

# Bedarfsgerechtes Spritzen WC-basierter HVOF-Cermet-Schichten

Von der Fakultät Maschinenbau der  
Technischen Universität Dortmund  
zur Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Ing. Birger Hussong**

geboren am 27. Juli 1981  
in Gräfelting, Deutschland

Eingereicht:

März 2016

Mündliche Prüfung:

September 2016

Berichterstatter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann

Mitberichterstatter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dirk Biermann

## **Werkstofftechnologische Schriftenreihe**

Band: Nr. 13

Herausgeber: Lehrstuhl für Werkstofftechnologie  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing Wolfgang Tillmann  
Technische Universität Dortmund  
Leonhard-Euler-Str. 2  
44227 Dortmund

<http://www.lwt.mb.tu-dortmund.de>

Verlag: Vulkan-Verlag GmbH, Essen

Genehmigte Dissertation von der Fakultät Maschinenbau,  
Technische Universität Dortmund

© by Birger Hussong 2016

Alle Rechte vorbehalten, auch das des auszugsweisen Nachdrucks, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Photographie, Mikroskopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany

### **Bibliographische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über [www.dnb.de](http://www.dnb.de) abrufbar.

ISBN 978-3-8027-8820-8

*Wir stehen immer noch vor der Tür, hinter der die großen Antworten warten*

*Arthur Miller*

## Danksagung

Beim Schreiben einer Dissertation ist man auf sich allein gestellt, und dennoch ist es kein einsames Unterfangen. Es ist das Ergebnis der Unterstützung, die man aus seinem wissenschaftlichen und sozialen Umfeld erfährt. Aus diesem Grund möchte ich allen voran Herrn Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Wolfgang Tillmann danken, der mir als Doktorvater und Lehrstuhlinhaber stets mit gutem Rat zur Seite gestanden und mir durch sein entgegen gebrachtes Vertrauen Mut gemacht hat, eigene Wege zu gehen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Dirk Biermann für die Übernahme des Koreferats, bei Frau Jun.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Inform. Petra Wiederkehr für die Unterstützung als Prüferin und Herrn Prof. Dr.-Ing. Markus Stommel für den Prüfungsvorsitz.

Mein ganz besonderer Dank gilt den vielen helfenden Händen meiner studentischen Hilfskräfte, Studien-, Projekt-, Bachelor-, Master-, und Diplomarbeiter, denen ich für ihre tatkräftige Unterstützung danken will. Eine Besonderheit des LWT, die ich sehr schätze, ist das außergewöhnlich freundschaftliche Arbeitsklima, in dem ich während meiner Promotionszeit nicht nur gute Kollegen, sondern auch echte Freunde gefunden habe. Dafür möchte ich allen meinen Kollegen und Freunden am Lehrstuhl von Herzen danken. Darüber hinaus danke ich meiner Familie, die mich stets in meinem Streben unterstützt haben. Insbesondere meiner Schwester, Jun.-Prof. Dr.-Ing. Jeanette Hussong, danke ich für Ihre vielen guten Ratschläge und die moralische Unterstützung in schweren Zeiten.

Des Weiteren gilt mein Dank der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 823 (SFB 823) die finanziellen Mittel für meine Forschungsarbeit bereit gestellt hat, sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Fakultät für Statistik, die zum Gelingen des SFB beigetragen und ihre wissenschaftliche Expertise mit mir geteilt haben. Auch den Mitgliedern der Fakultät für Physik danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei röntgendiffraktometrischen Untersuchungen am Teilchenbeschleuniger DELTA, sowie den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für spannende Fertigung und des Instituts für Umformtechnik und Leichtbau für die Bereitstellung ihrer Versuchsanlagen.

Birger Hussong  
Dortmund, September 2016

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sich die Eigenschaften thermisch gespritzter Schichten auf unterschiedliche technische Bedürfnisse anpassen lassen, indem man gezielte Anpassungen der wichtigsten Spritzparameter vornimmt. Dazu wird ein mit Kerosin betriebener Hochgeschwindigkeitsflammspritzprozess zunächst mittels quadratischer Regression statistisch modelliert und die Modelle am Beispiel dreier unterschiedlicher WC-basierter Cermet-Pulver genutzt, um durch Parameteranpassung verschiedene Zieleigenschaften zu optimieren. Dabei werden auch Schichteigenschaften betrachtet, die in der Regel nicht Gegenstand von Optimierungsversuchen sind, wie die Bildung unerwünschter Phasen, das E-Modul der Schichten und die Substrataufheizung während des Spritzvorgangs. Durch die Verwendung von Wünschbarkeiten bei der multikriteriellen Optimierung wird demonstriert, dass so auch ein Kompromiss aus sehr unterschiedlichen Zieleigenschaften möglich ist, die nicht gleichzeitig maximiert bzw. minimiert werden können. Da die statistische Modellierung jedoch nicht alle Fragen nach den physikalischen und metallurgischen Zusammenhängen zwischen Eingangs- und Zielgrößen klärt, werden in unterschiedlichen Versuchen nach der 1-Faktor Methodik Korrelationen zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften im Flug und Schichteigenschaften interpretiert. Dabei werden auch die Auswirkungen unterschiedlicher Größen und unterschiedlicher Wandstärken der Proben auf das Aufheizverhalten der Substrate untersucht. Darüber hinaus widmet sich die Arbeit der Untersuchung einzelner auf das Substrat treffender Partikel, den so genannten Splats. Die Zusammenhänge zwischen der vorherrschenden Splatmorphologien und der Porosität der Schichten sowie die Erweiterung der gängigen Theorie über den Masseverlust von Partikeln beim Auftreffen auf das Substrat und den damit verbundenen Auftragswirkungsgrad stehen hier im Vordergrund. Die Ergebnisse vertiefen das Verständnis für die Vorgänge beim Auftreffen von HVOF-gespritzten Cermet-Partikeln auf die Substratoberfläche und zeigen, dass die Verformung, das Erstarren und das Abprallen von Partikelmaterial bei Cermets von dem allgemein anerkannten Modell von STEFFENS et al. nicht gänzlich beschrieben wird. Es zeigt sich, dass der Kenntnisstand über die mikromechanischen Vorgänge beim Schichtaufbau HVOF-gespritzter Cermets trotz über 25 Jahren Forschung noch nicht erschöpft ist und auch über die hier durchgeführten Untersuchungen hinaus großes Potenzial für neue und überraschende Forschungsergebnisse besteht.

## Abstract

This work shows the possibility to alter the properties of thermally sprayed coatings to meet specific technical requirements by target oriented adjustment of important spray parameters. To achieve this, mathematical models have been adopted to a kerosene driven high-velocity-oxygen-fuel spraying (HVOF) process using three different WC-based cermet feedstock powders. The models were used to optimize several target properties by spray parameter adjustment according to the predictions of the mathematical models. In this study also coating properties were included in the models, which are commonly not integrated in statistical models, such as the development of unfavorable phase reactions, the Young's modulus of the coatings and the substrate heating due to the spray plume. It is also shown, how desirability functions can be used to achieve a compromise between coating properties, which cannot be maximized or minimized at the same time, to meet the requirements of a specific application. As the statistical modeling does not explain all physical and metallurgical interdependencies between the spray parameters and coating properties, several experiments, using the one factor at a time method, were conducted as well to examine correlations between the spraying parameters, particle properties in flight, particle behavior at impact and the coating properties. The influence of substrate thickness and size on the surface temperature development and coating properties was also examined employing thermography during the coating process. Additionally this work deals with the investigation of single particles impacting on the substrate, the so called splats. These experiments focus on the interrelation between the predominant splat morphology and the coating porosity as well as the extension of the commonly used theory of mass loss and deposition efficiency at particle impact. The results enhance the knowledge about the process of HVOF-sprayed cermet particles impacting on substrates and show that the material deformation, solidification and deflection of cermet particles does not entirely match the commonly known model developed by STEFFENS et al. It seems clear, that the current state of expertise about the micro-mechanical processes during the formation of HVOF-sprayed cermet coatings is not yet exploited, even though scientists have been working on HVOF-processes for more than 25 years by now.

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung .....	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Historische Entwicklung des thermischen Spritzens.....	5
2.2	Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahren (HVOF) .....	7
2.3	Moderne HVOF-Spritzzusatzwerkstoffe .....	8
2.4	Phasentransformationen in WC basierten Spritzpulvern .....	9
2.5	Zusammenhänge zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften und Schichteigenschaften .....	11
2.5.1	Kerosin und Sauerstoff.....	11
2.5.2	Spritzabstand .....	13
2.5.3	Pulverförderrate.....	14
2.5.4	Länge der Beschleunigerdüse.....	14
2.5.5	Beschichtungsstrategie .....	15
2.5.6	Substrateigenschaften.....	16
2.6	Splat-Untersuchungen.....	18
2.6.1	Analytische Modelle zur Splatbildung .....	19
2.6.2	Experimentelle Untersuchungen der Splatbildung .....	21
2.7	Messverfahren in der thermischen Spritztechnik .....	24
2.7.1	Messung des Brennkammerdrucks.....	25
2.7.2	Messungen der Partikeltemperaturen .....	25
2.7.3	Messungen der Partikelgeschwindigkeiten .....	27
2.8	Modellierung und Optimierung thermischer Spritzprozesse .....	31
3	Experimentelles .....	35
3.1	Probengeometrien und -werkstoffe .....	35
3.1.1	Verwendete Substrate.....	37
3.1.2	Substratvorbehandlung .....	39
3.2	Spritzzusatzwerkstoffe.....	40
3.3	HVOF Prozess.....	42
3.4	Versuchsplanung.....	43
3.4.1	Statistische Versuchsplanung: .....	44

3.4.2	Versuche nach der Ein-Faktor-Methodik:.....	50
3.5	Mess- und Analysemethoden .....	52
3.5.1	Partikelmessungen .....	52
3.5.2	Splatuntersuchung .....	53
3.5.3	Thermographie .....	57
3.5.4	Simulation der Gas- und Partikelströmung .....	59
3.5.5	Metallographische Schichteigenschaften .....	64
3.5.6	Auftragswirkungsgrad.....	68
3.5.7	Phasenanalyse .....	69
3.5.8	Verschleißtests .....	71
4	Ergebnisse und Diskussion .....	76
4.1	Screening Versuche .....	76
4.1.1	Screeningparameter Kerosin.....	77
4.1.2	Screeningparameter Lambda.....	78
4.1.3	Screeningparameter Pulverförderrate .....	79
4.1.4	Screeningparameter Spritzabstand.....	81
4.1.5	Screeningparameter Fördergasmenge .....	82
4.1.6	Screeningparameter Überlaufgeschwindigkeit.....	86
4.1.7	Screeningparameter Rührergeschwindigkeit .....	87
4.2	Ergebnisse des zentral zusammengesetzten Versuchsplans .....	89
4.2.1	Pareto-Analyse.....	90
4.3	Modellgenerierung.....	104
4.3.1	Modellierung der Online-Messdaten .....	105
4.3.2	Modellierung der Schicht-Messdaten .....	111
4.4	Interpretation der Versuchsergebnisse und modellierten Abhängigkeiten	119
4.5	Vereinfachung der Modelle .....	121
4.6	Optimierung .....	126
4.6.1	Festlegung der Wünschbarkeitsfunktionen .....	128
4.6.2	Ergebnisse der mathematischen Optimierung einzelner Zielgrößen	132

4.6.3	Ergebnisse der multikriteriellen Optimierung .....	137
4.7	Fazit der Modellierung und Optimierungsversuche .....	141
4.8	Ergebnisse der 1-Faktor Versuche.....	141
4.8.1	Variation der Probendurchmesser und Wandstärken .....	142
4.8.2	Simulationsergebnisse .....	150
4.8.3	Einflüsse auf die Splatbildung .....	156
5	Zusammenfassung .....	191
5.1	Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung.....	191
5.2	Simulationsergebnisse .....	194
5.3	Ergebnisse der Splat-Untersuchungen .....	195
6	Literaturverzeichnis .....	199
6.1	Literaturverzeichnis der vom Autor betreuten Studienarbeiten .....	222
7	Anhang I .....	224
8	Anhang II .....	228

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

### Symbol/Abkürzung   Bedeutung

100Cr6	Werkstoffbezeichnung für typischen Wälzlagerstahl
42CrMo4	Werkstoffbezeichnung für Vergütungsstahl mit 0,42 Gew.-% Kohlenstoff, und etwa 1 Gew.-% Chrom
-45+15 µm	Angabe einer Korngrößenfraktion (95% der Partikeldurchmesser liegen zwischen 15 µm und 45 µm)
Å	Ångström
α	Winkel (allgemein)
A	Flächeninhalt (allgemein)
Al	Chemisches Symbol für Aluminium
AWG	Auftragswirkungsgrad
B	Chemisches Symbol für Bor
bar	Einheit für Drücke
b <sub>Strahl</sub>	Spritzstrahlbreite
C	Chemisches Symbol für Kohlenstoff
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Kohlenwasserstoffkette (Nonan)
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Kohlenwasserstoffkette (Decan)
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	Kohlenwasserstoffkette (Undecan)
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	Kohlenwasserstoffkette (Dodecan)
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	Kohlenwasserstoffkette (Tridecan)
C45	Baustahl mit 0,45 Gew.-% Kohlenstoff
CCD	Zentral zusammengesetzter Versuchsplan (Central-Composite Design)

<b><u>Symbol/Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung</u></b>
CCD Kamera	Kamera mit CCD Sensor (charge-coupled device)
Cermet	Keramik-Metall-Verbundwerkstoff
CJS	Cool-Jet-Spraying Brennertyp (Firma Thermico, Dortmund)
Co	Chemisches Symbol für Kobalt
CoW <sub>9</sub> C	Wolfram-reiche Sprödphase des Systems Co-W-C
Co <sub>3</sub> W <sub>3</sub> C	Wolfram-reiche Sprödphase des Systems Co-W-C
Co <sub>6</sub> W <sub>6</sub> C	Wolfram-reiche Sprödphase des Systems Co-W-C
Co <sub>8</sub> W <sub>9</sub> C	Wolfram-reiche Sprödphase des Systems Co-W-C
CO	Kohlenmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
c <sub>p</sub>	Wärmespeicherkapazität
Cr	Chemisches Symbol für Chrom
Cr <sub>2</sub> C	Chromcarbid
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chromoxid
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Chrom(II)-carbid
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -NiCr	Verbundwerkstoff aus Chrom(II)-carbiden in einer Matrix aus einer NiCr-Legierung
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Chrom(III)-carbid
CSP	Ionenpoliergerät (eng. Cross-Section-Polisher)
∅	Durchmesser (allgemein)
ΔT	Temperaturdifferenz (allgemein)
D <sub>Probe</sub>	Probendurchmesser bei Rundproben
D <sub>Splat</sub>	Durchmesser bei Splats
d <sub>Int</sub>	Abstand zwischen Interferenzmaxima

<b><u>Symbol/Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung</u></b>
$D_p$	Partikeldurchmesser
$d_{SA}$	Spritzabstand
$\varepsilon$	Emissionsgrad
$\xi$	Tageseffekt-Schätzer (additiver Wert, der durch Initialmessungen vor dem Beschichten ermittelt wird)
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
E	Elastizitätsmodul
$E_{akt}$	Aktivierungsenergie
EKF	Angabe der Partikelkorngröße (üblich für Strahlgut)
EPA	Environmental Protection Agency
et al.	lateinisches Kürzel für „et alii“/„et aliae“ (deutsch: „und andere“)
$E(y)$	Bezeichnung einer allgemeinen Zielgröße bei der mathematischen Modellierung
Fe	Chemisches Symbol für Eisen
FEM	Finite Elemente Methode
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (eng. Focused Ion Beam)
H	Heizwert
$H_2O$	Chemische Bezeichnung für Wasser
HV0,3	Härte nach Vickers, ermittelt mit einer Auflast von 2,94N
HV30	Härte nach Vickers, ermittelt mit einer Auflast von 294N
HVOF	High velocity oxygen fuel
K	Kelvin
keV	Kiloelektronenvolt
$K_s$	Sommerfeld-Parameter
Ke	Kerosin
X	

**Symbol/Abkürzung   Bedeutung**

k-ε-Modell	robustes FEM-Simulationsmodell mit starken Vereinfachungen der Stofftransportgleichung (schlecht für turbulente Strömungen geeignet)
k-ω-Modell	FEM-Modell, welches zusätzlich zur Transportgleichung der turbulenten kinetischen Energie auch eine Transportgleichung für die Frequenz der Wirbel berücksichtigt
$\lambda$	stöchiometrisches Verhältnis von Sauerstoff zu Brennstoff
$\lambda_{\text{Peak}}$	Wellenlänge bei der Intensität einer Strahlungsquelle maximal ist
$\lambda_{\text{Laser}}$	Wellenlänge des Laserlichtes
LDA	Laser-Doppler-Anemometer
LiBo-Verfahren	Lichtbogen-Spritzverfahren
$\mu$	Viskosität (allgemein)
$\mu_s$	Viskosität bei Schmelztemperatur
m	Masse (allgemein)
$\dot{m}$	Massenfluss (allgemein)
$\dot{m}_{\text{Kerosin}}$	Kerosinfluss
$\dot{m}_{\text{Pulver}}$	Pulverförderrate
$\dot{m}_{\text{Fördergas}}$	Trägergasfluss
$m_{\text{Partikel}}$	Partikelmasse
η-Phase	Sprödphasen der Zusammensetzung $(\text{Fe,Cr})_3(\text{Ni,W})_3\text{C}$
NDPS	Niederdruck-Plasmaspritztechnik
Ni	Chemisches Symbol für Nickel
NiCrBSi	Werkstoffbezeichnung einer typischen selbstfließenden Legierung für Spritzprozesse
NLPM	Normliter pro Minute

