

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung und Abstract	i
Abkürzungen und Formelzeichen	xiii
1 Einleitung	3
1.1 Problemstellung	5
1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise	7
2 Grundlagen und Kenntnisstand	13
2.1 Nanotechnologie und Nanowerkstoffe	13
2.1.1 Definitionen und Abgrenzungen	14
2.1.2 Physikalische Phänomene und Skalierungseffekte	16
2.1.3 Festigkeitssteigerung in polykristallinen Werkstoffen	21
2.2 Werkstoffe und Eigenschaften des Systems WC-Co	29
2.2.1 Struktur und Phasen im binären System W-C	30
2.2.2 Metallische Hartstoffe	33
2.2.3 Struktur und Phasen im ternären System W-C-Co	34
Pseudobinäres WC-Co Zustandsdiagramm	37
2.2.4 Hartverbundwerkstoffe auf Basis von WC-Co	40
2.3 Thermische Spritztechnik	42
2.3.1 Verfahrenstechnologische Grundlagen	42
2.3.2 Schichtaufbau und Haftung	43
2.3.3 Das Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren	46
2.3.4 WC-Co Ausgangspulver	48
Herstellung von Co-Pulvern	48
Herstellung von WC-Pulvern	48
Herstellung von WC-Co Spritzpulvern für das HVOF-Verfahren	49
Nanostrukturierte WC-Co Pulver	50

2.4	WC-Co Cermetschichten	51
2.4.1	Eignung thermischer Spritzverfahren	52
	Plasmaspritzen (APS, VPS)	52
	Detonationsflammspritzen (DS)	53
	Kaltgasspritzen (CGS)	54
	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF und HVAF)	54
	Warmspray-Verfahren (WS)	55
2.4.2	Mikrostrukturentwicklung	56
2.4.3	Porosität	56
2.4.4	Partikel-Gas-Substrat Interaktion	57
2.4.5	Thermische Phasenreaktionen	59
2.4.6	Fein- und nanostrukturierte WC-Co Schichten	64
	Bisherige Untersuchungen zur Schichtherstellung	64
	Spritzzusatzwerkstoffe zur Schichtherstellung	65
	Verbesserte Schichteigenschaften durch nanostrukturierte Pulver	68
	Potentiale des Einsatzes feiner Agglomerate $< 15 \mu\text{m}$	70
	Degradierung der Funktionseigenschaften durch Phasenreaktionen	74
	Instabilität der Nanostruktur	76
	Optimierungsansätze	77
2.4.7	Verschleißverhalten	79
	Verschleißerscheinungen	80
	Einflussfaktoren	83
	Verschleißreduzierung durch optimierte nanostrukturierte Schichten	85
	Nicht-optimierte nanostrukturierte Schichten	87
2.5	Statistische Versuchsplanung	88
2.5.1	Grundlagen	88
2.5.2	Struktur der Versuchsplanung	90
2.5.3	Auswahl von Faktorstufen	91
2.5.4	Gängige Versuchsplanungsmethoden	92
	Einfaktormethode	92
	Plackett-Burman Pläne (PBD)	93
	Vollfaktorielle Versuchspläne	94
	Teilfaktorielle Versuchspläne	95
	Response Surface Methode und Central Composite Design	96
	Konzept der Wünschbarkeiten (Desirability concept)	97
2.5.5	Statistische Auswertungs- und Analyseverfahren	99

