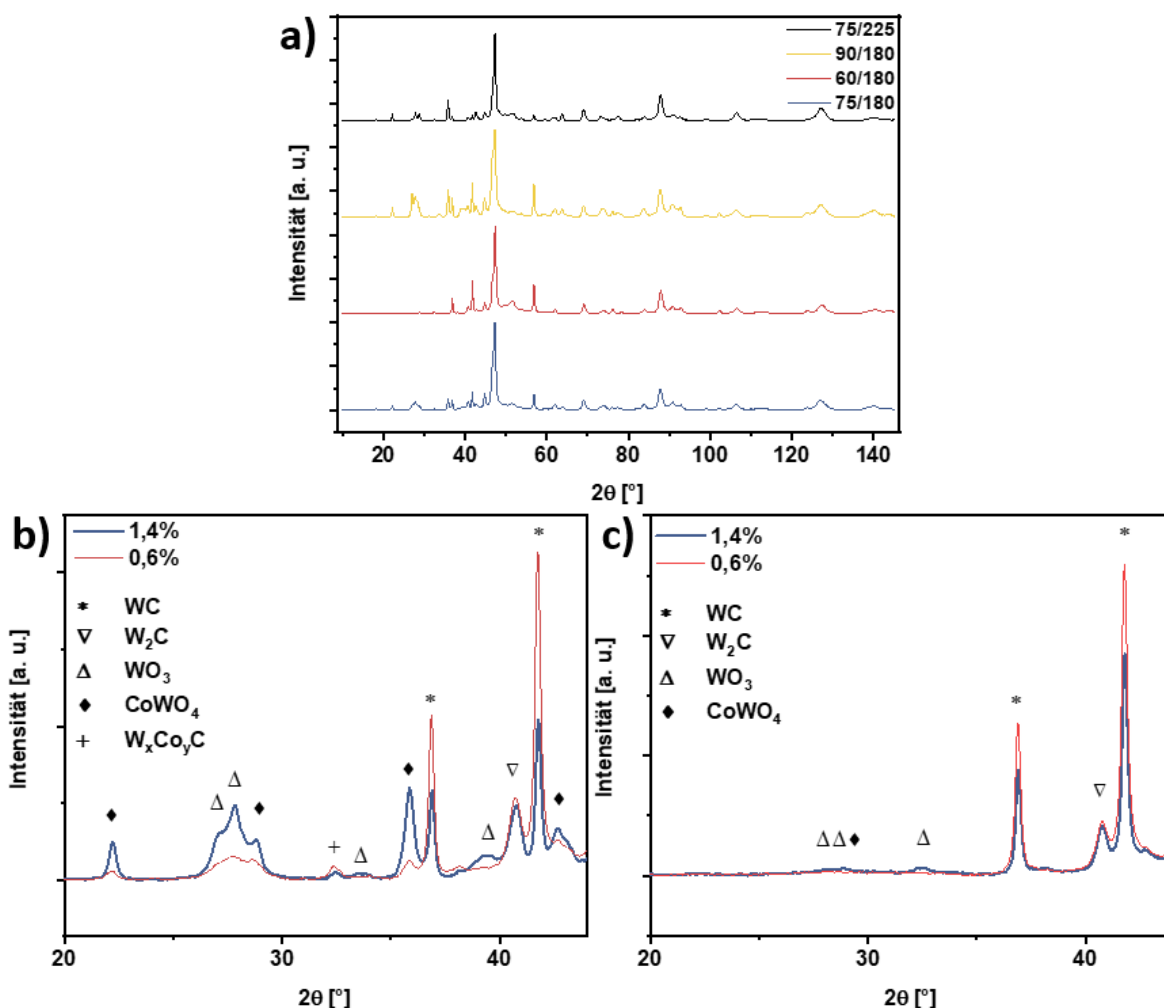


Abbildung 5-39: a) Diffraktogramme der Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv für verschiedene Gasparameter  $C_2H_4/O_2$ ; Vergleich der Diffraktogramme mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv für die Gasparameter von V1 b) und V2 c); WC (hdp),  $W_2C$  (hdp),  $WO_3$  (m),  $CoWO_4$  (m),  $W_xCo_yC$  (kubisch)

#### 5.2.4.6 Diskussion Phasenanalyse

Durch die Erhöhung der Rheologieadditivkonzentration werden die viskosen und elastischen Eigenschaften der Suspension beeinflusst. Durch das Anheben der Konzentration von 0,6 % auf 1,4 % kann dadurch die Kompaktierung der Suspension unterbunden werden



(vgl. Kapitel 5.1.1). Auf die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur hat die Variation der Stellmittelmenge keinen Einfluss (vgl. Kapitel 5.2.4.1). Bei der Schichtmorphologie hat sich jedoch eine erhöhte Porosität und Rauheit gezeigt (vgl. Kapitel 5.2.4.3). Bei Betrachtung des vollständigen Diffraktogramms in Abbildung 5-39 a) scheint es auch hier keinen Unterschied zwischen den Konzentrationen zu geben. Bei der Gegenüberstellung der Diffraktogramme mit 0,6 % und 1,4 % Additiv für die Gasparameter von V1 (Abbildung 5-39 b) ist jedoch zu erkennen, dass die Intensität der Oxid-Reflexe bei letzterem angestiegen ist. Hinzu kommt, dass die WC-Reflexe an Stärke verlieren. In den Kapiteln 5.2.1.6 und 5.2.2.6 wurde dargestellt, dass die Bildung der Oxidphasen hauptsächlich von der Substrattemperatur abhängt. Bei gleichbleibender Temperatur steigt der Oxidationsgrad, wenn die reaktive Oberfläche größer wird. Durch die porösen Agglomerate, die sich mit 1,4 % Stellmittel bilden (vgl. Abbildung 5-38) wird das Oberflächen/Volumen-Verhältnis gesteigert. Die dadurch vergrößerte Oberfläche steigert vermutlich den Oxidationsgrad. Die poröse Struktur begünstigt das Aufheizen großer Partikel bzw. Agglomerate bis in den Kern. Dadurch decarburieren auch die innenliegenden Bereiche, die bei dichten Agglomeraten vor der Zersetzung geschützt sind. Das erklärt die abnehmende Intensität der WC-Reflexe. Beim Vergleich der Diffraktogramme mit den Gasparametern von V2 bestätigt sich, dass die Oberflächentemperatur für die Oxidation verantwortlich ist (Abbildung 5-39 c). Die Oberflächentemperatur, die aus diesen Parametern resultiert, ist nicht hoch genug, um die Oxidation der Schicht zu ermöglichen. Selbst die größere reaktive Oberfläche bei den Versuchen mit 1,4 % Additiv oxidiert kaum. Dass die Decarburierung durch die porösen Partikel verstärkt wird, ist jedoch auch bei diesen Parametern zu beobachten.

#### 5.2.4.7 Härtemessung

Die Ergebnisse der Härtemessungen an den Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv für die unterschiedlichen Gasparameter sind in Abbildung 5-40 dargestellt. Aufgrund der geringen Schichtdicke wurde auf eine Messung an der Schicht mit den Gasparametern  $C_2H_4/O_2 = 75/225$  verzichtet. Die Härte liegt für die Gasparameter von V2 bei ca. 676 HV<sub>0,03</sub>. Durch die Steigerung des Ethenstroms auf 75 l/min steigt die Härte im Mittel auf ca. 1022 HV<sub>0,03</sub>. Mit den Parametern von V3 erreicht sie ihr Maximum von ca. 1224 HV<sub>0,03</sub>. Der EIT ist bei 60 l/min und 75 l/min mit ca. 180 GPa gleich. Bei 90 l/min Ethen steigt er auf 227 GPa.

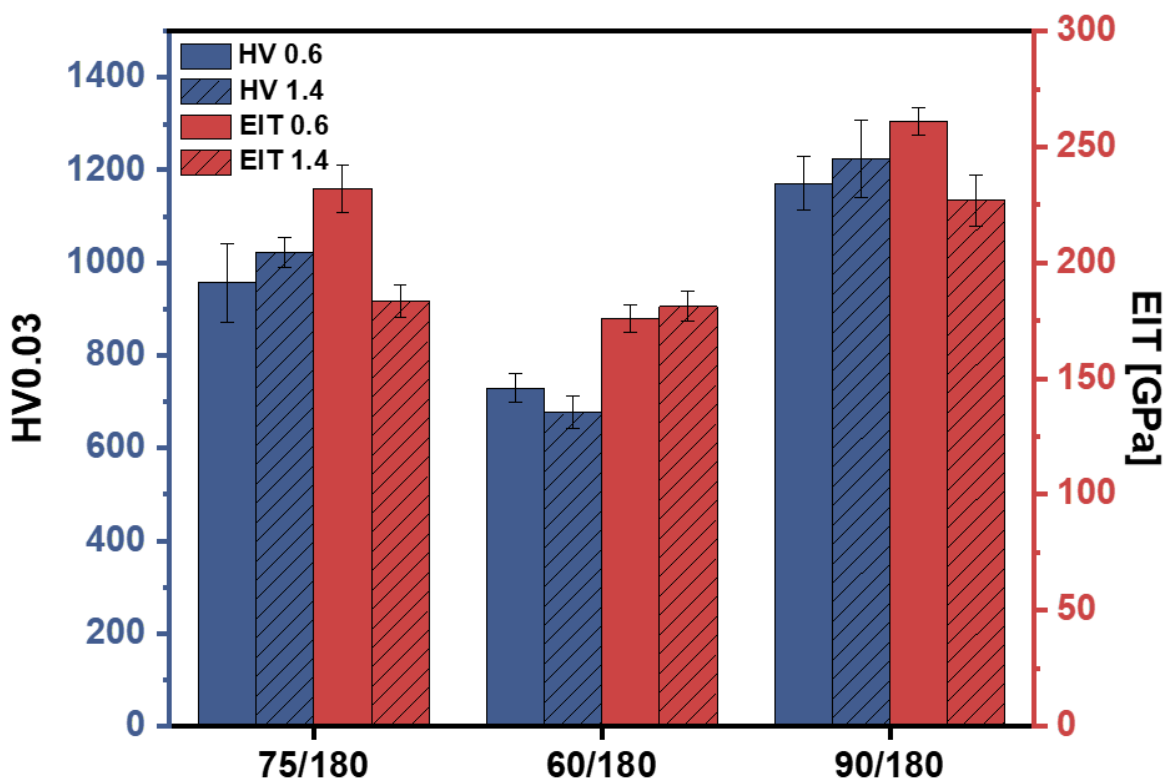


Abbildung 5-40: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit der Gasparameter mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv

#### 5.2.4.8 Diskussion Härtemessung

Die Vickers-Härte wurde an drei Beschichtungen gemessen. Aufgrund der geringen Schichtdicke und Qualität wurde auf die Messung bei der Beschichtung mit den Gasparametern von V4 verzichtet. Es zeigt sich, dass die Härte im Rahmen der Standardabweichung unabhängig von der Additivkonzentration ist (Abbildung 5-40), auch wenn die Kristallitgröße 2 nm ( $C_2H_4/O_2 = 60/180$ ) bis 4 nm ( $C_2H_4/O_2 = 90/180$ ) durch die Additivzugabe sinkt (Anhang Tabelle 6-1) und somit eine leichte Härtesteigerung erwarten lässt. Durch die Verringerung der Stützwirkung beim Eindringen des Indenters resultiert eine höhere Porosität häufig in einem niedrigeren Härtewert [191]. Die geringe Porosität mit < 1,14% scheint sich jedoch nicht auf die Stützwirkung der Beschichtung auszuwirken. Einer leichten Verringerung der Härte durch die Porosität könnte im Gegenzug auch eine leichte Steigerung durch den höheren Anteil an harten Oxidphasen entgegenstehen. Das Elastizitätsmodul bleibt bei den Parametern von V2 ebenfalls unbeeinflusst. Es liegt bei ca. 180 GPa. Bei den Parametern von V1 und V3 ist jedoch eine Abnahme von 49 GPa bzw. 34 GPa zu verzeichnen. Hier scheint die Porosität die elastischen Eigenschaften der Schicht zu steigern. Dieses Verhalten ist auch bei Bildung von Mikrorissen bekannt [224]. Risse konnten im REM nicht detektiert werden.

### 5.2.4.9 Ergebnisse Verschleißtest

Aufgrund der geringen Schichtdicke und Schichtqualität wurde auf die Durchführung eines Verschleißtests an der Schicht mit 1,4 % Rheologieadditiv und den Gasparametern von V4 verzichtet. Die REM-Aufnahmen der Verschleißspur an der Beschichtung mit 1,4 % Rheologieadditiv und den Gasparametern von V2 ist in Abbildung 5-41 dargestellt. Da sich die REM-Aufnahmen der verschiedenen Verschleißspuren bisher nicht signifikant unterscheiden haben, wurde auf weitere Aufnahmen der Verschleißspuren verzichtet. An den Enden der Verschleißspur ist wieder ein schwarzer Tribofilm zu sehen (Abbildung 5-41 a). Dieser ist innerhalb der Verschleißspur etwas schwächer ausgeprägt. In Abbildung 5-41 b) sind auf dem Tribofilm Riefen zu erkennen. Das Auftreten von Matrixerosion kann in Abbildung 5-41 c) beobachtet werden.

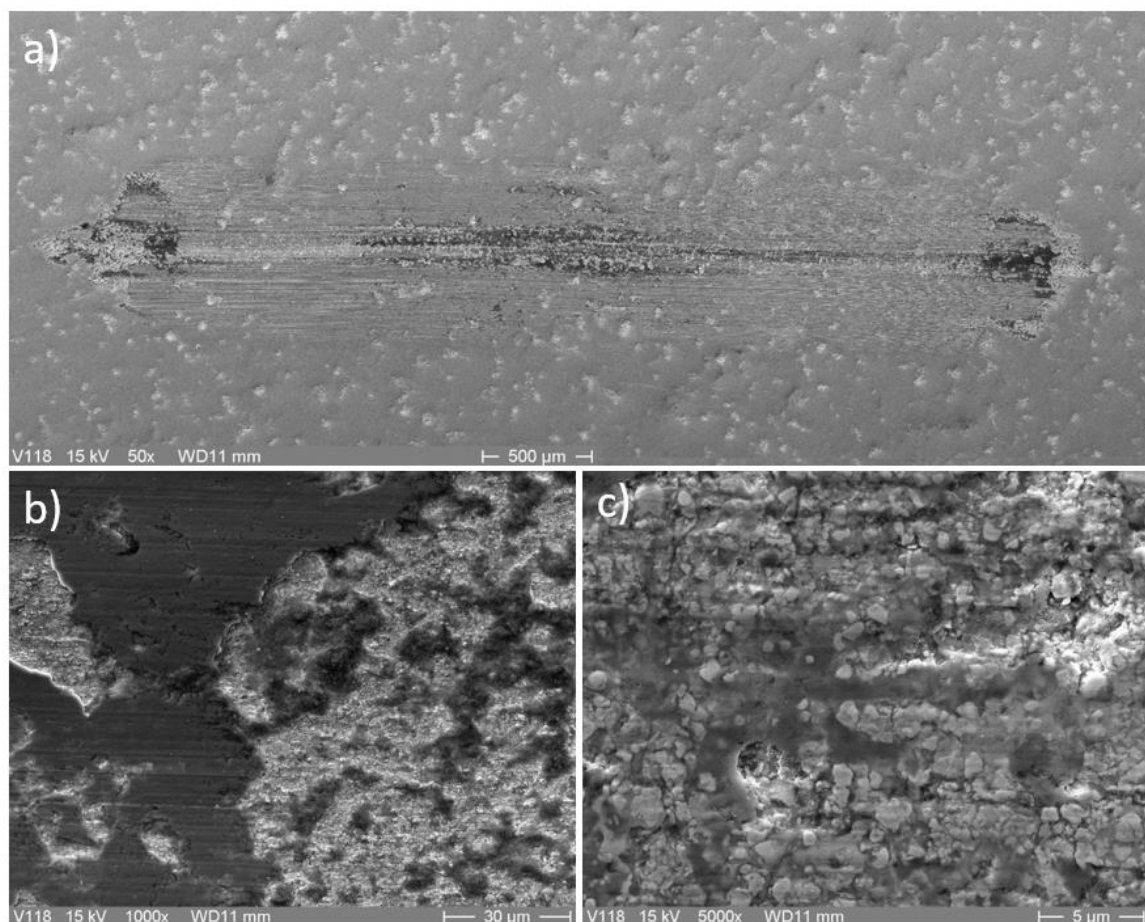


Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen der Verschleißspur der Beschichtung mit 1,4 % Rheologieadditiv und den Gasparametern von V2

Die Verschleißraten des Schwingverschleißtests sind in Abbildung 5-42 dargestellt. Sie liegen für den Schichtverschleiß zwischen  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 90/180$ ) und  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2 = 60/180$ ). Der Kugelverschleiß beträgt für die Gasparameter von V2  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ , V3  $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  und V1  $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Bei den

Gasparametern  $C_2H_4/O_2 = 60/180$  liegt der Kugelverschleiß damit unterhalb des Schichtverschleißes. Der Gesamtverschleiß liegt zwischen  $12,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V3) und  $15,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  (V1).

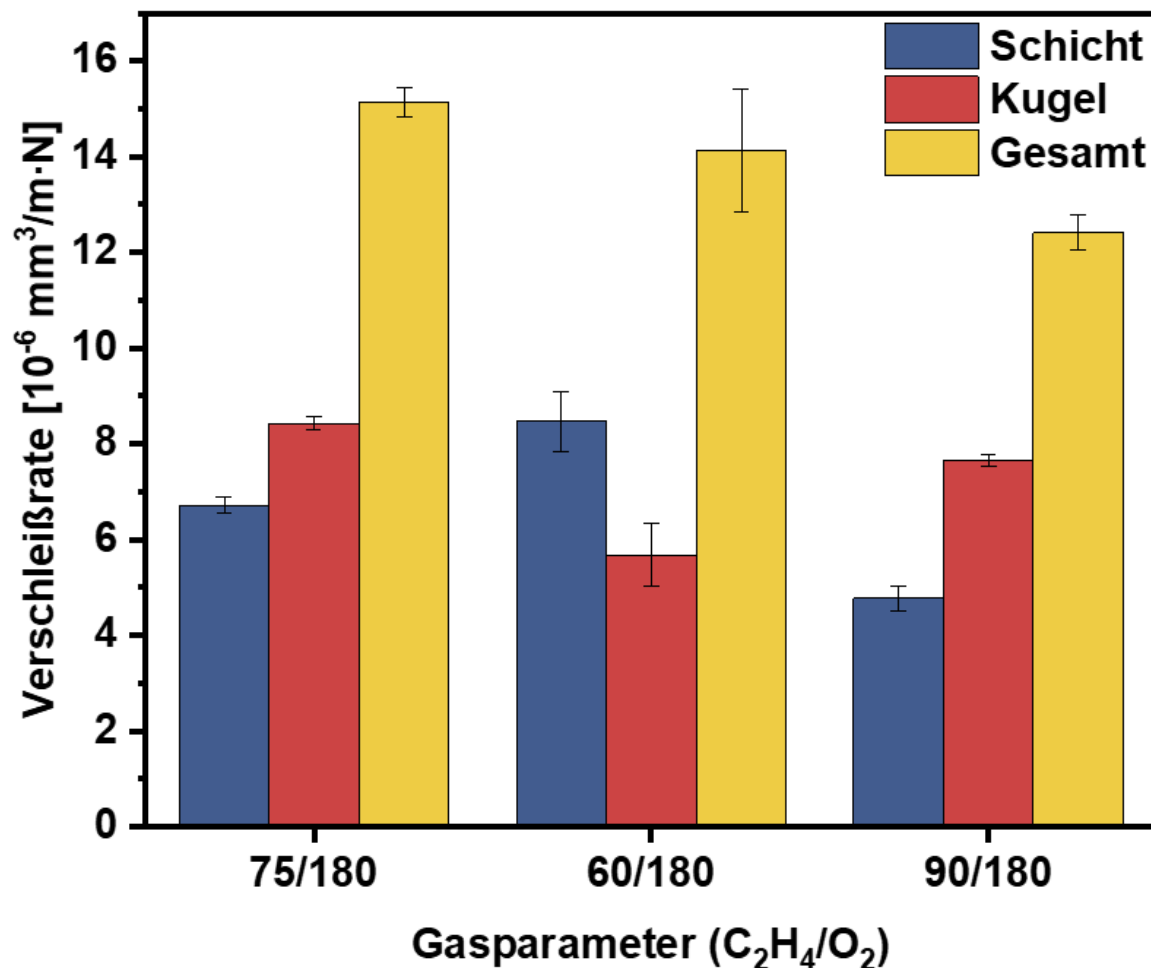


Abbildung 5-42: Verschleiß der Schichten und Kugeln sowie die Gesamtverschleißrate für die Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv

Die Entwicklung des Reibkoeffizienten während des Verschleißtests ist in Abbildung 5-43 a) aufgetragen. Mit den Gasparametern von V3 durchläuft der Reibkoeffizient einen Maximalwert von ca. 0,74 bei ca. 24 m Gleitweg bevor er sich auf seinen Gleichgewichtswert von 0,65 einstellt (vgl. Abbildung 5-43 b). Der Reibkoeffizient mit den Gasflüssen von V1 erreicht sein Maximum von 0,81 erst bei einer Gleitdistanz von ca. 50 m. Er sinkt bis zum Ende des Versuchs auf 0,77. Der Verlauf des Reibkoeffizienten mit den Parametern von V2 unterscheidet sich deutlich von den anderen. Er durchläuft kein Maximum und schwankt bis zu einer Distanz von ca. 42 m um einen Wert von ca. 0,65. Danach steigt er auf seinen Gleichgewichtswert von 0,78.

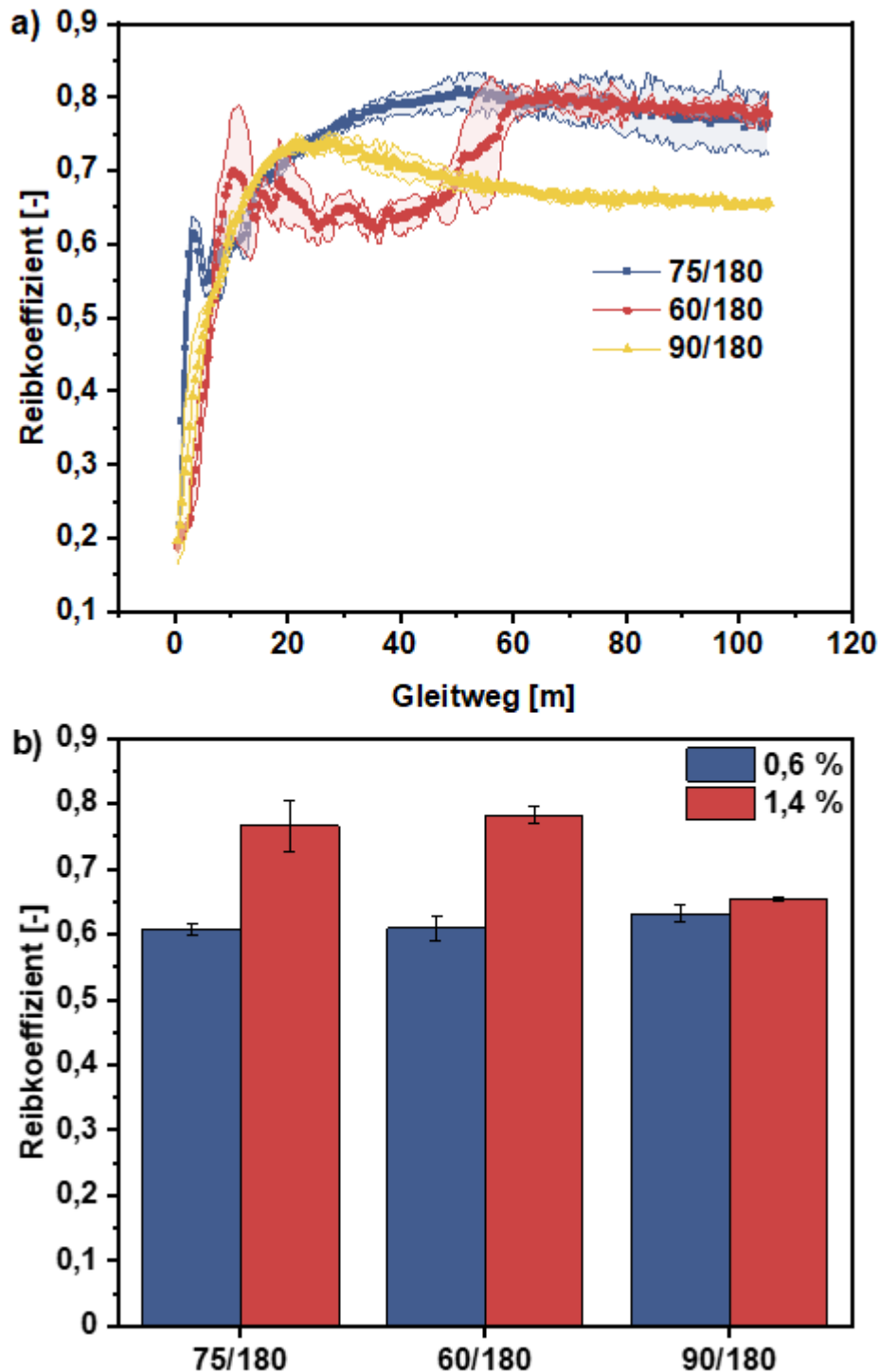


Abbildung 5-43: a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz für die Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv und verschiedene Gasparameter  $C_2H_4/O_2$ ; b) Gegenüberstellung der mittleren Reibkoeffizienten für die Beschichtungen mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv

#### 5.2.4.10 Diskussion Verschleißtest

In den REM-Aufnahmen der Verschleißspur der Beschichtung mit 1,4 % Rheologieadditiv und den Gasparametern von V2 sind die gleichen Merkmale zu erkennen wie in den bisher vorgestellten Verschleißspuren. Der Tribofilm weist auf eine tribochemische Reaktion der

Verschleißpaarung mit der Umgebungsluft hin. Ebenso sind Riefen auf dem Tribofilm und der Beschichtung zu erkennen, die durch abrasive Partikel hervorgerufen werden (Abbildung 5-41 b). In Abbildung 5-41 c) ist die Matrixerosion zu erkennen, die zusammen mit der Abrasion der vorherrschende Verschleißmechanismus ist.

Die Variation der Additivkonzentration führte zu keinem Unterschied in der Härte (vgl. Kapitel 5.2.4.7). Die erhöhte Porosität, die sich bei der Verwendung von 1,4 % Additiv gebildet hat, hat die Stützwirkung der Beschichtung somit nicht beeinflusst. Die Verschleißraten der Beschichtungen liegen ebenfalls für die verschiedenen Additivkonzentrationen in der gleichen Größenordnung. Die höhere Porosität führt mit den Gasparametern von V1 jedoch zu einem höheren Schicht- sowie Kugelverschleiß. Durch die Poren bieten sich Angriffsflächen für die Matrixerosion und den Abrasivverschleiß. Dadurch wird an diesen Stellen vermehrt Material abgetragen, das wiederum abrasiv auf die Kugel wirkt. Dadurch sind die Verschleißraten im Vergleich zu den Versuchen mit 0,6 % Additivkonzentration erhöht. Mit den Gasparametern von V2 ist der Schichtverschleiß zwar ebenfalls größer als mit 0,6 % Additiv, der Kugelverschleiß jedoch ist niedriger. Das kann daran liegen, dass die Porosität bei diesem Versuch mit 1,4 % am größten ist. Es ist möglich, dass aufgrund der niedrigen Härte von ca. 676 HV<sub>0,03</sub> größere Bruchstücke an den Angriffsflächen der Poren herausbrechen und somit den Schichtverschleiß steigern. Durch ihre Größe werden diese Bruchstücke jedoch aus dem Verschleißsystem herausgetragen, sodass sie sich nicht mehr abrasiv auf die Kugel auswirken können. Um diesen Mechanismus zu bestätigen sind jedoch weitere Untersuchungen nötig. Eine Analyse des Abriebs könnte Aufschluss über die Partikelgröße geben. Der Gesamtverschleiß ist mit 1,4 % Additiv größer als mit 0,6 %. Mit den Gasparametern von V3 ergibt sich wieder ein anderes Bild. Hier sind die Verschleißraten im Rahmen der Standardabweichung unabhängig von der Additivkonzentration. Dies könnte auf die hohe Härte von etwa 1200 HV<sub>0,03</sub> zurückzuführen sein. In diesem Härtebereich scheinen die Mikroporen keinen Einfluss zu haben. An den zusätzlichen Angriffsflächen brechen keine bzw. nur wenige Bruchstücke heraus, sodass die Verschleißrate nicht beeinflusst wird.

Der Reibkoeffizient im Gleichgewicht liegt bei den Versuchen mit 1,4 % Additiv in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen mit 0,6 %. Die Verläufe der Versuche mit den Gasparametern von V1 und V3 gleichen ebenfalls denen mit geringerer Stellmittelkonzentration. Der Verlauf des Reibwertes mit den Gasparametern von V2 durchläuft kein Maximum. Er befindet sich erst auf einem niedrigen, konstanten Wert, um danach auf seinen Gleichgewichtswert von 0,78 anzusteigen. Die groben Bruchstücke, die aufgrund der niedrigen Härte und hohen Porosität herausbrechen, werden schnell aus dem Verschleißsystem ausgetragen und beeinflussen somit den Reibwert nicht. Nachdem die herausgebrochenen und abgeriebenen Partikel kleiner werden, verbleiben sie im System und steigern den Reibwert. Daher ergibt sich der charakteristische Verlauf dieses Versuchs.

## 5.2.5 Einfluss Stickstoffkühlung

Beim Suspensionsspritzen von Hartmetallen kommt es aufgrund der hohen Partikeltemperatur zu starker Decarburierung. Durch die Zufuhr eines Inertgases ist es möglich, die Flamme zu kühlen, ohne dass das Gas an der Verbrennung teilnimmt. Für die hier vorgestellten Versuche wurde die Stickstoffleitung, die ursprünglich die Pulverförderung beim Pulverspritzen sicherstellt, an den Suspensionsbrenner angeschlossen. Vor Eintritt in den Brenner werden Sauerstoff und Stickstoff gemischt. Da es sich um eine Pulverförderleitung handelte, konnte nur eine maximale Förderrate von 50 l/min Stickstoff eingestellt werden. Aus sicherheitstechnischen Gründen war die Gesamtgasmenge begrenzt, wodurch nicht alle Versuche mit zusätzlichem Stickstoff durchgeführt werden konnten. Stattdessen wurde ein Versuch mit geringer Ethenmenge und hohem Äquivalenzverhältnis realisiert ( $C_2H_4/O_2 = 60/130$ ,  $\Phi = 1,38$ ). Die Auswirkungen der Stickstoffzufuhr auf die Schichteigenschaften werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 5.2.5.1 Ergebnisse Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur

In Abbildung 5-44 sind die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur für verschiedenen Gasparameter dargestellt. Gegenübergestellt sind die Ergebnisse der Versuche mit und ohne Zugabe von 50 l/min Stickstoff.

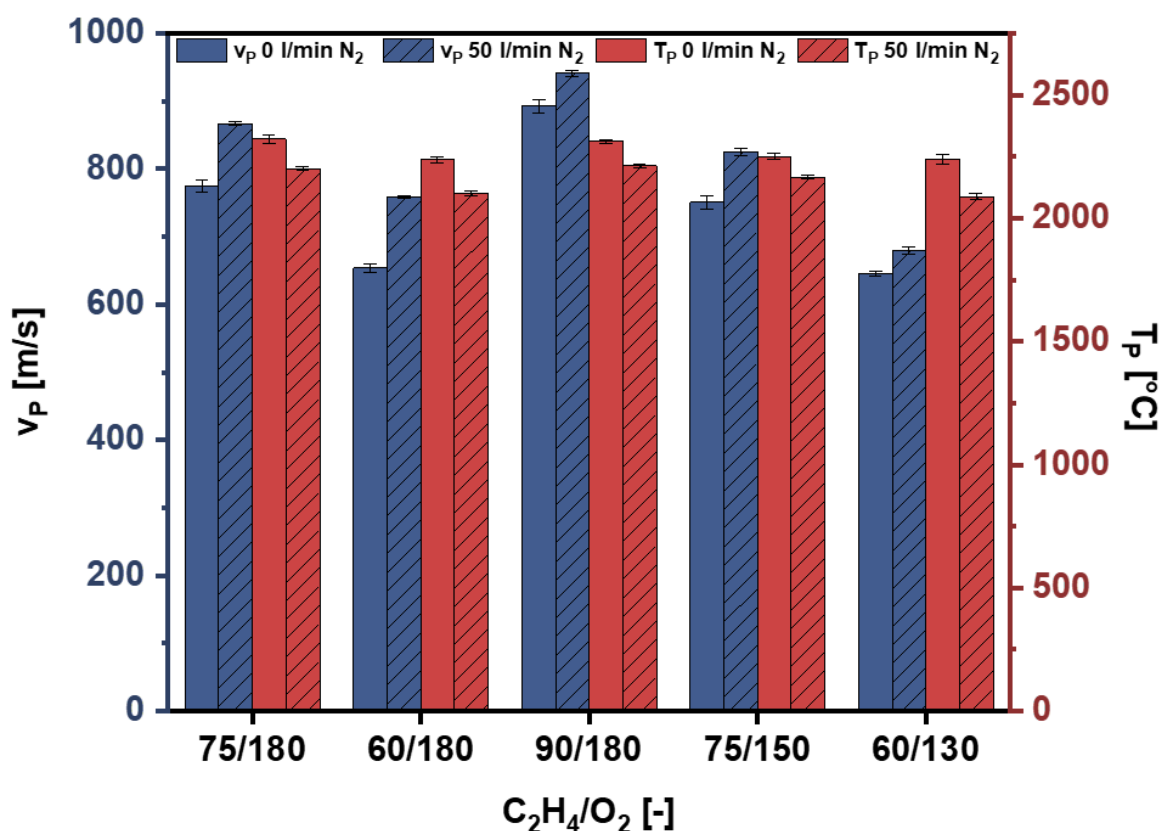


Abbildung 5-44: Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  und -temperatur  $T_P$  für verschiedene Gasparameter im Vergleich ohne und mit 50 l/min N<sub>2</sub>

Die niedrigste Geschwindigkeit mit Stickstoffeintrag erzielt der Versuch mit 60 l/min Ethen und 130 l/min Sauerstoff. Diese beträgt etwa 680 m/s. Darauf folgt der Versuch mit dem Verhältnis  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$  mit ca. 760 m/s. Die weiteren Versuche mit  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$ ,  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$  erreichen im Mittel Geschwindigkeiten von ungefähr 867 m/s, 825 m/s bzw. 941 m/s. Es zeigt sich, dass sich die Partikelgeschwindigkeit durch die Zugabe des Stickstoffs zwischen 35 m/s (60/130/50) und 105 m/s (60/180/50) erhöht.