<b><u>Symbol/Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung</u></b>
O	Chemisches Symbol für Sauerstoff
$\Psi$	Winkelversatz zwischen Detektoren beim LDA
$p$	Signifikanzniveau (üblich bei statistischer Modellierung)
P	Druck (allgemein)
P(T)	Leistung in Abhängigkeit von der Temperatur T
$P_{\text{Brennkammer}}$	Brennkammerdruck
PDA	Phasen-Doppler-Anemometer
PFR	Pulverförderrate (engl. Powder-feed-rate)
PIV	Partikel Image Velocimetry
PSI	Particle Shape Imaging
Q	Wärmemenge (allgemein)
$\dot{Q}$	Wärmefluss (allgemein)
R	Radius (allgemein)
$R^2$	Bestimmtheitsmaß (üblich bei mathematischer Modellierung)
Re	Reynolds-Zahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
$R_z$	Rauheitswert
$\sigma$	Boltzmann-Konstante
Si	Chemisches Symbol für Silizium
SiC	Siliziumkarbid
SA	Spritzabstand (Stand-off-distance)
SST	Shear-Stress-Transport-Model
$\Theta$	Einstrahlwinkel Theta bei XRD-Messungen
T	Temperatur (allgemein)
XII	

<b><u>Symbol/Abkürzung</u></b>	<b><u>Bedeutung</u></b>
$t_D$	Durchtrittszeit eines Partikels
$T_{\text{Gas}}$	Gastemperatur
$T_P$	Temperatur bei einem bestimmten Druck P
U	Umfang (allgemein)
V	Geschwindigkeit (allgemein)
V2A	Werkstoffbezeichnung für chromlegierten Stahl (1.4301)
$V_{\text{Brenner}}$	Überlaufgeschwindigkeit des Brenners
$V_P$	Partikelvolumen
VPS	Vakuum-Plasmaspritztechnik
$V_{\text{Rührer}}$	Umdrehungsgeschwindigkeit des Pulverrührers
W	Chemisches Symbol für Wolfram
W	Leistung (Watt)
WC	Wolframcarbide
$W_2C$	Wolframdicarbide
WC-12Co	Wolframcarbide-Kobalt-Verbundmaterial mit 88 Gew.-% Wolframcarbide und 12 Gew.-% Kobalt
WC-17Co	Wolframcarbide-Kobalt-Verbundmaterial mit 83 Gew.-% Wolframcarbide und 17 Gew.-% Kobalt
WC-Co	Werkstoffbezeichnung (allgemein) für Verbundwerkstoff aus Wolframcarbiden in einer Matrix aus Kobalt
WC-Co 88/12	Wolframcarbide-Kobalt-Verbundmaterial mit 88 Gew.-% Wolframcarbide und 12 Gew.-% Kobalt (siehe WC-12Co)
WC-FeCrAl 86/9/4/1	Verbundmaterial aus 86 Gew.-% Wolframcarbide, 9 Gew.-% Eisen, 4 Gew.-% Chrom und 1 Gew.-% Aluminium
We	Weber-Zahl
XRD	Röntgendiffraktometrie (eng. X-ray diffraction)



### 1 Einleitung und Zielsetzung

Moderne Unternehmen stehen heutzutage unter einem enormen Konkurrenz- und Kostendruck. Die Folge ist ein stetiger Anstieg der Anforderungen an die Leistungsfähigkeit und Effizienz der im Betrieb genutzten Maschinen. Die Reduktion von Betriebskosten durch Verschleiß- und Korrosionsschutzmaßnahmen hat in dieser Entwicklung eine ebenso große Bedeutung, wie die Verbesserung der Funktionalität sowie Kapazität der Maschinen. Oft lassen sich bereits deutliche Verbesserungen einzelner Maschinenkomponenten durch die Modifikation der Oberflächeneigenschaften erzielen. Besonders beim Verschleißschutz gibt es oftmals die Möglichkeit durch lokale Schutzmaßnahmen deutliche Standzeiterhöhungen und Effizienzsteigerungen zu erreichen. Während Verschleißteile in der Vergangenheit vollständig aus verschleißbeständigen Materialien gefertigt wurden, geht man heute in vielen Bereichen dazu über günstigere Werkstoffe einzusetzen, die sich besser bearbeiten lassen und diese mit einer Verschleißschicht zu versehen [Dav2004]. Auch der wachsende Einsatz von Leichtbauwerkstoffen, insbesondere Aluminium, erfordert in vielen Bereichen den Einsatz der Beschichtungstechnik, um die geringe Verschleißbeständigkeit dieser Werkstoffe an wichtigen Funktionsflächen zu kompensieren [Bol2009]. Hierzu stehen zahlreiche Technologien der Oberflächenveredelung und –beschichtung zur Verfügung. Eine Technologie, die z.B. in der Papierindustrie oder auch im Automobilbau eingesetzt wird, ist das thermische Spritzen [Paw2008, Bar2005].

Das thermische Spritzen ist eine Beschichtungstechnologie, mit deren Hilfe sich nahezu jedes Material auf ein beliebiges Substrat abscheiden lässt [Paw2008]. Da der Einsatz thermisch gespritzter Schichten meist kostspielig ist, werden in der Regel nur teure Bauteile beschichtet, oder Teile deren Austausch mit einem hohen Aufwand oder kostenintensiven Produktionsstillständen verbunden sind. In diesen Fällen kann eine Standzeitverlängerung durch das Aufbringen thermischer Spritzschichten die Betriebskosten einer Maschine senken. Es gibt zahlreiche patentierte Spritzverfahren, die sich sowohl bezüglich ihrer Betriebskosten als auch durch die Eigenschaften der erzeugten Schichten unterscheiden. Die bekanntesten Verfahrensvarianten sind hierbei das Lichtbogen- (LiBo), das Plasma- und das Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren (HVOF).

Jedes dieser Verfahren hat Vor- und Nachteile, die sie für manche Anwendungen besonders qualifizieren und für andere wiederum ungeeignet erscheinen lassen. Daher ist es nicht generell möglich, eines der Verfahren als „das beste“ zu bezeichnen. Die Eignung der verschiedenen Systeme muss jeweils un-

ter Berücksichtigung der Anwendung beurteilt werden. Das LiBo-Verfahren z.B. zeichnet sich besonders durch seine Kosteneffizienz aus. Der hohe Auftragswirkungsgrad ermöglicht bereits nach wenigen Beschichtungszyklen Schichtdicken im Millimeterbereich. Dennoch ist das Verfahren für viele Anwendungen nicht geeignet, da die Haftfestigkeiten und die Homogenität der Schichten im Vergleich zum Plasma- und HVOF-Spritzen gering sind. Das Plasmaspritzverfahren hingegen bietet durch seine hohen Prozesstemperaturen die Möglichkeit sogar reine Keramiken zu verspritzen. Die Homogenität und Haftfestigkeit der Schichten sind denen des LiBo-Verfahrens überlegen, jedoch liegen die Betriebskosten des Plasmaspritzens um einiges höher als beim LiBo-Spritzen.

Die besten Schichtqualitäten und höchsten Schichthafffestigkeiten werden mit dem HVOF-Verfahren erreicht. Bei diesem Verfahren sind die erzielten Oberflächenrauheit, Homogenität und Dichte der Schichten denen anderer Verfahren deutlich überlegen. Grund dafür ist die hohe kinetische Energie, mit der die Partikel auf die Oberfläche auftreffen. Hohe Aufprallenergien erzeugen hohe Kontaktflächenpressungen, die es dem Partikelmaterial ermöglichen, auch kleine Poren in der Oberfläche zu infiltrieren. Das Verfahren eignet sich durch die relativ niedrigen Prozesstemperaturen besonders zum Verspritzen von karbidhaltigen Keramik-Metall-Verbundstoffen (Cermets), die beim Verspritzen mit anderen Verfahren zum Überhitzen neigen und in Folge dessen decarborieren. Durch eine geeignete Anpassung der Spritzparameter an den Werkstoff kann dies beim HVOF-Spritzen vermieden werden [Jac1998]. Der hohe apparative Aufwand sowie der starke Verschleiß der Brennerkomponenten verursachen jedoch Betriebskosten weit über denen des LiBo- oder Plasmaverfahrens. Daher wird diese Spritztechnik in der Regel nur für die Applikation von Hochleistungsschichten verwendet, für die eine extreme Verschleißbeständigkeit und Haftfestigkeit benötigt werden. Obwohl diese Technologie bereits in den 1980-er Jahren entstand [Tho1992], gibt es bis heute einen vielfältigen Forschungs- und Optimierungsbedarf, insbesondere bezüglich der Reproduzierbarkeit der Schichtqualitäten. Der Grund für die oft stark schwankenden Schichtqualitäten liegt in der Fülle der Einflussfaktoren auf den Prozess. Neben den einstellbaren Größen am Spritzsystem selbst gibt es eine Reihe bislang nicht quantifizierter zufälliger Störgrößen, die sich z.B. auf die Schicht Härte und -dichte auswirken. Die Vorhersage dieser Schichteigenschaften, die in der Regel auf mathematischen und numerischen Modellen beruht, gestaltet sich daher schwierig. Numerische Modelle gehen in der Regel von kontinuierlichen Prozessen ohne zufällige Prozessschwankungen aus [Li2003, Li2004, Kam2006, Don2008, Tab2009], und können daher nur begrenzt zur Vorhersage

ge gewünschter Schichteigenschaften eingesetzt werden. Zudem beschränken sich solche Modelle in der Regel auf die Modellierung der Vorgänge am Brenner und berücksichtigen die Eigenschaften der Substrate nicht. Da aber das Spritzergebnis auch maßgeblich durch die Substrateigenschaften beeinflusst wird, ist die Einbeziehung wichtiger Substratmerkmale für eine vollständige Prozessbetrachtung zwingend notwendig. Untersuchungen zur Prozessoptimierung von Spritzprozessen auf besonderen Substraten beschränken sich jedoch bisher oft nur auf einen eng umrissenen Anwendungsfall [Fan2009, Bol2009]. Eine Übertragbarkeit solcher Optimierungen auf andere Einsatzgebiete ist meist nur bei sehr ähnlichen Bedingungen gegeben. Eine Forschungsarbeit, die sowohl die zufälligen Schwankungen im System berücksichtigt als auch auf mehrere unterschiedliche Spritzmaterialien und Substrate eingeht, könnte daher in vielen Bereichen als Leitfaden genutzt werden, um einen Spritzprozess in kurzer Zeit mit geringem Versuchsaufwand auf verschiedene Anforderungen hin zu optimieren und die Reproduzierbarkeit der Schichtqualitäten zu erhöhen. Aufgrund der hohen Betriebskosten kerosinbetriebener HVOF-Systeme ist das Potenzial zur Kosteneinsparung durch eine Reduktion der Entwicklungszeit hier am größten. Ziel dieser Arbeit ist das HVOF-Verfahren genau zu untersuchen und eine umfassende Charakterisierung des Prozesses zu erstellen, die es den industriellen Anwendern ermöglicht einen HVOF-Prozess ohne großen Versuchsaufwand auf unterschiedliche Anwendungsfälle einzustellen. Entsprechende Demonstratorschichten, die hinsichtlich maximiertem Verschleißwiderstand, minimaler thermischer Belastung des Substrates, gezielt eingestellter Porositätswerte und geringer Sprödphasenbildung optimiert sind, dienen als Beispiele für die erreichbare Vielseitigkeit von WC-Cermetschichten. Der Fokus der Untersuchungen konzentriert sich auf drei WC-haltige Cermetpulver. Beim ersten handelt es sich um ein Wolframkarbid-Kobalt Standardpulver (WC-Co 88/12, -45+15  $\mu\text{m}$ ), das aufgrund seiner hohen Industrierelevanz ausgewählt wurde. Das zweite Pulver ist ein auf Wolframkarbid basierendes Pulver mit einer Eisen-Chrom-Aluminium Matrix (WC-FeCrAl 86/9/4/1, -45+15  $\mu\text{m}$ ). Diese Neuentwicklung aus dem Hause H.C.Starck wurde ausgewählt, um sein Potenzial als Substitutionswerkstoff für das weit verbreitete WC-Co zu testen. Der industrielle Hintergrund hierfür ist das Streben nach einer umweltfreundlicheren und weniger gesundheitsschädlichen Alternative für das als karzinogen bekannte WC-Co (Bol2012/2, Gri2013). Das dritte eingesetzte Pulver ist ein feinkarbidisches Wolframkarbid-Kobalt Pulver (WC-Co 88/12, -45+15  $\mu\text{m}$ ) mit einer Karbidgröße von nur 100 nm. Dieses Experimentalpulver stammt ebenfalls von H.C.Starck und wurde entwickelt, um homogenere und dichtere Schichtstruk-

turen herstellen zu können, die auch bei dünnen Schichten einen hohen Verschleißschutz bieten.

Neben der systematischen mathematischen Analyse der bestimmenden Prozessgrößen wird auch der Einfluss variierender Substratwerkstoffe und Substratzustände dargestellt. Das Problem der zufälligen Störgrößen im Prozess, die einer zuverlässigen Vorhersage der Schichteigenschaften im Wege stehen, wird durch den Einsatz der Partikelstrahldiagnostik während des Prozesses gelöst. Unregelmäßigkeiten können so erkannt und durch gezielte Anpassung der Spritzparameter kompensiert werden. Neben der mathematischen Analyse der für die Modellierung relevanten Wirkzusammenhänge wird in dieser Arbeit großer Wert auf die werkstoffwissenschaftliche Analyse der Wirkung von Spritzparametern und Störgrößen auf die Partikeleigenschaften im Flug, sowie die Splatbildung gelegt. Dazu wurde eine Methode entwickelt bei der während eines Versuches mehrere hundert Splats aus jedem Querschnittsbereich des Spritzstrahls aufgefangen und ihrer ursprünglichen Position im Strahl zugeordnet werden. Diese so genannten „Footprints aus Splats“ wurden genutzt, um die wesentlichen Einflussfaktoren auf das Verformungsverhalten der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat zu untersuchen und die dort wirkenden Mechanismen zu verstehen. Um den immensen Versuchsaufwand zu minimieren und eine Modellierung realisieren zu können, kam die statistische Versuchsplanung zum Einsatz.

Am Ende dieser Arbeit soll dem Leser ein Kompendium zur Verfügung stehen, das ihm ermöglicht, für unterschiedliche Herausforderungen eine geeignete WC-basierte HVOF-Schicht zu applizieren. Die mathematischen Modelle der unterschiedlichen Zielgrößen beschränken sich nur auf wenige wichtige Parameter, um eine möglichst einfache Verwendbarkeit auch im industriellen Alltag zu gewährleisten. Für den Leser werden zusätzlich die Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen wichtigen Stellgrößen analysiert, um ein tieferes Verständnis des Prozesses zu vermitteln. Damit können auch Prozessanpassungen für Eigenschaftskombinationen vorgenommen werden, die in den hier präsentierten Demonstratorschichten nicht berücksichtigt werden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Historische Entwicklung des thermischen Spritzens

Das thermische Spritzen wird nach DIN EN 657 als ein Beschichtungsverfahren definiert, bei dem Spritzzusatzwerkstoffe innerhalb oder außerhalb eines Spritzgerätes auf- oder angeschmolzen bzw. plastifiziert werden, um anschließend auf eine Werkstückoberfläche geschleudert zu werden, welche in der Regel nicht angeschmolzen wird [Din2005]. Diese weit gefasste Formulierung beschreibt das heutige Verständnis thermischer Spritzprozesse und wurde seit der ersten Aufnahme in eine DIN-Norm im Jahr 1975 [Din1975] bereits dreimal überarbeitet. Die fortwährende Anpassung der Definition impliziert bereits, dass die Entwicklung der verschiedenen Spritzsysteme im Laufe der Zeit prozess- und anwendungstechnisch immer wieder neue Pfade beschritten hat, sodass der Begriff des thermischen Spritzens immer weiter gefasst werden muss.

Seinen Ursprung hat das thermische Spritzen bereits im Jahre 1882. Ein in diesem Jahr geschütztes Patent beschreibt erstmals die Zerstäubung flüssigen Bleis in staubartige Partikel [Drp1882]. Diese zunächst sehr einfache Art der Metallzerstäubung wurde schließlich zu weiteren Patenten, wie dem deutschen Reichspatent 86983 im Jahre 1892, weiterentwickelt [Drp1892]. Die Ablagerungsschichten, die in dem dort entwickelten Prozess als Nebenprodukt der Pulverherstellung entstanden, fanden zu diesem Zeitpunkt noch keine Beachtung. Die ersten Versuche zur Nutzung der so erzeugten Metallschichten unternahm Franz Herkenrath und Felix Meyer, sowie der Schweizer Ingenieur M.U. Schoop. So entstand 1910 die erste stationäre Spritzanlage (Abbildung 2.1), die Schoop durch zahlreiche technische Neuerungen bis zum so genannten 3. Schoopschen Verfahren, der weltweit ersten Drahtflammspritz-einheit, weiterentwickelte.