3	Versuchsdurchführung	101
3.1	Grundwerkstoff	101
3.1.1	Probengeometrien	101
3.1.2	Oberflächenvorbehandlung	101
3.2	WC-12Co Ausgangspulver	103
3.2.1	Morphologie	103
3.2.2	Analyse der Agglomeratgrößen	105
3.2.3	Elementanalyse	106
3.2.4	Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung	107
3.3	Beschichtungsprozess	109
3.3.1	Flüssigbrennstoff	109
3.3.2	HVOF-Flammspritzsystem	109
3.3.3	Pulverförderung	111
3.3.4	Manuelle Bestimmung der volumetrischen Pulverfördertrate	112
3.4	Bauteilkühlung während der Beschichtung	112
3.4.1	Airjet-System (Frontkühlung)	112
3.4.2	Rückkühlung	113
3.5	Handhabungssysteme	113
3.5.1	Fünffachs-Bewegungssystem	113
3.5.2	Industrieroboter	114
3.6	Beschichtungs Vorgang	116
3.6.1	Variierte Parameter während der Beschichtung	116
3.6.2	Bahnplanung für die Beschichtung der Flachproben	116
3.6.3	Bahnplanung für die Beschichtung der regelgeometrischen Bauteile	117
4	Mess- und Analysemethoden	121
4.1	Charakterisierung der Ausgangspulver	121
4.1.1	Agglomeratgrößenanalyse	121
4.1.2	Morphologie und Elementaranalyse	122
4.2	HVOF-Prozess	122
4.2.1	In-Flug Partikeldiagnostik	122
	Accuraspray-g3	122
	VisiSizer N60	123
4.2.2	Prozessgrößen	124
	Auftragswirkungsgrad	124

	Sauerstoff-Brennstoff Verhältnis (Lambda-Wert)	125
	Brennkammerdruck und Leistung	127
4.3	HVOF-Spritzfleck und -Spritzstrahlprofil	128
4.4	Schichtcharakterisierung	128
4.4.1	Tiefenprofilanalyse des Elementarverhaltens	128
4.4.2	Phasenanalyse	129
	Röntgendiffraktometer	130
	Strahllinie BL9 am DELTA	131
	Kristallitgrößen in den WC-Partikeln von Pulver und Schicht	132
	Röntgenographische Eigenspannungsanalyse	135
	Makroskopische Eigenspannungsanalyse	136
4.4.3	Schichtmorphologie	137
	WC-Partikelgröße und Co-MFWL in der Schicht	139
4.4.4	3D-Oberflächenprofilometer	140
4.4.5	Mechanische Schichteigenschaften	140
	Rauheitsmessung	140
	Härtemessung	141
	Ermittlung der Bruchzähigkeit	141
4.4.6	Online Temperaturmessung während der Beschichtung	141
4.4.7	Verschleißanalyse	142
	Gleitreibungsverschleißverhalten (Ball-on-Disc Test)	142
	Wälzverschleißverhalten (Taber Abraser Test)	144
	Qualitative Verschleißbewertung	146
5	Ergebnisse der Prozess- und Schichtoptimierung	147
5.1	Vorgehensweise	148
5.1.1	Struktur der Prozess- und Schichtoptimierung	148
5.1.2	Darstellung und Bewertung von Effekten	150
5.1.3	Mehrkriterielle Optimierung	152
5.2	Konventionelles WC-12Co Pulver	154
5.2.1	Voruntersuchungen	154
5.2.2	Screening	160
5.2.3	Modellierung	164
5.2.4	Mehrkriterielle Optimierung und Verifikation	168
	Central Composite Design	168
	Wünschbarkeitskonzept	172

	Verifikation	175
5.3	Feines WC-12Co Pulver	179
5.3.1	Voruntersuchungen	179
5.3.2	Screening	184
5.3.3	Mehrkriterielle Optimierung und Verifikation	188
	Central Composite Design	188
	Wünschbarkeitskonzept	193
	Verifikation	196
5.4	Nanostrukturiertes WC-12Co Pulver	200
5.4.1	Voruntersuchungen	200
5.4.2	Screening	204
5.4.3	Mehrkriterielle Optimierung und Verifikation	209
	Central Composite Design	209
	Wünschbarkeitskonzept	213
	Verifikation	216
5.5	Fazit	219
6	Prozessparameter- und Skalierungseffekte	221
6.1	Prozess- und Partikelverhalten	222
6.1.1	Vergleich bei optimierten Beschichtungsparametern	222
6.1.2	Partikelverhalten entlang der Flammachse	224
6.1.3	Wirkung der Beschichtungsparameter	231
	Kerosinmenge	231
	Lambda-Wert	234
	Spritzabstand	236
	Länge der Expansionsdüse	238
	Fördergasmenge	240
6.2	Mechanische Schichteigenschaften	241
6.2.1	Gegenüberstellung der optimierten Schichtsysteme	242
6.2.2	Mikrohärte- und Zähigkeitsentwicklung bei der Parametervariation	246
6.2.3	Porositätsentwicklung bei der Parametervariation	251
6.2.4	Rauheitsentwicklung bei der Parametervariation	253
6.3	Mikrostruktur- und Phaseneffekte	254
6.3.1	Poren	255
6.3.2	Phasen- und Elementverhalten	257
	Röntgenographische Phasenanalyse mittels Synchrotronstrahlung	257