Die Partikeltemperatur bewegt sich im Mittel zwischen 2089 °C für  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$  und 2213 °C für  $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$ . Durch die Zugabe des Stickstoffs reduziert sich die Temperatur zwischen 85 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) und 150 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ).

### 5.2.5.2 Diskussion Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur

Durch den Stickstoff wird der Verbrennung ein Inertgas zugeführt. Dieses ist deutlich reaktionsärmer als die beiden Gase Ethen und Sauerstoff. Durch das zusätzliche Gas wird jedoch der Brennkammerdruck erhöht, was wiederum zu höheren Partikelgeschwindigkeiten führt. Durch die Stickstoffzufuhr steigen die Geschwindigkeiten zwischen 35 m/s ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ;  $\Phi = 1,38$ ) und 105 m/s ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ;  $\Phi = 1$ ). Diese Daten lassen vermuten, dass die Geschwindigkeitserhöhung umso stärker ausfällt, desto vollständiger die Verbrennung zwischen Ethen und Sauerstoff abläuft. Der Vergleich der Gasparameter  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$  ( $\Phi = 1,5$ ;  $\Delta v = 74$  m/s) und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$  ( $\Phi = 1,25$ ;  $\Delta v = 92$  m/s) bestätigt diese Vermutung. Die Ursache für diesen Zusammenhang konnte nicht bestimmt werden und es bedarf daher noch weiterer Untersuchungen. Eine Analyse des Abgases könnte Aufschluss über die Zusammensetzung geben. Hieraus könnten dann Rückschlüsse auf den Brennkammerdruck gezogen werden.

Das Aufheizen der 50 l/min Stickstoff auf 1500 °C benötigt eine Energie von ca. 100 kJ/min. Das entspricht je nach Ethenfluss lediglich 2 % - 3% der bereitgestellten Energie. Dennoch bewirken diese 2 % eine Temperaturreduktion von 85 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) bis 150 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ). Eine Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  konnte nicht beobachtet werden. Die Partikeltemperaturen liegen bei allen Gasvariationen mit  $> 2089$  °C noch deutlich über der Temperatur, die beim konventionellen Pulverspritzen erreicht wird (ca. 1800 °C). Ein Versuch mit schrittweiser Erhöhung der Stickstoffzufuhr hat gezeigt, dass der Zusammenhang zwischen Stickstoffstrom und Partikeltemperatur linear ist (Anhang Abbildung 6-12). Unter dieser Voraussetzung können für die durchgeführten Versuche mit den Daten aus Abbildung 5-44 angenähert die  $N_2$ -Volumenströme berechnet werden, die für das Erreichen von einer Partikeltemperatur von 1800 °C nötig wären (Tabelle 5-10). Dabei zeigt sich, dass Volumenströme zwischen 146 l/min und 265 l/min benötigt werden. Der Anteil des Stickstoffs am nichtbrennbaren Gasgemisch ( $N_2 + O_2$ ) beträgt 146



damit zwischen 47 % und 66 %. Ob der Prozess mit diesen Stickstoffströmen noch stabil abläuft, muss in weiteren Versuchen überprüft werden. Wenn der Stickstoffanteil zu hoch ist, läuft die Verbrennung für einen stabilen Prozess nicht mehr schnell genug ab. Deshalb ist in High Velocity Air Fuel (HVOF)-Brennern, die mit Luft statt Sauerstoff betrieben werden ( $N_2 \triangleq 79\%$ ) ein Katalysator verbaut. Die Verbrennungsgeschwindigkeit kann durch den Wechsel des Inertgases auf z.B. Helium oder Argon erhöht werden [273]. Dadurch sind möglicherweise höhere Volumenströme im Vergleich zu Stickstoff realisierbar. Im kerosinbetriebenen Warmspray Prozess, bei dem Stickstoff zur Kühlung in die HVOF-Brennkammer eingeleitet wird, wurde ein Spritzprozess erfolgreich mit 78 %  $N_2$  durchgeführt [209]. Den Simulationsergebnissen nach werden mit diesem Kühlstrom Temperaturen unter 1000 °C erreicht. Durch den Warmspray-Prozess lassen sich die Partikel- bzw. Flammentemperatur zwischen 500 °C und 2000 °C einstellen [210]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass der Stickstoff erst nach der Zündung des Kerosin/Sauerstoff-Gemischs hinzugefügt wird. Bei den hier vorgestellten Versuchen erfolgt die Mischung der Gasströme vor der Verbrennung.

Tabelle 5-10: Benötigte  $N_2$ -Volumenstrom für das Erreichen einer Partikeltemperatur von 1800 °C für verschiedene Gasparameter

$C_2H_4/O_2$ [-]	$\dot{V}_{N_2}$ [l/min]	$N_2/(N_2 + O_2)$ [%]
75/180	217	55
60/180	162	47
90/180	256	59
75/150	265	63
60/130	146	66

### 5.2.5.3 Ergebnisse Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Abbildung 5-45 zeigt REM-Aufnahmen in 1000-facher und 5000-facher Vergrößerung der Querschliffe der Beschichtungen, die mit Zugabe von Stickstoff gespritzt wurden. Alle Unebenheiten und Hinterschneidungen werden wie in den bisherigen Versuchen ausgefüllt. An der Substratoberfläche sind, wie bei allen bereits vorgestellten Versuchen, Korundpartikel vom Sandstrahlen zu erkennen. Das Matrixmaterial weist verschiedenen Grauschattierungen auf, was weiterhin auf eine unterschiedliche Elementzusammensetzung aus Co, W und C hindeutet. Die Schichten sind sehr dicht. Poren mit einer Größe von einigen 10 nm können nur vereinzelt beobachtet werden. Die Gesamtporosität liegt zwischen 0,01 % ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ) und 0,05 % ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$ ) (Tabelle 5-11). Die Rauheiten, Schichtdicken und Auftragsraten der Versuche mit Stickstoffaddition sind in Tabelle 5-12 aufgelistet. Die Rauheit weist Werte zwischen  $R_a = 1,50 \mu m$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ) und  $R_a = 2,23 \mu m$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$ ) auf. Mit 20 Überfahrten wurde eine Schichtdicke zwischen 38,35  $\mu m$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$ ) und 58,36  $\mu m$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) erzielt. Unter

Berücksichtigung der Förderrate ergibt sich ein Auftragswirkungsgrad von 26 % ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ) bis 39 % ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$ ).

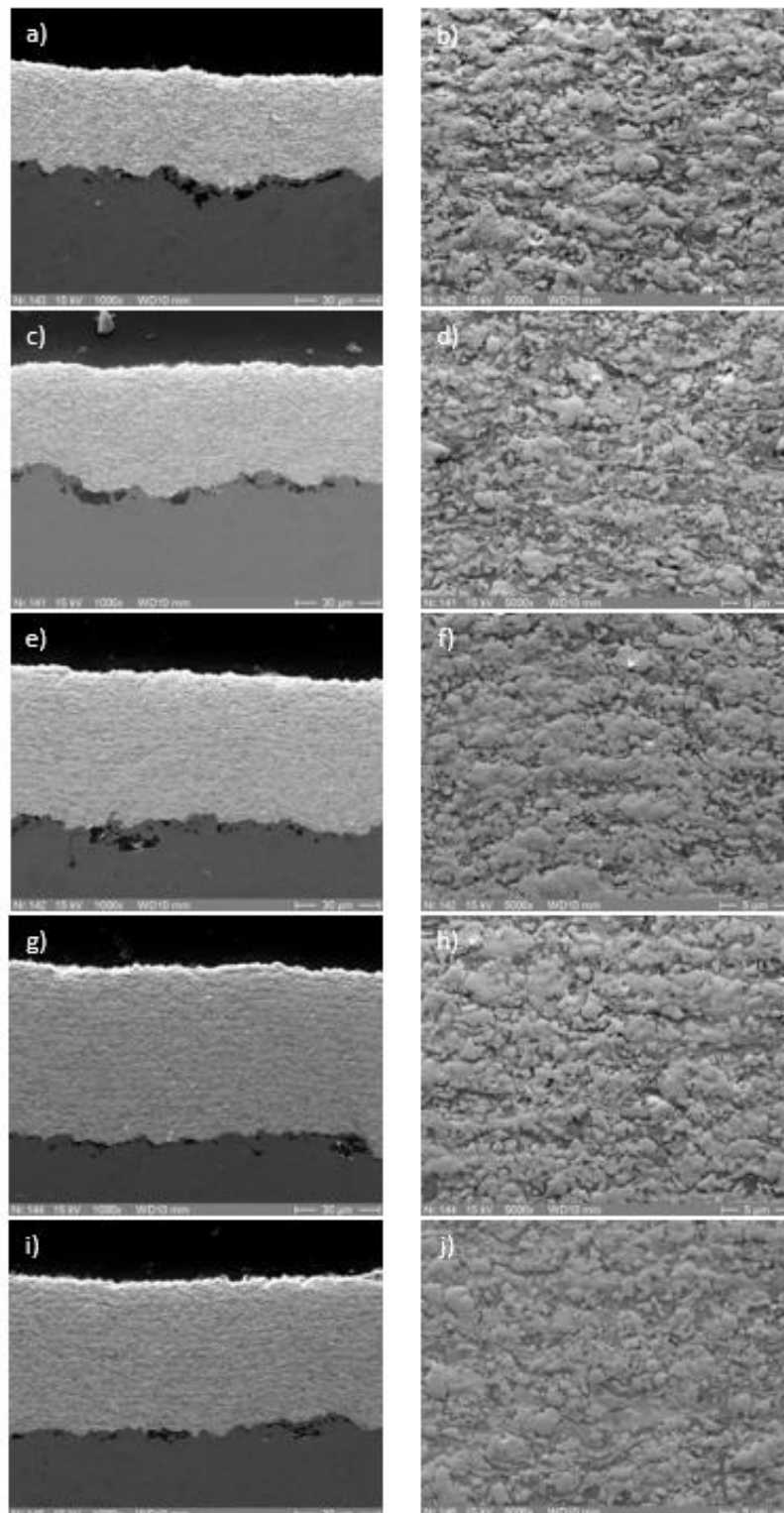


Abbildung 5-45: Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Gasparameter; a), b) 75/180 + 50 l/min  $N_2$ ; c), d) 60/180 + 50 l/min  $N_2$ ; e), f) 90/180 + 50 l/min  $N_2$ ; g), h) 75/150 + 50 l/min  $N_2$ ; i), j) 60/130 + 50 l/min  $N_2$ ; a), c), e), g), i) 1000-facher Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-facher Vergrößerungen.

Tabelle 5-11: Porosität in Abhängigkeit der Gasparameter

Gasparameter	Porosität $\epsilon$ [%]
75/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	0,05 ±0,02
60/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	0,01 ±0,01
90/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	0,05 ±0,01
75/150 + 50 l/min N <sub>2</sub>	0,03 ±0,02
60/130 + 50 l/min N <sub>2</sub>	0,02 ±0,01

Tabelle 5-12: Rauheit R<sub>a</sub>/R<sub>z</sub>, Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit der Gasparameter

Gasparameter	R <sub>a</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	R <sub>z</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Auftragsrate [%]
75/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	1,57 ±0,20	10,26 ±1,41	38,35 ±2,24	29
60/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	1,76 ±0,27	11,09 ±1,93	39,17 ±1,71	26
90/180 + 50 l/min N <sub>2</sub>	2,23 ±0,36	13,56 ±2,00	50,77 ±2,01	39
75/150 + 50 l/min N <sub>2</sub>	1,54 ±0,16	9,19 ±0,82	58,63 ±2,45	38
60/130 + 50 l/min N <sub>2</sub>	1,50 ±0,16	9,03 ±1,01	51,97 ±1,69	31

#### 5.2.5.4 Diskussion Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate

Die hohen Partikelgeschwindigkeiten von über 760 m/s sowie die hohen Partikeltemperaturen (> 2089 °C) resultieren in einer guten plastischen Verformung der Partikel beim Aufprall auf das Substrat. Aus diesem Grund folgen die Schichten der Substratkontur und weisen eine geringe Porosität von maximal 0,05 % auf (Abbildung 5-45 und Tabelle 5-11). In den Beschichtungen lassen sich keine einzelnen Splats erkennen. Die abgerundeten Kanten der Carbide, die in Abbildung 5-45 zu erkennen sind, deuten auf ein randnahes Lösen des Carbids in Cobalt hin [178]. Aufgrund der höheren Reaktivität neigen Ecken und Kanten zu stärkerem Lösen im Matrixmaterial. Die Grauschattierungen in der Matrix weisen auf unterschiedliche Konzentrationen an Wolfram, Cobalt und Kohlenstoff hin. Durch die Decarburierung des WC und das schnelle Erstarren der Partikel beim Aufprall, ist es dem Carbid nicht möglich komplett zu kristallisieren. Somit bleibt ein Teil der Stoffe im Cobalt gebunden. Die Bereiche erscheinen je nach Zusammensetzung heller (schwere Elemente) oder dunkler (leichtere Elemente) [108].

Beim konventionellen Pulverspritzten von WC/Co kann die Zersetzung des Carbids aufgrund der geringeren Partikeltemperatur minimiert werden. Im Warmspray-Prozess, bei dem der HVOF-Prozess mit Stickstoff gekühlt und dadurch die Partikeltemperatur gesenkt wird, kann die Zersetzung hingegen vollständig verhindert werden [210]. Im Matrixmaterial sind keine Grauschattierungen mehr zu erkennen. Stattdessen wird die Co-Matrix als ho-

mogene dunkle Phase sichtbar. Das deutet darauf hin, dass sich kein Wolfram oder Kohlenstoff im Cobalt gelöst hat. Das randnahe Lösen der Carbide wird beim Warmspray-Prozess unterbunden, was durch die scharfen Kanten der Carbide in der Beschichtung zu erkennen ist. Außerdem ist die Carbidichte im Vergleich zum HVOF-Prozess erhöht. Das ist darauf zurückzuführen, dass sich beim HVOF kleine Carbide im Cobalt lösen [210].

Die Oberflächenrauheit spielt bei der Nachbearbeitung der Schicht eine wichtige Rolle. Durch eine ebenere Oberfläche ist der Aufwand der Nachbearbeitung geringer. Gerade bei Hartmetallen, bei denen diese aufgrund der Härte anspruchsvoll ist, können dadurch Prozesskosten eingespart werden. Die Beschichtungen liegen mit einer Rauheit von  $R_a < 2,3 \mu\text{m}$  unter der Rauheit konventionell pulvergespritzter Schichten ( $R_a > 2,8 \mu\text{m}$  [178, 189]). Im Vergleich zu den Versuchen ohne Stickstoffzufuhr sind die Rauheiten jedoch leicht höher (Abbildung 5-46). Eine mögliche Erklärung hierfür können Turbulenzen im Spritzstrahl sein, die durch den zusätzlichen Stickstoff hervorgerufen werden. Kleine Partikel könnten dadurch verstärkt in die Randströmung gelangen, wo sie stärker abkühlen. Diese verformen sich beim Aufprall nicht im gleichen Maße wie ohne Stickstoff.

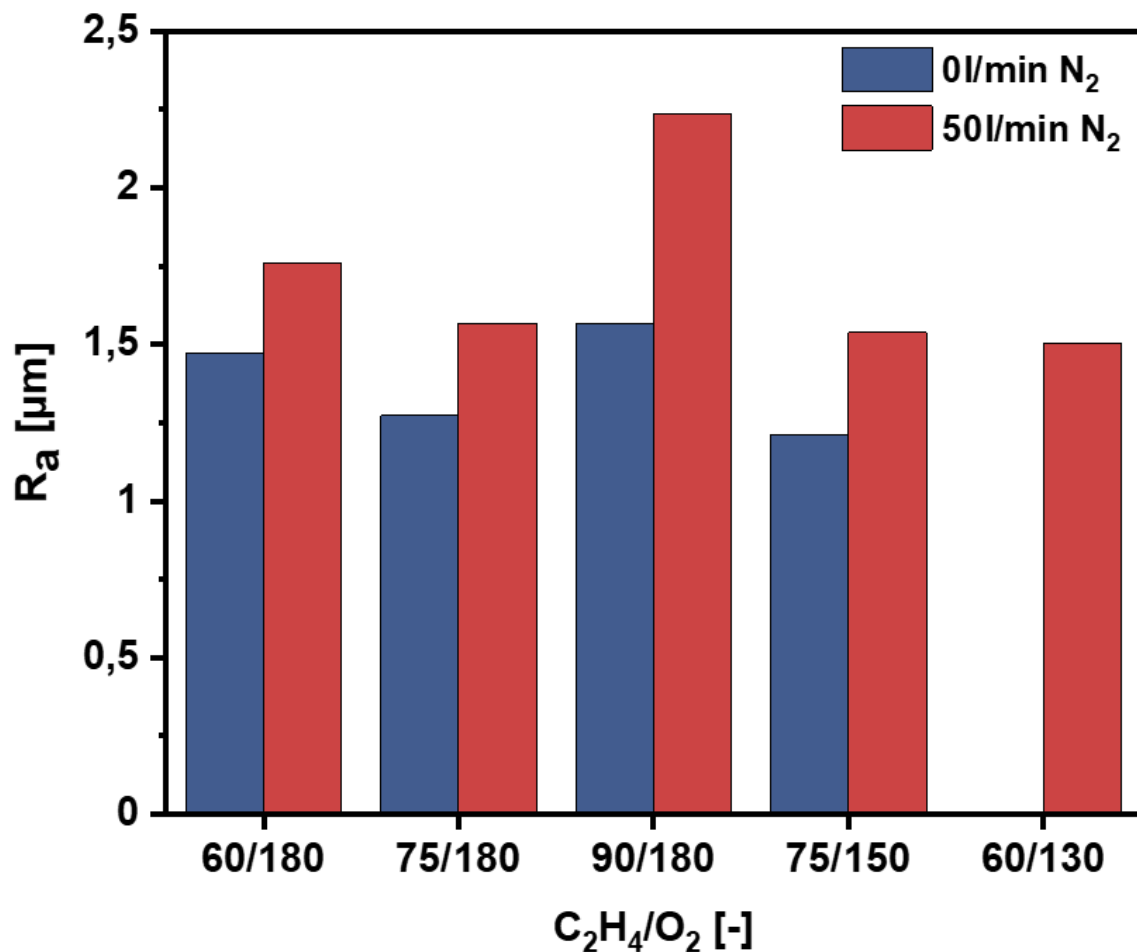


Abbildung 5-46: Vergleich der Rauheit  $R_a$  mit und ohne Stickstoffzufuhr

In Kapitel 5.2.5.1 wurde gezeigt, dass sich die Partikelgeschwindigkeit durch die Stickstoffzugabe zwischen 35 m/s ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130$ ) und 105 m/s ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180$ ) erhöht. Einen signifikanten Einfluss auf die Auftragsrate konnte jedoch nur bei dem Versuch mit 60 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff festgestellt werden (Abbildung 5-47). Bei den anderen Versuchen scheint die Geschwindigkeitserhöhung aufgrund der hohen Geschwindigkeiten auch ohne Stickstoff nur einen Einfluss innerhalb der Messungenauigkeit zu haben. Da die Temperatur bei allen Versuchen mind. 600 °C über der Schmelztemperatur von Cobalt (1495 °C) liegt, wird vermutet, dass die Temperaturreduktion keinen Einfluss auf die Auftragsrate hat.

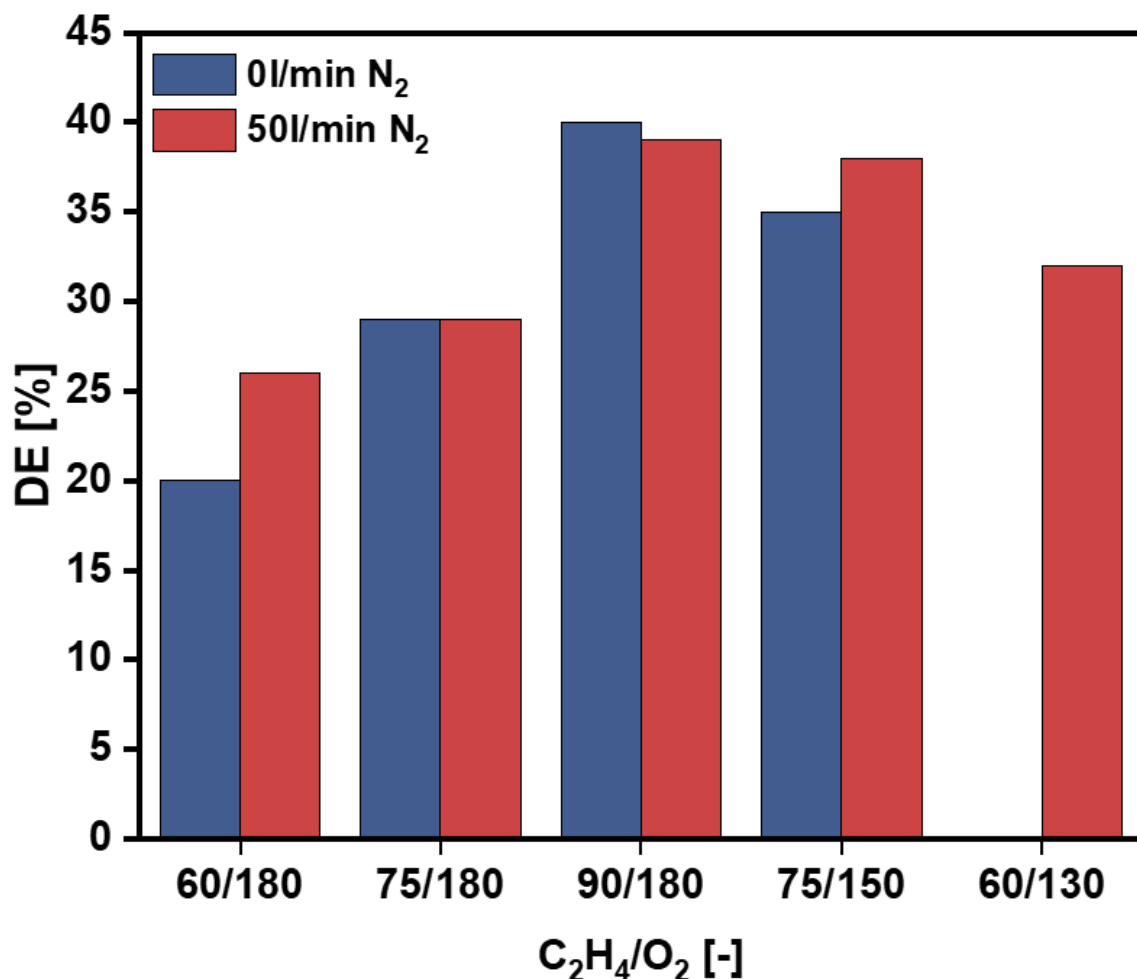


Abbildung 5-47: Vergleich der Auftragsrate DE mit und ohne Stickstoffzufuhr

### 5.2.5.5 Ergebnisse Phasenanalyse

Die Diffraktogramme der Beschichtungen mit Stickstoffzugabe sind in Abbildung 5-48 dargestellt. Sie gleichen den Diffraktogrammen aus Abbildung 5-11 für die Beschichtungen ohne Stickstoffzugabe. Der (110)-Reflex des kubisch raumzentrierten Wolframs ist der intensivste Reflex. WC- und  $W_2C$ - Reflexe sind ebenfalls deutlich zu erkennen. Bei den Diffraktogrammen der Beschichtungen mit  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$  sind auch die Reflexe von  $WO_3$  und  $CoWO_4$  gut erkennbar. Die

normierte Intensität der (100)- und (101)-Reflexe des hexagonal dichtest gepackten WC ist bei den Beschichtungen mit den Gasparametern  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$  am geringsten. Die Intensität steigt bei der Verwendung der Spritzparameter  $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ . Die höchste Intensität besitzen die Reflexe bei den Gasparametern  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ . Die Intensität der  $W_2C$ -Reflexe wird durch die Gasparameter nicht beeinflusst. Die Auswertung des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC ergab eine Kristallitgröße zwischen 30 nm ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 90/180/50$ ) und 36 nm ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ) (Anhang Tabelle 6-1).

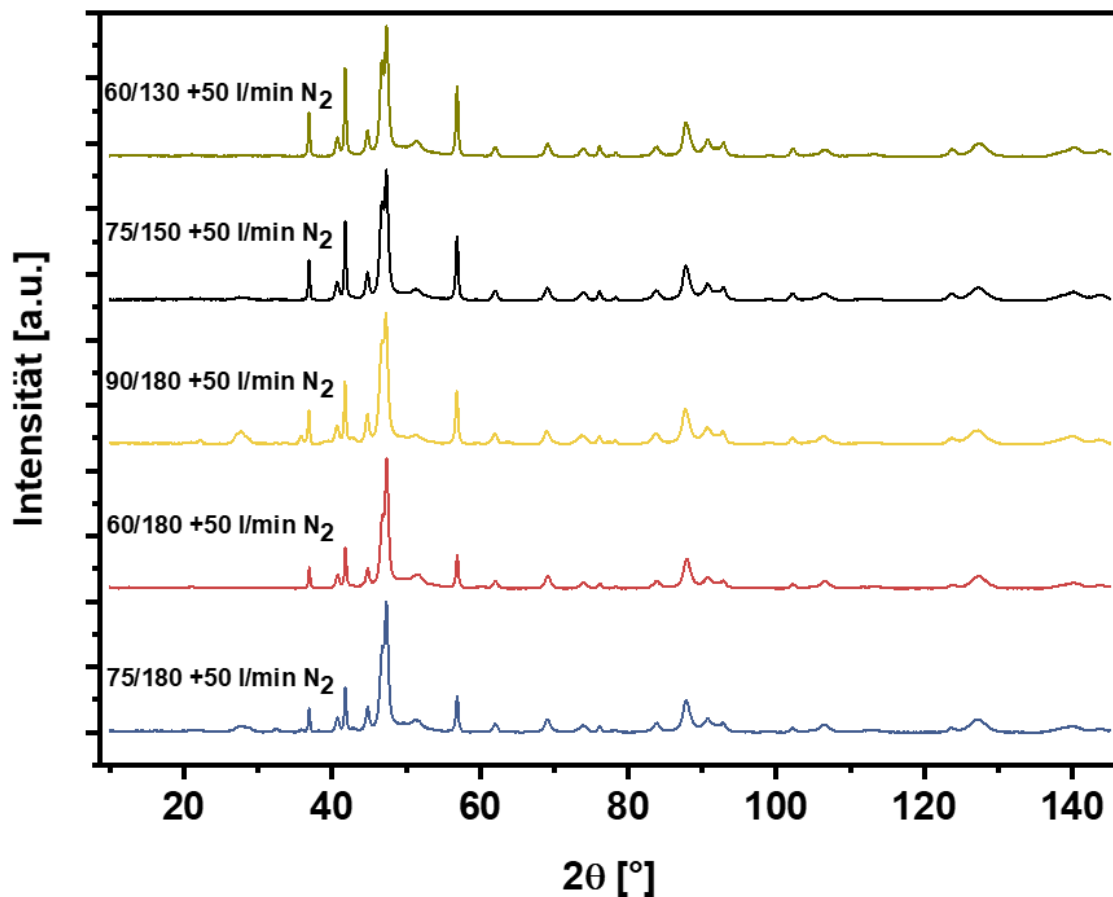


Abbildung 5-48: Normierte Diffraktogramme der Beschichtungen mit unterschiedlichen Gasparametern und 50 l/min  $N_2$

### 5.2.5.6 Diskussion Phasenanalyse

Durch die Kühlung der Flamme mit Stickstoff konnte die Partikeltemperatur reduziert werden. Die Partikeltemperatur sinkt durch das Inertgas zwischen 85 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) und 150 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ) (vgl. Kapitel 5.2.5.1). Abbildung 5-48 zeigt, dass die Temperaturreduktion nicht zur Vermeidung der Decarburierung geführt hat. Die Partikeltemperatur liegt mit über 2089 °C ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ) noch deutlich über der Partikeltemperatur des konventionellen Pulverspritzens (ca. 1800 °C), bei dem die Decarburierung weitestgehend verhindert wird. Der Hauptreflex des Diffrakto-

gramms ist weiterhin der (110)-Reflex des kubisch raumzentrierten Wolframs. Neben Wolfram sind auch  $W_2C$  und WC enthalten. Die Intensität der Wolframcarbidgeflexe ist bei den Gasparametern  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$  am schwächsten. Die höchsten Werte werden bei  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$  erreicht. Beim Vergleich mit der Partikeltemperatur (Abbildung 5-44) fällt auf, dass diese nicht der einzige Einflussfaktor auf die Intensität ist. Unter Einbezug des Äquivalenzverhältnisses  $\Phi$  konnte mithilfe multipler linearer Regression eine Gleichung zur Berechnung der normierten Intensität des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC (WC-Hauptreflex) hergeleitet werden (Gleichung 5-7). Die Regressionsebene bildet die Versuchsergebnisse sehr gut ab. ( $R^2 = 0,988$ ) (Abbildung 5-49). Die z-standardisierte Gleichung der Regressionsebene (Gleichung 5-8) zeigt, dass das Äquivalenzverhältnis einen stärkeren Einfluss auf die Intensität des (100)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC hat als die Partikeltemperatur. Dies ist damit zu begründen, dass sich das Äquivalenzverhältnis auch gleichzeitig auf die Partikeltemperatur auswirkt (vgl. Kapitel 5.2.1.2). Hinzu kommt, dass das überschüssige Ethen durch die Verbrennung des Luftsauerstoffs im Freistrah ein gewissen Schutz vor Oxidation bietet (vgl. Kapitel 5.2.1.2).