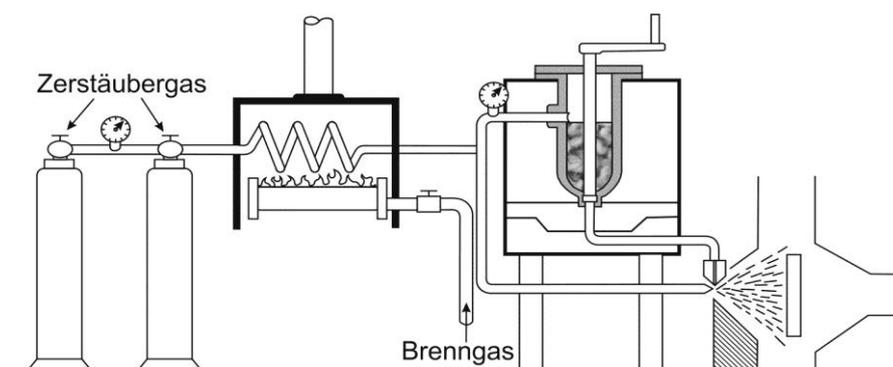


Abb. 2.1: Skizze der ersten Schoop'schen stationären Spritzanlage [Deh1917]

Über die Schoopschen Verfahren wurde bereits 1913 im Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Berlin referiert [Ano1913].

Auch wenn die damals erwarteten Einsatzgebiete der Spritztechnik aus heutiger Sicht zum Teil abenteuerlich erscheinen, so hatte man doch das Potenzial und die Vielseitigkeit dieser Technik schnell erkannt. Besonders erwähnenswert ist hierbei, dass die Idee des kalten Spritzens von Metallpulvern bereits Anfang der 1920-er Jahre intensiv diskutiert wurde [Ano1913], auch wenn eine Realisation dieser Technik erst 100 Jahre später durch moderne Kaltgas-Spritzanlagen gelang.

Nach dem Drahtflammspritzen entwickelte sich in den späten 1950-er Jahren zunächst das Detonations- und dann das Plasmaspritzen. Diese Techniken weisen gegenüber dem Drahtflammspritzen einen deutlich höheren Komplexitätsgrad auf. Die großen Vorteile der Verfahren sind jedoch die höheren erreichbaren Partikelgeschwindigkeiten von 300m/s im Plasmaspritzprozess und bis zu 680m/s bei Detonationsspritzanlagen [Gue2005, Dud2012]. Die hohen Partikelgeschwindigkeiten bewirken neben überlegenen Haftfestigkeiten der Schichten auch eine Reduktion der Porosität. In Anwendungsbereichen in denen hohe Schichtqualitäten gefordert sind, setzten sich diese Verfahren daher trotz der hohen Betriebskosten durch. In anderen Bereichen hielten Lichtbogenspritzgeräte Einzug, die sich ebenso wie das brennstoffbetriebene Drahtflammspritzen durch geringe Betriebskosten auszeichnen [Dor2005]. Mit der fortschreitenden Lasertechnik entwickelte sich Mitte der 1980-er Jahre das Laserspritzen [Dah1990, Iss1996] sowie verschiedene Hybrid-Verfahren in denen Laser in Plasma- oder Kaltgasprozesse integriert werden [Li2011, Hir2001, Kul2008]. Von diesen Verfahren findet jedoch bislang nur das Laser-Cladding relevante Anwendung in der Industrie [Now2014].

Ein weiterer großer Fortschritt der in den 1980-er Jahren gelang, ging mit der Entwicklung der Vakuum- und Niederdruck-Plasmaspritztechnik einher (VPS und NDPS), sowie mit der Entwicklung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens (HVOF). Mit der Vakuum-Plasmatechnik gelang der Durchbruch in der Luftfahrtindustrie und Energietechnik. Sämtliche Hochtemperaturbauteile in Dampf- sowie Gasturbinen wurden und werden größtenteils heute noch mit keramischen VPS-Wärmedämmschichten ausgestattet, um die Eintrittstemperatur der Fluide zu erhöhen [Nak1992]. Die Entwicklung des HVOF-Prozesses hingegen führte in der Verschleißschutztechnik zu einer deutlichen Verbesserung der Qualität karbidischer Cermet-Schichten. Die gegenüber dem Plasma-Prozess deutlich geringeren Flammtemperaturen und höheren Gasgeschwindigkeiten ermöglichen beim Spritzen von WC-basierten Cermets das Abschei-

den sehr dichten Schichten mit einem geringen Anteil zersetzter Karbide. Eine großflächige industrielle Verbreitung der HVOF-Technik gelang jedoch erst ab dem Jahr 2000 als Ersatztechnologie für das umwelt- und gesundheitsschädliche galvanische Hartverchromen, nachdem die Europäische Union den Gebrauch von Hartchrom-Schichten im Automobilbau ab dem 01.07.2003 auf nur 2 g je Fahrzeug beschränkte [Eud2000]. Den Einzug in die Luftfahrtindustrie verdanken HVOF gespritzte WC-Co und WC-CoCr Schichten einem ähnlichen Erlass der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) 1998, der auch im Luftfahrtbereich den Einsatz von Hartchrom z.B. im Fahrwerksbereich einschränkt [EPA1998, Sar2004]. Seither ist die HVOF-Spritztechnik fester Bestandteil der Automobil- und Luftfahrtindustrie.

Die jüngste Entwicklung des thermischen Spritzens ist das Kaltgas-Spritzen. Obwohl diese Technik erst in den frühen 2000er Jahren ihren Weg in die kommerzielle Nutzung gefunden hat und als Entwicklung aus der HVOF Technik gilt, gab es bereits im Jahre 1900 ein Patent zum Erzeugen einer Metallschicht durch das Beschleunigen von Partikeln mit Hilfe unter Druck stehender Gase [Thu1902]. Eine systematische Forschung an diesem Thema wurde jedoch erst in den 1980er Jahren am Institute of Theoretical and Applied Mechanics in Sibirien betrieben, wo auch der Begriff des „cold spray“-Phänomens geprägt wurde [Iri2008]. Obwohl diese Technik gegenüber dem HVOF-Verfahren deutlich oxidärmere Schichten mit geringerer Porosität erzeugt, geht man heute wieder dazu über die Temperatur im Prozess zu erhöhen, um den Auftragswirkungsgrad zu steigern und auch hartstoffhaltige Werkstoffe, wie WC-Co verarbeiten zu können [Kur2011, Wat2013].

### **2.2 Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahren (HVOF)**

Obwohl das HVOF-Verfahren bereits in den 1980-er Jahren entwickelt wurde, gehört es neben dem Kaltgasspritzen zu den modernsten existierenden Spritzverfahren. Es entstand aus der Detonations-Flammspritztechnik, die sich die Erkenntnis der 1960-er und 1970-er zu Nutze machte, dass hohe Partikelgeschwindigkeiten einen positiven Einfluss auf die Porosität und Haftfestigkeit thermischer Spritzschichten ausüben [Her1981, Paw2008]. Die HVOF-Technik unterscheidet sich im Wesentlichen dadurch von der Detonations-Spritztechnik, dass ein kontinuierlicher Verbrennungsprozess und keine gepulste Verbrennung stattfindet. Moderne HVOF-Systeme erreichen Partikelgeschwindigkeiten von bis zu 800m/s [Pic2011]. Die extrem hohen Partikelgeschwindigkeiten sorgen für Porositätswerte unter 1 Vol-% und Haftfestigkeiten über 100MPa [Paw2008, Til2009]. Da Haftzugtests in der Regel nach ASTM 1147, DIN EN 582 oder ISO 13779-4 durchgeführt werden, sind genauere An-

gaben über die Haftfestigkeiten oberhalb der Festigkeit des Klebstoffes (ca. 80-100 MPa) nicht möglich. Mit dem HVOF-Verfahren werden meist hartstoffhaltige Schichten zum Verschleißschutz verspritzt. Hierzu gehören typischerweise WC-Co und  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  sowie viele weitere Hartmetalle mit metallischer Matrix. Das HVOF-Verfahren eignet sich deshalb besonders gut für das Verspritzen dieser Werkstoffe, weil die Partikeltemperaturen je nach Einstellung der Prozessparameter zwischen 1000 und 2000°C liegen und damit im Vergleich zum Lichtbogen- oder Plasmaspritzen niedrig sind. Die hohen Partikelgeschwindigkeiten sorgen zudem für eine sehr kurze Verweilzeit der Pulver im heißen Gasstrahl. Dadurch können Pulver mit Karbiden versprüht werden, die bei zu starker Temperatureinwirkung dekarborieren oder andere unerwünschte Reaktionen zeigen [Jac1998, Jaf2013]. Während die bisherige Entwicklung der HVOF-Brenner nach immer höheren Partikelgeschwindigkeiten strebt, gibt es seit dem Aufkommen nanostrukturierter karbidischer Werkstoffe und Feinstpulver auch Brennerentwicklungen, die durch ein mehrstufiges Brennkammersystem in der Lage sind Pulver mit nanoskaligen Karbiden abzuscheiden [Bob2007, Til2008/1, Til2008/2, Til2009]. Diese Spritzsysteme finden jedoch erst seit wenigen Jahren breitere Akzeptanz in der Industrie. Die am weitesten verbreiteten Spritzanlagen sind bis heute die klassischen einstufigen HVOF-Systeme, wie die K2 und Top Gun von GTV, JP5000 von Tafa und die Modelle der Diamond Jet und der Wokajet-Reihe von Sulzer Metco. Ihre Anwendungsfelder findet die HVOF-Technik aufgrund der hohen Material- und Betriebskosten überwiegend bei Hochleistungskomponenten in der Luftfahrtindustrie, wo bis vor kurzem die Hartverchromung den Stand der Technik markierte [Sar1999; Sar2000]. Auch im Automobilbau finden HVOF-gespritzte Cermetschichten dank ihrer hervorragenden Verschleißigenschaften zunehmend Anwendung [Bar2005, Vet2005, Pic2006]. Angetrieben von stetig steigenden Ansprüchen an die Funktionseigenschaften technischer Bauteile, werden HVOF-Systeme ebenfalls in vielen weiteren industriellen Bereichen eingesetzt.

### **2.3 Moderne HVOF-Spritzzusatzwerkstoffe**

Im Laufe der Jahre wurden zahlreiche Spritzzusatzwerkstoffe für den Einsatz in der HVOF-Technik entwickelt. Auch wenn sich das HVOF-Verfahren insbesondere für die Verarbeitung von Cermet-Pulvern eignet, gibt es ebenfalls eine Reihe von Anwendungen im Bereich der Korrosions- und Wärmedämmschichten [Jeg2013, Bol2008, Kha2007]. Das Haupteinsatzgebiet der HVOF-Technik ist jedoch nach wie vor der Verschleißschutz. Neben den klassischen Werkstoffen dieses Bereiches, wie WC-Co,  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  und NiCrBSi, die sich durch die bereits erwähnten gesetzlichen Änderungen zum Gebrauch von Hartchrom

durchgesetzt haben [Sar1999; Sar2000, Bar2005, Vet2005, Pic2006], gibt es seit einigen Jahren Bestrebungen Spritzpulver mit weniger umwelt- und gesundheitsschädlichen Matrixmaterialien zu verwenden. Obwohl sich Nickelbasierte Cermets bei der Substitution von Kobalt sowohl durch ihre mechanischen Eigenschaften als auch durch ihre hohe Korrosionsresistenz auszeichnen [Cel2006], gibt es derzeit einen starken Entwicklungstrend hin zu Eisen-Basis Werkstoffen, die durch den deutlich geringeren Rohstoffpreis besonders attraktiv erscheinen. Die Herausforderungen Eisen-basierter Cermet-Matrizes liegen dabei nicht allein im Verschleißschutz, sondern auch in der Verbesserung der Korrosionsresistenz gegenüber dem klassischen WC-12Co [Gri2013]. Pulver mit einer Matrixzusammensetzung ähnlich der nichtrostenden Stählen haben das Potenzial diese Anforderungen zu erfüllen. Die Möglichkeiten solche Pulver zu beziehen, sind jedoch derzeit noch eingeschränkt, da die Nachfrage in der Industrie gegenüber den etablierten Werkstoffsystemen gering ist. Um das Vertrauen der Industrie in das Potenzial dieser neuen Werkstoffgruppe zu stärken, ist es notwendig, verstärkt vergleichende Untersuchungen durchzuführen, die sowohl die Möglichkeiten und Grenzen dieser Materialien aufzeigen, als auch die Ursachen der Unterschiede im Materialverhalten systematisch erforschen.

### **2.4 Phasentransformationen in WC basierten Spritzpulvern**

Phasenreaktionen in Wolframkarbid basierten Spritzschichten wurden in den vergangenen Jahrzehnten ausgiebig untersucht. Die beiden wichtigsten Phänomene, welche die Gebrauchseigenschaften des Materials beeinflussen, sind die Oxidation des Matrixmaterials sowie die Zersetzung des Wolframkarbids in  $W_2C$  und elementares  $W$  [Jac1998]. Im weit verbreiteten Schichtsystem WC-Co bilden sich bei entsprechenden Prozesstemperaturen komplexe Phasen, wie z.B.  $CoW_9C$ ,  $Co_8W_9C$ ,  $Co_6W_6C$  und  $Co_3W_3C$  [Cel2006, Bau2012].

Der Grund für die Zersetzung des WC ist der schmale Existenzbereich dieser Phase im Legierungssystem W-C (Abb. 2.4). Die equiatomare Zusammensetzung der Karbide wird beim Aufschmelzen durch Diffusion des Kohlenstoffes in den Matrixwerkstoff gestört. Durch den resultierenden Mangel an Kohlenstoff entsteht  $W_2C$  und in geringeren Mengen  $W$ , das sich zum Teil ebenfalls in der Matrix lösen kann. Dort bleibt es entweder als elementares  $W$  in Lösung oder verbindet sich zu komplexen Phasen, wie den oben genannten Verbindungen mit Kobalt.

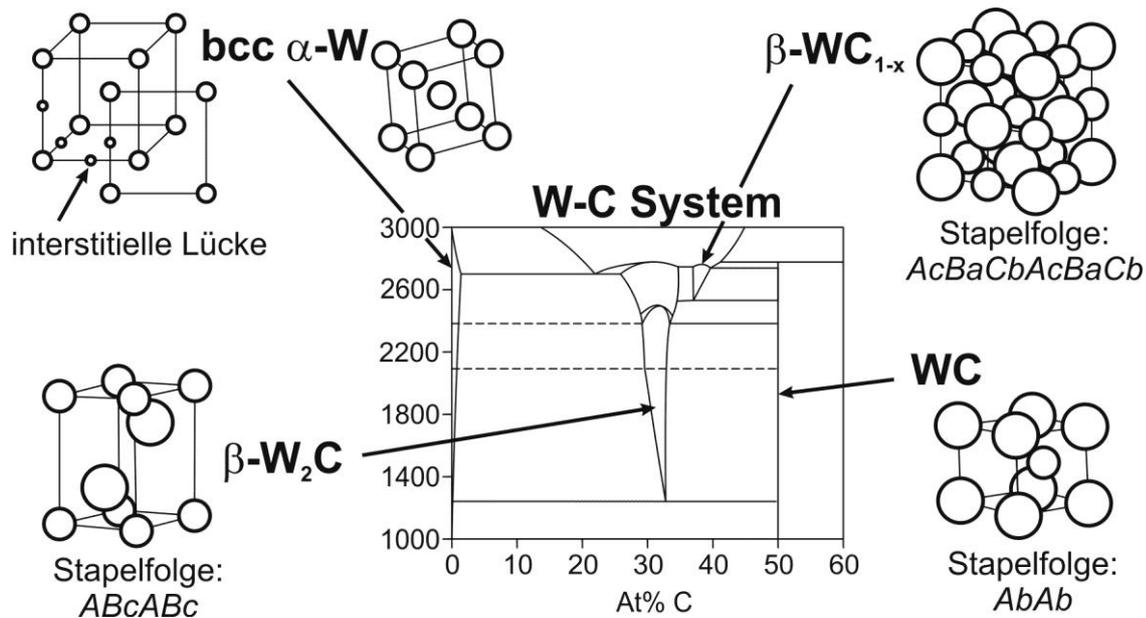


Abb. 2.4: Phasendiagramm W-C und dessen wichtigsten Kristallstrukturen nach Okamoto [Oka2008]

Im Falle eisen-, chrom-, nickel- und manganhaltiger Matrixlegierungen entstehen neben einfachen Karbiden und Oxiden auch komplexe Phasen, die stark von den jeweiligen Legierungsanteilen abhängen. Obwohl diese Legierungen in der Sintertechnik intensiv erforscht werden [Ari2010, Zho2010], sind Arbeiten im Bereich der thermischen Spritztechnik, die sich mit den Phasenreaktionen dieser Systeme beschäftigen, selten. FERNANDES et al. untersuchten die Bildung von karbidischen Phasen in gesinterten WC-Fe/Ni/Cr-Systemen. Durch Variationen des Ni- und Cr-Gehalts konnten sie nicht nur die austenitische Phase der Eisenbasis-Matrix stabilisieren, sondern auch die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_6\text{C}$  und der so genannten  $\eta$ -Phase  $(\text{Fe,Cr})_3(\text{Ni,W})_3\text{C}$  steuern [Fer2009]. Der  $\eta$ -Phase kommt laut GRIES et al. auch beim Korrosionsverhalten thermisch gespritzter WC-Cermet-Schichten eine große Bedeutung zu, da diese Phase den metallischen Anteil der Matrix reduziert. Die Folge ist eine geringere Anfälligkeit für Spaltkorrosion, insbesondere bei offener Porosität [Gri2013]. Komplexe Phasen entstehen aber nicht nur während des Spritzvorgangs, sondern auch während der Herstellung der Pulver. FANG et al. verwenden beispielsweise ein WC-CrC-Ni Pulver im HVOF-Prozess. Hier sind bereits im Ausgangspulver  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$  zu finden [Fan2009]. Im Gegensatz zu den Aussagen von FERNANDES und GRIES lassen XRD-Untersuchungen von BOLELLI et al. an HVOF-gespritztem WC-FeCrAl Pulver darauf schließen, dass bereits im Pulver enthaltene  $\eta$ -Phasen durch den Spritzprozess aufgelöst oder zumindest so stark reduziert werden, dass in den Schichten keine eindeutigen  $\eta$ -Phasen-Peaks mehr zu erkennen sind [Bol2012/2]. Die Identifikation be-

stimmter Phasen gestaltet sich jedoch schwierig, da häufig Überlagerungen einzelner Peaks entstehen. Dieser Effekt ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass die Matrix meist amorph oder nanokristallin erstarrt. Eine eindeutige Zuordnung nahe beieinander gelegener Peaks, z.B. für elementares Wolfram und  $(W,Cr)_2C$ , kann durch das XRD-Verfahren kaum geleistet werden.