Tiefenprofilanalyse der Elemente mittels des GDOES-Verfahrens	267
6.3.3 WC-Partikelanteil im Schichtgefüge	272
6.3.4 Mittlere freie Weglänge der Co-Bindephase	273
6.3.5 WC-Partikelgröße im Schichtgefüge	275
6.3.6 Größe der Kristallite in den WC-Partikeln	277
6.3.7 Qualitative Bewertung der Mikrostruktur	278
6.3.8 Phasenspezifische und makroskopische Eigenspannungen	285
6.4 Fazit	290
7 Ergebnisse der Verschleißuntersuchung	297
7.1 Verschleißverhalten und -erscheinungen bei Gleitreibung	298
7.1.1 Vergleich der Reibungskoeffizienten	299
7.1.2 Vergleich der volumetrischen Verschleißkoeffizienten	304
7.1.3 Verschleißerscheinungen unter Gleitreibung	307
7.2 Verschleißverhalten und -erscheinungen bei Wälzverschleiß	314
7.2.1 Vergleich des kumulierten Massenverlusts	314
7.2.2 Vergleich der gravimetrischen Verschleißkoeffizienten	319
7.2.3 Verschleißerscheinungen unter Wälzverschleiß	321
7.3 Fazit	326
8 Ergebnisse der Beschichtung von Bauteilen	329
8.1 Spritzfleck- und Spritzstrahlprofil-Charakterisierung	330
8.2 Einflussfaktoren bei der Bauteilbeschichtung	333
8.2.1 Einfluss des Spritzwinkels	333
8.2.2 Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit	342
8.2.3 Einfluss des Spritzabstands	346
8.2.4 Einfluss des Mäanderbahnabstandes	348
8.3 Beschichtung regelgeometrischer Bauteile	350
8.4 Fazit und Ausblick	360
9 Zusammenfassung	363
Literaturverzeichnis	375
Anhang	413
A Versuchspläne	413

A.1	Konventionelles WC-12Co Pulver	414
A.1.1	Screening-Design	414
A.1.2	Modellierungs-Design	415
A.1.3	Optimierungs-Design	416
A.2	Feines WC-12Co Pulver	417
A.2.1	Screening-Design	417
A.2.2	Optimierungs-Design	418
A.3	Nanostrukturiertes WC-12Co Pulver	419
A.3.1	Screening-Design	419
A.3.2	Optimierungs-Design	420
B	Multiple Regressionsmodelle	421
B.1	Regressions-Kenngrößen	422
B.1.1	Bestimmtheitsmaß	422
B.1.2	Angepasstes Bestimmtheitsmaß	423
B.1.3	Mittlere quadratische Abweichung der Residuen	423
B.1.4	Residualstandardfehler	424
B.2	Regressionsmodelle der Optimierungsdesigns	424
B.2.1	Konventionelles WC-12Co Pulver	424
	Mikrohärte	424
	Auftragswirkungsgrad	425
	Porosität	425
	Rauheit Ra	425
	Zähigkeit	426
B.2.2	Feines WC-12Co Pulver	426
	Mikrohärte	426
	Auftragswirkungsgrad	426
	Porosität	426
	Rauheit Ra	427
	Zähigkeit	427
B.2.3	Nanostrukturierte WC-12Co Pulver	427
	Mikrohärte	427
	Auftragswirkungsgrad	427
	Porosität	428
	Rauheit Ra	428
	Zähigkeit	428