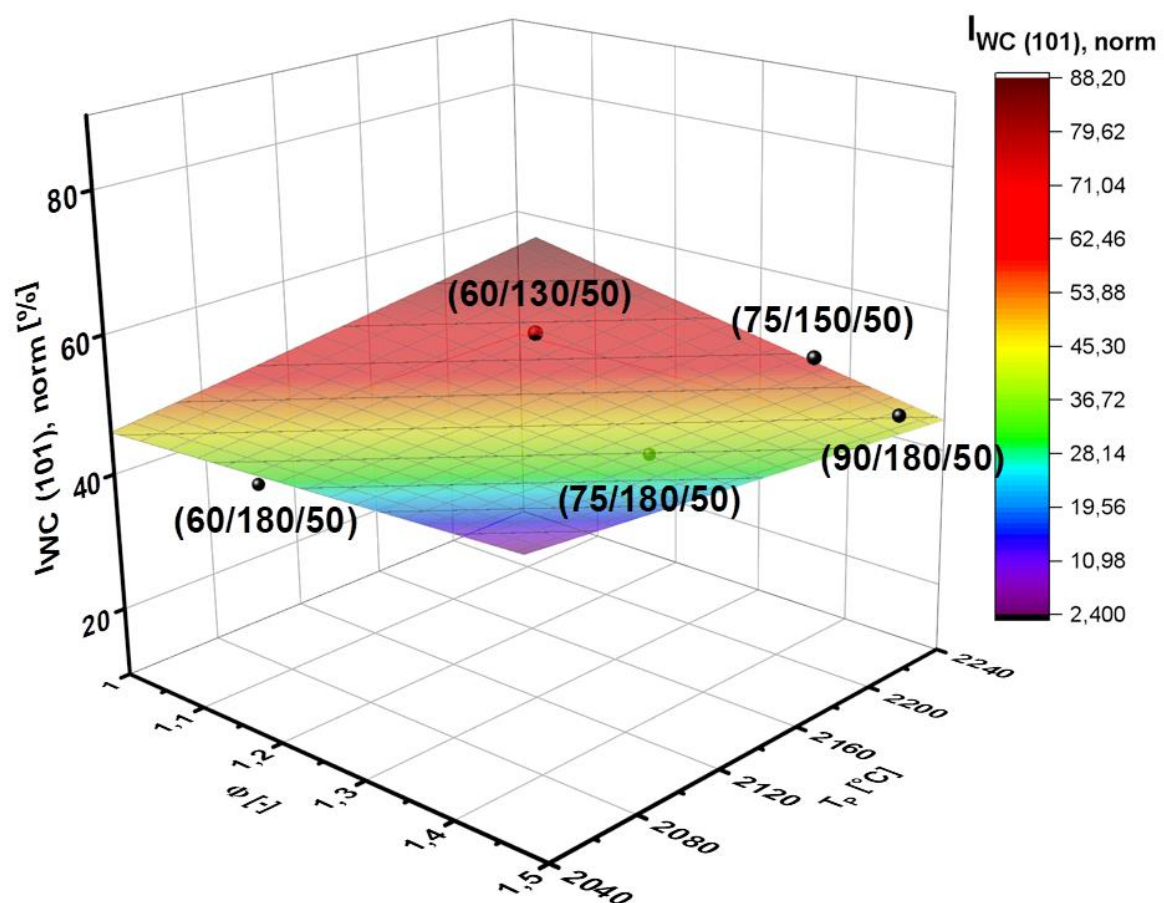


Abbildung 5-49: Regressionsebene der normierten Intensität des (100)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC; Gasparameter ( $C_2H_4/O_2/N_2$ ), jeweils in l/min;  $T_P$  = Partikeltemperatur;  $\Phi$  = Äquivalenzverhältnis

Um einen hohen Anteil an WC in der Beschichtung zu erhalten, ist es wichtig, die Temperatur durch N<sub>2</sub>-Kühlung niedrig zu halten und gleichzeitig das Äquivalenzverhältnis möglichst groß zu wählen. Da die Ergebnisse sich auf die normierten Intensitäten beziehen ist der W-Reflex im Diffraktogramm für diese Herleitung Voraussetzung. Bis zu welchem Grad der Decarburierung die Gleichungen 5-7 und 5-8 ihre Gültigkeit behalten, muss in weiteren Versuchen bestimmt werden.

$$I_{WC(101),norm} = 407,53 + 84\phi - 0,22T_p \quad 5-7$$

$$z_{I_{WC(101),norm}} = 1,08z_\phi - 0,76z_{T_p} \quad 5-8$$

Durch die Stickstoffkühlung im Warmspray-Prozess kann die Zersetzung des Carbids aufgrund der geringen Partikeltemperaturen verhindert werden [210]. Bei WC/Co mit 17 % bzw. 25 % Co sind in den Diffraktogrammen nur die Reflexe von WC und Cobalt vorhanden. Bei einem Co-Gehalt von 12 % ist zusätzlich ein sehr kleiner (101)-Reflex des hexagonal dichtest gepackten W<sub>2</sub>C erkennbar.

#### 5.2.5.7 Ergebnisse Härte

Die Ergebnisse der Härtemessungen an den Beschichtungen mit Stickstoffzugabe sind in Abbildung 5-50 dargestellt. In der Abbildung sind zum Vergleich auch die Härte und der EIT der Beschichtungen ohne zusätzlichen Stickstoff aufgeführt. Die Härte ist bei der Verwendung der Gasparameter C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 60/180/50 mit 762 HV<sub>0,03</sub> am geringsten. Die höchste Härte erzielt der Versuch mit den Gasparametern C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 90/180/50. Sie beträgt ca. 1113 HV<sub>0,03</sub>. Im Vergleich zu den Versuchen ohne Stickstoffaddition kann im Rahmen der Standardabweichung kein Unterschied in der Härte festgestellt werden.

Durch die Zugabe des Stickstoffs ergibt sich bei der Ermittlung des EIT kein einheitliches Bild. Bei den Gasparametern C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 60/180/50 liegt er mit ca. 251 GPa verhältnismäßig hoch. Gegenüber der Beschichtung ohne N<sub>2</sub> ist er um 75 GPa gestiegen. Bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 90/180/50 liegt der EIT mit 281 GPa ebenfalls über dem Wert der Beschichtung ohne Stickstoff (261 GPa). Mit 209 GPa liegt der EIT bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 75/180/50 23 GPa tiefer als ohne Stickstoff. Bei der Verwendung von 75 l/min Ethen und 150 l/min Sauerstoff konnte durch die Zufuhr von Stickstoff kein Einfluss auf das Elastizitätsmodul gemessen werden.



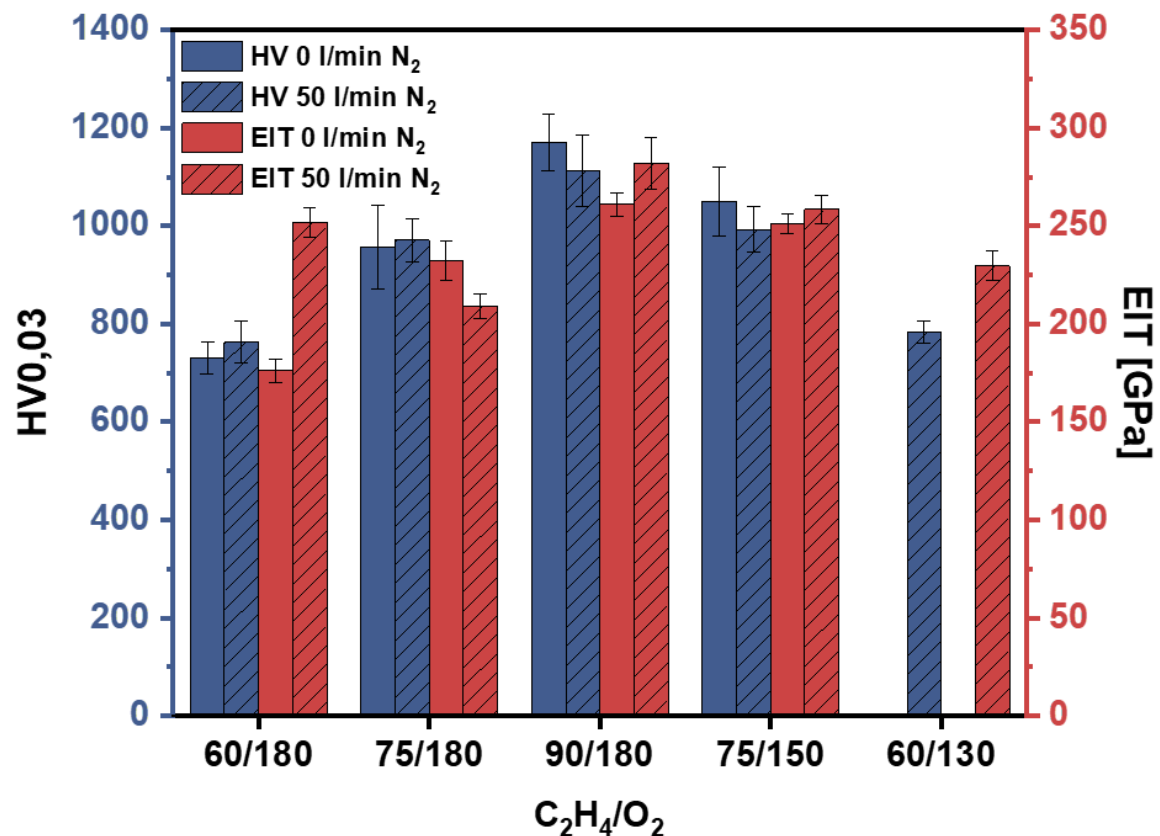


Abbildung 5-50: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit der Gasparameter mit und ohne 50 l/min N<sub>2</sub>

### 5.2.5.8 Diskussion Härte

Durch das Spritzen der WC/Co-Suspension mit Stickstoff sind Härten zwischen 762 HV<sub>0,03</sub> und 1113 HV<sub>0,03</sub> erreicht worden. Im Vergleich zu den Schichthärten, die ohne zusätzlichen Stickstoff gespritzt wurden, konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Die Kristallitgröße sollte durch die niedrigeren Temperaturen bei der Stickstoffzugabe theoretisch zu größeren Kristalliten führen, da die Temperaturdifferenz bei der Abkühlung geringer ist. Die Auswertung des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC hat jedoch gezeigt, dass die Kristallitgröße durch die Stickstoffzugabe um 4 nm (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 75/180) bis 8 nm (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> = 75/150) sinkt (Anhang Tabelle 6-1). Dies kann möglicherweise auf die höheren Partikelgeschwindigkeiten und den daraus resultierenden größeren Zerteilungsgrad zurückzuführen sein. Die höhere Geschwindigkeit, die durch den Stickstoff erreicht wurde, sollte außerdem zu höheren Druckspannungen und damit zu höheren Härten führen. Ohne Stickstoff wurde mithilfe multilinearer Regression festgestellt, dass das Äquivalenzverhältnis und die Partikelgeschwindigkeit einen vergleichbaren Einfluss auf die Härteentwicklung haben. Auch bei der Verwendung von Stickstoff konnte eine Gleichung zur Beschreibung der Schichthärte ermittelt werden (Gleichung 5-9). Die aufgespannte Regressionsebene beschreibt die Versuchsdaten mit einem Bestimmtheitsmaß von R<sup>2</sup> = 0,998 (Abbildung 5-51). Aus der z-standardisierten Gleichung (Gleichung 5-10)

wird ersichtlich, dass durch die Verwendung von Stickstoff der Einfluss der Partikelgeschwindigkeit im Vergleich zum Äquivalenzverhältnis gestiegen ist. Durch die Stickstoffaddition sinkt die Partikeltemperatur. Das Äquivalenzverhältnis scheint daher bei geringeren Partikeltemperaturen an Einfluss zu verlieren. Dies könnte damit zu begründen sein, dass das Äquivalenzverhältnis sich ebenfalls auf die Partikeltemperatur auswirkt (vgl. Kapitel 5.2.1.2). Durch die niedrigeren Temperaturen bei der Verwendung von Stickstoff fällt dieser Einfluss offenbar geringer aus.

$$HV = -398,69 + 291,64\Phi + 1,15v_p \quad 5-9$$

$$z_{HV} = 0,41z_\Phi + 0,77z_{v_p} \quad 5-10$$

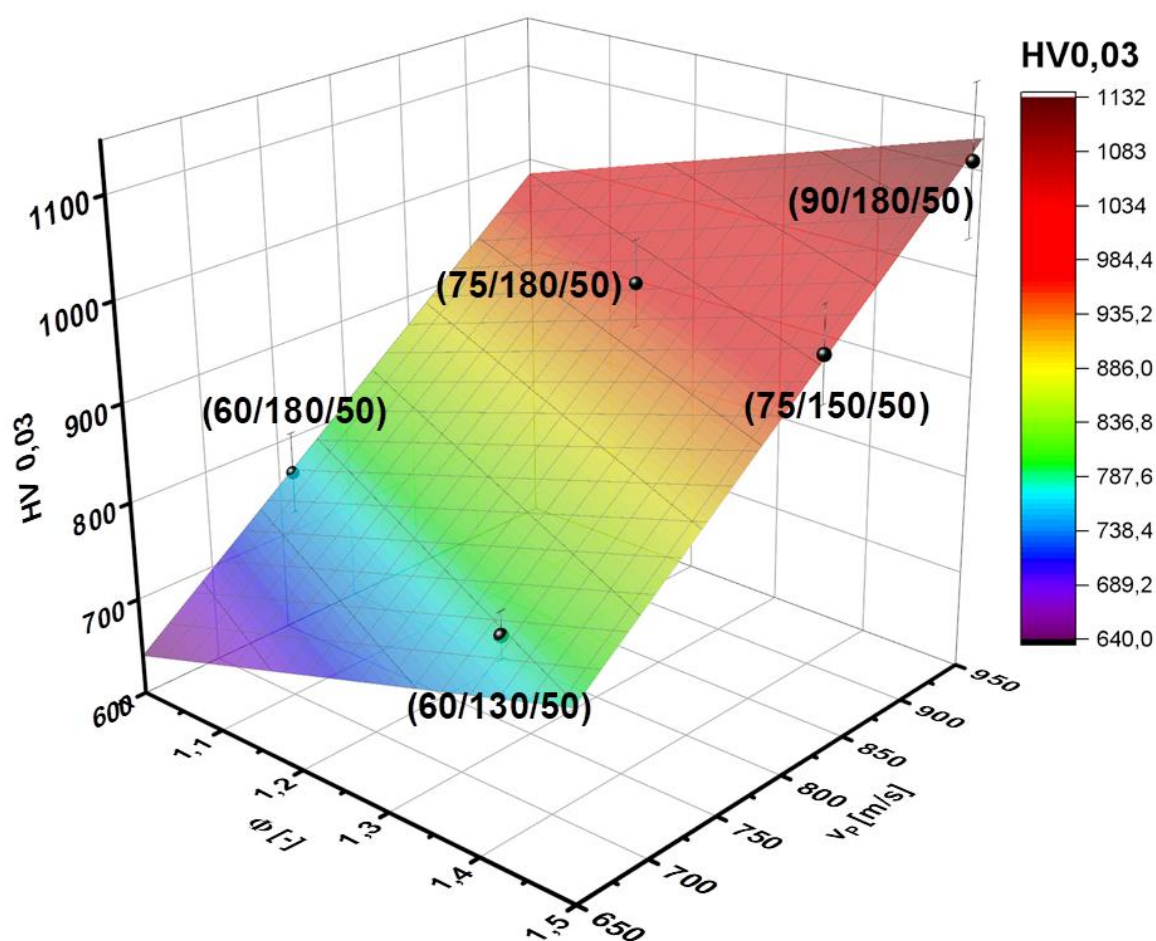


Abbildung 5-51: Regressionsebene der Härte HV, Gasparameter (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), jeweils in l/min;  $v_p$  = Partikelgeschwindigkeit,  $\Phi$  = Äquivalenzverhältnis

Die Schichthärte ist bei WC/12Co-Schichten bei Warmspray- und HVOF-Prozess vergleichbar (ca. 1400 HV) [210]. Bei höheren Cobaltanteilen sinkt die Härte im Warmspray stärker als beim HVOF. Die Autoren erklären das mit der aufgehärteten Matrix und dem W<sub>2</sub>C, das beim HVOF entsteht. Dieses hat eine höhere Härte als WC. Diese Ergebnisse stimmen mit der hier gemachten Beobachtung, dass der Stickstoff keinen signifikanten Einfluss auf die Schichthärte hat, überein.

### 5.2.5.9 Ergebnisse Verschleißtest

Abbildung 5-52 zeigt REM-Aufnahmen des Schwing-Gleitverschleißtest mit den Gasparametern  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ . Aufgrund der Ähnlichkeit der bisher vorgestellten Versuche, wurde auf Aufnahmen der weiteren Versuche verzichtet. An den Enden der Verschleißspur ist wieder ein stark ausgeprägter Tribofilm zu erkennen (Abbildung 5-52 a). Innerhalb der Verschleißspur ist dieser ebenfalls vorhanden, allerdings etwas schwächer ausgeprägt. Das deutet darauf hin, dass es auch bei der Verwendung von Stickstoff zu einer tribochemischen Reaktion zwischen den Verschleißpartnern und der Umgebungsluft kommt. In Abbildung 5-52 b) sind auf dem Tribofilm Riefen zu erkennen, die auf abrasive Partikel hindeuten. Abbildung 5-52 c) zeigt einen Bereich, in dem die Matrix erodiert ist und die Carbidkörner dadurch hervorstehen.

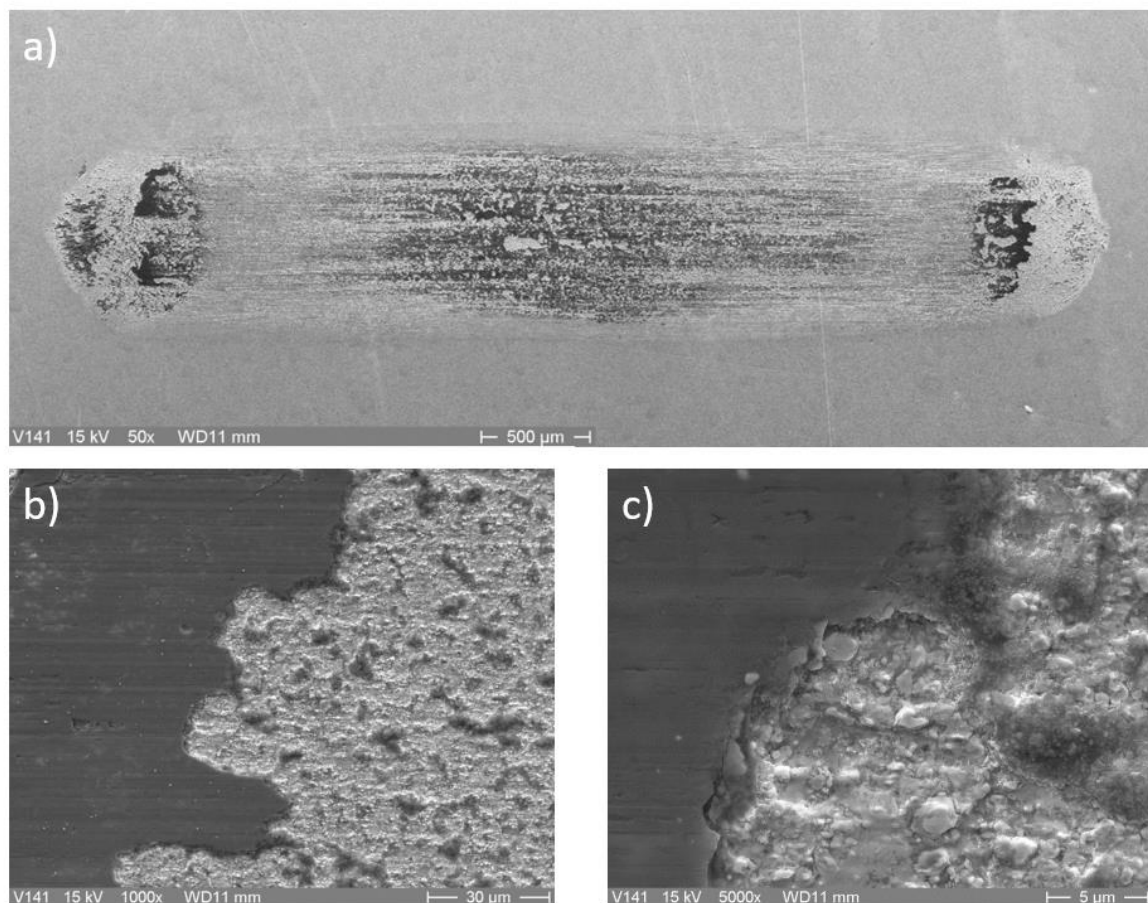


Abbildung 5-52: REM-Aufnahmen der Verschleißspur der Beschichtung mit den Gasparametern von V2 + 50 l/min  $N_2$

Abbildung 5-53 veranschaulicht die Verschleißraten der Schicht und der Kugel sowie den Gesamtverschleiß. Die Werte liegen für den Schichtverschleiß zwischen  $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) und  $6,4 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ). Der Kugelverschleiß variiert zwischen  $7,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$ ) und  $9,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ). Der Gesamtverschleiß ist somit für die Parameter  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$  mit  $16,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  am

höchsten. Die Parameter  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$  erreichen mit  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  den niedrigsten Wert.

Die Entwicklung des Reibkoeffizienten bei zunehmender Gleitdistanz ist in Abbildung 5-54 a) aufgetragen. Alle Verläufe durchlaufen das für Hartmetalle charakteristische Maximum. Der Gleichgewichtswert liegt zwischen 0,69 ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$ ) und 0,74 ( $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$ ) (Abbildung 5-54 b).

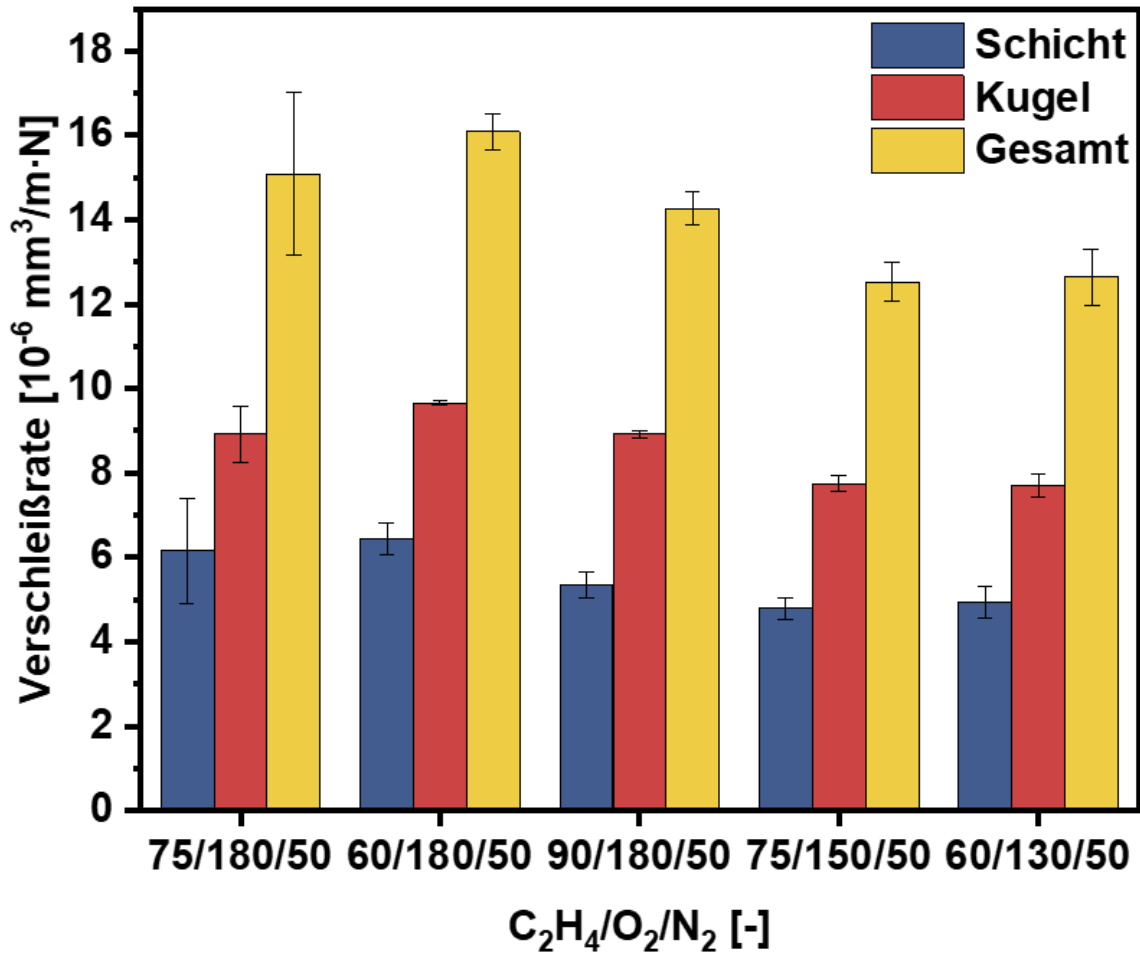


Abbildung 5-53: Verschleiß der Schichten und Kugeln sowie die Gesamtverschleißrate für die Beschichtungen mit verschiedenen Gasparametern

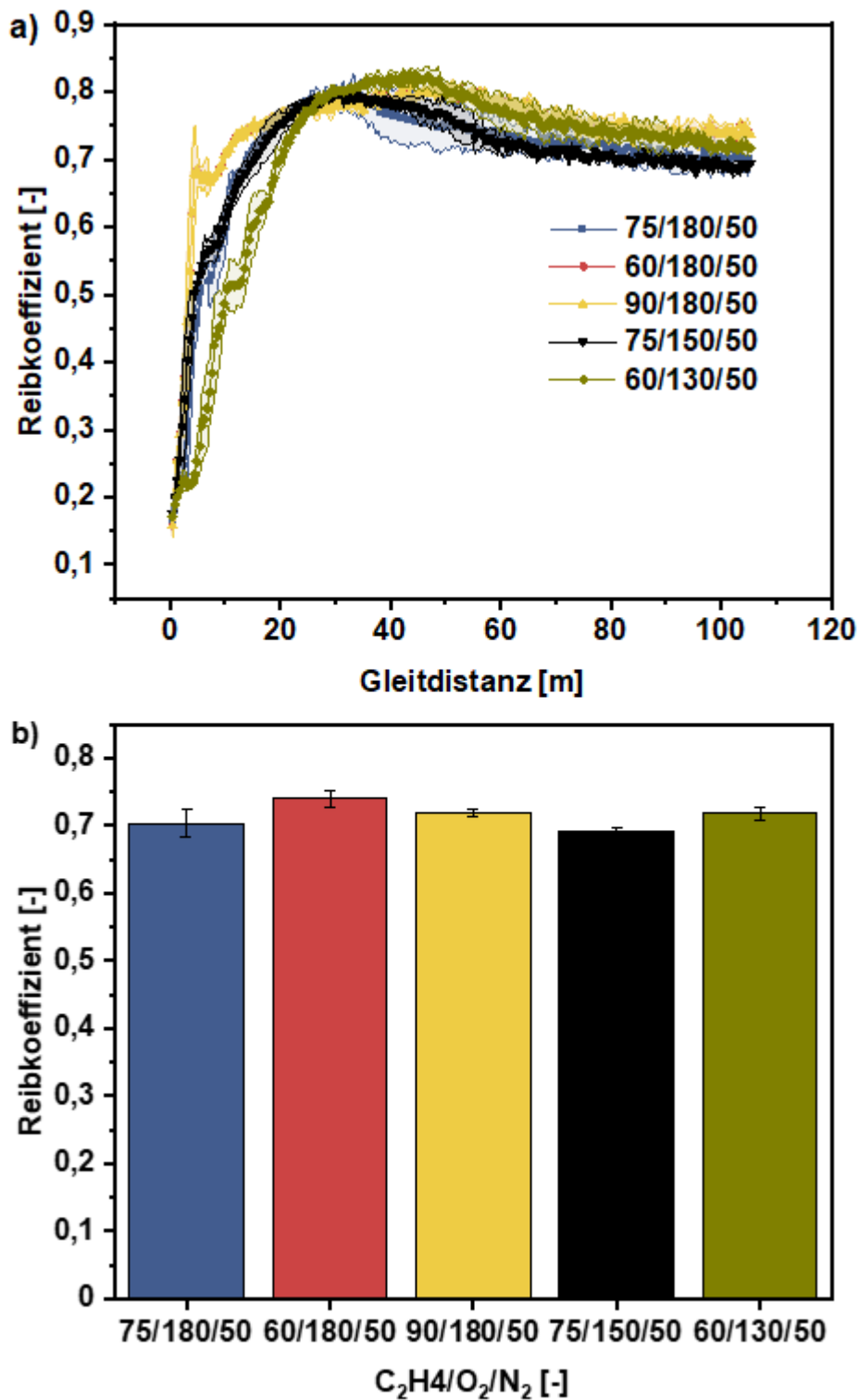


Abbildung 5-54: a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz für die Beschichtungen mit verschiedenen Gasparametern C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>; b) Gegenüberstellung der mittleren Reibkoeffizienten für verschiedene Gasparamete C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>

#### 5.2.5.10 Diskussion Verschleißtest

In den REM-Aufnahmen der Verschleißspur mit den Gasparametern C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 60/180/50 (Abbildung 5-52) sind die gleichen Merkmale zu erkennen, wie in

den bisher vorgestellten Verschleißspuren. Der Tribofilm weist auf eine tribochemische Reaktion der Schicht bzw. Kugel mit der Umgebungsluft hin. Die Riefen, die auf dem Tribofilm in Abbildung 5-52 b) zu erkennen sind, weisen auf abrasive Partikel hin, die während des Verschleißtests entstehen. Neben dem Abrasivverschleiß ist die Matrixerosion mit anschließendem Herausbrechen der Carbide der Hauptverschleißmechanismus. Die Matrixerosion und die hervorstehenden Carbide sind in Abbildung 5-52 c) sichtbar.

Die Zufuhr von Stickstoff hat zwar die Partikeltemperatur gesenkt, aber keinen signifikanten Einfluss auf die Schichthärte gezeigt. Beim Vergleich der Verschleißraten konnte beim Schichtverschleiß kein signifikanter Unterschied zwischen den Versuchen mit und ohne Stickstoff festgestellt werden (Anhang Abbildung 6-13). Der Kugelverschleiß lag bei den Versuchen mit  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/180/50$  und  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/180/50$   $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  bzw.  $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  höher als ohne Stickstoff. Daher ist der Gesamtverschleiß bei diesen beiden Versuchen ebenfalls erhöht. Der Versuch mit  $C_2H_4/O_2/N_2 = 60/130/50$  zeigt trotz seiner geringen Härte von 783 HV<sub>0,03</sub> zusammen mit dem Versuch mit  $C_2H_4/O_2/N_2 = 75/150/50$  (992 HV<sub>0,03</sub>) den geringsten Gesamtverschleiß (ca.  $12,6 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ ). Dies könnte auf den vergleichsweise hohen Anteil an WC in der Beschichtung zurückzuführen sein. Dieser kann anhand der normierten Intensität des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC in den Diffraktogrammen qualitativ verglichen werden. Beim Auftrag der Gesamtverschleißrate über die normierte Intensität des (101)-Reflexes des WC zeigt sich ein linearer Zusammenhang (Anhang Abbildung 6-14). Das heißt, je höher der Anteil an WC, desto geringer ist die Verschleißrate. Die Härte scheint hierbei eine geringere Rolle zu spielen. Der Zusammenhang zwischen der WC-Intensität, der Härte und der Gesamtverschleißrate kann durch Gleichung 5-11 beschrieben werden. Die aufgespannte Regressionsebene beschreibt die Daten mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0,970$  gut (Anhang Abbildung 6-15). Dass die Schichthärte im Vergleich zur WC-Intensität eine untergeordnete Rolle spielt, wird durch die z-standardisierte Gleichung ersichtlich (Gleichung 5-12).

$$\text{Verschleiß} = 19,96 - 0,09I_{WC(101),norm} - 0,001HV \quad 5-11$$

$$z_{\text{Verschleiß}} = -0,97z_{I_{WC(101)}} - 0,14z_{HV} \quad 5-12$$

Der hohe Anteil an WC weist auf einen geringeren Grad der Decarburierung hin. Daher besteht die Vermutung, dass die Beschichtung duktiler ist und es zu weniger spröden Ausbrüchen kommt und so die Verschleißrate reduziert wird.

Der Reibkoeffizient wird durch die Zufuhr von Stickstoff nicht beeinflusst. Er liegt bei allen Versuchen zwischen 0,69 und 0,74. Dies entspricht dem Bereich, in dem auch die bisher vorgestellten Versuche lagen. Im Verlauf des Verschleißtests durchlaufen alle Versuche ein Maximum, das aufgrund des Einlaufverhaltens des Tribokontaktes auftritt.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sedimentationsstabile WC/Co (88/12)-Suspensionen hergestellt und hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften wie Viskositätskurve, thixotropes Verhalten sowie Visokoelastizität charakterisiert. Dabei konnte die Sedimentation der Partikel unterbunden werden und gleichzeitig ein fließfähiges Verhalten unter Scherung hergestellt werden. Durch diese Eigenschaften konnten die Suspensionen im thermischen Spritzprozess erfolgreich verarbeitet und suspensionsgespritzte WC/Co-Schichten appliziert werden. Um den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften zu untersuchen, wurden die Gasparameter, der Spritzabstand sowie die Suspensionsförderer rate variiert. Zusätzlich wurde der Einfluss der Rheologieadditivkonzentration und einer Flammenkühlung mittels Stickstoff bewertet. Ausgewertet wurden die Partikelgeschwindigkeit und –temperatur, die Schichtmorphologie, Rauheit und Auftragsrate sowie die Härte und Verschleißrate. Um eine Aussage über die im Prozess auftretende Decarburierung der Schicht zu treffen, die die Eigenschaften von Hartmetallen negativ beeinflusst, wurde eine Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt.

Die Herstellung der sedimentationsstabilen Suspensionen erfolgte mittels eines modifizierten Harnstoffs, der ein dreidimensionales Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen in der Suspension ausbildet und damit die Sedimentation der WC/Co-Partikel unterbindet. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Gewichtskraft der WC/Co-Partikel die Stärke des Wasserstoffbrücken-Netztes bis zu einer Konzentration von 1,4 % überstieg und somit zu einer Kompaktierung der Suspension führte. Die Viskositätskurve zeigte, dass eine Erhöhung der Additivkonzentration auch zu einer gesteigerten Viskosität aufgrund der hohen Wasserstoffbrückenbindungskonzentration führte. Durch das strukturviskose Verhalten der Suspension sank die Viskosität bei einer Scherung von  $1000 \text{ s}^{-1}$  auf 7 mPas bis 17 mPas. Dieses Verhalten garantiert eine gute Förderbarkeit während des Spritzprozesses. Die Sedimentationsstabilität konnte durch Frequenztests nachgewiesen werden. Somit erfüllen die Suspensionen mit ihrer Lagerstabilität einen Aspekt, der das Suspensionsspritzen industriefähig macht. Erst ab einer Frequenz von ca. 85 rad/s erreicht die Suspension wieder den fließfähigen Zustand. Da die Sedimentationsstabilität auch während eines Anlagenstillstands in den Förderleitungen gegeben ist, erfüllt die Suspension auch den Aspekt der Prozessstabilität, der ebenfalls für eine Industrialisierung des Suspensionsspritzens unabdingbar ist. Ohne diese Sedimentationsstabilität käme es in den Rohrleitungen zum Absetzen der Partikel, was im weiteren Prozess zu Sedimentausrüchen und damit zu verstopftem Injektor und Schichtdefekten führen kann. Dass sich das Festkörperverhalten direkt nach der Scherbelastung einstellt, hat ein 3-Intervall-Thixotropie-Test (3ITT) gezeigt. Somit ist die Anlagentechnik zu jeder Zeit vor Problemen durch Sedimentation geschützt.