### **2.5 Zusammenhänge zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften und Schichteigenschaften**

Beim HVOF-Spritzen bieten sich dem Anwender eine Vielzahl unterschiedlicher Anlagenparameter, die zur Optimierung des Schichtergebnisses eingestellt werden können. Die Stärke des Einflusses dieser Parameter ist sehr unterschiedlich. Auf Basis der einschlägigen Literatur und eigenen Erfahrungen werden hier nur Parameter erläutert, die einen nachweisbaren Effekt entweder auf die Partikeleigenschaften oder auf das Schichtergebnis haben. Diese sind im Fall des HVOF-Spritzens der Kerosin- und Sauerstofffluss, der Spritzabstand, die Pulverförderrate, die Länge der Beschleunigerdüse und die Beschichtungsstrategie.

#### **2.5.1 Kerosin und Sauerstoff**

Zahlreiche Veröffentlichungen beschäftigen sich mit Parameterstudien, die den Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Spritzparametern und verschiedenen Schichteigenschaften beschreiben. In der Regel beschäftigen sich diese Arbeiten mit nur wenigen ausgesuchten Eigenschaften einer Spritzschicht [Bar2010/2, L. Gil2002, Hou2010] oder beziehen sich auf einen konkreten Anwendungsfall [Lih2000, Bar2010/1, Mar2008]. Allgemeiner gefasste Werke befassen sich auch mit den Auswirkungen der Spritzparameter z.B. auf die Partikelgeschwindigkeiten und den daraus resultierenden Schichtporositäten [Pic2011]. Demnach wird die Partikelgeschwindigkeit maßgeblich vom Brennkammerdruck beeinflusst, welcher wiederum von der Gesamtmenge der entstehenden Verbrennungsgase bestimmt wird [Til2008/2, Pat2012]. Die höchsten Partikelgeschwindigkeiten werden daher mit hohen Kerosin- und Sauerstoffflüssen erreicht. Die hohe kinetische Energie mit der die Partikel auf die Oberfläche treffen führt zu höheren Verformungsgraden des Partikelmaterials und daher auch zu höheren Dichten der Spritzschichten [Gao2008/2]. Diese Erkenntnis führt bis heute dazu, dass Hersteller von Spritzanlagen immer höhere Partikelgeschwindigkeiten anstreben. Jedoch begünstigt die reine Erhöhung der Verbrennungsgasmenge durch die damit verbundene Temperaturerhöhung auch die Bildung unerwünschter Phasen. In den vergangenen Jahren wurde daher viel Entwicklungsarbeit in die konstruktive Verbesserung

der Brennkammertechnik investiert. Ziel dieser Entwicklung ist die Maximierung der Partikelgeschwindigkeiten ohne das Pulver zu überhitzen und somit nachteilige Effekte auf das Schichtgefüge zu vermeiden. Die bisherige Spitze dieser Entwicklung sind CJS und Cold Spray Anlagen, welche Partikelgeschwindigkeiten bis zu 970 m/s ermöglichen [Til2008/1, Chi2013]. Cold Spray Anlagen zählen jedoch nicht mehr zu den HVOF-Systemen, da sie in der Regel mit elektrisch beheizten Gasen anstatt mit einem Verbrennungsprozess betrieben werden. Dennoch gilt hier wie bei Verbrennungsprozessen, dass eine Steigerung der Prozessgasmenge und der thermischen Energie zu höheren Partikelgeschwindigkeiten und somit zu dichteren Schichten führt.

Die Abhängigkeiten zwischen den Spritzparametern und der Schichthärte stellt sich deutlich komplexer dar. Die Härte ist zum einen mit der Porosität und zum anderen mit der Aufhärtung der Matrix und der Auflösung von Karbiden verknüpft:

Der Zusammenhang zwischen Härte und Porosität begründet sich in der verringerten Stützwirkung poröser Bereiche beim Eindringen eines Testkörpers in die Oberfläche. Die Poren bieten dem Indenter keinen Widerstand, sodass er tiefer in die Oberfläche eindringt. Hohe Porositäten gehen daher meist mit verringerten Härtewerten einher.

Die Aufhärtung der Matrix hängt hingegen von der Löslichkeit der Hartstoffe im Matrixwerkstoff ab. Überhitzt der Werkstoff beim Spritzen, z.B. durch extrem hohe Kerosinwerte, können Hartphasen, wie WC oder  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , aufschmelzen und sich im Matrixmaterial lösen. Als Folge entstehen je nach Matrixlegierung neben einem härteren Mischkristall auch komplexe Sprödphasen. Typische Phasen, die z.B. in Co-, Fe- oder Cr-Ni-Legierungen vorkommen sind  $\text{CoW}_9\text{C}$ ,  $\text{Co}_8\text{W}_9\text{C}$ , Ni, NiAl,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  und FeNi [Cel2006]. Diese Art der Matrix-Aufhärtung ist in der Regel unerwünscht, da sie eine Versprödung der Matrix bewirkt, die im Verschleißtest zu Ausbrüchen führen kann, und somit die Verschleißrate signifikant erhöht [Jac1998]. Das Aufschmelzen und die Zersetzung von Hartstoffen, wie z.B. die Dekarborierung von WC zu  $\text{W}_2\text{C}$ , werden ebenfalls durch hohe thermische Energieeinträge in den Spritzzusatzwerkstoff begünstigt. Das Erreichen hoher Schichtdichten und die Vermeidung von Hartstoffzersetzungen sind dadurch meist gegensätzliche Ziele bei der Optimierung der Prozessparameter.

Eine Möglichkeit zur Steigerung der kinetischen Energie ohne die Verbrennungsgastemperatur zu erhöhen, kann beim HVOF-Spritzen zum Teil durch eine Erhöhung des Sauerstoffflusses auf Lambda-Werte deutlich über 1,0 rea-

lisiert werden. Dieses Vorgehen birgt jedoch die Gefahr der Oxidation des Matrixwerkstoffes [Ahm2001]. Da Oxide ebenso wie intermetallische Sprödphasen die Kohäsion des Materials schwächen, reduzieren sie maßgeblich die Verschleißfestigkeit [Ish2007, Bol2012/2]. Bei hohen Sauerstoff/Brennstoff-Verhältnissen spielt die Oxidationsneigung des Matrixmaterials somit eine wichtige Rolle für die Verschleißfestigkeit. Der Erfolg des WC-Co Systems ist zum Teil auf der geringen Oxidationsneigung des Kobalts zurückzuführen. PETTIT et al. untersuchten bereits 1964 die Oxidationskinetik von Kobalt in einer verbrennungsgasähnlichen Umgebung aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ . Sie fanden heraus, dass die Oxidationsgeschwindigkeit bei Oxidfilmen unter  $7 \times 10^{-4}$  mm im Temperaturbereich von 1000 bis  $1200^\circ\text{C}$  von der Dissoziation des  $\text{CO}_2$  in  $\text{CO}$  sowie von der Anwesenheit adsorbierter Sauerstoffatome abhängt. Für dickere Oxidfilme bestimmt die Diffusion von Kobalt-Ionen durch die Oxidschicht die Reaktionsgeschwindigkeit [Pet1964]. Die treibende Kraft bei der Diffusion der Ionen durch die Oxidschicht ist das elektrochemische Potential. Da die Diffusionsgeschwindigkeit von Kobaltionen hier sehr gering ist und die Verweilzeit in der HVOF-Flamme nur wenige Millisekunden beträgt, spielt die Problematik der Oxidation bei Pulvern mit Kobaltmatrix eine untergeordnete Rolle. Die intensive Forschung an neuen Verschleißschutzsystemen mit Eisenbasis-Matrixwerkstoffen wirft das Problem der Oxidation jedoch erneut auf, da die Diffusionsgeschwindigkeit von Eisenionen durch Eisenoxide höher ist. Die Oxidationsneigung Fe-basierter Spritzpulver ist daher höher als die von Kobalt-basierten Pulvern [Bol2012/1, Bol2012/2]. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit auch der Zusammenhang zwischen Lambda-Werten und Oxidationsreaktionen bei einem WC-Cermetpulver mit Eisen-basierter Matrix untersucht.

### 2.5.2 Spritzabstand

Der Einfluss des Spritzabstandes ist bei jedem Spritzsystem unterschiedlich. Generell kann festgehalten werden, dass er die Partikelgeschwindigkeiten, die Partikeltemperaturen und den Aufschmelzgrad der Partikel beeinflusst. Sowohl Simulationen als auch reale Messungen am Spritzstrahl zeigen, dass die Partikelgeschwindigkeit am Brenneraustritt noch nicht ihr Maximum erreicht. In der Literatur wird von maximalen Partikelgeschwindigkeiten bei einem Spritzabstand von 70 bis 140 mm berichtet [Bob2007], während in Simulationen das Geschwindigkeitsmaximum in der Regel bei höheren Abständen liegt [Zag2001, Kam2008]. Bei Spritzabständen über 140 mm sinkt die Partikelgeschwindigkeit aufgrund der Bremswirkung der Umgebungsluft wieder. Die Partikeltemperatur verhält sich je nach Partikelgröße ähnlich.

Die Art des Spritzpulvers spielt in diesem Zusammenhang ebenfalls eine Rolle. Bei groben Pulvern wirken sich Änderungen des Spritzabstandes nicht so stark aus wie bei feinen Pulvern, da feine Pulverpartikel eine geringere Massenträgheit besitzen und daher der Geschwindigkeit sowie der Temperatur des Gasstroms stärker folgen. Baumann zeigt diesen Zusammenhang anhand feinkörniger Spritzpulver mit Agglomeratgrößen von  $-10+2 \mu\text{m}$  auf [Bau2012].

Ein positiver Aspekt großer Spritzabstände ist der höhere Aufschmelzgrad der Pulverpartikel. Grund dafür ist die erhöhte Verweilzeit des Pulvers im heißen Gasstrahl und die daraus resultierende höhere Durchwärmzeit. Spritzabstände, bei denen die Partikeltemperatur wieder unter den Schmelzpunkt sinken würde, werden in der Regel nicht genutzt.

Ein negativer Effekt großer Spritzabstände kann in Kombination mit einer starken Oxidationsneigung des Materials auftreten. Je nach Restsauerstoffgehalt im Verbrennungsgasgemisch und Art des verspritzten Materials können Oxide auf der Oberfläche der Partikel entstehen [Ahm2001, Zeo2008]. Da in der hier vorgestellten Arbeit auch ein Cermet-Pulver mit Eisen-basierter Matrix Verwendung findet, wird dem Thema der Oxidation und ihrer Einflussgrößen eine besondere Bedeutung beigemessen.

### **2.5.3 Pulverförderrate**

Verglichen mit dem Kerosin- und Sauerstofffluss ist der Einfluss der Pulverförderrate sowohl auf die Partikeleigenschaften als auch auf die Qualität des Spritzergebnisses gering [Til2010]. Einige Autoren berichten jedoch von einer negativen Wirkung hoher Förderraten auf die Schichthärte [Fan2009] und Schichtporosität [Mur2014]. Über wesentliche Reduktionen des Auftragswirkungsgrades bei steigenden Pulverförderraten ist nichts bekannt, sodass zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen der Pulverförderrate und dem Schichtauftrag angenommen werden kann. Dadurch sollte sich über diesen Parameter in gewissen Grenzen die Schichtdicke pro Überlauf gut einstellen lassen.

### **2.5.4 Länge der Beschleunigerdüse**

Die Beschleunigerdüse hat die Aufgabe den Spritzzusatzwerkstoff im Verbrennungsgasstrom zu halten, um Impuls und Wärme auf die Partikel zu übertragen. Während die Beschleunigerdüse bei den meisten Spritzpistolen ein gerades Rohr ist, gibt es auch einige Systeme mit divergenten Düsen. Diese sollen den Überschall-Gasstrom auf noch höhere Geschwindigkeiten beschleunigen [Hac1995]. Viele moderne HVOF-Systeme bieten die Möglichkeit, mehrere Beschleunigerdüsen mit unterschiedlicher Länge zu installieren. Auf

diese Weise kann bewusst Einfluss auf das Beschleunigungs- und Aufheizverhalten der Partikel genommen werden [Hac1995]. Hanson et al. entwickelten zusätzlich einen Ansatz, die Position der Partikeleindüsung variabel zu gestalten und somit die Partikeltemperaturen und –geschwindigkeiten auch unabhängig voneinander zu kontrollieren [Han2002]. Generell kann festgehalten werden, dass längere Beschleunigerdüsen mit höheren Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen verknüpft sind. Der Effekt auf die Partikel- und Schichteigenschaften ist daher dem Effekt hoher Brennstoffflüsse ähnlich. Übermäßig erhitzte Partikel neigen zur Zersetzung der Karbide und eventuell zu erhöhter Oxidbildung [Ahm2001, Zeo2008]. Ein wesentlicher Unterschied bietet sich jedoch in der Beeinflussung des Aufschmelzgrades der Partikel. Mit einer langen Düse können die Partikel mit geringeren Brennstoffflüssen auf Geschwindigkeiten beschleunigt werden, die mit einer kurzen Düse sehr hohe Brennstoffflüsse erfordern würden. Da die Verbrennungsgastemperatur im Gasstrahl niedriger ist als bei hohen Brennstoffflüssen, werden die Partikel langsamer aber über einen längeren Zeitraum erhitzt, sodass eine stärkere Durchwärmung erreicht werden kann.

### **2.5.5 Beschichtungsstrategie**

Unter der Beschichtungsstrategie versteht man sämtliche Handlingparameter während der Beschichtung. Bei flachen Bauteilen, die mit Mäanderbahnen beschichtet werden sind dies z.B. die Mäanderabstände, die Überlaufgeschwindigkeit, die Überlaufrichtung, der Beschleunigungsweg der Pistole außerhalb der Beschichtungsfläche oder der Spritzwinkel. Bei rotationssymmetrischen Bauteilen, die mit einer Spiralförmigkeit beschichtet werden, sind es der Spiralabstand, die Umfangsgeschwindigkeit und die Überlaufrichtung, welche durch eine hin und her Bewegung oder durch Bewegung in nur eine Richtung über das Bauteil erfolgen kann.

Die Beschichtungsstrategie beeinflusst das Schichtgefüge in mehrerer Hinsicht. Schnelle Überlaufgeschwindigkeiten erzeugen sehr dünne einzelne Schichtlagen, die von einigen Autoren mit höheren Dichten und niedrigeren Oxidgehalten des Gefüges in Verbindung gebracht werden [Arc2008, Sue2004].

Bei der Beschichtung komplexer Bauteilgeometrien spielt oft auch der Spritzwinkel eine Rolle. Je nach Komplexität der Bauteilform kann nicht immer der optimale Spritzwinkel von  $90^\circ$  zur Bauteiloberfläche eingehalten werden. Bei einem Winkel von  $90^\circ$  wird die kinetische Energie der Partikel zum größten Teil in Verformungsenergie umgewandelt. Beim HVOF-Spritzen von Cermet-Pulvern wird der Einfluss verringerter Spritzwinkel im Bereich von  $90-75^\circ$  als

vernachlässigbar eingestuft [Til2013/2, Til2013/3, Hou2010]. Bei niedrigeren Winkeln kommt es jedoch zu Porositätszunahmen, die mit sinkenden Härten einhergehen [Til2013/3]. Als Folge tritt eine deutlich verschlechterte Verschleißbeständigkeit auf [Hou2010]. Ab ca. 45° kommt es sogar zur Ausbildung einer kolumnaren Schichtstruktur, die geringe mechanische Festigkeiten zur Folge hat [Kan1998].

Der Mäanderbahnabstand wird in der Regel erst dann zu einem wichtigen Parameter, wenn er zu groß gewählt wird. Die daraus entstehende geringe Überlappung der Spuren führt zu einem welligen Oberflächenprofil. Der Grund hierfür ist die annähernd normalverteilte Dichte der Spritzpartikel über den Querschnitt des Spritzstrahls [Fas1993, Kre2011].