Um den Einfluss der Prozessgase Ethen und Sauerstoff auf die Schichteigenschaften zu bestimmen, wurden sowohl der Ethenfluss bei konstantem Sauerstoffstrom als auch der Sauerstofffluss bei konstantem Ethenstrom variiert. Dabei hat sich gezeigt, dass die Partikelgeschwindigkeit bei konstantem Sauerstoff bei größerem Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  linear auf bis zu 950 m/s ansteigt. Damit wurde die Partikelgeschwindigkeit beim konventionellen Pulverspritzen übertroffen. Der lineare Anstieg resultiert aus der linearen Zunahme des Verbrennungsgasvolumens, das durch die Brenngasmenge bestimmt wird. Die Variation der Sauerstoffmenge hingegen beeinflusste die Partikelgeschwindigkeit nur wenig. Die Partikeltemperatur durchlief bei der Ethenvariation bei  $\Phi = 1,3$  mit ca. 2340 °C ihr Maximum. Die niedrigste Temperatur wurde bei  $\Phi = 1$  mit 2240 °C gemessen, was auf die geringe Brenngasmenge zurückzuführen ist. Bei der Sauerstoffvariation stieg die Temperatur aufgrund der immer vollständiger ablaufenden Verbrennungsreaktion linear auf bis zu 2390 °C an. Damit lag die Partikeltemperatur beim Suspensionsspritzen weit oberhalb von 1800 °C, was der Temperatur beim konventionellen Pulverspritzen entspricht. Durch die hohen Geschwindigkeiten und Temperaturen wurden mit dem Suspensionsspritzen sehr dichte Schichten mit einer Porosität von  $\varepsilon < 0,2$  % erzielt. In der veröffentlichten Literatur wurde eine erhöhte Porosität bei höherer Partikelkonzentration in der Suspension durch einen unzureichenden Aufschmelzgrad begründet. Diese These konnte durch die Ergebnisse dieser Arbeit jedoch widerlegt werden. Es wurde hingegen die neue These aufgestellt, dass durch die Turbulenzen in der Brennkammer bei einer hohen Massenkonzentration große poröse Agglomerate entstehen, die die Porosität in der Schicht steigern. Durch das Suspensionsspritzen konnte die Schichtrauheit im Vergleich zu konventionell gespritzten Schichten um mindestens 43 % auf  $R_a < 1,6$   $\mu\text{m}$  gesenkt werden. Dadurch kann der Aufwand bei der Nachbearbeitung, der aufgrund der hohen Schichthärte der Hartmetalle in der Regel sehr hoch ist, gesenkt werden. Die Rauheit stieg an, sobald die Partikeltemperatur über ca. 2380 °C lag. Hier kommt es zur Überhitzung der Spritzpartikel und dem sogenannten Spitting. Dadurch bilden sich am Düsenausgang Anbackungen, die sich beim Spritzprozess unkontrolliert lösen und so Schichtdefekte hervorrufen. Die Auftragsrate lag beim Suspensionsspritzen mit max. 40 % unter der des konventionellen Pulverspritzens (70 %). Dies kann u. a. mit dem Abprallen grober Carbide erklärt werden, die nicht mit ausreichend Matrixmaterial umschlossen waren, um an der Schichtoberfläche haften zu bleiben. Dieses Problem kann im Rahmen einer Optimierung des Ausgangspulvers minimiert werden. In der Literatur wurde mit feineren Carbiden und nicht stabilisierter Suspension eine höhere Auftragsrate erreicht. Es konnte in dieser Arbeit beobachtet werden, dass die Auftragsrate mit steigendem Äquivalenzverhältnis zunimmt. Gleichzeitig konnte eine höhere Partikelgeschwindigkeit ebenfalls zu einer höheren Auftragsrate führen. Eine multilineare Regression der Versuchsergebnisse hat gezeigt, dass das Äquivalenzverhältnis  $\Phi$  einen doppelt so starken Einfluss auf die Auftragsrate hat wie die Partikelgeschwindigkeit. Durch die unvollständige Verbrennung bei großem  $\Phi$  wird zum einen nicht die vollständige Energie des



Brennstoffs freigesetzt, zum anderen kann das überschüssige Brenngas durch Verbrennung des Umgebungssauerstoffs die Oxidation außerhalb des Brenners reduzieren. Durch die verminderte Zersetzung bleibt das Matrixmaterial duktiler und es bleibt mehr Material an der Oberfläche haften. Durch die hohen Partikeltemperaturen von über 2200 °C und das große Oberflächen/Volumen (A/V)-Verhältnis der feinen Partikel, war die Decarburierung bei allen Gasparametern so stark ausgeprägt, dass im Diffraktogramm neben WC auch  $W_2C$  und Wolfram detektiert wurden. In den Querschliffen waren aufgrund der hohen Partikeltemperatur ebenfalls Anzeichen von Decarburierung zu erkennen. Unterschiedliche Grauschattierungen wiesen auf unterschiedliche Elementzusammensetzungen an Wolfram, Cobalt und Kohlenstoff hin, die durch das Lösen des Carbids im flüssigen Cobalt entstanden. Abgerundete Kanten der Carbide ließen auf ein randnahes Lösen der Carbide schließen. Diese Ergebnisse gleichen denen aus der Literatur mit nicht stabilisierten WC/Co-Suspensionen. Wolfram bildete in den Diffraktogrammen den intensivsten Reflex aus. Die schwächsten WC-Reflexe sind bei dem Versuch mit der höchsten Partikeltemperatur festgestellt worden. Das vorhandene Wolframcarbid resultierte hauptsächlich aus den größeren Carbiden ( $> \approx 1 \mu\text{m}$ ), deren Inneres nicht von der Decarburierung betroffen war. Dies konnte durch EDX-Analysen bestätigt werden, in denen die äußeren Schichten der Carbide ein größeres W/C-Verhältnis aufwiesen. Durch den Einsatz eines Pulvers mit einer engen Korngrößenverteilung der Carbide im Größenbereich um  $1 \mu\text{m}$  könnte der Anteil des WC in der Beschichtung gesteigert werden. Dem entgegen steht die oben erwähnte Steigerung der Auftragsrate bei der Verwendung von feineren Carbiden. Neben W,  $W_2C$  und WC waren in einigen Beschichtungen  $WO_3$ ,  $CoWO_4$ , kristalline  $\eta$ -Phasen sowie ein amorph/nanokristalliner Hügel zwischen  $2\theta = 42^\circ - 54^\circ$  vorhanden. Die Oxidbildung war dabei von der Oberflächentemperatur der Beschichtung abhängig, da sich das während der Flugphase bildende Oxid aufgrund der hohen Temperaturen direkt wieder zersetzt. Je geringer die Substrattemperatur war, desto weniger Oxidphasen bildeten sich. Bei der niedrigsten Substrattemperatur mit 160 °C konnten keine Oxide mehr detektiert werden. Der amorph/nanokristalline Hügel ist auf die Decarburierung zurückzuführen. In flüssigem Cobalt gelöstes Carbid kann durch Oxidation des Kohlenstoffs und die hohen Abkühlraten von  $10^6 \text{ K/s} - 10^7 \text{ K/s}$  nicht mehr kristallisieren. Somit bilden sich amorphe  $M_6C$  und  $M_{12}C$  Phasen. Die kristallinen  $\eta$ -Phasen bildeten sich nur bei ausreichend hoher Substrat- und Partikeltemperatur. Unter diesen Bedingungen kristallisieren kleine amorphe Bereiche beim Auftreffen der Partikel und die kristallinen Reflexe werden detektiert. Die Härte der Beschichtungen erreichte mit maximal 1171 HV<sub>0,03</sub> nicht die Härte von konventionell pulvergesspritzten Schichten. Dies ist auf die Decarburierung zurückzuführen, die die mechanischen Eigenschaften der Schicht negativ beeinflusst. Dennoch konnte gezeigt werden, dass die Härte durch höhere Partikelgeschwindigkeiten stieg. Die bei höherer Geschwindigkeit größeren Druckspannungen in der Schicht beeinflussten die Härte positiv. Ebenso wurde gezeigt, dass ein höheres Äquivalenzverhältnis ebenfalls die Härte steigerte. Das ist u. a. auf

die oben bereits beschriebene schützende Wirkung des überschüssigen Ethens zurückzuführen. Eine multiple lineare Regression der Versuchsergebnisse hat gezeigt, dass die Partikelgeschwindigkeit und das Äquivalenzverhältnis die Härte zu gleichen Teilen beeinflussen. Aus den Ergebnissen des Schwing-Gleitverschleiß-Tests ging hervor, dass der Schichtverschleiß mit der Schichthärte korrelierte. Der Gesamtverschleiß lag aufgrund des reziproken Verhaltens des Kugelverschleißes insgesamt auf einem ähnlichen Niveau von  $12,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$  bis  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{m} \cdot \text{N})$ . Eine Ausnahme bildete die Beschichtung, bei der es zum Spitting kam. Damit lag der Verschleiß zwar über dem der konventionell pulvergesspritzten Schichten, aber auf ähnlichem Niveau wie bei aus nicht stabilisierten Suspensionen gespritzten WC/Co-Schichten. Eine multiple lineare Regression zeigte, dass sich das Äquivalenzverhältnis stärker auf den Schichtverschleiß auswirkt als die Partikelgeschwindigkeit. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass durch eine unvollständigere Verbrennung die Duktilität der Matrix stärker erhalten bleibt und somit den Verschleiß positiv beeinflusst. Die vorrangigen Verschleißmechanismen waren die Matrixextrusion mit anschließenden Carbidausbrüchen und der 3-Körper-Abrasivverschleiß, der auf die herausgebrochenen Partikel und den sich bildenden spröden Tribofilm zurückzuführen ist.

Um die Verweilzeit der WC/Co-Partikel in der heißen Flamme zu ändern wurde der Spritzabstand zwischen 60 mm und 100 mm variiert. Vom konventionellen Pulverspritzen ist bekannt, dass die Spritzpartikel außerhalb des Brenners noch weiter Energie und Geschwindigkeit aufnehmen. Die Versuche mit suspensionsgesspritzten Partikeln haben gezeigt, dass diese nach Verlassen des Brenners linear an Geschwindigkeit verloren, unabhängig von den Gasparametern. Ebenso wurde beobachtet, dass die Energieaufnahme der Partikel beim Suspensionsspritzen bereits innerhalb der Brennkammer bzw. der Expansionsdüse abgeschlossen war. Sobald die Partikel den Brenner verließen, begannen sie abzukühlen. Daher ist für eine Temperaturreduktion eine Brennkammergeometrie optimal, bei der die Verweilzeit möglichst gering ist. Eine konische Brennkammer erfüllt im Vergleich zur eingesetzten zylindrischen Brennkammer diese Anforderung. Versuche mit kommerziell erhältlichen Düsen, die eine entsprechende Brennkammergeometrie aufwiesen, gelangen nicht, da kein stabiler Beschichtungsprozess realisierbar war. Der Bedarf zu einer Geometrieoptimierung, abhängig vom Spitzmaterial, wird hier gesehen. Die Rauheit und die Porosität wurden durch die Abstandsvariation trotz der Geschwindigkeits- und Temperaturänderung nicht beeinflusst. Die Auftragsrate nahm jedoch mit steigendem Abstand linear ab, was auf die geringere Partikelgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Somit lässt sich die Taktzeit der Beschichtung im industriellen Maßstab durch die Variation des Spritzabstandes anpassen. In den Diffraktogrammen konnte kein Einfluss der Spritzdistanz auf die Phasenbildung festgestellt werden. In allen Beschichtungen war Wolfram die dominierende Phase. Daneben wurden  $W_2C$  und WC sowie der amorphe/nanokristalline Bereich detektiert. Dies ist mit der hohen Partikeltemperatur von über  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  zu erklären. Hinzu kommt, dass die maximale

Temperatur bereits am Brennerausgang erreicht wurde und die Decarburierung daher im atmosphärischen Spritzstrahl nicht signifikant beeinflusst wird. Höhere Substrattemperaturen bei Abständen von 60 mm und 70 mm führten zu Oxidphasen in der Beschichtung. Die Härte nahm mit steigendem Abstand ab. Dafür ist vor allem die verringerte Geschwindigkeit verantwortlich, wodurch die Druckspannungen in der Schicht und somit die Härte abnimmt. Der Schichtverschleiß nahm mit steigendem Spritzabstand zu und korreliert somit mit der Schichthärte. Eine Ausnahme bildete der Verschleiß der Beschichtung bei 60 mm Spritzabstand. Der hohe Verschleiß ist vermutlich auf eine Versprödung der Matrix durch die hohe Temperatureinwirkung auf die Probe während des Beschichtungsprozesses zurückzuführen. Dadurch wurde der vorrangige Verschleißmechanismus Matrixextrusion mit anschließenden Carbidausbrüchen verstärkt. Als weiterer Mechanismus zählt wie bei der Gasvariation der 3 Körper-Abrasivverschleiß.

Um die Partikeltemperatur zu beeinflussen wurde die Suspensionsförderrate variiert. Aufgrund der Verdampfungsenthalpie von Wasser wird der Flamme Energie entzogen und die Partikel erreichen niedrigere Temperaturen. Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, dass die Partikelgeschwindigkeit nicht von der Förderrate abhängt. Bei der Partikeltemperatur konnte bei der Erhöhung des Volumenstroms von 25 ml/min auf 90 ml/min eine Temperaturreduktion von 150 °C – 270 °C, je nach Gasparametern, festgestellt werden. Der Verlauf der Temperaturreduktion hängt dabei von den Gasparametern ab. Mit 60 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff sank die Temperatur lediglich bis zu einer Förderrate von 50 ml/min (ca. 2200 °C). Bei höheren Suspensionsflüssen erfolgte keine weitere Abkühlung. Mit 90 l/min Ethen und 180 l/min Sauerstoff hingegen konnte eine kontinuierliche Abnahme der Temperatur beobachtet werden. In den Diffraktogrammen der Beschichtungen, die mit 60 l/min Ethen und Förderraten zwischen 25 ml/min und 51 ml/min durchgeführt wurden, war zu erkennen, dass die Temperaturreduktion nicht zur Vermeidung der Decarburierung ausreichte. Dies ist auf die immer noch hohe Temperatur von 2200 °C zurückzuführen. Es konnte jedoch ein Anstieg der normierten Intensität der WC- und W<sub>2</sub>C-Reflexe beobachtet werden, was auf einen verminderten Zersetzungsgrad des Carbids hindeutet. Die morphologischen Eigenschaften der Beschichtungen wurden durch die Förderrate kaum beeinflusst. Die Schichtrauheit blieb mit  $R_a = 1,4 \mu\text{m}$  ca. 50 % unter der Rauheit konventionell pulvergesspritzter Schichten. Die Härte blieb trotz des geringeren Zersetzungsgrades bei höheren Suspensionsflüssen unbeeinflusst von der Förderrate. Beim Verschleiß hingegen war bei 51 ml/min eine leichte Abnahme des Schichtverschleißes zu erkennen, was wiederum auf die geringere Decarburierung hindeutet. Bei allen Volumenströmen blieben die vorherrschenden Verschleißmechanismen die Matrixextrusion mit anschließenden Carbidausbrüchen sowie der 3-Körper-Abrasivverschleiß. Für die industrielle Anwendung ist von Be-

deutung, dass die Auftragsrate proportional zur Förderrate zunimmt. Da die Schichteigenschaften unbeeinflusst geblieben ist somit über die Förderrate eine Möglichkeit zur Taktzeitoptimierung gegeben.

Mit der Variation der Rheologieadditivkonzentration wurden die viskosen und elastischen Eigenschaften der Suspension geändert. Durch die hohen Scherraten am Injektor nähern sich diese Eigenschaften für niedrige und hohe Stellmittelkonzentrationen jedoch an. Daher bleibt der Tropfenbildungsmechanismus unverändert. Die daraus resultierenden Partikel wiesen daher die gleichen Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen auf. Durch die Bildung von  $\text{NO}_x$ -Gasen bildeten sich jedoch zum Teil große, poröse Spritzpartikel. Diese verformen sich beim Auftreffen auf das Substrat nicht vollständig, wodurch die Beschichtungen mit hoher Additivkonzentration eine erhöhte Porosität aufwiesen. Diese Partikel führten auch zu einer etwas gesteigerten Schichtrauheit, welche jedoch immer noch meist unterhalb der Rauheit von konventionell pulvergesspritzten Schichten lag. Auf die Auftragsrate hatte die Additivkonzentration keinen Einfluss. Durch die erhöhte Rauheit der Schichten kam es durch die größere reaktive Oberfläche zu vermehrter Oxidbildung. Hinzu kommt, dass die großen porösen Partikel bis in den Kern so aufheizen, dass die Decarburierung verstärkt wird. Trotz der poröseren Schichten blieb die Schichthärte unbeeinflusst von der Additivkonzentration. Bei den Verschleißtests war jedoch eine erhöhte Verschleißrate festgestellt worden. Diese ist auf die durch die Porosität zusätzlich entstandene Angriffsfläche für die Matrixerosion und abrasive Partikel zurückzuführen.

In dieser Arbeit wurde den Prozessgasen 50 l/min Stickstoff zugeführt, um die Partikeltemperatur zu senken. Durch das Inertgas konnte die Partikeltemperatur, je nach Gasparametern, um  $85\text{ °C} - 135\text{ °C}$  gesenkt werden ( $T_{P,\min} = 2089\text{ °C}$ ). Gleichzeitig erhöhte sich die Partikelgeschwindigkeit um 35 m/s bis 105 m/s. Eine schrittweise Erhöhung des  $\text{N}_2$ -Volumenstroms hat einen linearen Zusammenhang zur Partikeltemperatur gezeigt. Um die Partikeltemperaturen zu erreichen, die beim konventionellen Pulverspritzen realisiert werden ( $1800\text{ °C}$ ) sind der Extrapolation nach, je nach Prozessgasen, 47 vol.% - 66 vol.% Stickstoff nötig. Ob der Prozess mit dieser Menge an Stickstoff jedoch noch stabil verläuft, konnte in dieser Arbeit nicht getestet werden. Auf die Schichteigenschaften hatte der Inertgasstrom nur einen geringen Einfluss. Die Schichten blieben weiterhin sehr dicht. Die Rauheit war im Vergleich zu den Versuchen ohne Stickstoff etwas erhöht, blieb mit  $R_{a,\max} = 2,23\text{ }\mu\text{m}$  jedoch unter der Rauheit konventionell pulvergesspritzter Schichten. Trotz der höheren Partikelgeschwindigkeit konnte keine Erhöhung der Auftragsrate festgestellt werden. Lediglich bei dem Versuch, bei dem die Geschwindigkeit ohne Stickstoff am geringsten war, wurde eine signifikante Erhöhung beobachtet. Trotz der geringeren Partikeltemperatur war in den Diffraktogrammen eine starke Decarburierung zu verzeichnen. Der (110)-Reflex des kubisch raumzentrierten Wolframs blieb weiterhin der dominierende Reflex. Dieses Ergebnis ist auf die immer noch hohe Partikeltemperatur von über  $2089\text{ °C}$  zurückzuführen. Eine multiple

lineare Regression ergab, dass das Äquivalenzverhältnis einen stärkeren Einfluss auf die Decarburierung hat als die Partikeltemperatur. Dies ist vermutlich damit zu erklären, dass das überschüssige Ethen bei großem Äquivalenzverhältnis die Partikel durch die Verbrennung des Luftsauerstoffs im Freistrahls vor Oxidation schützt. Auf die Härte hat der zugeführte Stickstoff im Rahmen der Standardabweichung keinen Einfluss gezeigt. Während jedoch das Äquivalenzverhältnis und die Partikeltemperatur bei den Versuchen ohne Inertgas einen ähnlichen Einfluss auf die Härte hatten, gewann die Partikelgeschwindigkeit bei den Versuchen mit Stickstoff an Gewicht. Da sich die Temperatur durch den Stickstoff auf einem niedrigeren Level bewegt, wirkt sich das Äquivalenzverhältnis, welches wiederum einen Einfluss auf die Partikeltemperatur hat, nicht mehr so stark auf die Härte aus. Bei den Verschleißtests blieben die zwei dominierenden Verschleißmechanismen die Matrixextrusion mit anschließenden Carbidausbrüchen sowie der 3-Körper-Abrasivverschleiß. Bei den Verschleißraten konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den Versuchen mit und ohne Stickstoff festgestellt werden. Auffällig ist jedoch, dass der zusätzlich durchgeführte Versuch mit niedriger Ethenmenge und hohem Äquivalenzverhältnis trotz der geringsten Härte auch den niedrigsten Gesamtverschleiß aufwies. Dies kann mit der geringsten Partikeltemperatur und der damit verbundenen geringeren Zersetzung des Carbids begründet werden. Eine multilineare Regression hat gezeigt, dass der Anteil an WC in der Beschichtung einen deutlich größeren Einfluss auf die Verschleißrate hatte als die Schichthärte.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben einen umfassenden Einblick in den Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Schichteigenschaften von suspensionsgespritzten WC/Co-Beschichtungen gegeben. Das grundlegende Problem von Hartmetallbeschichtungen, die Decarburierung, konnte jedoch durch keine Prozessparametervariation vollständig behoben werden. Die Partikeltemperatur lag bei allen Versuchen deutlich über der des konventionellen Pulverspritzens. Die Versuche haben gezeigt, dass die Partikeltemperatur mit geringer Brenngasmenge sowie hohem Äquivalenzverhältnis gesenkt werden kann. Weiterhin kann durch die Erhöhung des Volumenstroms der Suspension eine Temperaturreduktion erreicht werden. Als weitere Möglichkeit der Temperaturreduktion kann ein zusätzlicher Inertgasstrom zur Flammenkühlung eingesetzt werden. Da die Prozessgase und der Suspensionsstrom aufgrund der Prozessstabilität nur in engen Grenzen variiert werden können, liegt das größte Potenzial zur Vermeidung der Decarburierung in der Flammenkühlung mit Inertgas. Die Versuche haben gezeigt, dass mit dem Suspensionsspritzen glattere und dichtere Schichten als mit dem konventionellen HVOF-Verfahren erreicht werden. Aufgrund der Decarburierung konnten jedoch die Härte und die Verschleißrate nicht die Werte der konventionellen Schichten erreichen. In weiteren Versuchen sollte durch geschickte Kombination der kühlenden Einflüsse und die Erhöhung des Stickstoffstroms versucht werden die Partikeltemperatur noch weiter zu senken. Eine weitere Möglichkeit wäre der Einsatz eines Brenngases mit einem geringeren Brennwert als der von Ethen. Dadurch

kann der Energieeintrag auf die Spritzpartikel reduziert werden. Zusätzlich sollte über die Optimierung des Ausgangspulvers nachgedacht werden. Durch eine enge Größenverteilung der Carbide um ca. 1  $\mu\text{m}$  könnte die Decarburierung ebenfalls gesenkt werden. Die in dieser Arbeit entwickelten WC/Co-Suspensionen konnten hervorragend verarbeitet werden und der Spritzprozess blieb in einem großen Parameterbereich stabil. Durch eine Verminderung der Decarburierung und der daraus resultierenden Optimierung der Schichteigenschaften hat das Suspensionsspritzen von Hartmetallen das Potenzial die Lücke zwischen den Dünnschichtverfahren und den Dickschichtverfahren zu schließen und ein Ersatz für Hartchrombeschichtungen zu werden.

## A Anhang

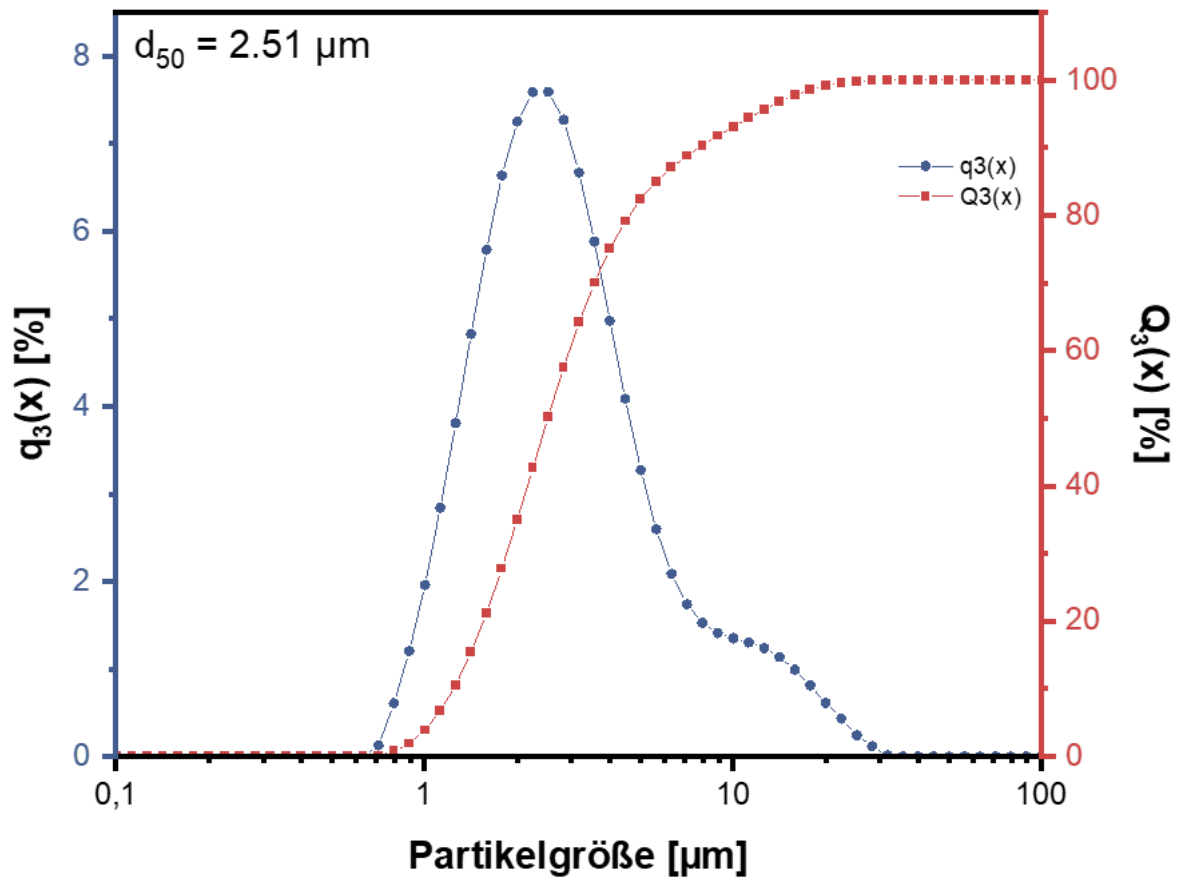


Abbildung 6-1: Partikelgrößenverteilung des Spritzpulvers P2; während der Messung mit Ultraschall beansprucht

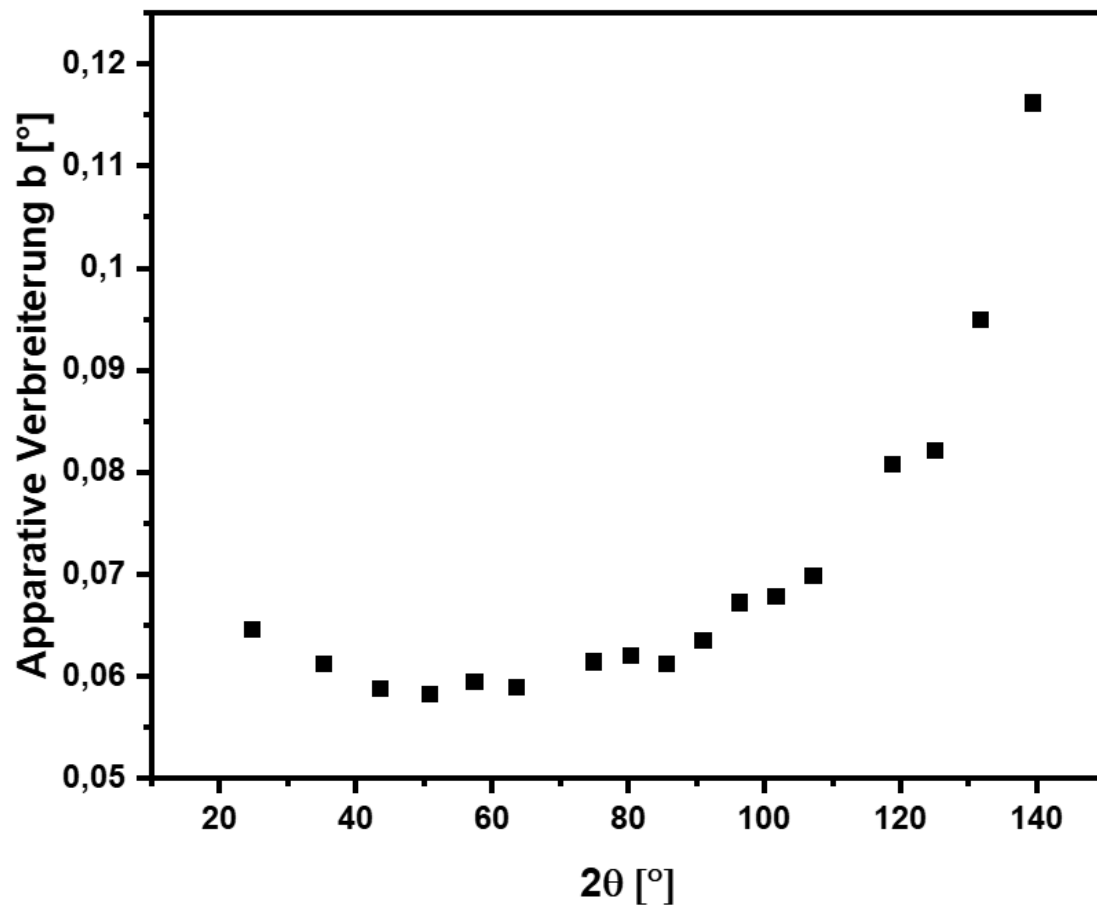


Abbildung 6-2: Apparative Verbreiterung  $b$  in Abhängigkeit des Beugungswinkels  $2\theta$ ; Ermittlung über das Pulverdiffraktogramm von  $\text{LaB}_6$  mit einer Kristallitgröße von 950 nm durch Differenzbildung von der theoretisch über die Debye-Scherrer-Gleichung errechneten Reflexbreite und der tatsächlich gemessenen Reflexbreite im Diffraktogramm



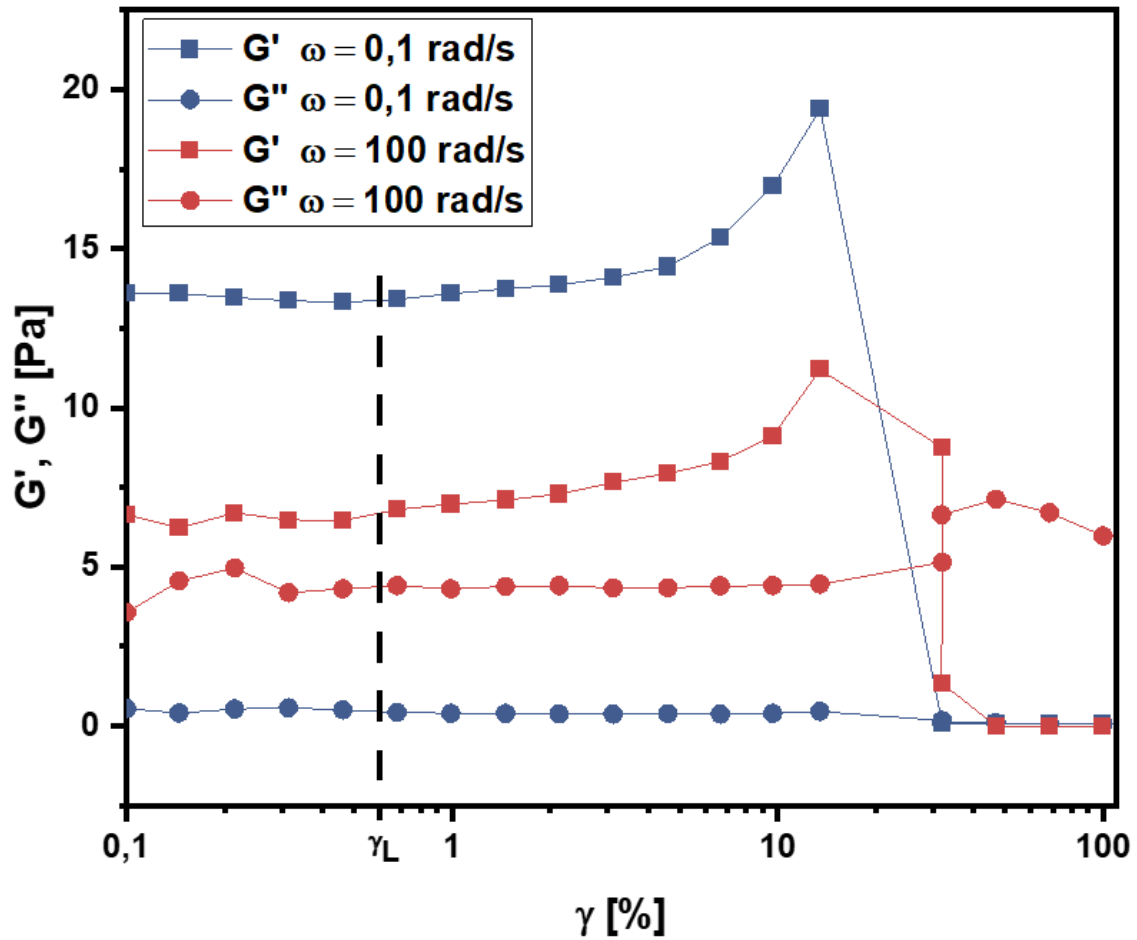


Abbildung 6-3: Amplitudentest einer 20 % WC/Co-Suspension bei  $\omega = 0,1$  rad/s und  $\omega = 100$  rad/s, 25 °C;  $G'$  = Speichermodul,  $G''$  = Verlustmodul,  $\gamma$  = Scherdeformation,  $\gamma_L$  = Grenzdeformation des LVE-Bereichs

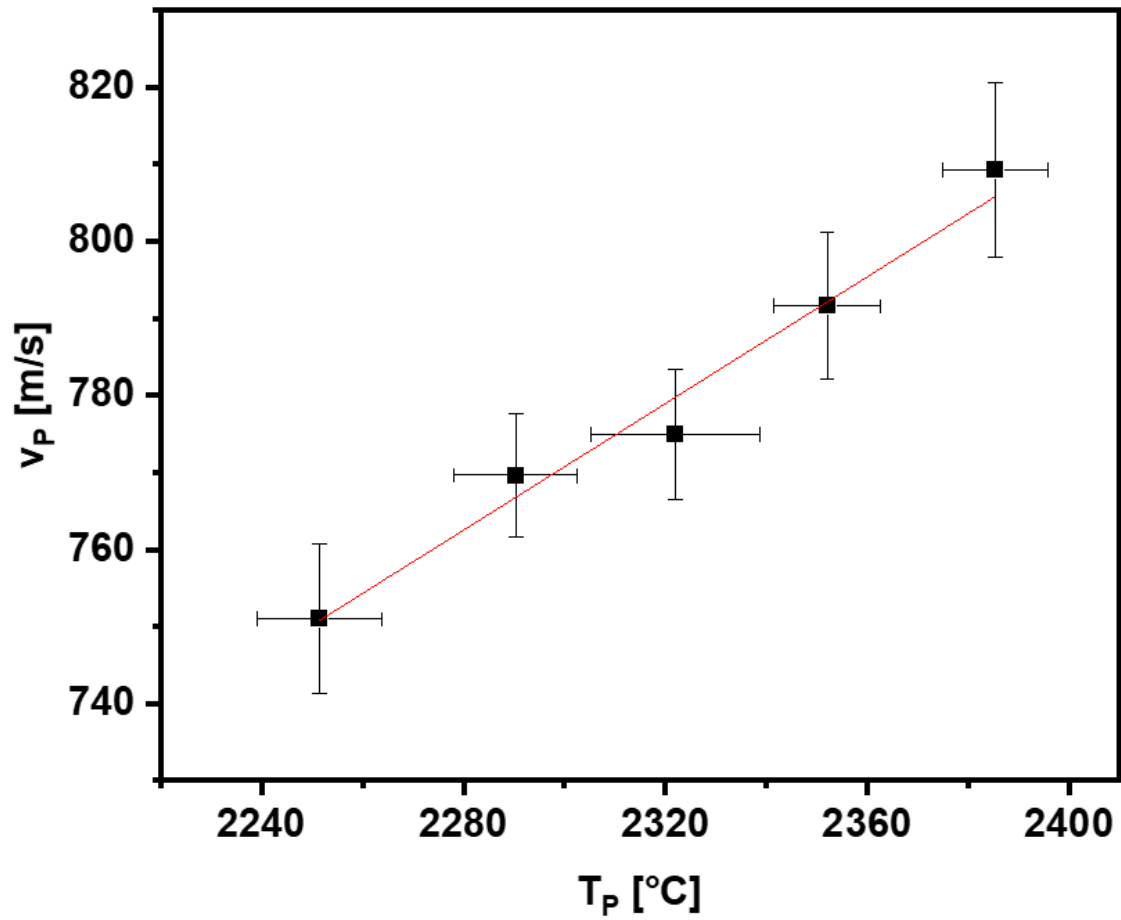


Abbildung 6-4: Zusammenhang zwischen Partikelgeschwindigkeit  $v_P$  und Partikeltemperatur  $T_P$  bei gleichbleibender Brenngasmenge und variablem Sauerstoffstrom

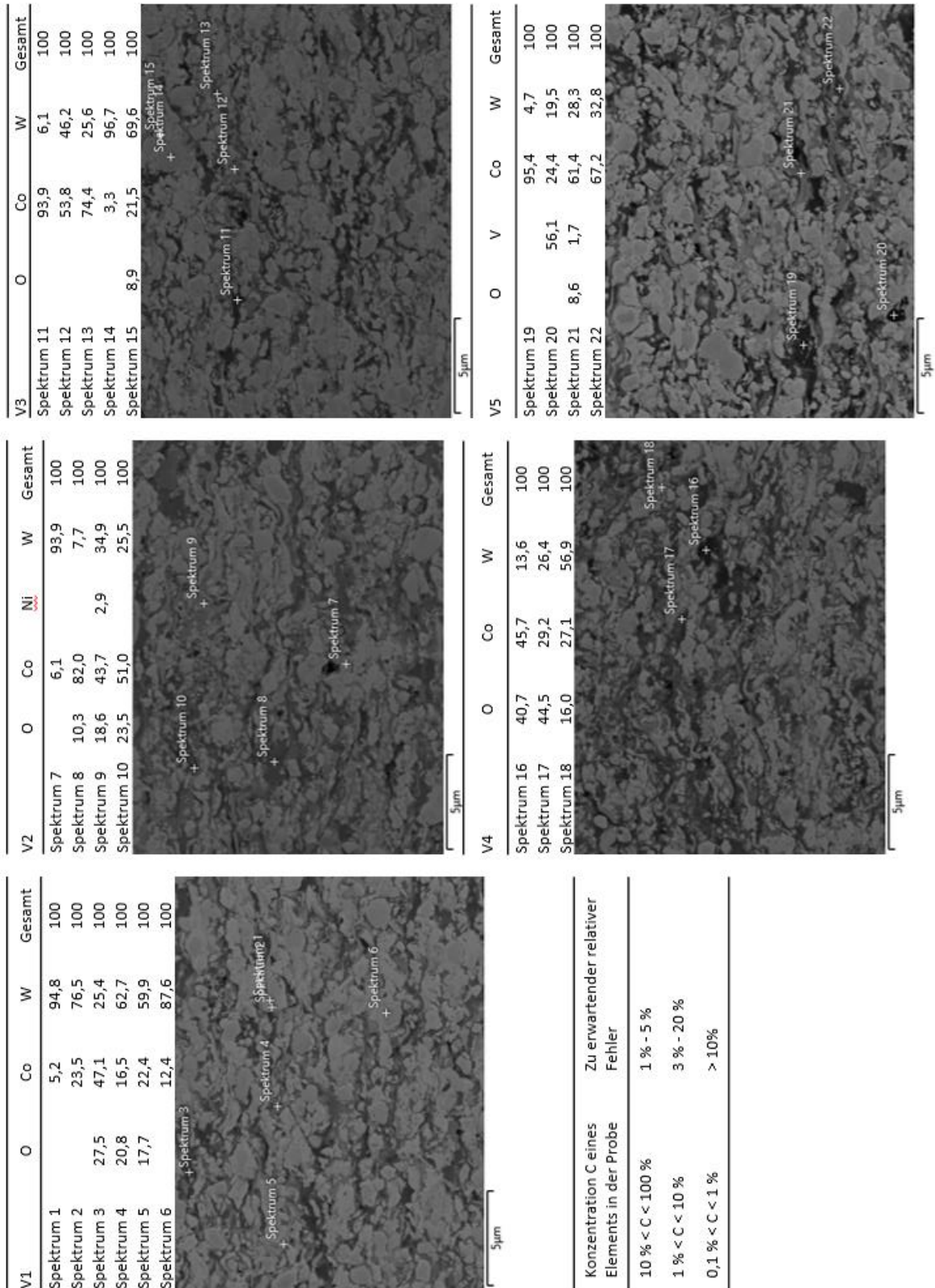


Abbildung 6-5: EDX-Spektren der Versuche V1 - V5

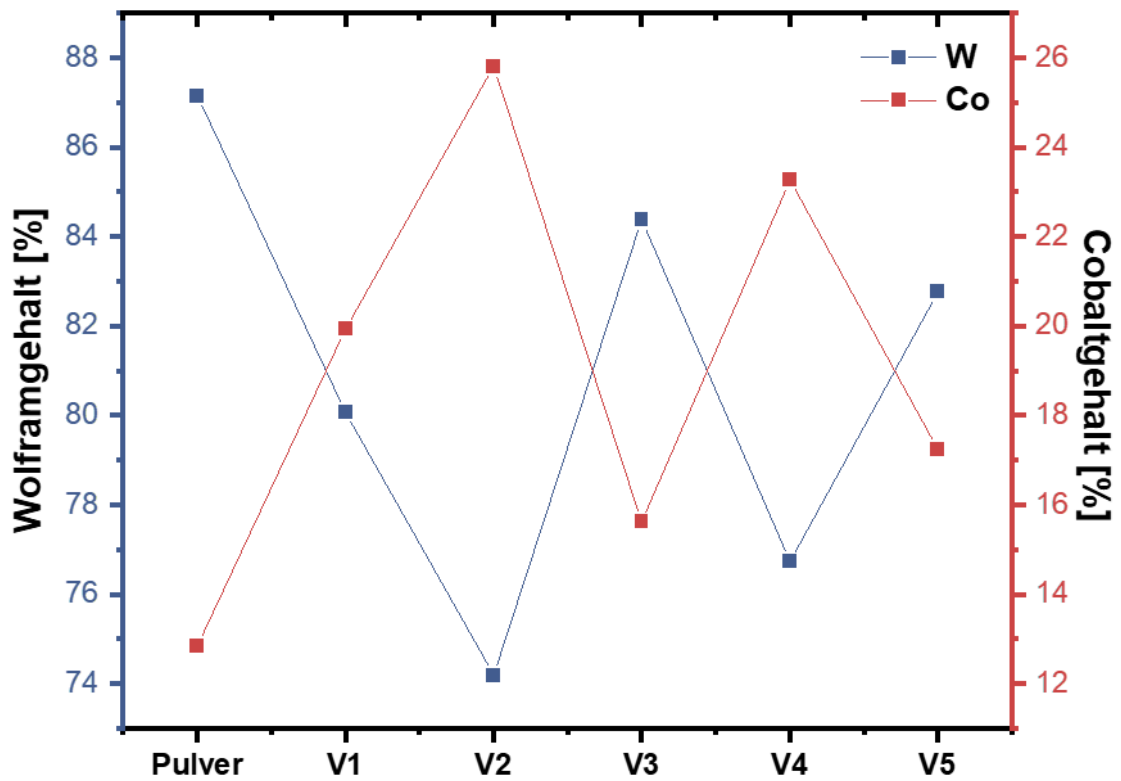


Abbildung 6-6: Elementzusammensetzung des WC/Co 88/12-Pulvers und der gespritzten Schichten V1 – V5 in %. Durch die Röntgenfluoreszenzmessung kann der Kohlenstoffgehalt nicht ermittelt werden. Durch den Reboundeffekt des WC steigt der Co-Gehalt bei gleichzeitig sinkendem W-Gehalt

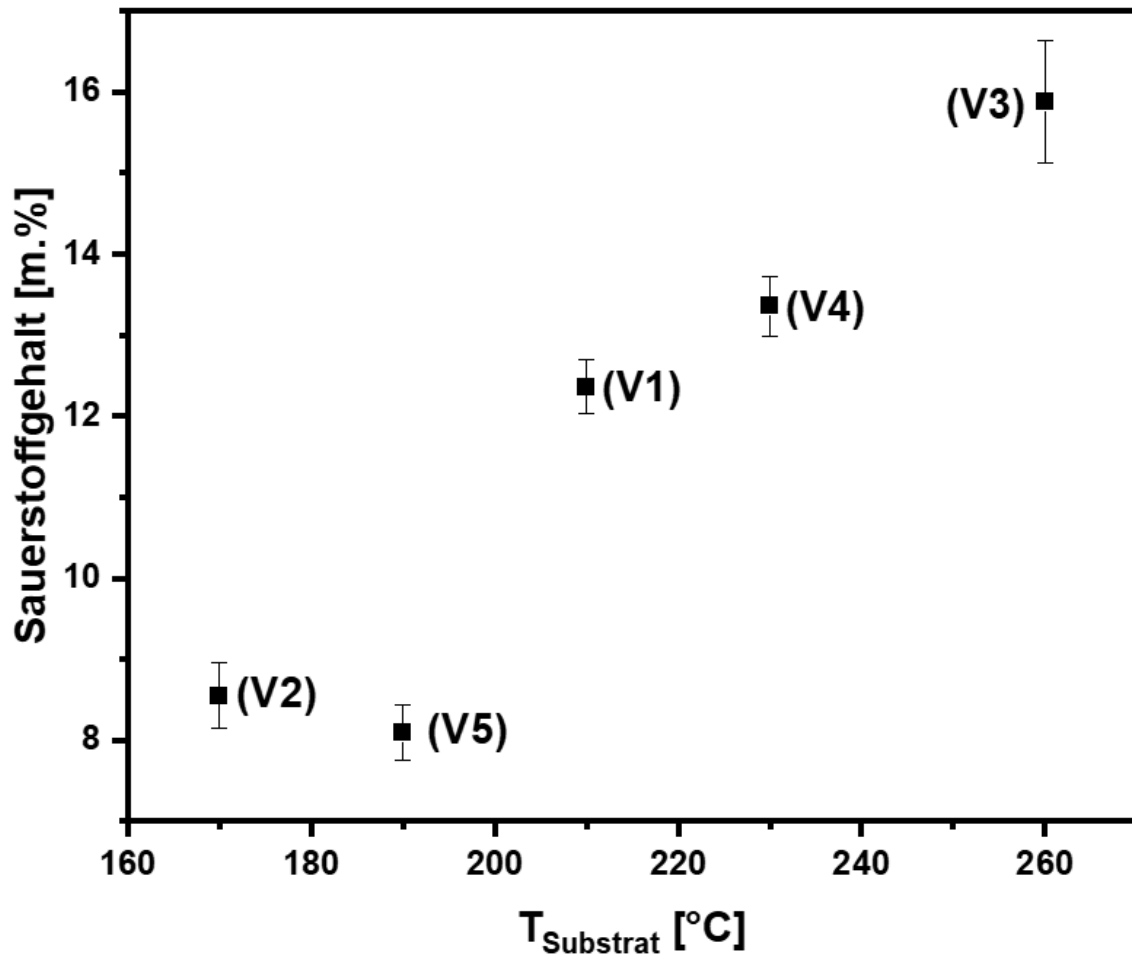


Abbildung 6-7: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_{\text{Substrat}}$ ; gemessen mit der Mikrosonde Cameca S100 bei 15 kV und 20 nA; Mittelwerte aus 7 – 9 Messungen à  $2500 \mu\text{m}^2$

Tabelle 6-1: WC(101)-Kristallitgröße D, Partikeltemperatur  $T_P$ , Vickers-Härte HV0,03, elastischer Eindringmodul EIT und Schichtverschleiß der einzelnen Versuche; <sup>1)</sup> Gasparameter der entsprechenden Versuche aus der Gasvariation, Suspension mit 1,4 % Rheologieadditiv; <sup>2)</sup> Gasparameter der entsprechenden Versuche aus der Gasvariation, zusätzlich 50 l/min Stickstoff; <sup>3)</sup> Flüssigbrennstoff; <sup>4)</sup> agglomeriert und gesintertes Pulver, -25 +5  $\mu\text{m}$ ; <sup>5)</sup> agglomeriert und gesintertes Pulver, -45 +15  $\mu\text{m}$ ; aufgrund der gesinterten Nanopartikel, erreichen die pulvergesspritzten Schichten Kristallitgrößen im Bereich des Suspensionssspritzens

		D [nm]	$T_P$ [°C]	HV0,03	EIT [GPa]	Schichtverschleiß [10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm]
Variation der Prozessgase	V1	36,0	2322	957	232	5,5
	V2	34,8	2238	730	176	6,5
	V3	35,6	2313	1171	261	4,8
	V4	34,1	2385	929	218	6,8
	V5	39,1	2252	1050	251	5,1
Variation des Abstands	60 mm	31,4	2417	791	217	6,5
	70 mm	33,7	-	781	176	6,1
	80 mm	34,8	2327	730	176	6,5
	90 mm	32,8	-	618	172	6,8
	100 mm	32,7	2208	619	166	-
Variation der Förderrate	25 ml/min	32,2	2357	833	172	6,8
	37 ml/min	34,8	2266	730	176	6,5
	51 ml/min	31,3	2205	759	199	5,8
Variation der Additivkonzentration	V1 <sup>1)</sup>	31,9	2323	1023	183	6,7
	V2 <sup>1)</sup>	32,8	2253	676	181	8,5
	V3 <sup>1)</sup>	31,1	2296	1224	227	4,8
	V4 <sup>1)</sup>	25,4	2398	-	-	-
Stickstoffzufuhr	V1 <sup>2)</sup>	31,8	2202	971	251	6,2
	V2 <sup>2)</sup>	32,4	2103	762	209	6,4
	V3 <sup>2)</sup>	30,1	2213	1113	282	5,3
	V5 <sup>2)</sup>	31,7	2166	993	258	4,8
HVOF <sup>3)</sup>	A1 <sup>4)</sup>	33,1	-	1407	401	2,7
	A2 <sup>5)</sup>	32,7	-	1485	410	-

Der Zusammenhang zwischen Streckgrenze  $\sigma_\epsilon$  und Kristallitgröße wird durch die Hall-Petch-Beziehung beschrieben:

$$\sigma_\epsilon = \sigma_{0\epsilon} + K_\epsilon d^{-\frac{1}{2}} \quad 6-1$$

Dabei sind  $\sigma_{0\epsilon}$  (Startspannung der Versetzungsbewegung) und  $K_\epsilon$  (Korngrenzwiderstand) Konstanten, die von der Belastung abhängen. Die Härte  $H$  hängt in ähnlicher Weise von der Kristallitgröße ab wie die Streckgrenze:

$$H = H_0 + K_H d^{-\frac{1}{2}} \quad 6-2$$

Dabei sind  $H_0$  und  $K_H$  (Korngrenzhärte) Konstanten.

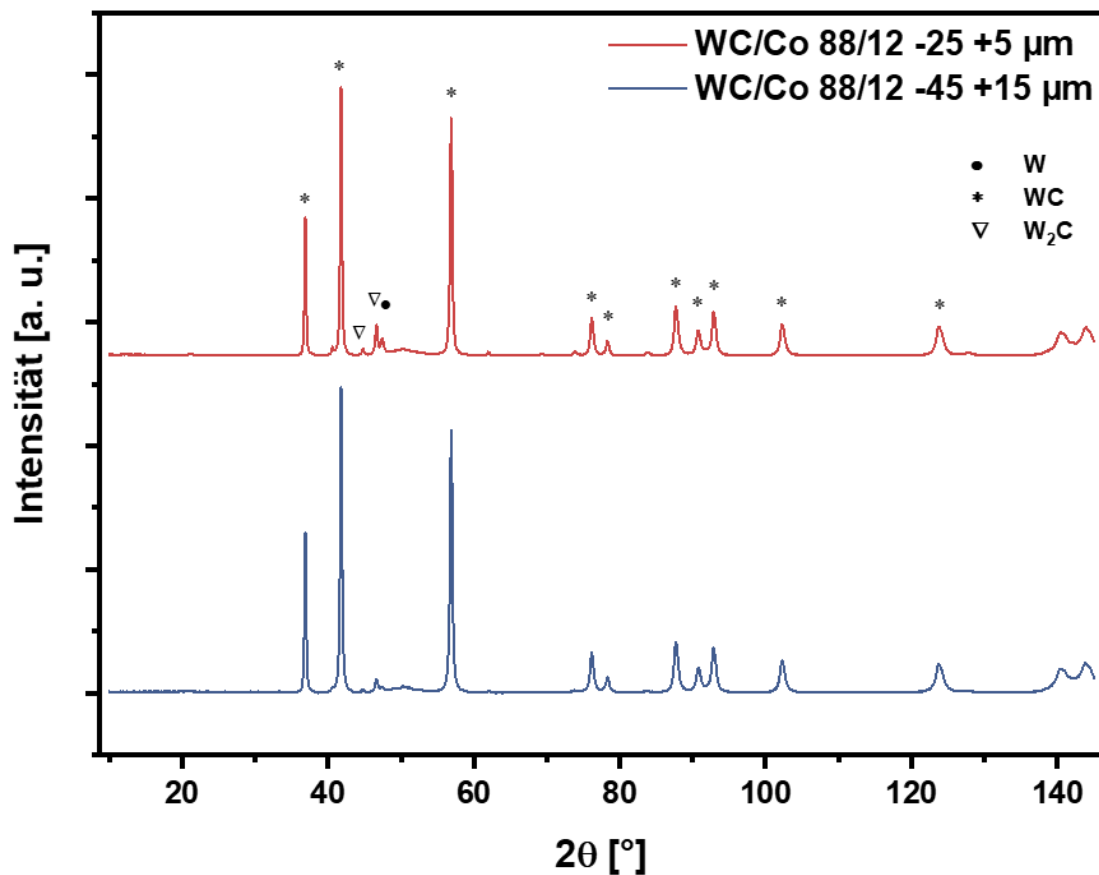


Abbildung 6-8: Diffraktogramme der konventionell gespritzten WC/Co-Schichten; CoK $\alpha$ -Strahlung

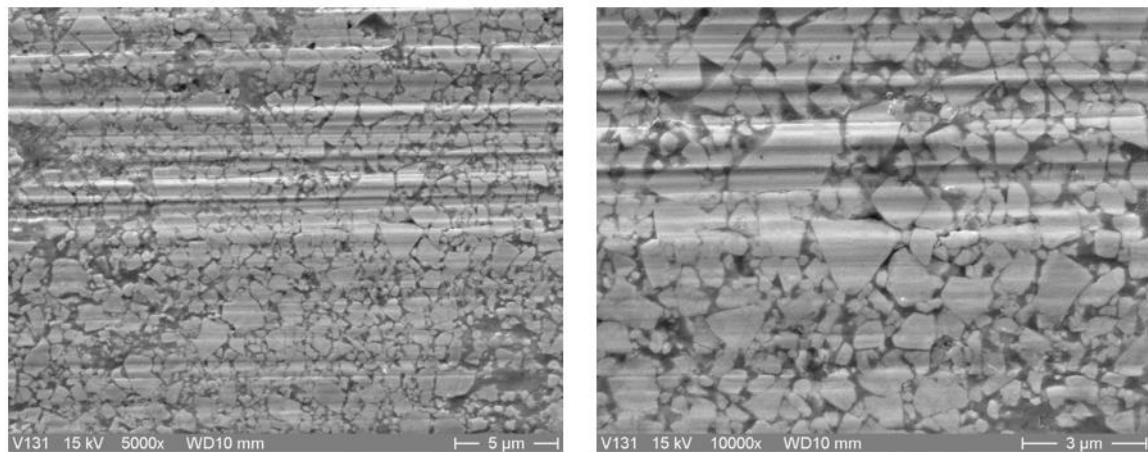


Abbildung 6-9: REM-Aufnahmen der Verschleißspur einer HVOF-gespritzten WC/Co 88/12-Beschichtung. Es ist keine Matrixerosion mit anschließenden Carbidausbrüchen zu erkennen. Stattdessen erfolgt ein abrasiver Verschleiß an Matrix und Carbid.

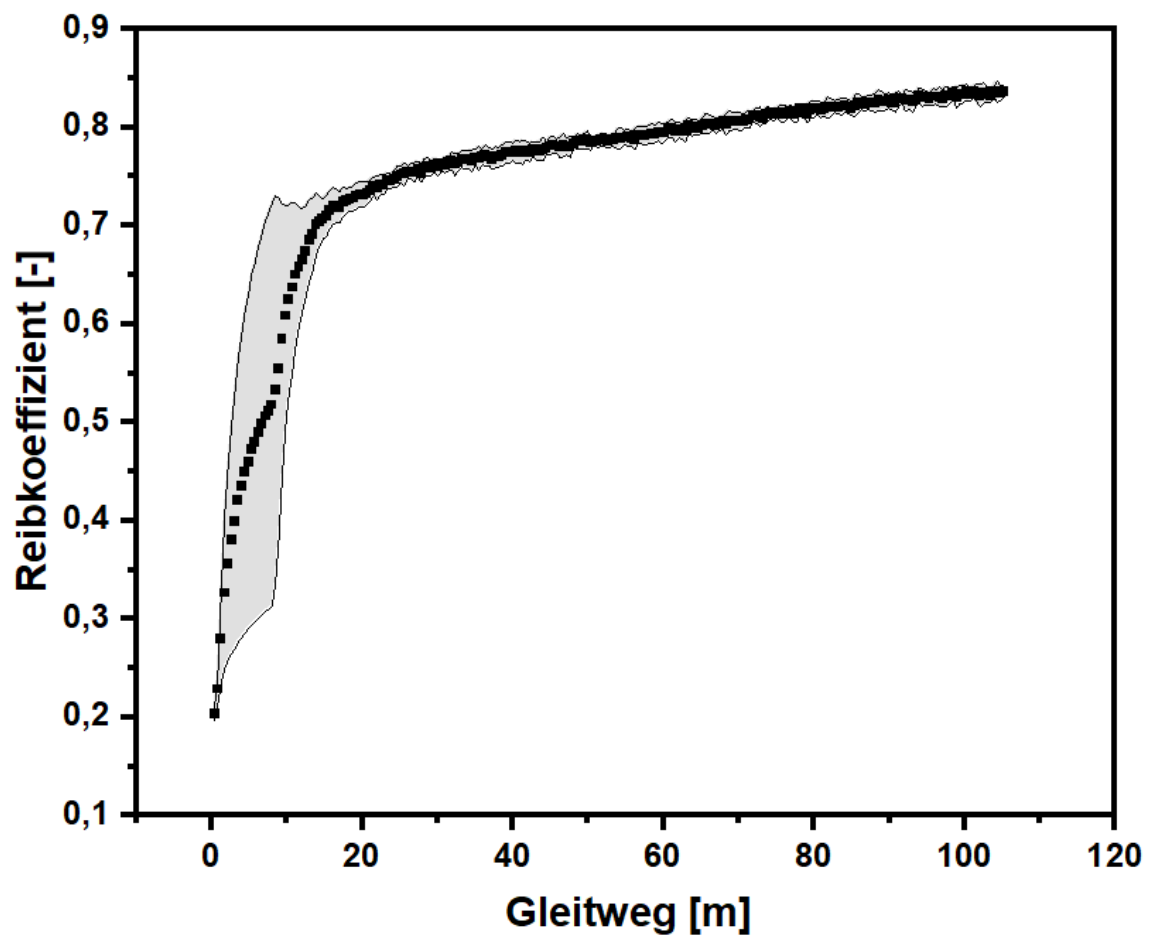


Abbildung 6-10: Reibkoeffizient einer HVOF-gespritzten WC/Co 88/12-Beschichtung. Der Reibkoeffizient hat am Ende des Versuchs sein Maximum noch nicht erreicht. Der gemessene Wert am Ende des Versuchs liegt bei ca. 0,83.



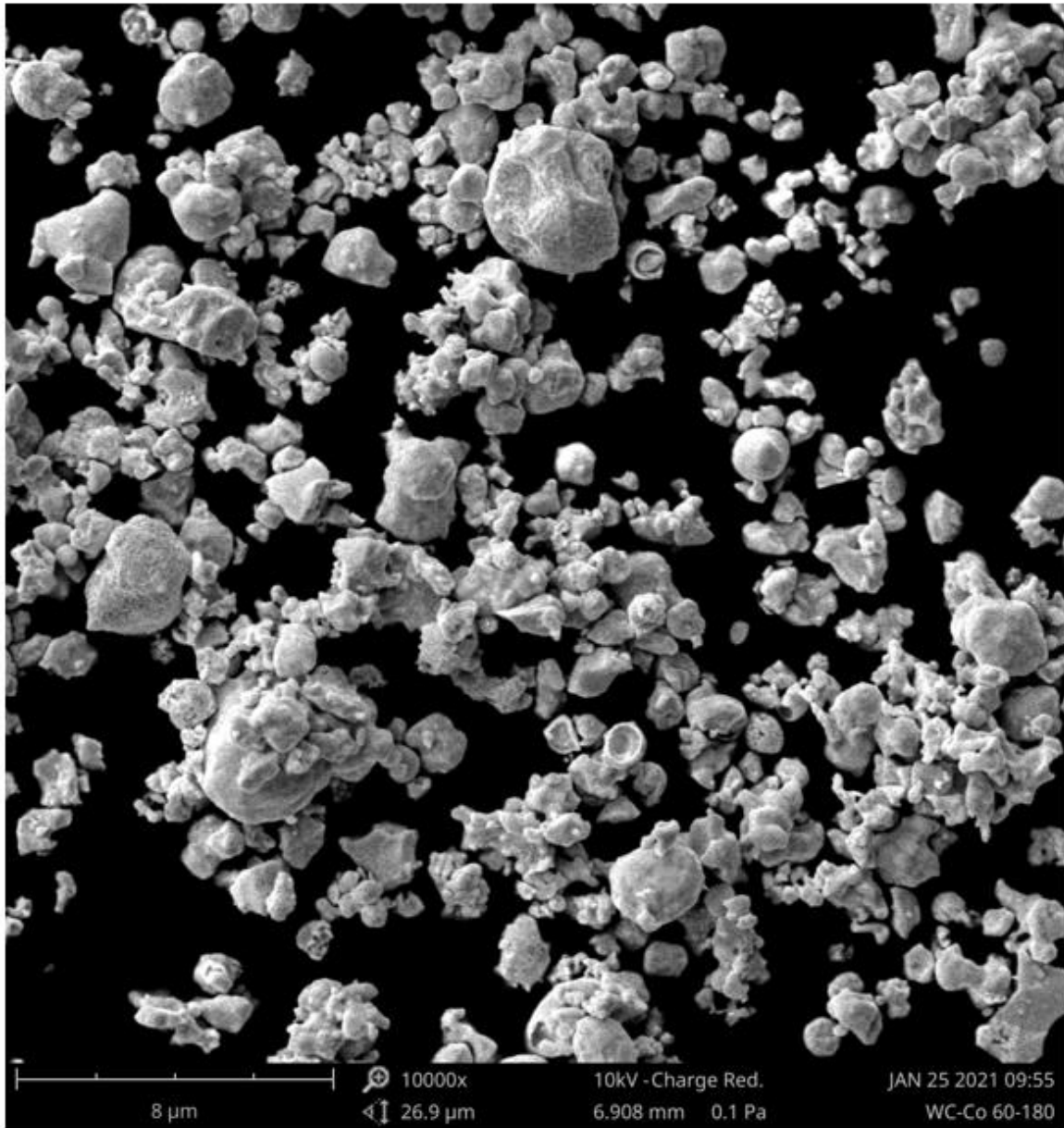


Abbildung 6-11: In Wasser gequenchte Spritzpartikel; Spritzabstand 110 mm; 60 l/min Ethen, 180 l/min Sauerstoff; 0,6% Rheologieadditiv