Ein weiterer Einfluss der Beschichtungsstrategie auf das Bauteil und die dort aufgetragene Schicht, ist die Bauteilerhitzung durch den Flammstrahl. Bei konstanter Wärmeabfuhr am Werkstück, aufgrund konvektiver Kühlung und Wärmeabstrahlung, bewirken lange Verweilzeiten des Brenners auf der Bauteiloberfläche eine starke Erwärmung des Werkstücks sowie der bereits abgetragenen Schichten. Neben dem daraus resultierenden Einfluss auf die Oxidation der Schicht wird auch das Verformungs- und Erstarrungsverhalten der nachfolgenden Partikel beeinflusst [Li2006/2]. Hohe Temperaturänderungen im Substrat können zudem zu starken Verformungen dünnwandiger Bauteile führen. In manchen Fällen können solche Verformungen während des Spritzens durch eine gezielte Kontrolle der Bauteiltemperatur und der dabei entstehender Umwandlungsreaktionen kompensiert werden [Gra2006].

### **2.5.6 Substrateigenschaften**

Viele Autoren legen den Schwerpunkt Ihrer Untersuchungen auf den Einfluss der am Spritzsystem veränderlichen Einstellgrößen oder auf die Bahnführung der Spritzpistole, wie aus den Kapiteln 2.5.1 - 2.5.5 zu erkennen ist. Die Eigenschaften der Substrate, die in geometrische Eigenschaften und Materialeigenschaften unterteilt werden können, spielen jedoch eine ebenso wichtige Rolle beim Schichtaufbau.

Der Einfluss geometrischer Eigenschaften überschneidet sich größten Teils mit dem Einfluss der Bahnplanung. Komplexe Formen erfordern eine Anpassung der Bewegungen der Spritzpistole an die Oberfläche. Die daraus resultierenden Roboterbewegungen müssen hierbei Richtungswechsel durchführen, welche diskontinuierliche Überlaufgeschwindigkeiten des Spritzstrahls auf der Bauteiloberfläche zur Folge haben. Dies beeinträchtigt hauptsächlich die Gleichmäßigkeit der Schichtdicke [Til 2014]. Am Einfluss der Geometrie wird in

vielen Anwendungsbereichen intensiv geforscht [Can2006, Can2009, Gad2010, Bau2012]. Tillmann et al. zeigen, dass Innen- und Außenwinkel besonders kritische Stellen für einen gleichmäßigen und qualitativ hochwertigen Schichtauftrag sind [Til2012/1, Til2013/3]. Außenwinkel weisen bei konstanten Spritzbedingungen eine geringere Schichtdicke auf, da sich neben den geometrischen auch strömungsmechanische Probleme ergeben. Abb. 2.5.6 verdeutlicht diese Problematik.

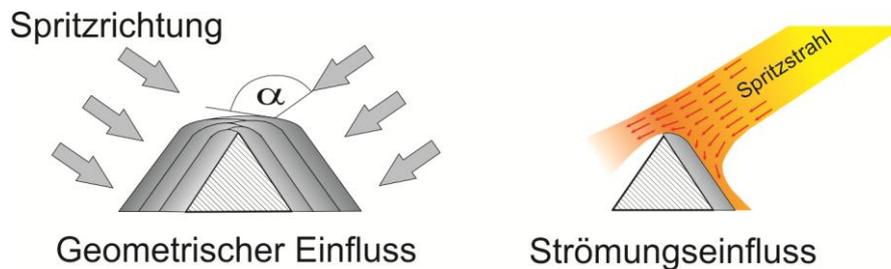


Abb. 2.5.6: Skizze des geometrischen und strömungsmechanischen Einflusses scharfer Außenwinkel auf die Schichtdicke

Ein weiterer Aspekt, der zu den Substrateigenschaften gehört, ist die Substrathärte. Diese beeinflusst jedoch nur die ersten Schichtlagen thermischer Spritzschichten. Der Effekt beruht in erster Linie auf der geringeren plastischen Verformbarkeit harter Oberflächen, sodass schon beim vorbereitenden Sandstrahlen vor dem Spritzprozess eine geringere Aufräuhung der Oberflächen zu erzielen ist als bei weichen Substraten. Auch die Deformation der Oberfläche durch auftreffende Spritzpartikel ist geringer [Hus2014/1, Hus2014/2]. Beide Effekte können die Haftzugfestigkeit der Spritzschicht vermindern. Da die Haftzugfestigkeit von HVOF-gespritzten Schichten bei Stahlwerkstoffen dennoch oberhalb von 100 MPa liegt, konnte der Effekt zwar nicht direkt nachgewiesen werden, jedoch berichten BERGER et al. von deutlich reduzierten Standzeiten HVOF-gespritzter WC-17Co Schichten auf gehärteten Substraten im Roll-Kontakt-Versuch. Besonders das Auftreten von Delaminationen wird hier mit den Unterschieden beim Aufräuen zwischen harten und weichen Substraten begründet. Bei sehr weichen Substraten hingegen wird von einer geringeren Tragfähigkeit, insbesondere bei dünnen Schichten berichtet. In diesem Fall treten ebenfalls Delaminationen aber auch Risse innerhalb der Schichten auf [Ber2011]. Der Einfluss der Substrathärte auf die Ausbildung einzelner Splats wurde von Gao et al. und Yin et al. theoretisch und praktisch untersucht [Gao2008/3, Yin2011]. Jedoch beschränken sich diese Untersuchungen auf das Kaltgasspritzen und sind daher nicht direkt auf den HVOF-Prozess anwendbar.

Eine weitere Substrateigenschaft, die den Schichtaufbau beeinflusst, ist die Substrattemperatur. Hier besteht eine starke Wechselwirkung mit der Beschichtungsstrategie. Während zu Beginn des Beschichtungsprozesses die Vorheiztemperatur eine wichtige Rolle spielt, wird die Bauteiltemperatur schon nach wenigen Überläufen des Brenners von der Wärmeübertragung der Flamme bestimmt. Das Vorheizen der Bauteile soll die Zugeigenspannungen reduzieren, die bei den meisten thermischen Spritzprozessen durch das Abkühlen der abgeschiedenen Schichten entstehen. Bei hochkinetischen Verfahren, wie z.B. dem Kaltgasspritzen, Detonationsflammspritzen und HVOF-Spritzen entstehen jedoch überwiegend Druckeigenspannungen durch die hohe Materialkompression beim Aufprall der Partikel auf die Oberfläche [Has2008, Ola2014, Ghe2014, Wan2012/2]. Neben dem Effekt, den das Vorheizen auf die Entwicklung der Eigenspannungen ausübt, wird zusätzlich die Substrathärte herabgesetzt [Rud09]. Dies kann beim Auftreffen der Partikel zu stärkeren Mikrodeformationen des Substrats führen [Gao2008/3]. Die in späteren Stadien des Beschichtungsvorgangs dominierende Substrataufheizung durch den Spritzprozess hängt von vielen Faktoren ab, die sich gegenseitig unterschiedlich beeinflussen. Diese Faktoren sind die Bauteilgröße und die damit verbundene Masse sowie Oberfläche, die Wandstärke, Kühlung, Wärmeleitung, Wärmekapazität, Oberflächenbeschaffenheit und Beschichtungsstrategie sowie die Spritzparameter. GADOW et al. entwickelten bereits 2010 ein Simulationstool, das für einen HVOF-Prozess Vorhersagen über den lokalen Wärmeeintrag in das Bauteil trifft [Gad2010].

## **2.6 Splat-Untersuchungen**

Die Adhäsion und Kohäsion thermisch gespritzter Schichten sind im Wesentlichen vom Kontakt der einzelnen erstarrten Spritzpartikel untereinander und zum Substratwerkstoff abhängig. Um den Spritzprozess besser zu verstehen, ist daher die Untersuchung der Morphologie und Zusammensetzung dieser als Splats bezeichneten Bausteine einer Spritzschicht zwingend erforderlich. Bereits in den 1970er Jahren wurden daher erste Versuche zur Splat-Entstehung und zum Schichtaufbau durchgeführt [Fau2004]. Die Eigenschaften der Splats ermöglichen Rückschlüsse auf das Fließverhalten des Materials während der Verformung und Abkühlung beim Aufprall auf das Substrat. Es gibt unterschiedliche Ansätze Splats auf Oberflächen zu erzeugen. In der Regel sind diese Ansätze den realen Spritzbedingungen nachempfunden, jedoch gibt es auch Ansätze, die sich stark von realitätsnahen Bedingungen unterscheiden. Im Folgenden werden die Grundlagen zur Bildung verschiedener Splatmor-

phologien erläutert und die wichtigsten theoretischen und praxisorientierten Untersuchungen zur Splatbildung vorgestellt.

Die kinetische Energie auftreffender Partikel wird sowohl in Verformungsenergie des Partikelmaterials und des Substrates als auch in Oberflächenenergie umgewandelt [Fau2001, Var2000]. Das Abflachen der Splats und die Qualität der Verbindung zum Grundwerkstoff oder einer zuvor abgeschiedenen Schicht wird von mechanischen und thermischen Randbedingungen bestimmt. Dazu gehören unter anderem die Partikeltemperatur und –geschwindigkeit beim Aufprall [Fau2004]. Solange die Partikeltemperatur knapp unterhalb des Material-Schmelzpunktes liegt, erfordert die Verformung eine hohe kinetische Energie. Diese ist stark von der Größe der Partikel abhängig. Liegt die Partikeltemperatur oberhalb seiner Schmelztemperatur, sinkt die Viskosität der Flüssigphase  $\mu$  sukzessive mit steigender Temperatur  $T_P$  nach der Formel

$$\mu = \mu_S \cdot \exp\left(\frac{E_{akt}}{RT_P}\right) \quad \text{Gl. 1}$$

wobei  $E_{akt}$  die Aktivierungsenergie und  $\mu_S$  die Viskosität bei Schmelztemperatur ist. Daher erfordert die Verformung bei höheren Temperaturen weniger kinetische Energie [Fau2004].

### 2.6.1 Analytische Modelle zur Splatbildung

Das Verhalten der Splats vom Moment des ersten Kontaktes mit dem Substrat oder zuvor abgeschiedenen Schichten bis hin zur vollständigen Erstarrung kann nur sehr eingeschränkt auf experimentellem Wege untersucht werden, da die Partikel in der Regel zwischen 2-100  $\mu\text{m}$  klein sind und sich mit mehreren hundert Metern pro Sekunde bewegen. Bereits bei einem relativ großen Partikel von 100  $\mu\text{m}$ , einem großen Bildbereich von 10 mm Breite und einer relativ niedrigen Partikelgeschwindigkeit von 100 m/s benötigt man 10.000 Bilder in der Sekunde, um den Partikel sicher auf einem Bild erfassen zu können. Um den Zeitraum des Abflachens abzubilden, der auf den letzten 100  $\mu\text{m}$  stattfindet, wäre eine Aufnahmefrequenz von 1.000.000 Bildern in der Sekunde erforderlich, um nur ein Bild des Abflachungsvorgangs zu erzeugen. Um das Verhalten der Splats in den verschiedenen Phasen der Abflachung, Ausbreitung und Erstarrung zu beschreiben, wurden daher viele theoretische Arbeiten auf der Basis analytischer Modelle angefertigt. Ein Nachteil dieser Modelle ist, dass sie bestimmte Vereinfachungen der Realität annehmen müssen, um den Vorgang darzustellen.

Bereits 1981 beschrieben STOW und HADFIELD die Kinetik eines Wassertropfens, der auf festem Untergrund auftrifft und entwickelten ein inkompressibles Modell, welches fortwährend weiterentwickelt wurde, bis 2003 von ESCURE et al. das Ausbreitungsverhalten von Aluminium-Tröpfchen auf Substraten verschiedener Temperaturen beschrieben [Sto1981, Arm2002, Mun1995, Esc2003]. Die Einführung des Sommerfeld-Parameters  $K_S$ , der sich aus der Weber-Zahl und der Reynolds-Zahl zusammensetzt beschreibt, ob ein Tropfen zurückprallt, sich absetzt oder sich teilweise in Form von Spritzern wieder von der Oberfläche löst.

$$K_S = We^{\frac{1}{2}} \cdot Re^{\frac{1}{4}}$$

Gl. 2

Für  $K_S < 3$  wird ein Abprallen von der Oberfläche angenommen, während sich bei  $3 < K_S < 58$  ein Großteil des Tropfenmaterials auf der Oberfläche absetzt. Bei  $K_S > 58$  wird der Großteil des Tropfens durch Spritzer von der Oberfläche weggeschleudert [Esc2003]. Experimentelle Untersuchungen der gleichen Autoren zeigen, dass der  $K_S$ -Wert im realen Plasma-Spritzprozess mit Aluminium sogar zwischen 50 und 1800 liegen kann [Esc2003], und damit sehr stark von den theoretischen Berechnungen der  $K_S$ -Werte abweicht.

Eine Reihe anderer Veröffentlichungen beschäftigt sich mit dem Grad der Abflachung der Partikel, der als Verhältnis von Splatdurchmesser zum Durchmesser des unverformten Partikels zu verstehen ist. Diese Modelle wurden durch den Effekt der Oberflächenspannung in Form der Weber-Zahl erweitert [Fau2004, Dhi2005]. Dass realitätsnahe Ergebnisse mit Hilfe moderner FEM-Methoden auch ohne die Einbeziehung der Oberflächenspannung erreicht werden können, zeigen BOBZIN et al., die sich bei der Simulation von plasmagespritzten Splats auf fluiddynamische Aspekte sowie den konduktiven und konvektiven Wärmefluss konzentrieren [Bob2010].

Eine wesentliche Erweiterung der Modellierung stellt die Einführung kompressibler Modelle dar. Diese Modelle beschreiben jedoch nur den Druckzustand innerhalb eines Partikels im ersten Moment des Aufpralls und eignen sich nicht dazu die Endgröße eines Splats zu beschreiben [Arm2002].

Andere Arbeiten befassen sich ausschließlich mit der Erstarrung rein metallischer Tropfen, wobei die Abkühlgeschwindigkeit von zentraler Bedeutung ist [All1975, Var1995, Fau1996, Wan1998, Sun2000]. Die Abkühlgeschwindigkeit der Splats wird direkt von der Wärmeleitung von Splat zu Substrat bestimmt. Die wichtigsten Parameter hierbei sind die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten von Splatmaterial und Substrat, sowie die Störungsfreiheit der dazwischen lie-

genden Kontaktfläche und die Dicke des Splats. AZIZPOUR et al. simulieren die Temperaturentwicklung an der Splat-Substrat-Grenzfläche während der Verformung der Partikel unter der zusätzlichen Annahme, dass sich ein Großteil der kinetischen Energie in Wärme umwandelt und nur ein kleiner Teil durch die Verformung absorbiert wird [Azi2012]. Dabei stellen Sie eine merkliche Erhöhung der Grenzflächentemperatur fest. Das Modell geht jedoch von einem Splat-Substrat-Kontakt ohne Anbindungsfehler aus, die den Wärmefluss behindern könnten. Bedingt durch die Kinetik beim Aufprall eines Partikels und der dabei entstehenden hohen Drücke in der ersten Kontaktzone, kann der Kontakt im zentralen Bereich eines Splats als annähernd störungsfrei angenommen werden. Der Kontaktdruck nimmt jedoch zum Rand des Splats hin stark ab, sodass es z.B. beim Plasmaspritzen oft zu Ablösungen im Randbereich der Splats kommt. Durch die in der flüssigen Phase wirkende Oberflächenspannung entsteht ein stark abgerundeter Rand [Fau2004]. Solche Splats werden aufgrund ihres Erscheinungsbildes auch als Pancake-Typ oder Pfannkuchentyp bezeichnet [Ste1993, Vog1996]. Abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit im eher flachen Zentrum des Splats und der verbliebenen kinetischen Energie kann die Behinderung des Materialflusses durch den erstarrten mittleren Bereich zum Abriss der noch flüssigen Bereiche führen, sodass der Splat fragmentiert [Pas2002]. Grund hierfür ist die Ausbildung hoher Radial- und Azimutalspannungen, welche die Oberflächenspannung des flüssigen Partikelmaterials überschreiten. Splats mit diesem Erscheinungsbild werden als Flower-type oder Blumentyp bezeichnet [Ste1993, Vog1996]. Diese Beobachtungen wurden bereits in den 1990-er Jahren von verschiedenen Wissenschaftlern anhand von Experimenten belegt [Ste1993, Ste1990, Dro1992, Cha1995-2].

### **2.6.2 Experimentelle Untersuchungen der Splatbildung**

Der experimentelle Aufbau zur Untersuchung der Ausbildung von Splatformen kann äußerst einfach aber auch beliebig kompliziert sein. Die einfachste Methode schlägt das gegenläufige Verfahren von Brenner und Substrat mit hoher Geschwindigkeit und einer stark reduzierten Spritzgut-Förderrate vor [Rob1990, Bia1997]. Auf diese Weise kann die Dichte der auf dem Substrat abgeschiedenen Splats so weit reduziert werden, dass sich diese größtenteils nicht überlappen und sich mit einem Lichtmikroskop, REM oder anderen bildgebenden Verfahren analysieren lassen. Eine Aussage über die radiale Position des Partikels in der Flamme kann hier jedoch nicht getroffen werden. Durch die Verwendung einer Lochmaske, die vor dem Brenner fixiert und nur für eine

kurze Zeit geöffnet wird, können auch einzelne oder mehrere Splats aus einem eingegrenzten Bereich des Spritzstrahls aufgenommen werden [Bia1977]. Dieses Verfahren ist sehr verbreitet und wird mit unterschiedlichem apparativem Aufwand betrieben [Bia1977, Fuk1995, Jia2000]. Dennoch erlaubt diese Methode lediglich die Beobachtung der ausgebildeten Splatmorphologien nach ihrer Erstarrung.

Untersuchungen, die sich mit der Echtzeit-Verformung von Splats im realen Spritzprozess beschäftigen sind selten, da die Abmessungen der Partikel klein und die Geschwindigkeiten sehr hoch sind, wodurch in situ Analysen extrem schwer zu bewerkstelligen sind. Um diesem Problem zu begegnen, nutzen einige Autoren Geräte zum Abschmelzen einzelner Metalltropfen im Millimeterbereich, die mit nur einigen Metern pro Sekunde auf eine Oberfläche auftreffen. Dabei ist wichtig, dass die Reynolds- und Pecletzahlen von gleicher Größenordnung sind wie im echten Spritzprozess. Dennoch unterscheiden sich die Mechanismen der Unterkühlung, Wärmeübergang und das Verhältnis von Oberflächenspannung zu Volumenkräften von denen im realen Prozess [Dyk1994, Fuk1995, Fuk1998, Fuk2000, Fuk2001, Fuk2002].

Die wenigen Untersuchungen unter realen Spritzbedingungen zeichnen sich in der Regel durch einen hohen apparativen Aufwand aus. Mit sehr schnellen Pyrometern, teils mit Schlitzmaske teils in Kombination mit einem PDA (Phasen-Doppler-Anemometer), lässt sich die Abkühlgeschwindigkeit vor und während des Aufpralls in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit messen. [Mor1992, Mor1990, Mor1995, Gou1997, Gou2001, Var1994, Leg1996]. Um mehr Informationen über die Korrelation zwischen Splatform, Abscheidung oder Abprallen und das Entstehen von Spritzern in Abhängigkeit der Partikeleigenschaften im Flug zu erhalten, bauten ESCURE et al. den bislang komplexesten Versuchsstand auf. Er umfasst neben einem High-Speed-Pyrometer, einem zwei Farben Pyrometer, einem PDA und einer Hochgeschwindigkeits-Kamera mit Fernmikroskop auch einen Laser, um die Partikel für extrem kurze Belichtungszeiten der Kamera ausreichend zu beleuchten [Esc2001]. Eine ausführliche Zusammenfassung der bis einschließlich 2009 entstandenen Arbeiten wurde von CHANDRA et al. [Cha2009] angefertigt. Darin zeigt sich, dass viele Arbeiten seit 2004 nicht mehr nur ausschließlich auf die Kinetik des Partikels selbst, sondern stärker auf die Auswirkungen unterschiedlicher Substrateigenschaften eingehen [Sye2005, Li2006/1, Li2006/2, Fuk2006, Mcd2007].

Bei intensiver Studie der Fachliteratur zum Thema Splatbildung fällt jedoch auf, dass sich der Großteil der Arbeiten auf die Splatbildung beim Plasma-

Spritzen bzw. dem Verhalten einphasiger Metalltropfen beschränkt. Literatur die sich mit HVOF-gespritzten Splats befasst, behandelt entweder das Verspritzen einphasiger metallischer oder nicht metallischer Partikel [Bro2010/1, Bro2010/2, Ivo2006]. GAO et al. beschäftigen sich als einige der wenigen Forschern mit dem Verhalten einzelner WC-Co Partikel beim Kaltgasspritzen. Sie beweisen, dass das Deformationsverhalten sowohl der Partikel selbst als auch die Verformung des Substrates beim Kaltgasspritzen stark von der Porosität der Pulverpartikel abhängt [Gao2008/1]. Auch bei unterschiedlichen Substrathärten ist die Porosität der Partikel von Bedeutung [Gao2008/3]. Obwohl sich die Vorgänge beim Kaltgasspritzen von denen in einem HVOF-Prozess unterscheiden, zeigt diese Erkenntnis, dass sich das Verformungsverhalten agglomeriert gesinterter Cermet-Partikel nicht in allen Fällen ausreichend durch die 1990 von STEFFENS et al. [Ste1990] entwickelte Theorie beschreiben lässt. YIN et al. belegen, dass auch die Härte des Substrates eine Rolle spielt [Yin2011], wengleich die hier gezeigten Effekte am Beispiel des Kaltgasspritzens verdeutlicht werden und aufgrund der beim HVOF-Spritzen auftretenden Partikelgeschwindigkeiten und –temperaturen weniger relevant sind. Explizite Arbeiten zu diesen Themen beim HVOF-Verfahren finden sich jedoch kaum. MA et al. beschäftigen sich mit diesem Thema, gehen jedoch nur auf den Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Splatmorphologie ein. Aufnahmen, die Schlussfolgerungen über die Haftung der resultierenden Schichten zulassen, werden nur oberflächlich behandelt und Querschliffe, die Aussagen über die Eindringtiefe und Anbindungsfehler erlauben, sind nicht Teil der Studie [Ma2006].

Eine Analyse HVOF-gespritzter Cermet-Splats, welche die Fülle der in der Literatur beschriebenen Untersuchungsmethoden und Simulationen widerspiegelt, die bei sämtlichen Spritzverfahren angewandt wurden, ist im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich. Dennoch wird hier ausführlich auf einige ausgewählte Versuche zur Splatbildung eingegangen, die für das Verständnis der Vorgänge beim Aufprall inhomogener Partikel mit hoher Geschwindigkeit wichtig sind. Hierzu wurde eine Vorrichtung entwickelt, die in ähnlicher Form bereits 2007 von HSIAO et al. vorgeschlagen wurde [Hsi2007]. Mit dieser Apparatur ist es möglich, auch ohne Reduktion der Pulverförderraten eine beliebige Splatdichte auf unterschiedlichen Substraten zu erzeugen und die Splats anschließend ihrer ursprünglichen radialen Position im Flammstrahl zuzuordnen [Til2013/1]. Mit Hilfe dieser Untersuchungen können Rückschlüsse auf das Partikelverhalten im Spritzstrahl und die Kinetik beim Aufprall auf das Substrat gezogen werden, ohne eine Beeinflussung durch geänderte Pulverförderraten.

## 2.7 Messverfahren in der thermischen Spritztechnik

Regelmäßige Prüfungen wichtiger Prozessgrößen und eine online Prozessüberwachung sind wichtige Elemente der Qualitätssicherung. Die Kontrolle der Ausschussquote allein hilft meist nicht den Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung bei Qualitätsproblemen zu verstehen. Aus diesem Grund finden heutzutage eine Vielzahl moderner Geräte zur Partikelstrahldiagnostik beim thermischen Spritzen Anwendung. Angesichts der hohen Investitionskosten für unterschiedliche Diagnostiksysteme, wurden Partikelmessungen in der Vergangenheit hauptsächlich in der Forschung eingesetzt. Industrielle Anwender, insbesondere kleine und mittelständische Betriebe, verließen sich meist auf langjährige Erfahrungen, die sie mit Ihren Anlagen gesammelt haben. Somit spielte die Qualifikation der Mitarbeiter eine wichtige Rolle. Durch die Entwicklung preisgünstiger Online-Messsysteme hat jedoch auch die Partikelstrahldiagnostik ihren Weg in den industriellen Alltag gefunden. Je nach Messprinzip unterscheiden sich kommerziell erwerbliche Systeme nicht nur bezüglich ihrer Komplexität sondern auch im Preis. Messsysteme, die im Bereich der Spritztechnik eingesetzt werden, arbeiten in der Regel berührungslos, da die Temperaturen im Gasstrahl meist zu hoch für taktile Sensoren sind. Thermoelemente und andere Sonden, die z.B. in den Gasstrahl eines HVOF-Systems gehalten werden ( $T_{\text{Gas}} \approx 2200\text{-}3000^\circ\text{C}$ ) werden nach kurzer Zeit zerstört. Eine Ausnahme sind die Kaltgas- und Warmspray-Verfahren deren vergleichsweise niedrige Prozesstemperaturen auch die Verwendung taktile Sonden zulässt ( $400\text{-}600^\circ\text{C}$ ) [Men2011, Yu2013]. Dennoch können auch hier taktile Messungen nicht im partikelbeladenen Gasstrahl durchgeführt werden, da die Sonde zwangsläufig mit dem Spritzgut beschichtet wird, wodurch z.B. einem Temperaturfühler ein Teil der Wärme aus den Partikeln und ein Teil der Konvektionswärme aus dem Gasstrahl zugeführt wird. Die abgegebene Wärme von Gasstrahl und Partikeln kann zwar differenziell im Vergleich zu Messungen ohne Partikel errechnet werden, eine direkte Information über die Partikeltemperaturen im Flug lässt sich jedoch nicht ableiten. Bei taktile Geschwindigkeitsmessern, wie Prantl-Sonden [Sch1997] führt die Messung im partikelbeladenen Strahl zu einer sofortigen Geometrieänderung oder zum Zusetzen der Messöffnungen. Für Messungen der Gaszustände in einer Plasmaflamme ohne Partikel ist die Prantl-Sonde hingegen sehr gut geeignet. Da Zusammensetzung, Temperatur, Geschwindigkeit und Viskosität des Gasstrahls beim Plasmaspritzen eine zentrale Rolle spielen wurden Prantl-Sonden dort häufig eingesetzt. Mit der stetigen Verbesserung berührungsloser Messmethoden setzen sich diese jedoch auch beim Plasmaspritzen gegen die Prantl-Sonde durch [Dou2010, Chi2013]. Da sich die hier vorgestellte Arbeit in mehreren

Punkten auf Messungen der Partikeleigenschaften in einem HVOF-Gasstrahl und den Brennkammerdruck stützt, werden im Folgenden die wichtigsten Messverfahren erläutert, die bei der Messung im HVOF-Bereich Anwendung finden.

### 2.7.1 Messung des Brennkammerdrucks

Ein Parameter, den nahezu sämtliche HVOF-Systeme fortlaufend messen ist der Brennkammerdruck. Aufgrund der hohen Brennkammertemperaturen erfolgt die Messung nicht direkt in der Kammer sondern über den Gasdruck in einer der Zuleitungen. Bei Systemen mit einer Wasserstoff-Pilotflamme ist dies in der Regel die Wasserstoffleitung. Nach dem Erreichen des gewünschten Kerosin- und Sauerstoff-Levels wird der Wasserstoff durch Stickstoff in der Leitung ersetzt. Der Stickstoffdruck wird so eingestellt, dass ein minimaler Gasfluss in Richtung Brenner entsteht. Dadurch wird einerseits verhindert, dass heiße Verbrennungsgase in die Leitung geraten, andererseits entspricht der anliegende Druck dem Gasgedruck in der Brennkammer und kann daher als Messgröße verwendet werden.

### 2.7.2 Messungen der Partikeltemperaturen

Die Messung der Partikeltemperaturen im Gasstrahl erfolgt in der Regel nach dem Prinzip der 2-Farben Pyrometrie (auch Quotientenpyrometrie genannt). Dieses Messprinzip basiert auf dem Boltzmann'schen Wärmestrahlungsgesetz [Dew1988]. Dieses besagt, dass jeder Körper mit einer Temperatur höher als 0 Kelvin Wärmestrahlung abgibt, deren Gesamtleistung  $P(T)$  von seiner Temperatur  $T$  und seiner Fläche  $A$  abhängt:

$$P(T) = \sigma \cdot A \cdot T^4 \qquad \text{Gl. 3}$$

Wobei die Boltzmann-Konstante  $\sigma = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-4}$  beträgt.

Durch die Ermittlung der Intensität des Emissionsmaximums und der Wellenlänge, bei der das Maximum auftritt, kann daraus die Temperatur des Körpers ermittelt werden. Abbildung 2.7.2 stellt die Abhängigkeit der Emissionskurven von der Wellenlänge und Temperatur für ideale (schwarze) Strahler dar.

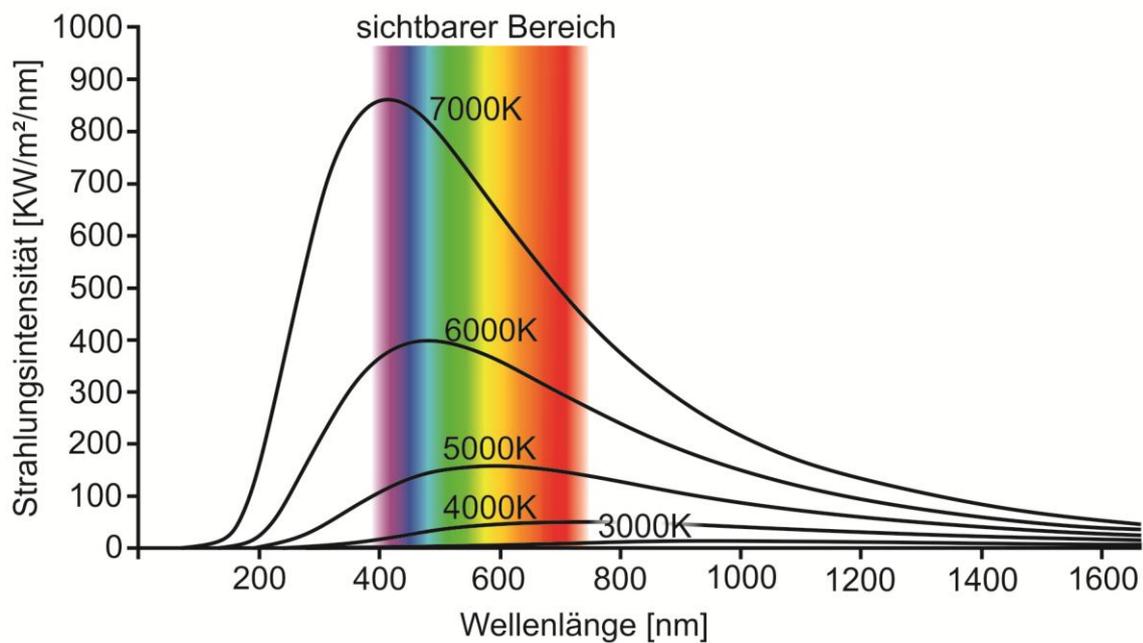


Abb. 2.7.2: Abhängigkeit der Strahlungsmaxima von der Wellenlänge für idealisierte schwarze Strahler [Mas1953, Mas1962]

Das Produkt aus der Wellenlänge des Peaks mit der zugehörigen Temperatur ist eine Konstante. Dieser Zusammenhang ist auch als das Wien'sche Verschiebungsgesetz bekannt:

$$\lambda_{\text{peak}} T = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}. \quad \text{Gl. 4}$$

In der Realität strahlen unterschiedliche Körper (graue Strahler) jedoch nicht exakt wie in Gleichung 4, sondern eine um den Faktor  $\varepsilon$  geringere Wärmemenge ab:

$$P = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad \text{Gl. 5}$$

Für eine Temperaturmessung anhand der Strahlungsenergie einer bestimmten Wellenlänge muss daher der Emissionsgrad des Materials bekannt sein. Der Emissionsgrad  $\varepsilon$  ist jedoch stark materialabhängig und nicht bei jeder Messung sofort verfügbar.

Um dieses Problem zu lösen, bildet man bei der 2-Farben Pyrometrie das Verhältnis aus den Strahlungsintensitäten auf zwei Wellenlängen. Unter der Annahme, dass der Emissionsgrad des Messobjektes nicht wellenlängenabhängig ist, fällt dieser bei der Division heraus, sodass die Temperaturmessung nicht mehr auf der Messung der Strahlungsintensität (Helligkeit) sondern auf Messung der Wellenlängen (Farben) basiert [Dew1988].