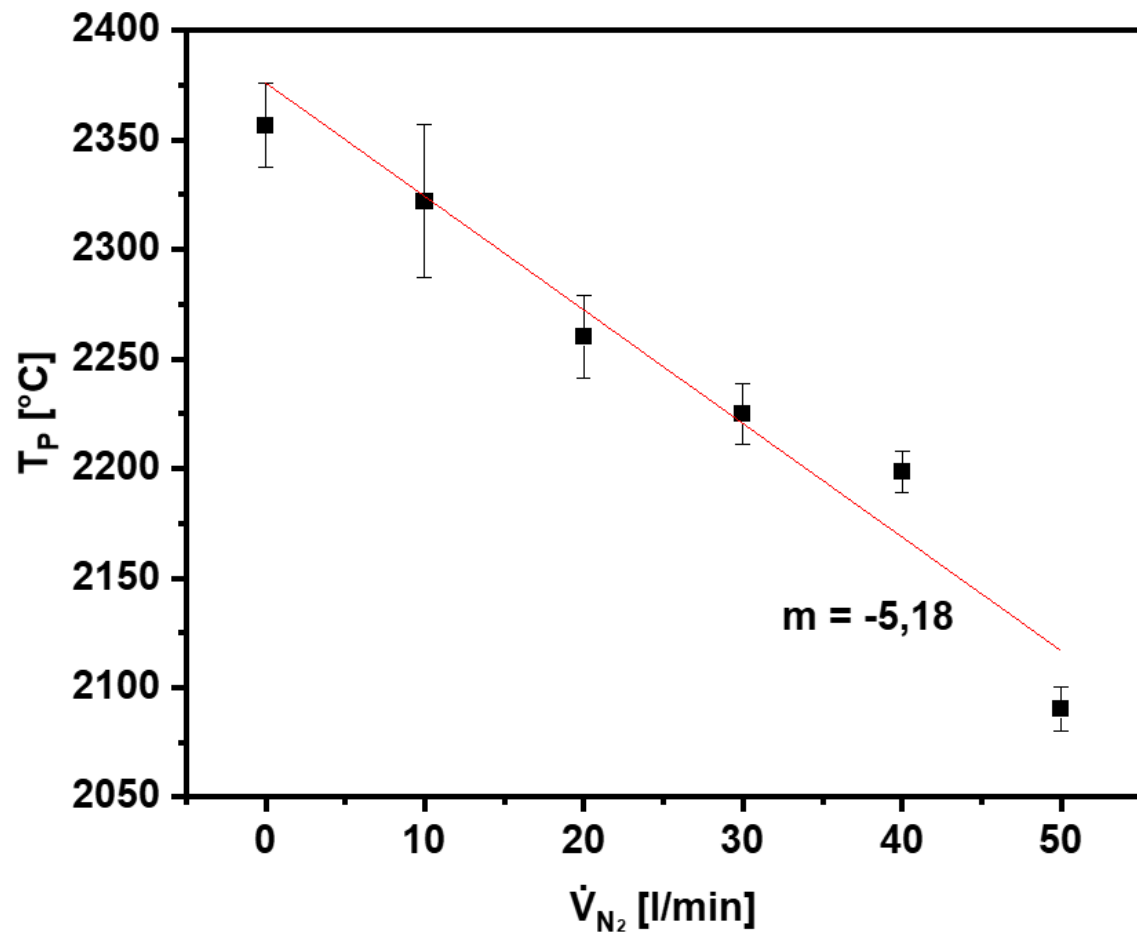


Abbildung 6-12: Zusammenhang zwischen der Partikeltemperatur  $T_P$  und dem Stickstoffstrom  $\dot{V}_{N_2}$ ; Ethen 60 l/min; Sauerstoff 180 l/min; Messposition 90 mm

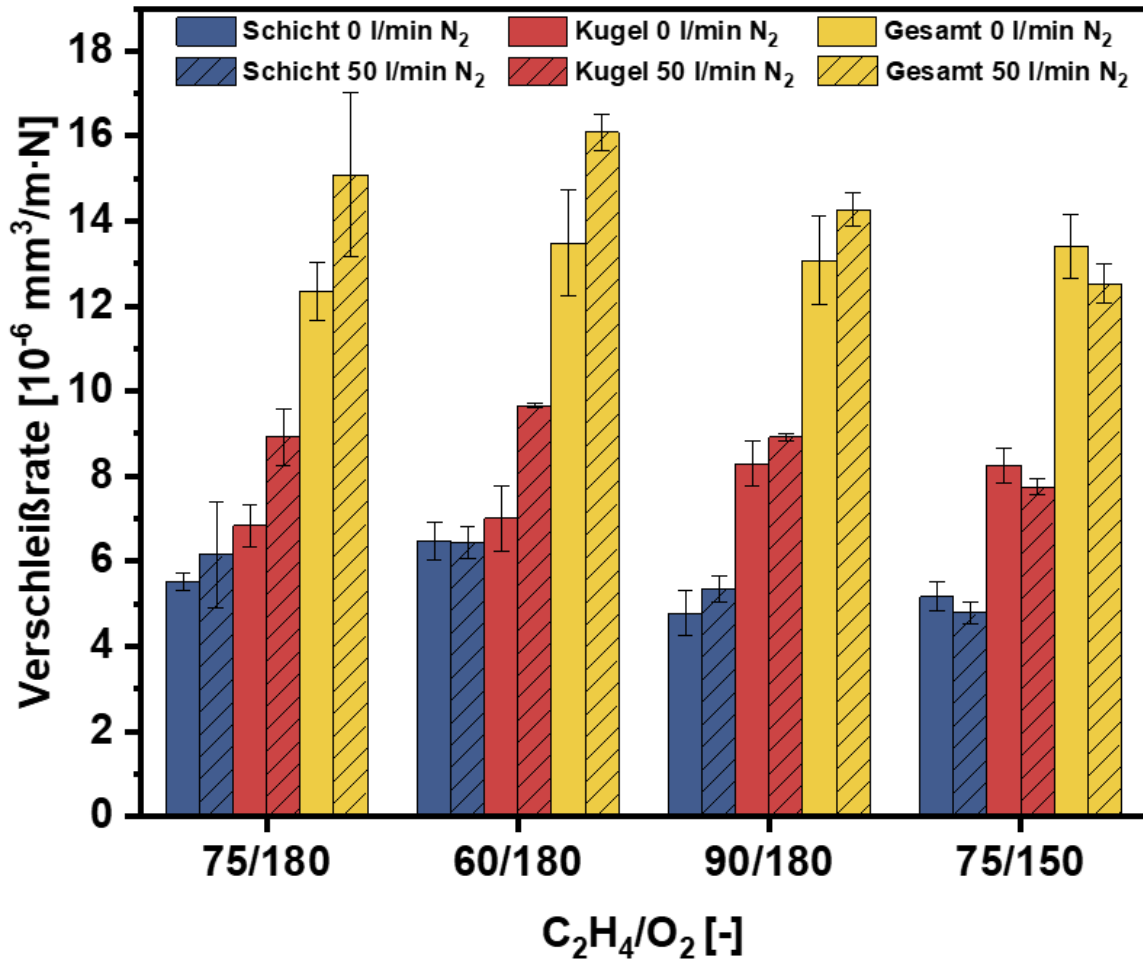


Abbildung 6-13: Vergleich der Verschleißraten mit und ohne Stickstoffzufuhr; Spritzabstand 80 mm

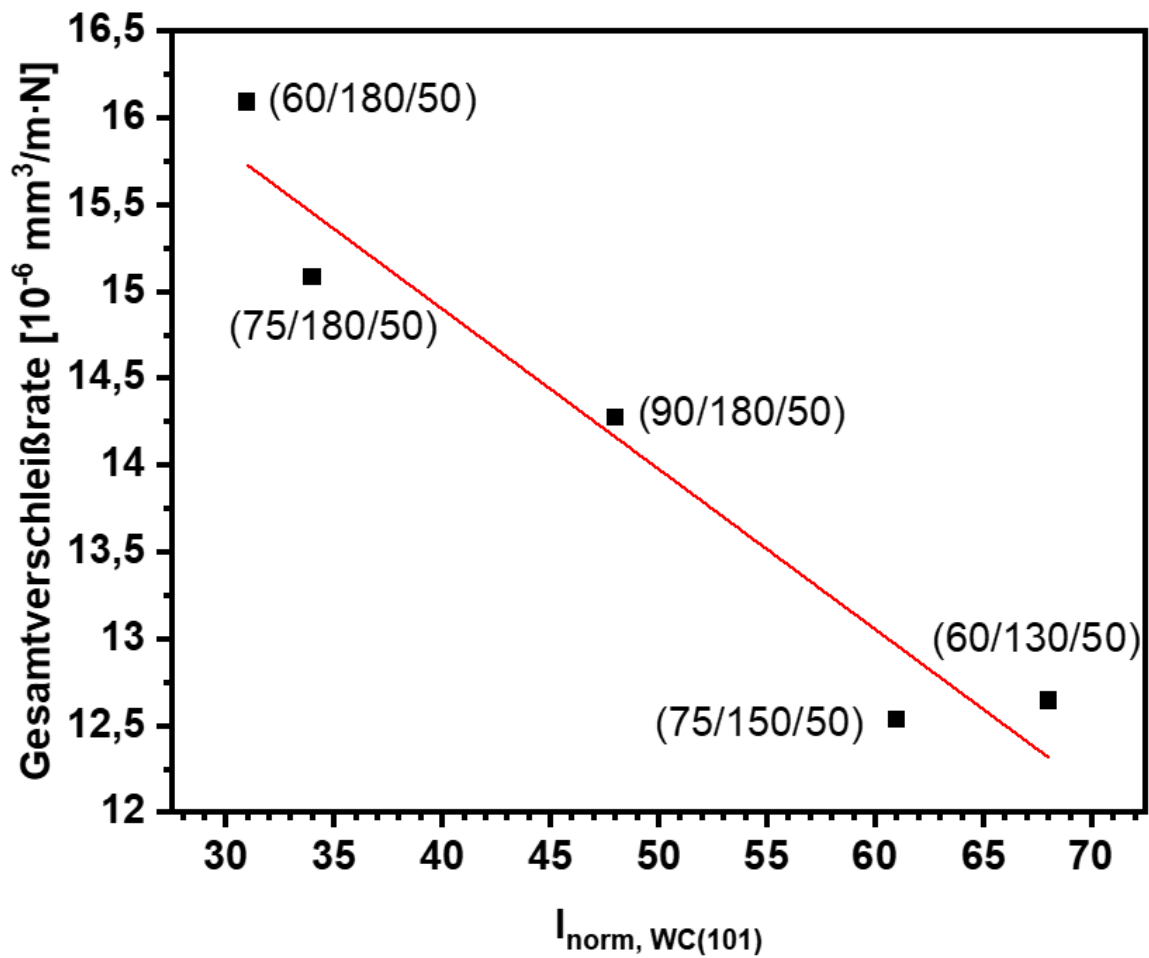


Abbildung 6-14: Zusammenhang zwischen Gesamtverschleißrate und Intensität des normierten (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC bei Verwendung von Stickstoff zur Kühlung; in Klammer C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, jeweils in l/min

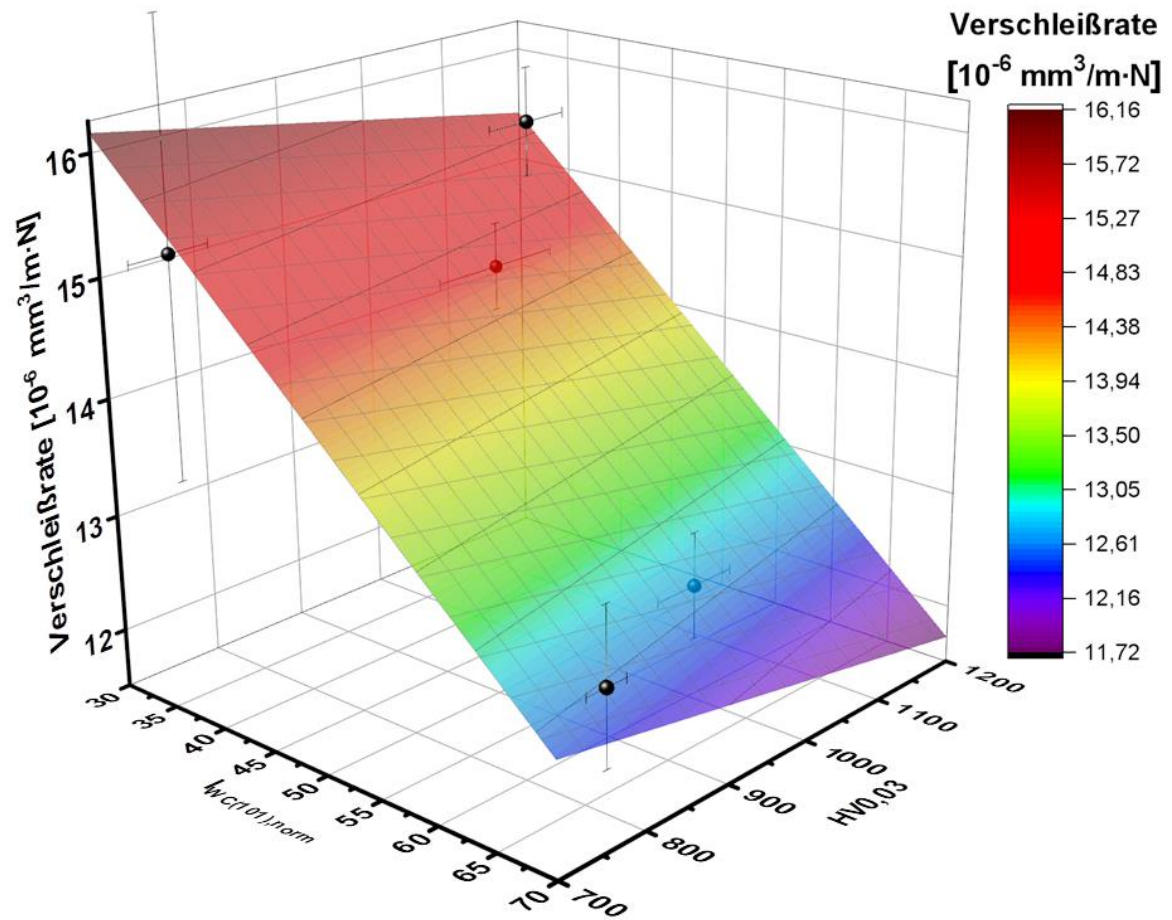


Abbildung 6-15: Regressionsebene der Verschleißrate über der normierten Intensität des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC  $I_{\text{WC}(101),\text{norm}}$  und der Härte  $\text{HV}_{0,03}$

Teile der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurden in der nachfolgend aufgelisteten ISI-referierten Publikation veröffentlicht:

S. Loskyll, S. Ulrich, V. Sterk und S. Rathgeber, „Investigation of the sedimentation behaviour of micron-sized particles in aqueous suspension for high velocity suspension flame spraying“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 404, S. 126453, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126453.

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Skizze eines HVOF-Brenners [54].....	6
Abbildung 2-2: Abhängigkeit der Verbrennungstemperatur vom Äquivalenzverhältnis $\Phi$ [56] .....	7
Abbildung 2-3: Schematischer Aufbau der Doppelschicht nach a) Gouy und Chapman, b) Stern und c) Graham mit eingezeichnetem Potentialverlauf [60]; $\Phi$ = Oberflächenpotential, d = Abstand zur Oberfläche .....	9
Abbildung 2-4: Darstellung zur Entstehung des Oberflächenpotentials $\Psi$ in Abhängigkeit des pH-Werts (nach [68]) .....	9
Abbildung 2-5: Scherebene an der diffusen Doppelschicht und entsprechendes $\zeta$ -Potential [60]; $\Phi$ = Oberflächenpotential, d = Abstand zur Oberfläche	10
Abbildung 2-6: Gesamtwechselwirkungspotential $V_T$ als Funktion des Partikelabstands H [74]; $V_A$ = van-der-Waals-Anziehung, $V_B$ = Born'sche Abstoßung, $V_R$ = elektrostatische Abstoßung, $V_M$ = Potentialmaximum .....	11
Abbildung 2-7: Zwei-Platten-Modell; h = Spalthöhe, A = Scherfläche, F = Scherkraft, v = Geschwindigkeit, $\tau$ = Schubspannung.....	13
Abbildung 2-8: a) Fließkurve, b) Viskositätskurve; $\tau$ = Schubspannung, $\eta$ = dynamische Viskosität, $\gamma$ = Scherrate .....	14
Abbildung 2-9: Zeitabhängiges Fließverhalten bei konstanter Beanspruchung über die Zeit t, Beanspruchungsstopp bei $t_r$ ; $\eta$ = dynamische Viskosität .....	15
Abbildung 2-10: Auslenkung s im Zwei-Platten-Modell .....	16
Abbildung 2-11: Phasenverschiebung $\delta$ bei viskoelastischem Verhalten (nach [77]); $\gamma$ = Scherdeformation, $\tau$ = Schubspannung .....	17
Abbildung 2-12: Vektordiagramm zur Bestimmung von Speicher- ( $G'$ ) und Verlustmodul ( $G''$ ) (nach [77]); $G^*$ = komplexer Schubmodul .....	17
Abbildung 2-13: Bestimmung des LVE-Bereichs; a) gel-artiges, b) flüssiges Verhalten; $G'$ = Speichermodul, $G''$ = Verlustmodul, $\gamma$ = Scherdeformation .....	18
Abbildung 2-14: Phasendiagramm des W-C-Systems [89]; $\delta$ -WC = stöchiometrischen WC, $\gamma$ -WC <sub>1-x</sub> = kubisches Polymorph des $\delta$ -WC, $\beta''$ = niedertemperatur-W <sub>2</sub> C, $\beta'$ = mitteltemperatur- W <sub>2</sub> C, $\beta$ = hochtemperatur-W <sub>2</sub> C, .....	22
Abbildung 2-15: Co-W-C Phasendiagramme; a) Isothermer Schnitt bei 1400 °C [100]; b) Isothermer Schnitt bei 1150 °C [101]; c) Isothermer Schnitt bei 1000 °C [99] d) Isothermer Schnitt 1400 °C [99].....	24

Abbildung 2-16: Wolfram-Cobalt-Kohlenstoff Phasendiagramm. Berechnet mit Thermo-Calc. Cobaltgehalt konstant bei 10 m.-% [102]; FCC = kubisch flächenzentriert, gr = Graphit, $M_6C$ = $\eta$ -Carbid .....	24
Abbildung 2-17: Biegebruchfestigkeit und Härte von WC/Co-Hartmetallen in Abhängigkeit der Kohlenstoffbilanz [91] .....	25
Abbildung 2-18: Projektion der Liquidusoberfläche des Co-W-C Systems nach [107]. Durchgezogene Linien stellen berechnete Flüssigphasenzusammensetzung in gleichzeitigem Gleichgewicht mit zwei festen Phasen dar. Gestrichelt Linien sind abgeschätzte Isothermen der Schmelze. Temperaturen in Kelvin. Gefüllter Kreis zeigt geschätzte Schmelzzusammensetzung bei 2220 K im Gleichgewicht mit WC im Inneren eines Partikels, offener Kreis zeigt mögliche Zusammensetzung im Randgebiet eines Partikels bei 2220 K. [108]; $M_6C$ , $M_{12}C$ = $\eta$ -Carbide, fcc = kubisch flächenzentriert, bcc = kubisch raumzentriert .....	26
Abbildung 2-19: Ellingham-Diagramm: Auftrag der Standard Gibbs Energie $\Delta G_f$ über die Temperatur für die Bildung verschiedener Oxide. Diagramm aus [108], Daten aus [110] .....	27
Abbildung 2-20: Abhängigkeit der Rockwell-Härte von Partikelgröße und Co-Gehalt a) [114]; Abhängigkeit der Vickers-Härte von der WC-Korngröße b) [115]; Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von Härte und WC-Korngröße c) + d) [113] .....	28
Abbildung 2-21: Abrasive Verschleißrate von WC/Co gegen Diamantpartikel als Funktion von Bruchzähigkeit $K_{IC}$ , Härte H und mittlerer Carbidgeöße $d_{WC}$ nach [123]; 6, 12 Cobaltgehalt in %; C, M, F Carbidgeöße 0,8 $\mu m$ , 1,3-1,4 $\mu m$ , 2,7 $\mu m$ .....	31
Abbildung 2-22: Verschleißrate in Abhängigkeit der Härte beim Pin-on-Disc-Gleitverschleißtest mit $Si_3N_4$ bei 9,8 N Normalkraft und 31,4 mm/s Gleitgeschwindigkeit nach [128]; $d_{WC}$ = WC-Korngröße .....	31
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des verzweigten Polyethylenimins im vollständig protonierten Zustand [187] .....	40
Abbildung 3-2: Geschwindigkeitsvektoren einer HVSFS-Flamme in zylindrischer (links) und konischer (rechts) Brennkammer [201] .....	44
Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen von WC/Co-Pulvern; a), b) Pulver mit $d_{50,Carbid} = 1,3 \mu m$ (P1); c), d) Pulver mit $d_{50,Carbid} = 0,8 \mu m$ (P2) .....	48
Abbildung 4-2: Links REM-Aufnahme; folgende Bilder EDX-Analysen mit entsprechender Elementauflösung; a) Pulver mit $d_{50,Carbid} = 1,3 \mu m$ (P1); b) Pulver mit $d_{50,Carbid} = 0,8 \mu m$ (P2) .....	48



Abbildung 4-3: Partikelgrößenverteilung des Spritzpulvers P1; während der Messung mit Ultraschall beansprucht .....	49
Abbildung 4-4: H <sub>2</sub> O mit 0,6 % Rheologieadditiv (links); H <sub>2</sub> O mit 0,6 % Rheologieadditiv und 0,6 % Entschäumer (rechts) .....	51
Abbildung 4-5: a) Rheometer MCR92 der Firma Anton Paar [214]; b) Prinzipbild eines coaxialen Zylindermesssystems, $R_a$ = Becherradius, $R_i$ = Zylinderradius .....	52
Abbildung 4-6: Accuraspray-g3 der Firma Sulzer Metco mit a) Steuereinheit und b) Sensorkopf; c) Prinzip der Partikel- und Temperaturmessung, (1) optisches System, (2) Partikelstrahl, (3) Detektor 1, (4) Detektor 2, (5) Zeitverschiebung der aufgenommenen Signale, (6) CCD-Kamera, (7) Signal von Detektor 2, (8) Signal von Detektor 1; alle Abbildungen entnommen aus [215] .....	54
Abbildung 4-7: a) Bild eines Bruker-AXS D8 Diffraktometers [216]; b) vereinfachtes Prinzipbild einer Röntgenbeugungsanalyse mit Co-K $\alpha$ Strahlung, $\theta$ = Beugungswinkel, $\lambda$ = Wellenlänge .....	55
Abbildung 4-8: a) Härtemessgerät HM2000 der Firma Fischer [218]; b) Vickers-Pyramide vor dem Eindringen in die Probenoberfläche; c) beispielhafter Verlauf von Eindringkraft und Eindringtiefe bei elastisch-plastischem Prüfkörper .....	56
Abbildung 4-9: Prinzipbild einer Schwing-Gleitverschleißmessung mit 25 N Presskraft, einer sinusförmigen Translationsbewegung über 4,5 mm mit 5 Hz .....	57
Abbildung 4-10: a) Bild eines MarSurf PS10 [220]; b) Prinzipbild einer Rauheitsmessung mit einer Messkraft von 0,75 mN: Die Messspitze „ertastet“ das Profil ..	58
Abbildung 4-11: Umrechnung des Flächeninhalts der Ronde ( $A_1$ ) auf quadratische Grundfläche ( $A_2$ ); die mäanderförmigen Linien skizzieren die programmierte Bahn des Brenners .....	59
Abbildung 4-12: a) Ausschnitt eines 8-bit Graustufenbildes einer Beschichtung; b) Bestimmung der Poren über die Graustufen (rot markiert), fälschlich markierte Bereiche wurden von der Analyse ausgeschlossen (gelb umrahmt); c) Analysemaske mit Ergebnisausgabe .....	60
Abbildung 5-1: Kompaktierung der Suspension in Abhängigkeit der Stellmittelkonzentration .....	62
Abbildung 5-2: Viskositätskurven in Abhängigkeit der Rheologieadditivkonzentration ...	63
Abbildung 5-3: Amplitudentest, Vorversuch mit 1 % Entschäumer und 1 % Stellmittel in Wasser, 23 min Relaxationszeit; $G'$ = Speichermodul, $G''$ = Verlustmodul, $\gamma$ = Scherdeformation .....	64

Abbildung 5-4:	3ITT (ORO), Abschnitt 1+3: 0,1 rad/s, Abschnitt 2: 550 s <sup>-1</sup> , 2 h Relaxationszeit; G' = Speichermodul, G'' = Verlustmodul, η = dynamische Viskosität .....	65
Abbildung 5-5:	a) Amplitudentest einer 20 % WC/Co-Suspension bei ω = 10 rad/s, 25 °C; b) Frequenztest einer 20 % WC/Co-Suspension bei γ = 0,6 %, 25 °C; G' = Speichermodul, G'' = Verlustmodul, γ = Scherdeformation, ω = Kreisfrequenz .....	66
Abbildung 5-6:	a) Partikelgeschwindigkeit v <sub>P</sub> und –temperatur T <sub>P</sub> in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses Φ bei variablem Ethenflusse, O <sub>2</sub> = 180 l/min; b) Partikelgeschwindigkeit v <sub>P</sub> und –temperatur T <sub>P</sub> in Abhängigkeit des Äquivalenzverhältnisses Φ bei variablem Sauerstofffluss, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> = 75 l/min; d = 80 mm;.....	71
Abbildung 5-7:	REM-Aufnahmen der WC/Co Beschichtung im Querschliff a), b) V1; c), d) V2; e), f) V3; g), h) V4; i), j) V5; a), c), e), g), i) 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-fache Vergrößerung.....	74
Abbildung 5-8:	a) Schichtdefekt an V4; b) Topographieaufnahme V94.....	75
Abbildung 5-9:	Schichtrauheit R <sub>a</sub> in Abhängigkeit der Partikeltemperatur T <sub>P</sub> .....	78
Abbildung 5-10:	Auftragsrate in Abhängigkeit der a) Partikelgeschwindigkeit v <sub>P</sub> und b) des Äquivalenzverhältnisses Φ; c) Regressionsebene des Auftragswirkungsgrads DE; d = 80 mm, v = 0,5 m/s .....	80
Abbildung 5-11:	a) XRD-Analyse (normiert) des Pulvers und der Beschichtungen für verschiedene Prozessparameter, b) XRD-Analyse (normiert) der Beschichtungen für 2θ = 10° - 35°, Gitterebene (hkl) für WC (hcp), W <sub>2</sub> C (hcp), W (bcc) und Co (fcc), WO <sub>3</sub> (m), CoWO <sub>4</sub> (m), W <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> C (kubisch) .....	82
Abbildung 5-12:	Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT der Beschichtungen V1 - V5; Härte für gesintertes WC/Co nach [115] .....	87
Abbildung 5-13:	a) Härte HV in Abhängigkeit vom Äquivalenzverhältnis Φ; b) Korrelation zwischen EIT und HV; c) Regressionsebene der Härte HV, d = 80 mm, v = 0,5 m/s; v <sub>P</sub> = Partikelgeschwindigkeit .....	89
Abbildung 5-14:	REM-Aufnahmen der Verschleißspuren a), b), c) V1; d), e) V2; f), g) V3; h), i) V4; j), k), l) V5; m) - q) EDX-Spektren von V5 .....	92
Abbildung 5-15:	Verschleißraten der Schicht und der Kugel für verschiedene Gasparameter .....	93
Abbildung 5-16:	Reibkoeffizienten der Versuche V1 – V5 a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz; b) Reibkoeffizient nach Gleichgewichtseinstellung für verschiedene Gasparameter .....	94
Abbildung 5-17:	a) Auftrag der verschiedenen Verschleißraten über die Schichthärte HV, b) Regressionsebene des Schichtverschleißes, d = 80 mm, v = 0,5	

	m/s; $v_P$ = Partikelgeschwindigkeit; schraffierter Bereich liegt außerhalb des Gültigkeitsbereichs der Regressionsebene, da hier durch zu hohe Partikeltemperaturen auftretendes Spitting vermutet wird.....	99
Abbildung 5-18:	Partikelgeschwindigkeit $v_P$ a) und Partikeltemperatur $T_P$ b) in Abhängigkeit des Spritzabstandes $d$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ und $90/180$ .....	102
Abbildung 5-19:	Partikelgeschwindigkeit $v_P$ für verschiedene Gasparameter in Abhängigkeit des Spritzabstands $d$ . Volle Symbole = experimentelle Ergebnisse, leere Symbole = berechnete Daten für $C_2H_4/O_2 = 75/180$ ( $m = - 4100$ 1/s).....	103
Abbildung 5-20:	Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Spritzabstands; a), b) 60 mm; c), d) 70 mm; e), f) 80 mm; g), h) 90 mm; i), j) 100 mm; a), c), e), g), i) 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-fache Vergrößerung....	105
Abbildung 5-21:	Auftragsrate DE in Abhängigkeit des Spritzabstands $d$ . Volle Symbole = experimentelle Daten, leere Symbole = berechnete Daten für $C_2H_4/O_2 = 75/180$ bzw. $C_2H_4/O_2 = 90/180$ ( $m = 0,33$ %/mm). ....	107
Abbildung 5-22:	Diffraktogramm der Schichten bei unterschiedlichen Spritzabständen für die Gasparameter von $V_2$ ; W (bcc), WC (hdp), $W_2C$ (hdp), $WO_3$ (m), $CoWO_4$ (m), $W_xCo_yC$ (kubisch).....	109
Abbildung 5-23:	Diffraktogramm der Beschichtung mit 60 mm Spritzabstand, mit und ohne Beschichtungspause (10 s); $WO_3$ (m), $CoWO_4$ (m), $W_xCo_yC$ (kubisch) .....	110
Abbildung 5-24:	Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit des Spritzabstands $d$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	111
Abbildung 5-25:	REM-Aufnahmen der Verschleißspuren bei verschiedenen Spritzabständen a), b), c) 60 mm; d), e) 70 mm; f), g) 80 mm; h), i) 90 mm .....	113
Abbildung 5-26:	Schicht- und Kugelverschleiß in Abhängigkeit des Spritzabstands $d$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	114
Abbildung 5-27:	a) Vergleich der Reibkoeffizienten für Spritzabstände zwischen 60 mm und 90 mm; b) Vergleich der Reibkoeffizienten im Gleichgewicht für Spritzabstände zwischen 60 mm und 90 mm.....	115
Abbildung 5-28:	Partikelgeschwindigkeit $v_P$ a) und Partikeltemperatur $T_P$ b) in Abhängigkeit des Suspensionsflusses $F$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ und $C_2H_4/O_2 = 90/180$ .....	118
Abbildung 5-29:	Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Suspensionsflusses; a), b) 25 ml/min; c), d) 37 ml/min; e), f) 51 ml/min; a), c), e), 1000-fache Vergrößerung; b), d), f), 5000-fache Vergrößerung .....	121

Abbildung 5-30: Diffraktogramm der Schichten bei unterschiedlichen Suspensionsförderraten für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ ; W (bcc), WC (hdp), $W_2C$ (hdp), $WO_3$ (m), $CoWO_4$ (m) .....	123
Abbildung 5-31: Normierte Intensität $I/I_{W(110)}$ in Abhängigkeit des Suspensionsflusses $F$ für die Hauptreflexe der Phasen WC, $W_2C$ und Co.....	125
Abbildung 5-32: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit des Suspensionsflusses $F$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	126
Abbildung 5-33: REM-Aufnahmen der Verschleißspuren bei unterschiedlichen Förderraten a), b), c) 25 ml/min; d), e) 37 ml/min; f), g) 51 ml/min.....	128
Abbildung 5-34: Schicht-, Kugel- und Gesamtverschleißrate in Abhängigkeit des Suspensionsflusses $F$ für die Gasparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	129
Abbildung 5-35: a) Vergleich der Reibkoeffizienten mit 25 ml/min, 37 ml/min und 51 ml/min Suspension über die Gleitdistanz; b) Vergleich der Reibkoeffizienten im Gleichgewicht für 25 ml/min, 37 ml/min und 51 ml/min Suspension; $F =$ Suspensionsfluss .....	130
Abbildung 5-36: Partikelgeschwindigkeit $v_P$ und Partikeltemperatur $T_P$ für verschiedene Gasparameter und Additivkonzentrationen .....	132
Abbildung 5-37: Schichtmorphologie mit 1,4 % Rheologieadditiv in Abhängigkeit der Gasparameter; a), b) 75/180; c), d) 60/180; e), f) 90/180; g), h) 75/225; a), c), e), g) 1000-facher Vergrößerung; b), d), f), h) 5000-facher Vergrößerung. ....	135
Abbildung 5-38: Gequenchte Spritzpartikel aus einer WC/Co-Suspension mit 1,4 % Rheologieadditiv; Spritzparameter $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	137
Abbildung 5-39: a) Diffraktogramme der Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv für verschiedene Gasparameter $C_2H_4/O_2$ ; Vergleich der Diffraktogramme mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv für die Gasparameter von V1 b) und V2 c); WC (hdp), $W_2C$ (hdp), $WO_3$ (m), $CoWO_4$ (m), $W_xCo_yC$ (kubisch) .....	138
Abbildung 5-40: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit der Gasparameter mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv.....	140
Abbildung 5-41: REM-Aufnahmen der Verschleißspur der Beschichtung mit 1,4 % Rheologieadditiv und den Gasparametern von V2 .....	141
Abbildung 5-42: Verschleiß der Schichten und Kugeln sowie die Gesamtverschleißrate für die Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv .....	142
Abbildung 5-43: a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz für die Beschichtungen mit 1,4 % Rheologieadditiv und verschiedene Gasparameter $C_2H_4/O_2$ ; b) Gegenüberstellung der mittleren Reibkoeffizienten für die Beschichtungen mit 0,6 % und 1,4 % Rheologieadditiv.....	143

Abbildung 5-44: Partikelgeschwindigkeit $v_P$ und –temperatur $T_P$ für verschiedene Gasparameter im Vergleich ohne und mit 50 l/min $N_2$ .....	145
Abbildung 5-45: Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Gasparameter; a), b) 75/180 + 50 l/min $N_2$ ; c), d) 60/180 + 50 l/min $N_2$ ; e), f) 90/180 + 50 l/min $N_2$ ; g), h) 75/150 + 50 l/min $N_2$ ; i), j) 60/130 + 50 l/min $N_2$ ; a), c), e), g), i) 1000-facher Vergrößerung; b), d), f), h), j) 5000-facher Vergrößerungen. ....	148
Abbildung 5-46: Vergleich der Rauheit $R_a$ mit und ohne Stickstoffzufuhr .....	150
Abbildung 5-47: Vergleich der Auftragsrate DE mit und ohne Stickstoffzufuhr .....	151
Abbildung 5-48: Normierte Diffraktogramme der Beschichtungen mit unterschiedlichen Gasparametern und 50 l/min $N_2$ .....	152
Abbildung 5-49: Regressionsebene der normierten Intensität des (100)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC; Gasparameter ( $C_2H_4/O_2/N_2$ ), jeweils in l/min; $T_P$ = Partikeltemperatur; $\Phi$ = Äquivalentsverhältnis .....	153
Abbildung 5-50: Härte HV und elastischer Eindringmodul EIT in Abhängigkeit der Gasparameter mit und ohne 50 l/min $N_2$ .....	155
Abbildung 5-51: Regressionsebene der Härte HV, Gasparameter ( $C_2H_4/O_2/N_2$ ), jeweils in l/min; $v_P$ = Partikelgeschwindigkeit, $\Phi$ = Äquivalentsverhältnis .....	156
Abbildung 5-52: REM-Aufnahmen der Verschleißspur der Beschichtung mit den Gasparametern von V2 + 50 l/min $N_2$ .....	157
Abbildung 5-53: Verschleiß der Schichten und Kugeln sowie die Gesamtverschleißrate für die Beschichtungen mit verschiedenen Gasparametern .....	158
Abbildung 5-54: a) Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Gleitdistanz für die Beschichtungen mit verschiedenen Gasparametern $C_2H_4/O_2/N_2$ ; b) Gegenüberstellung der mittleren Reibkoeffizienten für verschiedene Gasparameter $C_2H_4/O_2/N_2$ .....	159
Abbildung 6-1: Partikelgrößenverteilung des Spritzpulvers P2; während der Messung mit Ultraschall beansprucht.....	169
Abbildung 6-2: Apparative Verbreiterung $b$ in Abhängigkeit des Beugungswinkels $2\theta$ ; Ermittlung über das Pulverdiffraktogramm von $LaB_6$ mit einer Kristallitgröße von 950 nm durch Differenzbildung von der theoretisch über die Debye-Scherrer-Gleichung errechneten Reflexbreite und der tatsächlich gemessenen Reflexbreite im Diffraktogramm.....	170
Abbildung 6-3: Amplitudentest einer 20 % WC/Co-Suspension bei $\omega = 0,1$ rad/s und $\omega = 100$ rad/s, 25 °C; $G'$ = Speichermodul, $G''$ = Verlustmodul, $\gamma$ = Scherdeformation, $\gamma_L$ = Grenzdeformation des LVE-Bereichs .....	171
Abbildung 6-4: Zusammenhang zwischen Partikelgeschwindigkeit $v_P$ und Partikeltemperatur $T_P$ bei gleichbleibender Brenngasmenge und variablem Sauerstoffstrom .....	172
Abbildung 6-5: EDX-Spektren der Versuche V1 - V5.....	173

Abbildung 6-6: Elementzusammensetzung des WC/Co 88/12-Pulvers und der gespritzten Schichten V1 – V5 in %. Durch die Röntgenfluoreszenzmessung kann der Kohlenstoffgehalt nicht ermittelt werden. Durch den Reboundeffekt des WC steigt der Co-Gehalt bei gleichzeitig sinkendem W-Gehalt .....	174
Abbildung 6-7: Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit der Substrattemperatur $T_{\text{Substrat}}$ ; gemessen mit der Mikrosonde Cameca S100 bei 15 kV und 20 nA; Mittelwerte aus 7 – 9 Messungen à 2500 $\mu\text{m}^2$ .....	175
Abbildung 6-8: Diffraktogramme der konventionell gespritzten WC/Co-Schichten; $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung.....	177
Abbildung 6-9: REM-Aufnahmen der Verschleißspur einer HVOF-gespritzten WC/Co 88/12-Beschichtung. Es ist keine Matrixerosion mit anschließenden Carbidausbrüchen zu erkennen. Stattdessen erfolgt ein abrasiver Verschleiß an Matrix und Carbid. ....	178
Abbildung 6-10: Reibkoeffizient einer HVOF-gespritzten WC/Co 88/12-Beschichtung. Der Reibkoeffizient hat am Ende des Versuchs sein Maximum noch nicht erreicht. Der gemessene Wert am Ende des Versuchs liegt bei ca. 0,83.....	178
Abbildung 6-11: In Wasser gequenechte Spritzpartikel; Spritzabstand 110 mm; 60 l/min Ethen, 180 l/min Sauerstoff; 0,6% Rheologieadditiv .....	179
Abbildung 6-12: Zusammenhang zwischen der Partikeltemperatur $T_P$ und dem Stickstoffstrom $V_{N_2}$ ; Ethen 60 l/min; Sauerstoff 180 l/min; Messposition 90 mm.....	180
Abbildung 6-13: Vergleich der Verschleißraten mit und ohne Stickstoffzufuhr; Spritzabstand 80 mm.....	181
Abbildung 6-14: Zusammenhang zwischen Gesamtverschleißrate und Intensität des normierten (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC bei Verwendung von Stickstoff zur Kühlung; in Klammer $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ , jeweils in l/min.....	182
Abbildung 6-15: Regressionsebene der Verschleißrate über der normierten Intensität des (101)-Reflexes des hexagonal dichtest gepackten WC $I_{\text{WC}(101),\text{norm}}$ und der Härte HV0,03.....	183

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Größenklassen von WC [116] .....	28
Tabelle 3-1:	Auszug des Forschungsstandes zum Suspensionsspritzen von Oxidkeramiken mittels HVSFS .....	34
Tabelle 3-2:	Siedetemperatur, Verdampfungsenthalpie und Reaktionsenthalpie für verschiedene Lösemittel [170].....	36
Tabelle 5-1:	Versuchsparameter für die Variation der Gasparameter .....	70
Tabelle 5-2:	Porosität inkl. Standardabweichung von V1 – V5 .....	75
Tabelle 5-3:	Rauheit $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate von V1 – V5.....	75
Tabelle 5-4:	Porosität in Abhängigkeit des Spritzabstands mit den Gasparametern von V2 .....	106
Tabelle 5-5:	Rauheit $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit des Spritzabstands mit den Gasparametern von V2 .....	106
Tabelle 5-6:	Porosität in Abhängigkeit des Suspensionsflusses mit den Gasparametern $C_2H_4/O_2 = 60/180$ .....	120
Tabelle 5-7:	Rauheit $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit des Spritzabstands .....	121
Tabelle 5-8:	Porosität in Abhängigkeit der Gasparameter 1,4 % Rheologieadditiv ...	136
Tabelle 5-9:	Rauheit $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit der Gasparameter mit 1,4 % Rheologieadditiv .....	136
Tabelle 5-10:	Benötigte $N_2$ -Volumenstrom für das Erreichen einer Partikeltemperatur von 1800 °C für verschiedene Gasparameter .....	147
Tabelle 5-11:	Porosität in Abhängigkeit der Gasparameter .....	149
Tabelle 5-12:	Rauheit $R_a/R_z$ , Schichtdicke und Auftragsrate in Abhängigkeit der Gasparameter .....	149
Tabelle 6-1:	WC(101)-Kristallitgröße D, Partikeltemperatur $T_p$ , Vickers-Härte HV0,03, elastischer Eindringmodul EIT und Schichtverschleiß der einzelnen Versuche; <sup>1)</sup> Gasparameter der entsprechenden Versuche aus der Gasvariation, Suspension mit 1,4 % Rheologieadditiv; <sup>2)</sup> Gasparameter der entsprechenden Versuche aus der Gasvariation, zusätzlich 50 l/min Stickstoff; <sup>3)</sup> Flüssigbrennstoff; <sup>4)</sup> agglomeriert und gesintertes Pulver, -25 +5 $\mu\text{m}$ ; <sup>5)</sup> agglomeriert und gesintertes Pulver, - 45 +15 $\mu\text{m}$ ; aufgrund der gesinterten Nanopartikel, erreichen die pulvergespritzten Schichten Kristallitgrößen im Bereich des Suspensionsspritzens.....	176





# Literatur

- [1] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2004.
- [2] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [3] U. Spicher, „Einspritzsysteme und Systemübersicht“ in *Ottomotor mit Direkteinspritzung und Direkteinblasung*, R. van Basshuysen, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedie Wiesbaden, 2017.
- [4] BMFT, *Damit Rost und Verschleiß nicht Milliarden fressen*, 2. Aufl. Bonn: Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1984.
- [5] G. H. Koch, M. P. H. Brongers, N. G. Thompson, Y. P. Virmani und J. H. Payer, *Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States*. Houston, TX: Nace International, 2002.
- [6] A. Vardelle *et al.*, „The 2016 Thermal Spray Roadmap“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 25, Nr. 8, S. 1376–1440, 2016, doi: 10.1007/s11666-016-0473-x.
- [7] T. Kuntze, „Reibung und Verschleiß durch mikrostrukturierte Oberflächen steuern“, Fraunhofer IWS Dresden, Fraunhofer IWS Jahresbericht 2016, 2016.
- [8] R. Rajendran, „Gas turbine coatings: An overview“, *Eng. Fail. Anal.*, Jg. 26, S. 355–369, 2012, doi: 10.1016/j.engfailanal.2012.07.007.
- [9] A. Ibrahim und C. C. Berndt, „Fatigue and deformation of HVOF sprayed WC-Co coatings and hard chrome plating“, *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 456, S. 114–119, 2007.
- [10] J. A. Picas, M. Punset, M. Teresa Baile, E. Martín und A. Forn, „Tribological evaluation of HVOF thermal-spray coatings as a hard chrome replacement“, *Surf. Interface Anal.*, Jg. 43, Nr. 10, S. 1346–1353, 2011, doi: 10.1002/sia.3721.
- [11] H. J. Gibb, P. S. J. Lees, P. F. Pinsky und B. C. Rooney, „Clinical findings of irritation among chromium chemical production workers“, *Am. J. Ind. Med.*, Jg. 38, Nr. 2, S. 127–131, 2000, doi: 10.1002/1097-0274(200008)38:2<127::AID-AJIM2>3.0.CO;2-Q.
- [12] M. Bielewski, „Replacing Cadmium and Chromium“ in *Corrosion Fatigue and Environmentally Assisted Cracking in Aging Military Vehicles: AG-AVT-140*, NATO und Research and Technology Organisation, Hg., Brüssel: NATO, 2011.
- [13] I. A. Perianu, „HVOF Thermal Spray Alternative for Hard Chrome Plating Process“, *Adv. Mat. Res.*, Jg. 1138, S. 139–146, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1138.139.
- [14] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi und S. Riccò, „Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 200, S. 2995–3009, 2006.

- [15] G. Bolelli, R. Giovanardi, L. Lusvarghi und T. Manfredini, „Corrosion resistance of HVOF-sprayed coatings for hard chrome replacement“, *Corros. Sci.*, Jg. 48, Nr. 11, S. 3375–3397, 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.03.001.
- [16] S. Hazra, K. Sabiruddin und P. P. Bandyopadhyay, „Plasma and HVOF sprayed WC–Co coatings as hard chrome replacement solution“, *Surf. Eng.*, Jg. 28, Nr. 1, S. 37–43, 2012, doi: 10.1179/1743294410Y.0000000009.
- [17] R. Keshavamurthy, J. Madhu Sudhan, A. Kumar, V. Ranjan, P. Singh und A. Singh, „Wear Behaviour of Hard Chrome and Tungsten Carbide-HVOF Coatings“, *Mater. Today: Proceedings*, Jg. 5, S. 24587–24594, 2018.
- [18] P. Ko und M. Robertson, „Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC–10 Co–4 Cr coatings sliding against Al–Ni–bronze in air at 21 °C and at –40 °C“, *Wear*, Jg. 252, 11-12, S. 880–893, 2002, doi: 10.1016/S0043-1648(02)00052-2.
- [19] S. S. Lee, „Wear Behaviors of WC-CoCr and WC-CrC-Ni Coatings Sprayed by HVOF“, *J. Korea Acad. Ind. Coop. Soc.*, Jg. 21, Nr. 6, S. 204–211, 2020, doi: 10.5762/KAIS.2020.21.6.204.
- [20] M. P. Nascimento, R. C. Souza, I. M. Miguel, W. L. Pigatin und H. J. Voorwald, „Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 138, 2-3, S. 113–124, 2001, doi: 10.1016/S0257-8972(00)01148-8.
- [21] B. D. Sartwell *et al.*, *Validation of HVOF WC/Co Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating on Aircraft Landing Gear*. Washington, DC: Naval Research Laboratory, 2004.
- [22] Q. Wang, S. Luo, S. Wang, H. Wang und C. S. Ramachandran, „Wear, erosion and corrosion resistance of HVOF-sprayed WC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> based coatings for electrolytic hard chrome replacement“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 81, S. 242–252, 2019.
- [23] J. M. Guilemany, N. Espallargas, P. H. Suegama, A. V. Benedetti und J. Fernández, „High-Velocity Oxyfuel Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Replacing Hard Chromium Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 14, Nr. 3, S. 335–341, 2005, doi: 10.1361/105996305X59350.
- [24] S. Karuppasamy, V. Sivan, S. Natarajan, S. P. Kumaresh Babu, M. Duraiselvam und R. Dhanuskodi, „Establishment of Wear Resistant HVOF Coatings for 50CrMo4 Chromium Molybdenum Alloy Steel as an Alternative for Hard Chrome Plating“, *J. Inst. Eng. India Ser. C*, Jg. 100, Nr. 4, S. 635–645, 2019, doi: 10.1007/s40032-018-0459-1.
- [25] J. A. Picas, A. Forn und G. Matthäus, „HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves“, *Wear*, Jg. 261, 5-6, S. 477–484, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.12.005.
- [26] F. Rastegar und D. E. Richardson, „Alternative to chrome: HVOF cermet coatings for high horse power diesel engines“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 90, S. 156–163, 1997.

- [27] E. Hornbogen, G. Eggeler und E. Werner, *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 11. Aufl. Berlin: Springer-Verlag, 2017.
- [28] P. Fauchais, „Suspension and Solution Plasma or HVOF Spraying“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, Nr. 1, S. 1–3, 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9160-x.
- [29] A. Killinger, R. Gadow, G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen und D. Stöver, „Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor Thermal Spray Processes“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 20, Nr. 4, S. 677–695, 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9639-8.
- [30] C. C. Koch, Hg., *Nanostructured materials: Processing, properties, and applications*, 2. Aufl. Norwich, NY: William Andrew, 2007.
- [31] S. Chadha, R. Jefferson-Loveday und T. Hussain, „Effect of nozzle geometry on the gas dynamics and evaporation rates of Suspension High Velocity Oxy Fuel (SHVOF) thermal spray: A numerical investigation“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 371, S. 78–89, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.10.085.
- [32] K. Bobzin und B. Wielage, *Thermisches Spritzen - Potentiale, Entwicklung, Märkte*. Düsseldorf: DVS-Verlag, 2007.
- [33] F.-L. Toma, A. Potthoff, L.-M. Berger und C. Leyens, „Demands, Potentials, and Economic Aspects of Thermal Spraying with Suspensions: A Critical Review“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 24, Nr. 7, S. 1143–1152, 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0274-7.
- [34] L.-M. Berger, F.-L. Toma und A. Potthoff, „Thermisches Spritzen mit Suspensionen: ein wirtschaftliches Spritzverfahren“, *Therm. Spray Bull.*, Jg. 13, Nr. 2, 2013.
- [35] Q. Wang, S. Zhang, Y. Cheng, J. Xiang, X. Zhao und G. Yang, „Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVOF spraying processes“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 218, S. 127–136, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.12.041.
- [36] P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda und K. Shinoda, „Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 202, Nr. 3, S. 509–521, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.06.026.
- [37] A. Abel, „Untersuchungen zu Verschleißschutzschichten aus einem Hartstoffsystem in Verbindung mit einer metallischen Matrix“. Wissenschaftlicher Beitrag, TU Wildau, Wildau, 1998.
- [38] G. S. Upadhyaya, *Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties, and Testing*. Norwich, NY: William Andrew, 1998.
- [39] M. U. Schoop, „Verfahren zum Herstellen dichter, metallischer Überzüge,“ Deutsche Patentschrift Nr. 258505, Apr 28, 1909.

- [40] M. U. Schoop, *Aus dem Leben eines schweizerischen Erfinders*. Zürich: Verein Gute Schriften Zürich, 1956.
- [41] *Thermisches Spritzen - Begriffe, Einleitung*, DIN EN 657:2005-06, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2005.
- [42] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt und H. Kreye, „The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 15, Nr. 2, S. 223–232, 2006, doi: 10.1361/105996306X108110.
- [43] Z. Zhang *et al.*, „Kerosene-fuelled high velocity oxy-fuel (HVOF) spray of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase powders“, *J. Alloys Compd.*, Jg. 735, S. 377–385, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.157.
- [44] M. L. Thorpe und H. J. Richter, „A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 1, Nr. 2, S. 161–170, 1992.
- [45] S. Kamnis und S. Gu, „3-D modelling of kerosene-fuelled HVOF thermal spray gun“, *Chem. Eng. Sci.*, Jg. 61, Nr. 16, S. 5427–5439, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2006.04.005.
- [46] J. Pan, S. Hu, L. Yang, K. Ding und B. Ma, „Numerical analysis of flame and particle behavior in an HVOF thermal spray process“, *Mater. Des.*, Jg. 96, S. 370–376, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2016.02.008.
- [47] P. Fauchais, J. V. Heberlein und M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Boston, MA: Springer, 2014.
- [48] J. Tikkanen *et al.*, „Liquid Flame Spraying“, *J. Aerosol Sci.*, Jg. 26, Nr. 1, S. 229–230, 1995.
- [49] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King und H. Herman, „Preparation of Nanophase Materials by Thermal Spray Processing of Liquid Precursors“, *NanoStructured Mater.*, Jg. 9, S. 137–140, 1997.
- [50] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, S. Reddy und H. Herman, „Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits“, *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 238, Nr. 2, S. 275–286, 1997, doi: 10.1016/S0921-5093(96)10568-2.
- [51] F. Gitzhofer, E. Bouyer und M. I. Boulos, „Suspension Plasma Spray,“ Patentnummer 5,609,921, Mrz 11, 1997.
- [52] A. Killinger, M. Kuhn und R. Gadow, „High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 201, Nr. 5, S. 1922–1929, 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.04.034.
- [53] R. Gadow, A. Killinger, M. Kuhn und D. Lopéz, „Verfahren und Vorrichtung zum thermischen Spritzen von Suspensionen,“ Patentnummer DE102005038453A1, Aug 3, 2005.

- [54] A. Killinger, P. Müller und R. Gadow, „What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension HVOF Spraying?“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 24, Nr. 7, S. 1130–1142, 2015.
- [55] Chase, M. W., Jr., „NIST-JANAF Thermochemical Tables: Fourth Edition“, *J. Phys. Chme. Ref. Data, Monograph 9*, S. 1–1951, 1998.
- [56] I. Glassman, R. A. Yetter und N. G. Glumac, *Combustion*, 5. Aufl. Cambridge: Academic Press, 2015.
- [57] P. Heinrich, C. Penszior und H. Meinaß, „Gase zum Hochgeschwindigkeits-Flamm-spritzen“ in *4. Kolloquium Hochgeschwindigkeitsflammspritzen*, Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V., Hg., Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen, 1997, S. 44–54.
- [58] J. Matthews, *Offshore Gas Turbines and Dry Low NOx Burners: An analysis of the Performance Improvements (PI) Limited Database*. London: Oil & Gas UK, 2015.
- [59] H. H. Hahn, *Wassertechnologie: Fällung, Flockung, Separation*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1987.
- [60] G. J. Lauth und J. Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2016.
- [61] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*. Cambridge: Academic Press, 1981.
- [62] M. Gouy, „Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte“, *J. phys. theor. appl.*, Jg. 9, Nr. 1, S. 457–468, 1910.
- [63] D. L. Chapman, „A contribution to the theory of electrocapillarity“, *Philos. Mag.*, Jg. 25, Nr. 148, S. 475–481, 1913.
- [64] T. Windbacher, V. Sverdlov und S. Selberherr, „Classical Device Modeling“ in *Nano-Electronic Devices*, D. Vasileska und S. M. Goodnick, Hg., New York, NY: Springer New York, 2011, S. 1–96, doi: 10.1007/978-1-4419-8840-9\_1.
- [65] O. Stern, „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“, *Z- Elektrochem.*, Jg. 30, S. 508–516, 1924.
- [66] H. Helmholtz, „Studien über electriche Grenzschichten“, *Ann. Phys. Chem.*, Jg. 243, Nr. 7, S. 337–382, 1879.
- [67] D. C. Grahame, „The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity“, *Chem. Rev.*, Jg. 41, Nr. 3, S. 441–501, 1947.
- [68] G. Legaly, O. Schulz und R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
- [69] C. Rödel, „Beitrag zur Aufklärung molekularer Wechselwirkungen von organischen Additiven in technischen Korund-Suspensionen“. Dissertation, TU Dresden, Dresden, 2014.

- [70] J. J. Duffy, „Controlling Suspension Rheology: The physical characteristics of dispersed particles have a large impact on overall rheological properties“, *Chem. Eng.*, S. 34–39, 2015.
- [71] B. Derjaguin und L. Landau, „Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes“, *Acta Physicochim.*, Jg. 14, S. 633–662, 1941.
- [72] E. J. W. Verwey und J. T. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. New York, Amsterdam, London, Brüssel: Elsevier-Verlag, 1948.
- [73] H. Ullrich, *Mechanische Verfahrenstechnik: Berechnung und Projektierung*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1967.
- [74] R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, Praktische Meßdurchführung, Dateninterpretation*. Berlin: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [75] D. A. Rawlins und J. B. Kayes, „Steric Stabilization of Suspensions“, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, Jg. 6, Nr. 5, S. 427–440, 1980.
- [76] R. I. Feigin und D. H. Napper, „Depletion Stabilization and Depletion Flocculation“, *J. Colloid Interface Sci.*, Jg. 75, Nr. 2, S. 525–541, 1980.
- [77] T. G. Mezger, *Angewandte Rheologie: Mit Joe Flow auf der Rheologiestraße*, 3. Aufl. Graz: Anton Paar GmbH, 2017.
- [78] B. Hochstein und R. Brummer, „Rheologische Grundlagen und Relevanz in der kosmetischen Industrie“ in *Emulgiertechnik*, H. Karbstein und K. Köhler, Hg., 3. Aufl. Hamburg: Behr's, 2012, S. 89–109.
- [79] E. N. Da C. Andrade, „A theory of the viscosity of liquids: Part I“, *Philos. Mag.*, Jg. 17, Nr. 112, S. 497–511, 1934, doi: 10.1080/14786443409462409.
- [80] R. I. Tanner, *Engineering Rheology*, 2. Aufl. Oxford: Oxford University Press, 2000.
- [81] B. Hochstein, „Rheologie von Kugel- und Fasersuspensionen mit viskoelastischen Matrixflüssigkeiten“. Dissertation, Universität Fredericiana Karlsruhe, Karlsruhe, 1997.
- [82] A. Einstein, „Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen“, *Ann. Phys.*, Jg. 324, Nr. 2, S. 289–306, 1906.
- [83] I. M. Krieger und T. J. Dougherty, „A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres“, *Trans. Soc. Rheol.*, Jg. 3, Nr. 1, S. 137–152, 1959, doi: 10.1122/1.548848.
- [84] H. A. Barnes, „Shear-Thickening (“Dilatancy”) in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids“, *J. Rheol.*, Jg. 33, Nr. 2, S. 329–366, 1989, doi: 10.1122/1.550017.
- [85] E. Brown und H. M. Jaeger, „Shear thickening in concentrated suspensions: phenomenology, mechanisms and relations to jamming“, *Rep. Prog. Phys.*, Jg. 77, Nr. 4, S. 1–23, 2014, doi: 10.1088/0034-4885/77/4/046602.

- [86] D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992.
- [87] I. Y. Konyashin, „Cemented Carbides“ in *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis: History, Theory, Technology, and Products*, I. P. Borovinskaya et al., Hg., Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017, S. 56–57.
- [88] R. Kieffer und F. Benesovsky, *Hartmetalle*. Wien: Springer-Verlag, 1965.
- [89] A. S. Kurlov und A. I. Gusev, „Tungsten Carbides and W-C Phase Diagram“, *Inorg. Mater.*, Jg. 42, Nr. 2, S. 121–127, 2006.
- [90] K. Mandel, „Untersuchungen zum feldaktivierten Sintern und zum geschwindigkeitsabhängigen Festigkeits- und Versagensverhalten von near-nano WC-Co-Hartstoffen unter Druckbeanspruchung“. Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Freiberg, 2014.
- [91] W. Schedler, *Hartmetall für den Praktiker: Aufbau, Herstellung, Eigenschaften und industrielle Anwendung einer modernen Werkstoffgruppe*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1988.
- [92] H. Engqvist, G. A. Botton, N. Axén und S. Hogmark, „A study of grain boundaries in a binderless cemented carbide“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 16, S. 309–313, 1998.
- [93] H. E. Exner und J. Gurland, „A Review of Parameters Influencing Some Mechanical Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Alloys“, *Powder Metall.*, Jg. 13, Nr. 25, S. 13–31, 1970.
- [94] D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*. Livermore, Ca: University of California, 1975.
- [95] G. S. Upadhyaya, „Materials science of cemented carbides: an overview“, *Mater. Des.*, Jg. 22, Nr. 22, S. 483–489, 2001.
- [96] H.-O. Andren, „Microstructures of cemented carbides“, *Mater. Des.*, Jg. 22, S. 491–498, 2001.
- [97] J. Larsen-Basse, „Effect of composition, Microstructure, and Service Conditions on the Wear of Cemented Carbides“, *J. met.*, Jg. 35, Nr. 11, S. 35–42, 1983.
- [98] J. He und J. M. Schoenung, „A review on nanostructured WC–Co coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 157, Nr. 1, S. 72–79, 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(02)00141-X.
- [99] C. B. Pollock und H. H. Stadelmaier, „The eta carbides in the Fe-W-C and Co-W-C Systems“, *Metall. Trans.*, Jg. 1, S. 767–770, 1970.
- [100] P. Rautala und J. T. Norton, „Tungsten-Cobalt-Carbon System“, *J. met.*, S. 1045–1050, 1952.
- [101] T. Johansson und B. Uhrenius, „Phase equilibria, isothermal reactions, and a thermodynamic study in the Co-W-C system at 1150°C“, *Met. Sci.*, Jg. 12, Nr. 2, S. 83–94, 1978.

- [102] *Tungsten-Cobalt-Carbon (W-Co-C) Phase Diagram*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.calphad.com/tungsten-cobalt-carbon.html> (Zugriff am: 27. Mai 2019).
- [103] H. d. V. Lovelock, „Powder/Processing/Structure Relationships in WC-Co Thermal Spray Coatings: A Review of the Published Literature“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 7, Nr. 3, S. 357–373, 1998, doi: 10.1361/105996398770350846.
- [104] Z.-G. Ban und L. L. Shaw, „Characterization of Thermal Sprayed Nanostructured WC-Co Coatings Derived From Nanocrystalline WC-18wt.%Co Powders“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 12, Nr. 1, S. 112–119, 2003.
- [105] M. E. Vinayo, F. Kassabji, J. Guyonnet und P. Fauchais, „Plasma sprayed WC–Co coatings: Influence of spray conditions (atmospheric and low pressure plasma spraying) on the crystal structure, porosity, and hardness“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Jg. 3, Nr. 6, S. 2483–2489, 1985, doi: 10.1116/1.572863.
- [106] W. C. Strahle, *An Introduction to Combustion*. London: CRC Press, 1993.
- [107] A. F. Guillermet, „Thermodynamic properties of the Co-W-C system“, *Metall. Trans. A*, Jg. 20, Nr. 5, S. 935–956, 1989, doi: 10.1007/BF02651660.
- [108] D. A. Stewart, P. H. Shipway und D. G. McCartney, „Microstructural Evolution in Thermally Sprayed WC-Co Coatings: Comparing Between Nanocomposite and Conventional Starting Powders“, *Acta Mater.*, Jg. 48, Nr. 7, S. 1593–1604, 2000.
- [109] C. Verdon, A. Karimi und J.-L. Martin, „A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures“, *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 246, 1-2, S. 11–24, 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00759-4.
- [110] I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995.
- [111] da Silva, A. G. P., W. D. Schubert und B. Lux, „The Role of the Binder Phase in the WC-Co Sintering“, *Mater. Res.*, Jg. 4, Nr. 2, S. 59–62, 2001.
- [112] T. Kresse, D. Meinhard, T. Bernthaler und G. Schneider, „Hardness of WC-Co hard metals: Preparation, quantitative microstructure analysis, structure-property relationship and modelling“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 75, S. 287–293, 2018.
- [113] V. Richter und M. v. Ruthendorf, „On hardness and toughness of ultrafine and nanocrystalline hard materials“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 17, S. 141–152, 1999.
- [114] J. Gurland und P. Bardzil, „Relation of Strength, Composition, and Grain Size of Sintered WC-Co Alloys“, *J. met.*, Jg. 7, Nr. 2, S. 311–315, 1955.
- [115] W. Böhlke, „Hartmetall – ein moderner Hochleistungswerkstoff“, *Materwiss. Werksttech.*, Jg. 33, Nr. 10, S. 575–580, 2002, doi: 10.1002/1521-4052(200210)33:10<575::AID-MAWE575>3.0.CO;2-1.
- [116] *Hartmetalle - Metallographische Bestimmung der Mikrostruktur - Teil 2: Messung der WC Korngröße*, DIN EN ISO 4499-2, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2010.
- [117] K. Dreyer, D. Kassel und G. Schaaf, „Feinst- und Ultrafeinkornhartmetalle: Tendenzen und Anwendungen“, *Materwiss. Werksttech.*, Jg. 32, S. 238–248, 2001.



- [118] *Verschleiß: Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes*, DIN 50320, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 1979.
- [119] J. T. Burwell, „Survey of possible wear mechanisms“, *Wear*, Jg. 1, Nr. 2, S. 119–141, 1957, doi: 10.1016/0043-1648(57)90005-4.
- [120] H. Czichos und K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, 4. Aufl. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015.
- [121] K.-H. zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
- [122] M. Herr, „Tribologisches Verhalten von ultra-feinkörnigen Hartmetallen mit verschiedenen Binderlegierungen“. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2002.
- [123] S. F. Wayne, J. G. Baldoni und S.-T. Buljan, „Abrasion and Erosion of WC-Co with Controlled Microstructures“, *Tribol. Trans.*, Jg. 33, Nr. 4, S. 611–617, 1990, doi: 10.1080/10402009008981996.
- [124] J. Larsen-Basse und E. T. Koyanagi, „Abrasion of WC-Co Alloys by Quartz“, *J. Lubr. Technol.*, Jg. 101, Nr. 2, S. 208–211, 1979.
- [125] D. O'Quigley, S. Luyckx und M. N. James, „An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 15, 1-3, S. 73–79, 1997, doi: 10.1016/S0263-4368(96)00032-7.
- [126] K. Jia und T. E. Fischer, „Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides“, *Wear*, Jg. 200, 1-2, S. 206–214, 1996, doi: 10.1016/S0043-1648(96)07277-8.
- [127] J. Larsen-Basse, „Binder Extrusion in Sliding Wear of WC-Co Alloys“, *Wear*, Jg. 105, S. 247–256, 1985.
- [128] K. Jia und T. E. Fischer, „Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides“, *Wear*, 203-204, S. 310–318, 1997, doi: 10.1016/S0043-1648(96)07423-6.
- [129] S. Ndlovu, „The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale“. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, 2009.
- [130] P. Fauchais, G. Montavon, R. S. Lima und B. R. Marple, „Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review“, *J. Phys. D*, Nr. 44, 2011.
- [131] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J. F. Coudert, N. Caron und K. Wittmann-Ténéze, „Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, Nr. 1, S. 31–59, 2008, doi: 10.1007/s11666-007-9152-2.
- [132] A. Förg, G. Konrath, S. Popa, A. Kailer, A. Killinger und R. Gadow, „Tribological properties of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) ceramic coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 349, S. 901–908, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.06.078.