### 2.7.3 Messungen der Partikelgeschwindigkeiten

Zur Messung der Partikelgeschwindigkeiten gibt es mehrere Messprinzipien, die in der thermischen Spritztechnik gleichermaßen Anwendung finden. Eines davon ist die Partikel-Image-Velocimetry (PIV). Dieses Verfahren basiert auf der optischen Abbildung der Partikel in zwei aufeinander folgenden Bildern. Die Verschiebung der Partikel bei bekannter optischer Vergrößerung und Zeitspanne zwischen beiden Aufnahmen ergibt die Geschwindigkeit. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass anhand der Bilder gleichzeitig die Partikelgrößen ermittelt werden können, sodass man direkte Korrelationen zwischen Partikelgröße und –geschwindigkeit erhält. BACH et al. belegen durch PIV-Messungen an einem HVOF-System, dass die Partikelgeschwindigkeiten maßgeblich durch den Brennkammerdruck bestimmt werden. Messungen an einem Plasmaspritzsystem ergaben, dass die Pulverfraktion und der Durchmesser der Pulverdüse einen maßgebenden Einfluss auf die Partikelflugbahnen haben [Bac2004]. Ein Problem der PIV-Technik beim Einsatz an HVOF-Systemen ist die Belichtungszeit in Kombination mit der Partikelgröße. Da die Partikelgrößen hier in der Regel je nach Pulver zwischen 15 und 100  $\mu\text{m}$  liegen, muss ein Fernfeldmikroskop eingesetzt werden. Ein einfaches Rechenbeispiel verdeutlicht warum die Anforderungen an ein PIV-System für das HVOF-Verfahren extrem hoch sind:

Bei einer Bildfläche von 10 x 5,6 mm in der Objektebene und einer Full HD Bildauflösung von 1920x1080 Pixeln beträgt die Abbildung eines 15  $\mu\text{m}$  großen Partikels nur 3 Pixel im Durchmesser. Bei einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 600 m/s durchläuft der Partikel die komplette Bildfläche in ca.  $1,7 \cdot 10^{-5}$  s (1/60.000 s). Die Belichtungszeit für eine scharfe Abbildung muss daher bei weniger als einer Millionstel Sekunde liegen. Der Zeitabstand zwischen beiden Aufnahmen zur Geschwindigkeitsbestimmung liegt in der gleichen Größenordnung. Soll eine genauere Abbildung des Partikels erreicht werden, muss mit einer höheren Vergrößerung gearbeitet werden. Das hat jedoch zur Folge, dass der Partikel den Bildbereich noch schneller durchläuft. Bei geringerer Vergrößerung reicht die Bildauflösung nicht für eine auswertbare Darstellung des Partikels aus. Bei solch kurzen Belichtungszeiten ist zudem eine starke Beleuchtung der Partikel notwendig, um eine akzeptable Helligkeit der Abbildungen zu erreichen. Da die Belichtungszeiten sehr kurz sind, können zum Teil auch gepulste Laser als Lichtquelle eingesetzt werden [Bac2004]. Ein Vorteil der aktiven Beleuchtung der Partikel bei PIV-Systemen ist, dass auch Messungen an Partikeln möglich sind, die selbst kaum Licht emittieren. BRAY et al. konnten so Messungen in einem laserunterstützten Kaltgas-Spritzprozess realisieren, und Daten über die Partikelgeschwindigkei-

ten aus Experimenten und numerischer Simulation vergleichen [Bra2009]. Eine automatische Auswertung direkt beleuchteter Partikel kann jedoch z.B. durch Reflexionen erschwert werden. Eine Möglichkeit das Problem zu umgehen ist, nicht die Partikel zu beleuchten, sondern den Bildhintergrund. Die Partikel erscheinen dann als Schattenriss und können leicht über eine Hell-Dunkel-Binarisierung bezüglich ihrer Größe und Form ausgewertet werden. Bei solchen Systemen spricht man nicht mehr von PIV sondern von Particle Shadowgraphy oder auch Particle Shape Imaging (PSI). ZIMMERMANN et al. qualifizierten diese Technik bereits 2004 zur Untersuchung der Partikel in einem Plasma-Strahl [Zim2004]. Ebenso wie die PIV-Technik erfordert das PSI-Verfahren den Einsatz hoch präziser optischer Komponenten und ein exaktes Timing zwischen Beleuchtung und Bildaufzeichnung. Daher ist es gegenüber vielen anderen Verfahren vergleichsweise teuer.

Ein Verfahren, das sich im Gegensatz zu PIV- oder PSI-Systemen durch seine einfache Handhabung und geringen Kosten auszeichnet, ist die Kreuzkorrelation. Für dieses Messverfahren können gegenüber PIV und PSI wesentlich einfachere Optiken verwendet werden. Das System misst an zwei zueinander leicht versetzten Positionen das Strahlungsprofil des Spritzstrahls. Anhand der Verschiebung der Helligkeitsmaxima und –minima wird die Durchschnittsgeschwindigkeit der Partikel im Strahl berechnet. Voraussetzung für diese Messtechnik ist, dass die Partikel aufgrund ihrer Temperatur selbst leuchten. Eine Zusatzbeleuchtung ist daher in der Regel nicht notwendig. Ein wesentlicher Nachteil des Systems ist jedoch, dass hier keine einzelnen Partikel gemessen werden, sondern ein Durchschnittswert ermittelt wird. Eine genaue Analyse der Partikelgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Ihrer Größe ist nicht möglich. Abbildung 2.7.3-1 verdeutlicht das Messprinzip. In Kombination mit einem 2-Farben Pyrometer können mit einem solchen System In-Situ-Messungen mit gleichzeitiger Erfassung der Partikelstrahlgeschwindigkeiten und -temperaturen durchgeführt werden. Ein sehr weit verbreitetes System, das diese beiden Messtechniken kombiniert ist das Accuraspray-g3 von Tecnar [Pic2011, Tha2011, Bol2012/3]. In vielen Betrieben der thermischen Spritztechnik gehört das Accuraspray bzw. vergleichbare Geräte mittlerweile zur Grundausstattung.

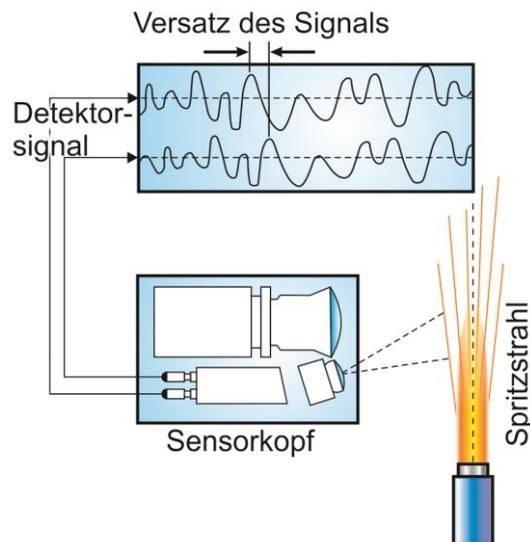


Abb. 2.7.3-1: Messprinzip der Kreuzkorrelation anhand eines schematischen Messkopfes des Akkuraspray-g3-Systems [Man2007]

Ein weiteres System zur Messung von Partikelgeschwindigkeiten hat sich gleichzeitig mit der Lasertechnik entwickelt. Das so genannte Laser-Doppler Anemometer (LDA) basiert auf der Tatsache, dass sich im Schnittpunkt zweier gekreuzter Laserstrahlen ein streifenförmiges Interferenzmuster bildet. Sind Schnittwinkel und Frequenz der Laser bekannt, ergibt sich daraus der Abstand der streifenförmigen Helligkeitsmaxima im Interferenzmuster. Partikel, die sich orthogonal zu den Streifen durch dieses Muster bewegen, durchlaufen abwechselnd helle und dunkle Bereiche des Laserlichtes. Fängt man das an den Partikeln gestreute Laserlicht mit einem Photomultiplier auf und zeichnet die Intensität als zeitlichen Verlauf auf, entsteht eine wellenförmige Kurve. Die Frequenz der Intensitätsmaxima gibt Auskunft darüber, wie schnell sich die Partikel durch das Interferenzmuster bewegt haben. Abbildung 2.7.3-2 zeigt schematisch den Aufbau und das Funktionsprinzip des Messverfahrens.

Eine Weiterentwicklung des LDA ist das Phasen-Doppler-Anemometer (PDA). Das Messprinzip des PDA unterscheidet sich lediglich darin, dass zusätzlich zu den Geschwindigkeitsinformationen auch Größeninformationen aus der Phasenverschiebung des am Partikel gestreuten Laserlichtes gezogen werden. Im Gegensatz zum LDA werden dazu 2 Detektoren benötigt, die mit einem Winkelversatz von  $2\Psi$  zueinander stehen. Unterschiedliche Teilchengrößen bewirken eine Phasenverschiebung [Hug2007], sodass für jedes Partikel sowohl die Geschwindigkeit als auch die Größe ermittelt werden kann. Abbildung 2.7.3-3 verdeutlicht den Messaufbau und die Abhängigkeit der Intensität des an einem Partikel gestreuten Laserlichtes in Abhängigkeit vom Betrachtungswinkel.

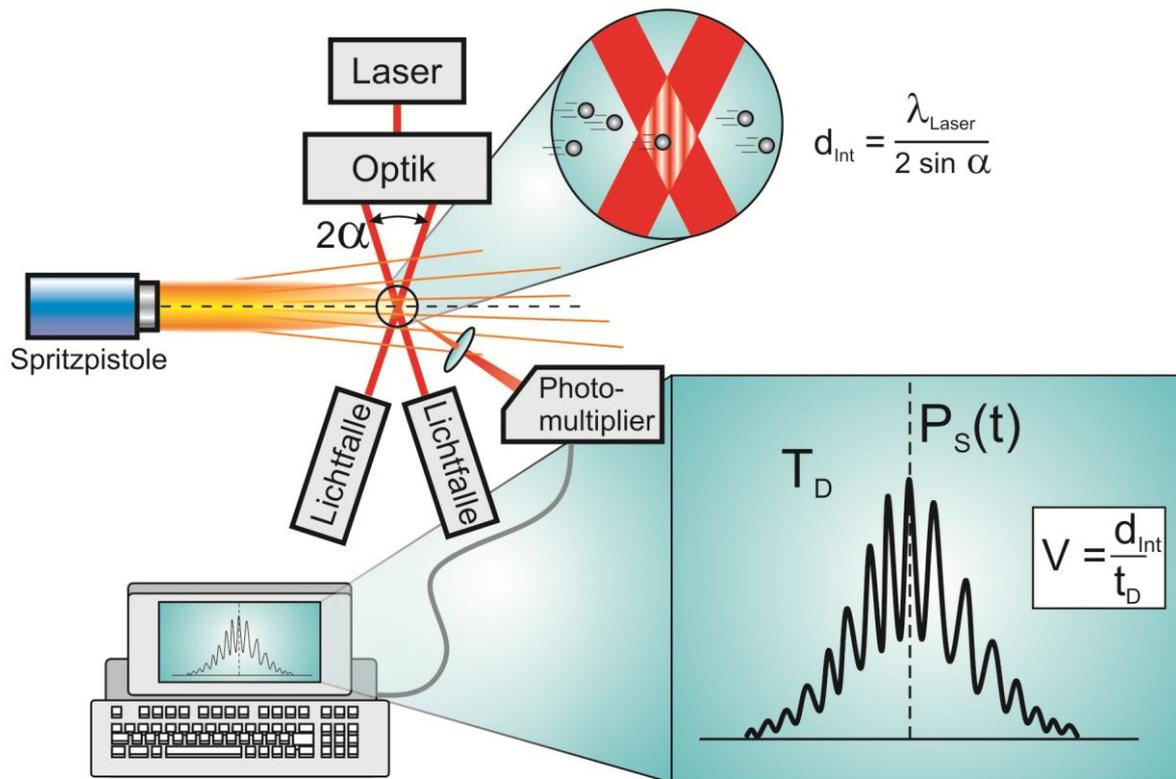


Abb. 2.7.3-2: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Laser-Doppler-Anemometers (LDA).  $\lambda_{\text{Laser}}$  ist hierbei die Wellenlänge des verwendeten Laserlichts,  $\alpha$  der Schnittwinkel der geteilten Laserstrahlen und  $d_{\text{Int}}$  der resultierende Abstand zwischen den Interferenzmaxima im Schnittpunkt der Strahlen. Die Geschwindigkeit  $V$  der Partikel errechnet sich aus dem Quotienten zwischen  $d_{\text{Int}}$  und der Durchtrittzeit  $t_D$  des Partikels von einem Intensitätsmaximum zum nächsten.

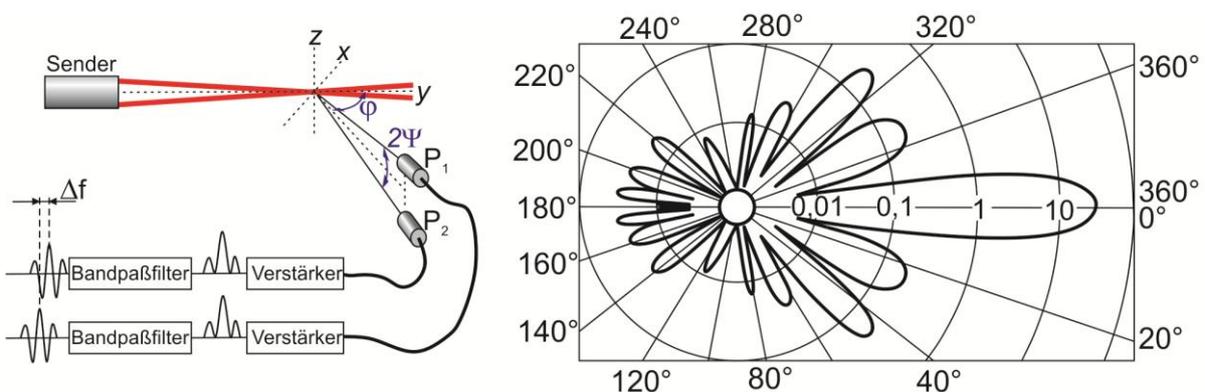


Abb. 2.7.3-3: Schematische Darstellung eines Phasen-Doppler-Anemometers (PDA) (links) und Darstellung der Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit des Streuwinkels bei Lichtstreuung an einem kugelförmigen Partikel (rechts) [Dur1976]

Die Annahme einer linearen Beziehung zwischen Partikelgröße und Phasenverschiebung ist nur für annähernd kugelförmige Partikel gültig und hat daher ihre Grenzen in der thermischen Spritztechnik. Bei der Verwendung agglomeriert-gesinterter oder plasma-sphärodieser Pulver kann von annähernd kugelförmigen Partikeln ausgegangen werden. Bei gebrochenen Pulvern ist jedoch von einem erheblichen Messfehler auszugehen [Hug2007].

Abgesehen von den hier beschriebenen Messprinzipien existieren noch eine Reihe anderer Verfahren, die sich jedoch bislang nicht für die Untersuchung thermischer Spritzprozesse durchgesetzt haben. Daher wird an dieser Stelle nicht näher auf diese Verfahren eingegangen.

### **2.8 Modellierung und Optimierung thermischer Spritzprozesse**

Fortwährend steigende Energie- und Rohstoffpreise erfordern eine stetige Verbesserung der Effizienz in allen Bereichen der Wirtschaft. Das sorgt nicht nur dafür, dass früher ungewöhnliche technische Prozesse heute ihren Weg in den industriellen Alltag finden, sondern bewirkt auch eine effizientere Nutzung etablierter Arbeitsprozesse. Ein Hilfsmittel, um die Effizienz von Arbeitsprozessen zu erhöhen, ist die Nutzung statistischer Methoden [Mon2009]. Während die Statistik ihren Weg bereits seit langem in verschiedene Unternehmensbereiche, wie z.B. der Investitionsplanung, gefunden hat, wird sie bislang noch selten in rein technischen Bereichen eingesetzt. Bei der Untersuchung funktionaler Zusammenhänge im Maschinenbau werden in der Regel mechanische und physikalische Gesetzmäßigkeiten herangezogen, um Vorhersagen zum Verhalten eines bekannten Systems zu treffen. Je komplexer der Prozess jedoch ist, desto höher ist hierbei die Wahrscheinlichkeit, dass unvorhergesehene Wechselwirkungen eintreten, die in einem mechanistisch-physikalischen Modell nicht berücksichtigt werden. In solchen Fällen lohnt es sich Vorhersagen aufgrund empirischer Daten zu treffen, die durch die Messung gewünschter Zielgrößen bei Variation der Prozessparameter gesammelt werden. Die Frage, wie die Prozessparameter dabei sinnvoll variiert werden, spielt dabei eine zentrale Rolle. Im Folgenden wird kurz erläutert weshalb sich die Verwendung der statistischen Modellierung besonders für thermische Spritzprozesse eignet. Des Weiteren werden wichtige Arbeiten, die sich mit unterschiedlichen Modellierungsmethoden des thermischen Spritzens beschäftigen, zusammengefasst.

Das thermische Spritzen gehört zu den Prozessen, die sich aufgrund ihrer vielen Einflussfaktoren und Wechselwirkungen nur beschränkt physikalisch modellieren lassen [Gue2002]. In der Industrie wird daher bis heute gerne die „1-Faktor Methode“ eingesetzt, um Prozesseinstellungen für bestimmte An-

wendungen und Werkstoffe zu optimieren. Dabei wird jeweils ein Parameter nach dem anderen variiert, bis die gewünschten Zielgrößen den bestmöglichen Wert ergeben [Wan2013]. In der Wissenschaft setzt sich hingegen die statistische Versuchsplanung durch. Eine häufig verwendete Versuchsplangemethode ist der Taguchi-Plan mit dem sich besonders der Versuchsaufwand auf ein Minimum reduzieren lässt [Fan2009, Wan2012/1, Hon2014]. In den letzten Jahren finden aber auch komplexere Methoden bei der Analyse und Modellierung thermischer Spritzprozesse Anwendung [Til2009]. Ein Vorteil der statistischen Versuchsplanung ist zum einen die klare Systematik, nach der zunächst wichtige Parameter identifiziert und anschließend modelliert werden können. Zum anderen bietet sie die Möglichkeit durch geeignete Versuchspläne nicht nur Haupteffekte, sondern auch Wechselwirkungen zwischen Stellgrößen zu erfassen und zu quantifizieren. Dadurch lässt sich in kurzer Zeit eine große Bandbreite von Parametern untersuchen und optimieren.

Die Methode den Prozess mathematisch statt physikalisch zu modellieren bietet sich beim thermischen Spritzen deshalb an, weil für eine physikalische Modellierung zwischen den Eingangsgrößen und den Zielgrößen eine Vielzahl von Prozessmessungen nötig wären, die aufgrund der schlechten Zugänglichkeit und hoher Prozesstemperaturen praktisch nicht durchführbar sind. Durch ein statistisches Modell können die Zielgrößen dennoch in gewissem Umfang vorhergesagt werden. Im Extremfall könnte der Prozess sogar als „Black Box“ behandelt werden, da sich die Modellierung rein auf die gemessenen Prozesseingangs- und -ausgangsgrößen stützt, ohne echte Wirkzusammenhänge zu berücksichtigen.