- [133] D. Zhou, O. Guillon und R. Vaßen, „Development of YSZ Thermal Barrier Coatings Using Axial Suspension Plasma Spraying“, *Coatings*, Jg. 7, Nr. 8, S. 120, 2017, doi: 10.3390/coatings7080120.
- [134] M. Gupta, N. Markocsan, R. Rocchio-Heller, J. Liu, X.-H. Li und L. Östergren, „Failure Analysis of Multilayered Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Applications“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 27, Nr. 3, S. 402–411, 2018, doi: 10.1007/s11666-017-0683-x.
- [135] M. Gupta, C. Kumara und P. Nylén, „Bilayer Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with Enhanced Thermal Cyclic Lifetime: Experiments and Modeling“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 26, Nr. 6, S. 1038–1051, 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0595-9.
- [136] A. Ganvir, R. F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry und S. Joshi, „Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Jg. 39, 2-3, S. 470–481, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.023.
- [137] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder und N. Markocsan, „Thermal Conductivity Analysis and Lifetime Testing of Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings“, *Coatings*, Jg. 4, Nr. 3, S. 630–650, 2014, doi: 10.3390/coatings4030630.
- [138] Z. Zou *et al.*, „A comparative study on the performance of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings with different bond coat systems“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 275, S. 276–282, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.006.
- [139] A. Ganvir, N. Curry, S. Govindarajan und N. Markocsan, „Characterization of Thermal Barrier Coatings Produced by Various Thermal Spray Techniques Using Solid Powder, Suspension, and Solution Precursor Feedstock Material“, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Jg. 13, Nr. 2, S. 324–332, 2016, doi: 10.1111/ijac.12472.
- [140] B. Bernard *et al.*, „Effect of Suspension Plasma-Sprayed YSZ Columnar Microstructure and Bond Coat Surface Preparation on Thermal Barrier Coating Properties“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 26, Nr. 6, S. 1025–1037, 2017, doi: 10.1007/s11666-017-0584-z.
- [141] M. Gupta, N. Markocsan, X.-H. Li und R. L. Peng, „Improving the lifetime of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 332, S. 550–559, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.078.
- [142] S. Goel, S. Björklund, N. Curry, U. Wiklund und S. V. Joshi, „Axial suspension plasma spraying of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for superior tribological properties“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 315, S. 80–87, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.025.
- [143] T. Tesar *et al.*, „Development of suspension plasma sprayed alumina coatings with high enthalpy plasma torch“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 325, S. 277–288, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.039.

- [144] F.-L. Toma, L.-M. Berger, C. C. Stahr, T. Naumann und S. Langner, „Microstructures and Functional Properties of Suspension-Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Coatings: An Overview“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 19, 1-2, S. 262–274, 2010, doi: 10.1007/s11666-009-9417-z.
- [145] F.-L. Toma, L.-M. Berger, T. Naumann und S. Langner, „Microstructures of nanostructured ceramic coatings obtained by suspension thermal spraying“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 202, Nr. 18, S. 4343–4348, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.007.
- [146] C. Qiu und Y. Chen, „Manufacturing Process of Nanostructured Alumina Coatings by Suspension Plasma Spraying“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 18, Nr. 2, S. 272–283, 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9295-4.
- [147] W. Zhang, J. Gu, C. Zhang, Y. Xie und X. Zheng, „Preparation of titania coating by induction suspension plasma spraying for biomedical application“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 358, S. 511–520, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.11.047.
- [148] R. Gadow, A. Killinger und J. Rauch, „Introduction to High-Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS)“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, 5-6, S. 655–661, 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9264-3.
- [149] G. Bolelli, J. Rauch, V. Cannillo, A. Killinger, L. Lusvarghi und R. Gadow, „Microstructural and Tribological Investigation of High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 18, Nr. 1, S. 35–49, 2009, doi: 10.1007/s11666-008-9279-9.
- [150] J. Rauch, G. Bolelli, A. Killinger, R. Gadow, V. Cannillo und L. Lusvarghi, „Advances in High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS)“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 203, Nr. 15, S. 2131–2138, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.12.002.
- [151] G. Bolelli *et al.*, „Wear behaviour of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings produced using micron- and nano-sized powder suspensions“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 204, 16-17, S. 2657–2668, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.02.018.
- [152] G. Bolelli *et al.*, „Effect of the suspension composition on the microstructural properties of high velocity suspension flame sprayed (HVSFS) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 204, Nr. 8, S. 1163–1179, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.10.045.
- [153] R. Gadow, A. Killinger, A. Rempp und A. Manzat, „Advanced Ceramic Tribological Layers by Thermal Spray Routes“, *Adv. Sci. Technol.*, Jg. 66, S. 106–119, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.66.106.
- [154] F.-L. Toma, S. Langner, M. M. Barbosa, L.-M. Berger, C. Rödel und A. Potthoff, „Influence of the suspension characteristics and spraying parameters on the properties of dense suspension-HVOF sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings“ in *Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, DVS – Deutscher Verband für Schweißen, Hg., Düsseldorf: DVS Media, 2011, S. 421–426.

- [155] P. Müller, A. Killinger und R. Gadow, „Comparison Between High-Velocity Suspension Flame Spraying and Suspension Plasma Spraying of Alumina“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 21, Nr. 6, S. 1120–1127, 2012, doi: 10.1007/s11666-012-9783-9.
- [156] G. Bolelli *et al.*, „Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS): Effects of injection systems and torch design“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 270, S. 175–189, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.005.
- [157] T. A. Owooseni, J. W. Murray, Z. Pala, E. H. Lester, D. M. Grant und T. Hussain, „Suspension high velocity oxy-fuel (SHVOF) spray of delta-theta alumina suspension: Phase transformation and tribology“, *Surf. Coat. Technol.*, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.047.
- [158] S. Loskyll, S. Ulrich, V. Sterk und S. Rathgeber, „Investigation of the sedimentation behaviour of micron-sized particles in aqueous suspension for high velocity suspension flame spraying“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 404, S. 126453, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126453.
- [159] R. Gadow, A. Killinger und J. Rauch, „New results in High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS)“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 202, Nr. 18, S. 4329–4336, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.005.
- [160] G. Bolelli, V. Cannillo, R. Gadow, A. Killinger, L. Lusvarghi und J. Rauch, „Properties of High Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) TiO<sub>2</sub> coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 203, Nr. 12, S. 1722–1732, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.01.006.
- [161] E. Bemporad *et al.*, „Structural characterisation of High Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) TiO<sub>2</sub> coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 204, Nr. 23, S. 3902–3910, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.05.011.
- [162] M. Bai, R. Khammas, L. Guan, J. W. Murray und T. Hussain, „Suspension high velocity oxy-fuel spraying of a rutile TiO<sub>2</sub> feedstock: Microstructure, phase evolution and photocatalytic behaviour“, *Ceram. Int.*, Jg. 43, Nr. 17, S. 15288–15295, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.068.
- [163] Z. Pala, E. Shaw, J. W. Murray, N. Senin und T. Hussain, „Suspension high velocity oxy-fuel spraying of TiO<sub>2</sub>: A quantitative approach to phase composition“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Jg. 37, Nr. 2, S. 801–810, 2017, doi: 10.1016/j.jeurceram-soc.2016.08.030.
- [164] M. Bai, H. Maher, Z. Pala und T. Hussain, „Microstructure and phase stability of suspension high velocity oxy-fuel sprayed yttria stabilised zirconia coatings from aqueous and ethanol based suspensions“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Jg. 38, Nr. 4, S. 1878–1887, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.026.
- [165] F.-L. Toma, S. Langner, N. Kulissa, R. Trache und A. Potthoff, „Entwicklung von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Hochleistungsschichten durch thermisches Spritzen mit Suspensionen“, *Keram. Z.*, Jg. 69, Nr. 5, S. 104–110, 2017.

- [166] F.-L. Toma, A. Potthoff und M. Barbosa, „Microstructural Characteristics and Performances of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%TiO<sub>2</sub> S-HVOF Coatings Obtained from Water-Based Suspensions“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 27, Nr. 3, S. 344–357, 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0687-1.
- [167] J. Kiilakoski, R. Trache, S. Björklund, S. Joshi und P. Vuoristo, „Process Parameter Impact on Suspension-HVOF-Sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 1933–1944, 2019, doi: 10.1007/s11666-019-00940-7.
- [168] M. Shahien, M. Suzuki und Y. Tsutai, „Controlling the coating microstructure on axial suspension plasma spray process“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 356, S. 96–107, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.055.
- [169] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahreningenieure*, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
- [170] C. Synowietz und K. Schäfer, *Chemiker-Kalender*, 3. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1984.
- [171] J. Oberste Berghaus, B. Marple und C. Moreau, „Suspension Plasma Spraying of Nanostructured WC-12Co Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 15, Nr. 4, S. 676–681, 2006, doi: 10.1361/105996306X147072.
- [172] R. Ahmed *et al.*, „Microstructural Evaluation of Suspension Thermally Sprayed WC-Co Nanocomposite Coatings“ in *2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress Microanalysis Congress*, Polychroniadis *et al.*, Hg., Cham: Springer International Publishing Switzerland, 2015, S. 31–38, doi: 10.1007/978-3-319-16919-4\_5.
- [173] R. Ahmed *et al.*, „Structure Property Relationship of Suspension Thermally Sprayed WC-Co Nanocomposite Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 24, Nr. 3, S. 357–377, 2015, doi: 10.1007/s11666-014-0174-2.
- [174] R. Ahmed *et al.*, „Sliding wear investigation of suspension sprayed WC–Co nanocomposite coatings“, *Wear*, 322-323, S. 133–150, 2015, doi: 10.1016/j.wear.2014.10.021.
- [175] O. Ali, R. Ahmed, N. H. Faisal, N. M. Al-Anazi, Y. O. Elakwah und M. F. Goosen, „Nanoindentation Evaluation of Suspension Thermal Sprayed Nanocomposite WC-Co Coatings“, *Key Mater. Eng.*, Jg. 735, S. 225–229, 2017, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.735.225.
- [176] O. Ali *et al.*, „Influence of Post-treatment on the Microstructural and Tribomechanical Properties of Suspension Thermally Sprayed WC–12 wt%Co Nanocomposite Coatings“, *Tribol. Lett.*, Jg. 65, Nr. 2, S. 471, 2017, doi: 10.1007/s11249-017-0815-y.
- [177] R. Ahmed *et al.*, „Comparative Study of Corrosion Performance of HVOF-Sprayed Coatings Produced Using Conventional and Suspension WC-Co Feedstock“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 27, Nr. 8, S. 1579–1593, 2018, doi: 10.1007/s11666-018-0775-2.

- [178] J. A. Picas, M. Punset, M. T. Baile, E. Martín und A. Forn, „Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 205, S364-S368, 2011, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.03.129.
- [179] D. A. Stewart, P. H. Shipway und D. G. McCartney, „Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings“, *Wear*, 225-229, S. 789–798, 1999, doi: 10.1016/S0043-1648(99)00032-0.
- [180] S. Zimmermann, B. Gries und B. Brüning, „Neue Cermetpulver für HVOF-Spritzen mit verbesserter Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit für Anwendungen in den Bereichen Offshore, Bergbau und Stromerzeugung“, *Therm. Spray Bull.*, Jg. 2, Nr. 4, S. 94–100, 2011.
- [181] J. Booth, T. Ekström, E. Iguchi und D. Tilley, „Notes on Phases Occuring in the Binary Tungsten-Oxygen System“, *J. Solid State Chem.*, Jg. 41, S. 293–307, 1982.
- [182] A. Warren, A. Nylund und I. Olefjord, „Oxidation of Tungsten and Tungsten Carbide in Dry and Humid Atmospheres“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 14, 5-6, S. 345–353, 1996, doi: 10.1016/S0263-4368(96)00027-3.
- [183] K. M. Andersson und L. Bergström, „Oxidation and dissolution of tungsten carbide powder in water“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 18, S. 121–129, 2000.
- [184] J. D. Voorhies, „Electrochemical and Chemical Corrosion of Tungsten Carbide (WC)“, *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 119, Nr. 2, S. 219–222, 1972.
- [185] K. M. Andersson und L. Bergström, „DLVO Interactions of Tungsten Oxide and Cobalt Oxide Surfaces Measured with the Colloidal Probe Technique“, *J. Colloid Interface Sci.*, Jg. 246, Nr. 2, S. 309–315, 2002, doi: 10.1006/jcis.2001.8021.
- [186] K. M. Andersson und L. Bergstrom, „Effect of the Cobalt Ion and Polyethyleneimine Adsorption on the Surface Forces between Tungsten Oxide and Cobalt Oxide in Aqueous Media“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 85, Nr. 10, S. 2404–2408, 2002, doi: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00472.x.
- [187] E. Laarz und L. Bergström, „Dispersing WC-Co powders in aqueous media with polyethylenimine“, *Int. J. Refract. Hard Met.*, Jg. 18, Nr. 6, S. 281–286, 2000, doi: 10.1016/S0263-4368(00)00031-7.
- [188] E. Laarz, A. Kauppi, K. M. Andersson, A. M. Kjeldsen und L. Bergstrom, „Dispersing Multi-Component and Unstable Powders in Aqueous Media Using Comb-Type Anionic Polymers“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 89, Nr. 6, S. 1847–1852, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01055.x.
- [189] W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann, G. Matthaeus und T. Ostrowski, „Influence of the HVOF Gas Composition on the Thermal Spraying of WC-Co Submicron Powders (–8 + 1 µm) to Produce Superfine Structured Cermet Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, 5-6, S. 924–932, 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9234-9.

- [190] J. R. Patel, D. H. Agrawal und C. P. Patel, „Influence of Sensitive Parameters and Flow Characteristics in HVOF Coating“, *Procedia Eng.*, Jg. 38, S. 1367–1373, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.06.170.
- [191] B. Hussong, „Bedarfsgerechtes Spritzen WC-basierter HVOF-Cermet-Schichten“. Dissertation, TU Dortmund, Dortmund, 2016.
- [192] L. Jacobs, M. M. Hyland und M. de Bonte, „Comparative Study of WC-Cermet Coatings Sprayed via the HVOF and the HVOF Process“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 7, Nr. 2, S. 213–218, 1998.
- [193] A. M. Ahmed, R. H. Rangel, V. V. Sobolev und J. M. Guilemany, „In-flight oxidation of composite powder particles during thermal spraying“, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Jg. 44, Nr. 24, S. 4667–4677, 2001, doi: 10.1016/S0017-9310(01)00093-X.
- [194] F. S. Pettit und J. B. Wagner, „Oxidation of Cobalt in CO-CO<sub>2</sub> Mixtures in the Temperature Range 920°C-1200°C“, *Acta Metall.*, Jg. 12, S. 41–47, 1964.
- [195] V. Katranidis, S. Gu, B. Allcock und S. Kamnis, „Experimental study of high velocity oxy-fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries. Part A: Influence of kinematic spray parameters on thickness, porosity, residual stresses and microhardness“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 311, S. 206–215, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.015.
- [196] J. Oberste Berghaus *et al.*, „Suspension HVOF Spraying of Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, 5-6, S. 700–707, 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9249-2.
- [197] V. Katranidis, S. Gu, T. R. Reina, E. Alpay, B. Allcock und S. Kamnis, „Experimental study of high velocity oxy-fuel sprayed WC-17Co coatings applied on complex geometries: Part B: Influence of kinematic spray parameters on microstructure, phase composition and decarburization of the coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 328, S. 499–512, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.09.027.
- [198] V. Katranidis, S. Kamnis, B. Allcock und S. Gu, „Effects and Interplays of Spray Angle and Stand-off Distance on the Sliding Wear Behavior of HVOF WC-17Co Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 28, Nr. 3, S. 514–534, 2019, doi: 10.1007/s11666-019-00831-x.
- [199] H.-B. Xiong und J.-Z. Lin, „Nanoparticles Modeling in Axially Injection Suspension Plasma Spray of Zirconia and Alumina Ceramics“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 18, 5-6, S. 887–895, 2009, doi: 10.1007/s11666-009-9349-7.
- [200] K. Korpiola, J. P. Hirvonen, L. Laas und F. Rossi, „The Influence of Nozzle Design on HVOF Exit Gas Velocity and Coating Microstructure“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 6, Nr. 4, S. 469–474, 1997.
- [201] E. Dongmo, R. Gadow, A. Killinger und M. Wenzelburger, „Modeling of Combustion as well as Heat, Mass, and Momentum Transfer During Thermal Spraying by HVOF and HVSFS“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 18, 5-6, S. 896–908, 2009.

- [202] B. Krebs, „Konturgenaue Bauteilbeschichtung für den Verschleißschutz mittels Atmosphärischen Plasmaspritzens und Lichtbogenspritzens“. Dissertation, TU Dortmund, Dortmund.
- [203] M. M. Fasching, F. B. Prinz und L. E. Weiss, „Planning Robotic Trajectories for Thermal Spray Shape Deposition“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 2, Nr. 1, S. 45–57, 1993.
- [204] A. Arcondéguy *et al.*, „Effects of spraying parameters onto flame-sprayed glaze coating structures“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 202, Nr. 18, S. 4444–4448, 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.04.024.
- [205] P. Suegama, C. Fugivara, A. Benedetti, J. Guilemany, J. Fernández und J. Delgado, „The influence of gun transverse speed on electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–NiCr coatings in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution“, *Electrochim. Acta*, Jg. 49, Nr. 4, S. 627–634, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.09.017.
- [206] G. Bolelli *et al.*, „Tribology of HVOF- and HVOF-sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 265, S. 125–144, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.01.048.
- [207] V. Matikainen, H. Koivuluoto und P. Vuoristo, „A study of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-based HVOF- and HVOF-sprayed coatings: Abrasion, dry particle erosion and cavitation erosion resistance“, *Wear*, 446–447, S. 203188, 2020, doi: 10.1016/j.wear.2020.203188.
- [208] V. Baranovski und A. Verstak, „High-Velocity Thermal Spray Apparatus and Method of Forming Materials,“ Patentnummer US 6,245,390 B1, Jun 12, 2001.
- [209] S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe und H. Katanoda, „Warm spraying - a novel coating process based on high-velocity impact of solid particles“, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, Jg. 9, Nr. 3, S. 33002, 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/3/033002.
- [210] P. Chivavibul *et al.*, „Development of WC-Co Coatings Deposited by Warm Spray Process“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, 5-6, S. 750–756, 2008, doi: 10.1007/s11666-008-9271-4.
- [211] S. Kuroda, M. Watanabe, K. Kim und H. Katanoda, „Current Status and Future Prospects of Warm Spray Technology“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 20, Nr. 4, S. 653–676, 2011, doi: 10.1007/s11666-011-9648-7.
- [212] W. Bunk, J. Hansen und H. Haag, *Tribologie: Reibung Verschleiß Schmierung*. Band 9: Oberflächenbehandlung Abrasivverschleiß. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985.
- [213] *Viskosimetrie - Messungen von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern: Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*, DIN 53019-1, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2008.
- [214] Anton Paar GmbH, *Modular Compact Rheometer: MCR72/92*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.anton-paar.com/de-de/produkte/details/rheometer-mcr-72-und-mcr-92/> (abgerufen am 01.03.2022).



- [215] Sulzer Metco AG Switzerland, „Accuraspray-g3: Product Manual MAN 40857 EN 05“, 2006.
- [216] Bruker Corporation, *X-Ray Diffraction (XRD): D8 Advance*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html> (abgerufen am 02.03.2022).
- [217] R. Allmann, *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003.
- [218] Helmut Fischer GmbH, „Datenblatt Fischerscope HM2000: Automatisiertes Messsystem mit Messkopf HT2000 zur Nanoindentation für Vollmaterial und Schichten größer 1 µm“, 2015.
- [219] W. C. Oliver und G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, *J. Mater. Res.*, Jg. 7, Nr. 6, S. 1564–1583, 1992, doi: 10.1557/JMR.1992.1564.
- [220] Mahr GmbH, *MarSurf PS 10*. [Online]. Verfügbar unter: <https://metrology.mahr.com/de/produkte/artikel/6910230-mobiles-rauheitsmessgeraet-marsurf-ps-10> (abgerufen am 03.03.2022).
- [221] G. Schuster und H.-H. Kästle, „Sedimentationsstabile Feststoffsuspensionen und ihre Herstellung und Verwendung,“ Patentnummer EP 0467165 B1, Nov 2, 1995.
- [222] J. N. Friend und W. D. Hargreaves, „Viscosity and the hydrogen bond“, *Philos. Mag.*, Jg. 36, Nr. 262, S. 731–756, 1945, doi: 10.1080/14786444508520980.
- [223] J. Sha, F. Zhang und H. Zhang, „Thixotropic Flow Behaviour in Chemical Pulp Fibre Suspensions“, *BioResources*, Jg. 11, Nr. 2, S. 3481–3493, 2016.
- [224] F. C. S. Carvalho, C.-N. Chen und J. F. Labuz, „Measurements of Effective Elastic Modulus and Microcrack Density“, *Int. J. Rock Mech. & Min. Sci.*, Jg. 34, 3-4, 1997.
- [225] K. Hyun, S. H. Kim, K. H. Ahn und S. J. Lee, „Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluid“, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Jg. 107, S. 51–65, 2002.
- [226] K. Hyun *et al.*, „A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)“, *Prog. Polym. Sci.*, Jg. 36, Nr. 12, S. 1697–1753, 2011, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.002.
- [227] W. Rush, „Comparison of Operating Characteristics for Gas and Liquid Fuel HVOF Torches“ in *Thermal spray 2007: Global Coating Solutions: Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference*, ASM International, Hg., Materials Park, OH: ASM International, 2007, S. 572.
- [228] O. Rüdiger, D. Hirschfeld, A. Hoffmann, J. Kolaska, Ostermann G. und Willbrand J., „Composition and Properties of the Binder Metal in Cobalt Bonded Tungsten Carbide“ in *Modern Developments in Powder Metallurgy: Volume 5: Materials and Properties*, H. H. Hausner, Hg., New York: Springer, 1971, S. 215–224.

- [229] G. Bolelli *et al.*, „Deposition mechanisms in high velocity suspension spraying: Case study for two bioactive materials“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 210, S. 28–45, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.08.046.
- [230] N. Stiegler *et al.*, „High-Velocity Suspension Flame Sprayed (HVSFS) Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 21, Nr. 2, S. 275–287, 2012, doi: 10.1007/s11666-011-9724-z.
- [231] R. W. Trice und K. T. Faber, „Role of Lamellae Morphology on the Microstructural Development and Mechanical Properties of Small-Particle Plasma-Sprayed Alumina“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 83, Nr. 4, S. 889–896, 2000.
- [232] Itsukaichi T., S. Osawa und R. Ahmed, „Influence of Powder Size and Strength on HVOF Spraying: Mapping the Onset of Spitting“ in *Thermal Spray 2003: Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, DVS – Deutscher Verband für Schweißen, Hg., Materials Park, Ohio: ASM International, 2003, S. 819–824.
- [233] C.-J. Li, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, A. Ohmori und K. A. Khor, „Effect of solid carbide particle size on deposition behaviour, microstructure and wear performance of HVOF cermet coatings“, *Mater. Sci. Technol.*, Jg. 20, Nr. 9, S. 1087–1096, 2004, doi: 10.1179/026708304225019722.
- [234] G. H. Geiger und D. R. Poirier, *Transport phenomena in metallurgy*. Boston: Addison-Wesley, 1973.
- [235] X. Xie *et al.*, „Comparative investigation of microstructure and properties of Ni-coated FeSiAl soft magnetic composite coatings produced by cold spraying and HVOF“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 371, S. 224–234, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.12.067.
- [236] X. Xie *et al.*, „A novel approach for fabricating Ni-coated FeSiAl soft magnetic composite via cold spraying“, *J. Alloys Compd.*, Jg. 749, S. 523–533, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.306.
- [237] D. J. Woo, F. C. Heer, L. N. Brewer, J. P. Hooper und S. Osswald, „Synthesis of nanodiamond-reinforced aluminum metal matrix composites using cold-spray deposition“, *Carbon*, Jg. 86, S. 15–25, 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.01.010.
- [238] P. D. Eason, S. C. Kennett, T. J. Eden, I. Krull, B. Kowalski und J. L. Jones, „In situ observation of microstrain relief in cold-sprayed bulk copper during thermal annealing“, *Scr. Mater.*, Jg. 67, Nr. 9, S. 791–794, 2012, doi: 10.1016/j.scrip-tamat.2012.07.029.
- [239] S. Sampath und H. Herman, „Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 5, Nr. 4, S. 445–456, 1996, doi: 10.1007/BF02645275.
- [240] S. N. Basu und V. K. Sarin, „Oxidation behavior of WC-Co“, *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 209, 1-2, S. 206–212, 1996.

- [241]K. Dobler, H. Kreye und R. Schwetzke, „Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 9, Nr. 3, S. 407–413, 2000, doi: 10.1361/105996300770349872.
- [242]D. Schneider und F. Schröder, „W Wolfram: Ergänzungsband B1 Systeme mit Edelgasen, Wasserstoff und Sauerstoff“ in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie, Hg., 8 Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978, doi: 10.1007/978-3-662-12478-9.
- [243]J. A. Gan und C. C. Berndt, „Review on the Oxidation of Metallic Thermal Sprayed Coatings: A Case Study with Reference to Rare-Earth Permanent Magnetic Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 22, Nr. 7, S. 1069–1091, 2013, doi: 10.1007/s11666-013-9955-2.
- [244]C.-J. Li, H.-L. Liao, P. Gougeon, G. Montavon und C. Coddet, „Experimental determination of the relationship between flattening degree and Reynolds number for spray molten droplets“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 191, 2-3, S. 375–383, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.063.
- [245]A. S. Taha und F. H. Hammad, „Application of the Hall-Petch Relation to Microhardness Measurements on Al, Cu, Al-MD 105, and Al-Cu Alloys“, *Phys. Status Solidi*, Jg. 119, S. 455–462, 1990.
- [246]*Metallische Werkstoffe: Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter*, DIN EN ISO 14577-1, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2015.
- [247]W. Tillmann, U. Selvadurai und W. Luo, „Measurement of the Young's Modulus of Thermal Spray Coatings by Means of Several Methods“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 22, 2-3, S. 290–298, 2013, doi: 10.1007/s11666-012-9855-x.
- [248]O. Kovářík, J. Siegl, J. Nohava und P. Chráska, „Young's Modulus and Fatigue Behavior of Plasma-Sprayed Alumina Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 14, Nr. 2, S. 231–238, 2005, doi: 10.1361/105996304523809.
- [249]F. Kroupa und J. Plešek, „Nonlinear elastic behavior in compression of thermally sprayed materials“, *Mater. Sci. Eng. A*, Jg. 328, 1-2, S. 1–7, 2002, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01653-7.
- [250]F. Kroupa und J. Dubsky, „Pressure dependence of Young's moduli of thermal sprayed materials“, *Scr. Mater.*, Jg. 40, Nr. 11, S. 1249–1254, 1999, doi: 10.1016/S1359-6462(99)00120-7.
- [251]F. Kroupa, „Nonlinear Behavior in Compression and Tension of Thermally Sprayed Ceramic Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 16, Nr. 1, S. 84–95, 2007, doi: 10.1007/s11666-006-9009-0.
- [252]K. Sommer, R. Heinz und J. Schöfer, *Verschleiß metallischer Werkstoffe*. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.

- [253] Q. Yang, T. Senda und A. Ohmori, „Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC–12% Co coatings“, *Wear*, Jg. 254, 1-2, S. 23–34, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(02)00294-6.
- [254] J. M. Guilemany, J. M. Miguel, S. Vizcaino und F. Climent, „Role of Three- Body Abrasion Wear in the Sliding Wear Behaviour of WC-Co Coatings Obtained by Thermal Spraying“, *Surf. Coat. Technol.*, Jg. 140, Nr. 2, S. 141–146, 2001.
- [255] D. Wang *et al.*, „Microstructure and Tribological Properties of Plasma-sprayed WC-17 Co Coatings with Different Carbide Grain Distribution“, *Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, Jg. 63, S. 688–696, 2016.
- [256] W. Bunk, J. Hansen und M. Geyer, *Tribologie: Reibung Verschleiß Schmierung*. Band 4: Abrasivverschleiß, Schwingungsverschleiß, Oberflächenbehandlung, Bearbeitungsverfahren. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1982.
- [257] H. Engqvist, H. Högberg, G. Botton, S. Ederyd und N. Axén, „Tribofilm formation on cemented carbides in dry sliding conformal contact“, *Wear*, Jg. 239, Nr. 2, S. 219–228, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00315-X.
- [258] V. Rajinikanth und K. Venkateswarlu, „An investigation of sliding wear behaviour of WC–Co coating“, *Tribol. Int.*, Jg. 44, Nr. 12, S. 1711–1719, 2011, doi: 10.1016/j.triboint.2011.06.021.
- [259] S. Usmani, S. Sampath, D. L. Houck und D. Lee, „Effect of Carbide Grain Size on the Sliding and Abrasive Wear Behavior of Thermally Sprayed WC-Co Coatings“, *Tribol. Trans.*, Jg. 40, Nr. 3, S. 470–478, 1997, doi: 10.1080/10402009708983682.
- [260] P. H. Shipway, D. G. McCartney und T. Sudaprasert, „Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC–Co coatings“, *Wear*, Jg. 259, 7-12, S. 820–827, 2005, doi: 10.1016/j.wear.2005.02.059.
- [261] Y. Qiao, Y. Liu und T. E. Fischer, „Sliding and Abrasive Wear Resistance of Thermal-Sprayed WC-CO Coatings“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 10, Nr. 1, S. 118–125, 2001, doi: 10.1361/105996301770349583.
- [262] M. D. F. Harvey, A. J. Sturgeon, F. J. Blunt und S. B. Dunkerton, „Investigation into the relationship between fuel gas selection, wear performance and microstructure of HVOF sprayed WC-Co coatings“ in *Thermal Spraying: Current Status and Future Trends*, ASM International, Hg., Materials Park, OH: ASM International, 1995, S. 471–476.
- [263] N. H. Faisal, R. Ahmed, A. K. Prathuru, S. Spence, M. Hossain und J. A. Steel, „An improved Vickers indentation fracture toughness model to assess the quality of thermally sprayed coatings“, *Eng. Fract. Mech.*, Jg. 128, S. 189–204, 2014, doi: 10.1016/j.engfracmech.2014.07.015.
- [264] J. Pirso, M. Viljus und S. Letunovič, „Friction and dry sliding wear behaviour of cermets“, *Wear*, Jg. 260, 7-8, S. 815–824, 2006, doi: 10.1016/j.wear.2005.04.006.

- [265] J. Yuan, Y. Zhu, X. Zheng, Q. Ruan und H. Ji, „Improvement in tribological properties of atmospheric plasma-sprayed WC–Co coating followed by Cu electrochemical impregnation“, *Appl. Surf. Sci.*, Jg. 255, Nr. 18, S. 7959–7965, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.181.
- [266] H. Wang, X. Wang, X. Song, X. Liu und X. Liu, „Sliding wear behavior of nanostructured WC–Co–Cr coatings“, *Appl. Surf. Sci.*, Jg. 355, S. 453–460, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.144.
- [267] I. Georgiopoulou und M. Vardavoulias, „High Temperature Sliding Wear Mechanisms of Thermal Sprayed Cemented Carbide Coatings“ in *Surface Modification Technologies XI: Proceedings of the Eleventh International Conference on Surface Modification Technologies*, T. S. Sudarshan, M. Jeandin und K. A. Khor, Hg., London: The Institute of Materials, 1998, S. 934–943.
- [268] J. M. Guilemany und De Paco. J. M., „Studies of the Friction Coefficient Versus Percentage of Metallic Matrix in WC + Co Coatings Sprayed by HVOF“ in *Surface Modification Technologies XI: Proceedings of the Eleventh International Conference on Surface Modification Technologies*, T. S. Sudarshan, M. Jeandin und K. A. Khor, Hg., London: The Institute of Materials, 1998, S. 982–990.
- [269] W. Tillmann, I. Baumann, P. S. Hollingsworth und L. Hagen, „Sliding and Rolling Wear Behavior of HVOF-Sprayed Coatings Derived from Conventional, Fine and Nanostructured WC-12Co Powders“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 23, 1-2, S. 262–280, 2014, doi: 10.1007/s11666-013-0038-1.
- [270] Z. Geng, S. Hou, G. Shi, D. Duan und S. Li, „Tribological behaviour at various temperatures of WC-Co coatings prepared using different thermal spraying techniques“, *Tribol. Int.*, Jg. 104, S. 36–44, 2016, doi: 10.1016/j.triboint.2016.08.025.
- [271] R. Jaworski, L. Pawlowski, F. Roudet, S. Kozerski und A. Le Maguer, „Influence of Suspension Plasma Spraying Process Parameters on TiO<sub>2</sub> Coatings Microstructure“, *J. Therm. Spray Technol.*, Jg. 17, Nr. 1, S. 73–81, 2008, doi: 10.1007/s11666-007-9147-z.
- [272] G. Giménez-Ribes, L. M. Sagis und M. Habibi, „Interfacial viscoelasticity and aging effect on droplet formation and breakup“, *Food Hydrocoll.*, Jg. 103, S. 105616, 2020, doi: 10.1016/j.foodhyd.2019.105616.
- [273] C. E. Mellish und J. W. Linnett, „The influence of inert gases on some flame phenomena“, *Symp. (Int.) Combust*, Jg. 4, Nr. 1, S. 407–420, 1953, doi: 10.1016/S0082-0784(53)80057-3.



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich beim Verfassen dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Sven Ulrich für die Betreuung und die Übernahme des Hauptreferats dieser Arbeit sowie die regelmäßigen, gewinnbringenden Diskussionen bedanken. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Martin Dienwiebel für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten, allen voran Frau Beate Rabsch und Herr Dr. Klaus Seemann, für die durchgeführten Analysen und kompetenten Ratschläge.

Des weiteren bedanke ich mich bei der Gruppe Chemische Schichten der Robert Bosch Manufacturing Solutions GmbH für die freundliche Aufnahme in das Team. Dabei gilt mein besonderer Dank Frau Dr. Viktoria Sterk für die Übernahme der Betreuung und das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Zum Schluss gilt mein herzlichster Dank meiner Frau und meiner Familie, die mich in der Zeit der Promotion ununterbrochen mit voller Unterstützung begleitet haben.