Die einfachste und gängigste Methode hierbei ist die Verknüpfung von Eingangs- und Ausgangsgrößen durch lineare Regressionsmodelle des Typs

$$E(y) = b_0 + b_1 X_1 + \dots + b_n X_n.$$

Gl. 6

Die Datengenerierung für das Erstellen linearer Regressionsmodelle erfolgt meist anhand vollfaktorieller Versuchspläne [Pie2008]. Durch die Verwendung eines teilfaktoriellen Versuchsplans  $2^{n-p}$  kann der Versuchsaufwand reduziert werden, wodurch bei Prozessen mit vielen Einstellparametern die Kosten für Versuche deutlich gesenkt werden können. Während sich bei vollfaktoriellen Plänen sämtliche Wechselwirkungen erfassen lassen, werden durch einen teilfaktoriellen Plan nur Wechselwirkungen zwischen 2 Eingangsgrößen (Wechselwirkungen 1. Ordnung) berücksichtigt. Bei Prozessen, in denen sich bestimmte Wechselwirkungen aus logischen Überlegungen heraus ausschließen lassen, ist es oft sinnvoll, sich zu Gunsten eines verringerten Versuchsauf-

wandes auf die Wechselwirkungen 1. Ordnung zu beschränken. Das Regressionsmodell lässt sich damit um folgende Wechselwirkungs-Terme erweitern:

$$E(y) = b_0 + b_1X_1 + \dots + b_nX_n + b_{1,2}X_1X_2 + \dots + b_{(n-1,n)}X_{(n-1)}X_n \quad \text{Gl. 7}$$

Die Abbildung quadratischer Abhängigkeiten in einem Regressionsmodell erfordert eine Erweiterung des Versuchsplans um sogenannte Sternpunkte. An diesen Punkten befinden sich alle Parameter auf dem mittleren Level bis auf einen, der sich auf einem extrem niedrigen bzw. hohen Level befindet. Für jeden Parameter muss dem Versuchsplan jeweils ein Sternpunkt mit niedriger und ein Sternpunkt mit hoher Einstellung des Parameters hinzugefügt werden. Das entsprechende Regressionsmodell mit quadratischen Termen lautet dann wie folgt:

$$E(y) = b_0 + b_1X_1 + c_1X_1^2 + b_2X_2 + c_2X_2^2 + \dots + b_nX_n + c_nX_n^2 + b_{1,2}X_1X_2 + \dots + b_{(n-1,n)}X_{(n-1)}X_n \quad \text{Gl. 8}$$

Solche Versuchspläne werden als zentral zusammengesetzt bezeichnet und können genutzt werden, um Zusammenhänge zwischen mehreren Parametern als Antwortflächen (Response Surfaces) darzustellen [Pie2008]. Antwortflächen lassen sich aber auch durch  $X^3$  Matrizen und Box-Behnken-Pläne erstellen, die jedoch mit zunehmender Parameterzahl gegenüber dem zentral zusammengesetzten Plan entweder mehr Versuche benötigen oder nur einen kleineren Parameterraum abbilden können.

Die Systematik, mit der diese Versuchspläne einen Parameterraum abbilden, lässt sich im 3-dimensionalen Fall (3 Eingangsgrößen) anschaulich darstellen:

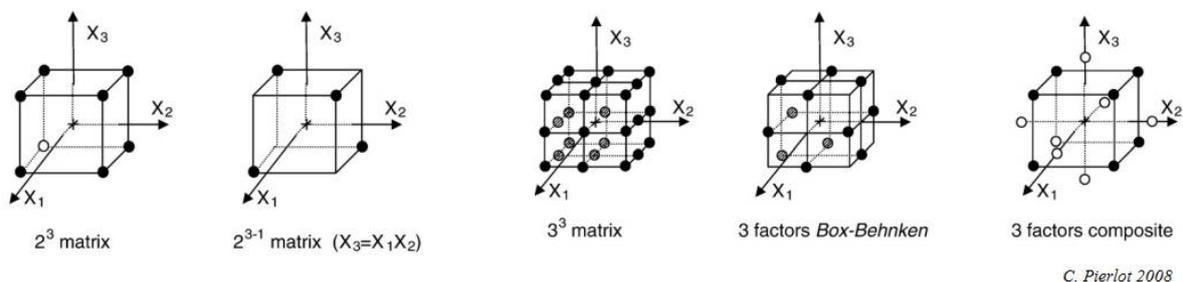


Abb. 2.8: Bildliche Darstellung statistischer Versuchspläne für drei Eingangsgrößen  $X_1$ ,  $X_2$  und  $X_3$  [Pie2008]

Bei der Wahl der Modelltypen und Modellierungsmethoden gibt es jedoch auch Ansätze, die komplexer sind als lineare Regressionsmodelle. Beispielsweise wurden schon neuronale Netze eingesetzt, um einen Plasma-Spritzprozess zu modellieren [Mis2012]. Dennoch wird auch bei diesem Ansatz keine Adaption der Modelle auf tagesabhängige zufällige Störgrößen

verwendet. Da thermische Spritzprozesse aber in der Regel große Schwankungen in der Reproduzierbarkeit der Spritzergebnisse zeigen, stellt sich hier die Frage, ob die Vernachlässigung tagesabhängiger Prozessschwankungen die Genauigkeit der Vorhersage derart verringert, dass der Vorteil einer komplexeren Modellwahl aufgehoben wird.

Aus diesem Grund wird in der vorliegenden Arbeit auf die Anwendung komplexerer Modelle verzichtet. Stattdessen wird für die Modellierung der Partikeleigenschaften ein Korrekturfaktor eingesetzt, der tagesabhängige Schwankungen berücksichtigt. Mit diesen Modellen werden die Wirkzusammenhänge zwischen Prozessparametern, Partikeleigenschaften im Flug und den Schichteigenschaften analysiert und die Schichteigenschaften optimiert. Die im Modell enthaltenen Aussagen über Haupteffekte und Wechselwirkungen werden anschließend mit materialwissenschaftlichen Methoden interpretiert und bewertet.

Ähnlich wie bei TILLMANN et al. wird zur Optimierung der Spritz- und Handlingparameter die Methode der multikriteriellen Optimierung mittels Wünschbarkeiten eingesetzt [Til2009]. Da das Ziel dieser Arbeit eine Optimierung der Schichtsysteme auf mehrere Anwendungsfälle mit unterschiedlichen Anforderungen ist, kommt der Auswahl der Wünschbarkeitsfunktionen unterschiedlicher Zielgrößen eine besondere Bedeutung zu.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Probengeometrien und -werkstoffe

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die häufigsten spritztechnischen Anwendungen des HVOF-Verfahrens im Bereich rotationssymmetrischer oder ebener Funktionsflächen zu finden sind [Sar1999, Bar2005], werden für die Ermittlung der Zusammenhänge zwischen den Spritzparametern und den resultierenden Schichteigenschaften sowohl Rohr- als auch Flachproben eingesetzt. Während für Untersuchungen der metallographisch erfassbaren Schichteigenschaften praktisch jede Probenform möglich ist, müssen für andere Versuche, wie Verschleißtests, Splat-Untersuchungen oder E-Modul Messungen bestimmte Probenformen gewählt werden, die in der entsprechenden Testapparatur eingesetzt werden können. Bei Rundproben unterschiedlicher Durchmesser muss jedoch davon ausgegangen werden, dass die Krümmung der Oberfläche Auswirkungen auf die Schichteigenschaften haben kann. Grund dafür ist der Winkel, in dem die Partikel auf der Probenoberfläche auftreffen. Wie in Kapitel 2.5.5 beschrieben, führen flache Spritzwinkel zu erhöhten Porositätswerten und verringerten Verschleißbeständigkeiten [Til2010/3, Hou2010]. Wenn ein Spritzstrahl bei runden Proben genau auf die Achse der Rundprobe ausgerichtet ist, treffen dennoch die Partikel, die sich nicht genau entlang der Spritzstrahl-Mittelachse bewegen, in einem geneigten Aufprallwinkel auf die Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen dem Aufprallwinkel der Partikel auf der Oberfläche, der Spritzstrahlbreite und dem Probendurchmesser ergibt sich rein geometrisch (Abbildung 3.1):

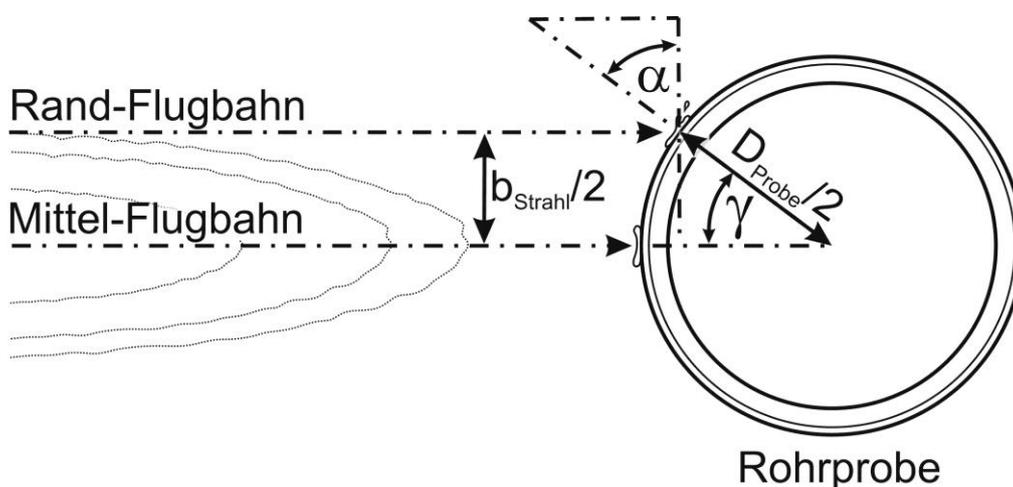


Abb. 3.1: Geometrische Beziehung zwischen der Spritzstrahl-Breite  $b_{\text{Strahl}}$ , dem Probendurchmesser  $D_{\text{Probe}}$  und dem Winkel  $\alpha$  zwischen Partikelflugbahn und Probenoberfläche.

Der Spritzwinkel  $\alpha$  der Partikel im Randbereich des Spritzstrahls ergibt sich daraus wie folgt:

$$\alpha = \arccos\left(\frac{b_{\text{Strahl}/2}}{D_{\text{Probe}/2}}\right) \quad \text{Gl. 9}$$

Beim HVOF-Verfahren führen erst Spritzwinkel  $<75^\circ$  zu merklichen Änderungen der Schichteigenschaften [Til2010/2, Hou2010]. Daraus ergibt sich ein Verhältnis zwischen Spritzstrahlbreite und Probendurchmesser, das nicht überschritten werden sollte.

$$\arccos\left(\frac{b_{\text{Strahl}/2}}{D_{\text{Probe}/2}}\right) > 75^\circ \quad \text{Gl. 10}$$

$$\arccos\left(\frac{b_{\text{Strahl}}}{D_{\text{Probe}}}\right) > 75^\circ \quad \text{Gl. 11}$$

$$\frac{b_{\text{Strahl}}}{D_{\text{Probe}}} < \cos 75^\circ \quad \text{Gl. 12}$$

$$\frac{b_{\text{Strahl}}}{D_{\text{Probe}}} < 0,2588 \quad \text{Gl. 13}$$

Wenn Dieses Verhältnis eingehalten wird, treffen die Spritzpartikel im Randbereich des Spritzstrahls in einem Winkel  $>75^\circ$  auf die Oberfläche. Messungen der Spritzstrahlbreite mittels Laser-Doppler-Anemometer (LDA)<sup>1</sup> vor der Probenauswahl ergeben für unterschiedliche Spritzparameter eine maximale Partikelstrahlbreite von 12 mm, woraus entsprechend Gl. 13 ein minimaler Probendurchmesser von 46,92 mm resultiert.

Bei dieser Betrachtung sollte berücksichtigt werden, dass der kritische Spritzwinkel von  $75^\circ$  in den Arbeiten von TILLMANN et al. und HOUDKOVA et al. anhand von geneigten Flachproben gemessen wurde. Dabei treffen sämtliche Partikel des Spritzstrahls im geneigten Winkel auf der Oberfläche auf. Bei der Beschichtung von Rundproben hingegen wird der Partikelstrahl entlang der Mittelachse über die rotierende zylindrische Oberfläche geführt. Für die Partikel in der Mitte des Spritzstrahls kann daher unabhängig vom Probendurchmesser ein Spritzwinkel von  $90^\circ$  angenommen werden. Die hier errechnete Verringerung des Spritzwinkels aufgrund der Probenkrümmung betrifft nur die Partikel, die sich im Randbereich des Spritzstrahls befinden. Da die Partikeldichte zum Rand des Spritzstrahls hin geringer wird [Pla2002], ist hier ein sehr viel kleinerer Anteil an Partikeln betroffen als bei einer geneigten Flachprobe. Deshalb ist davon auszugehen, dass der von TILLMANN et al. und HOUDKOVA et

<sup>1</sup> Messung durchgeführt von Dr. S.Zimmermann, Universität der Bundeswehr, München

al. beschriebene Effekt der Schichtbeeinflussung nicht sofort bei dem errechneten  $b/D$ -Verhältnis von 0,2588 auftritt, sondern erst bei höheren  $b/D$ -Verhältnissen. Dennoch wird der Zusammenhang zwischen Schichteigenschaften und  $b_{\text{Strahl}}/D_{\text{Probe}}$ -Verhältnis bei der Auswahl der Probengeometrien berücksichtigt, um eine Beeinflussung durch den genannten geometrischen Zusammenhang sicher auszuschließen.

### 3.1.1 Verwendete Substrate

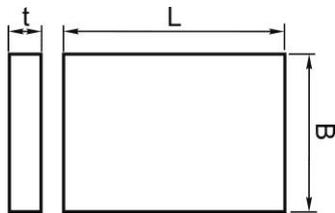
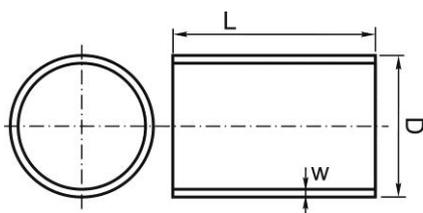
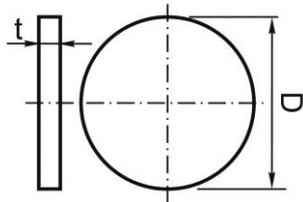
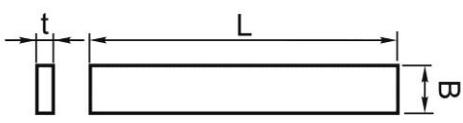
Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen werden verschiedene Probengeometrien beschichtet, um sie anschließend metallographisch, physikalisch, mechanisch und tribologisch zu prüfen. Die jeweils verwendete Geometrie ergibt sich aus der Untersuchungsmethode für die eine Probe vorgesehen ist. Tabelle 3.1.1 fasst die in den Untersuchungen genutzten Probengeometrien und die dabei verwendeten Werkstoffe zusammen.

Flachproben der Größe 50 x 70 mm und Rundproben mit einem Durchmesser von 48,3 mm x 3,2 mm dienen der Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Spritzparametern und metallographischen Schichteigenschaften. Anhand von Rundproben mit Durchmessern größer und kleiner als 48,3 mm wird die Abhängigkeit zwischen Probendurchmessern und Schichteigenschaften ermittelt. Rundproben mit unterschiedlichen Wandstärken werden eingesetzt, um den Zusammenhang zwischen Wandstärke, Probenaufheizung und resultierenden Schichteigenschaften festzustellen. Zur Messung der E-Moduln in Abhängigkeit von den Spritzparametern werden schlankere Flachproben verwendet, die sich für die Messung mittels akustischer Eigenfrequenzmessung eignen.

Für die tribologischen Untersuchungen der Schichten wird zum einen ein modifizierter Schleifprozess und zum anderen das Pin-On-Disk-Verfahren eingesetzt. Bei dem modifizierten Schleifprozess können die Rundproben verwendet werden, die auch für die Ermittlung metallographischer Schichteigenschaften eingesetzt werden. Der Probenhalter des Pin-On-Disc-Prüfstandes erfordert scheibenförmige Proben mit einem Durchmesser von 40 mm.

Die Untersuchung von Splatformen in Abhängigkeit von Spritzparametern werden anhand polierter runder Plättchen aus C45 durchgeführt. Für die Analyse des Einflusses der Substrattemperatur und Substrathärte auf die Splat-Morphologie werden Proben aus Vergütungsstahl des Typs 42CrMo4 (1.7225) verwendet, mit dem über unterschiedliche Wärmebehandlungen gezielt abgestufte Härtegrade eingestellt werden können.

Tab. 3.1.1: Liste der verwendeten Probengeometrien, Werkstoffe sowie Untersuchungsmethoden für die sie eingesetzt werden.

Probenform und Werkstoff	Versuche	Maße [mm]
 <p>C45 (1.0503)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfluss der Spritzparameter</li> <li>Einfluss der Substratdicke</li> </ul>	<p>L = 70 B = 50 t = 10</p>
 <p>S235 (1.0038)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfluss der Spritzparameter</li> <li>Verschleißtests (Schleifband)</li> </ul>	<p>D = 48,3 L = 100 w = 2,5 5 7,5 10</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfluss des Durchmessers</li> </ul>	<p>D = 30-70 L = 100 w = 2,5</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einfluss der Substratdicke</li> </ul>	<p>D = 48,3 L = 100 w = 2,5-10</p>
 <p>C45 (1.0503) und 42CrMo4 (1.7225)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verschleißtests (Pin-on-Disc)</li> </ul>	<p>D = 40 t = 6</p>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Splat-Untersuchungen</li> </ul>	<p>D = 40 t = 1</p>
 <p>C45 (1.0503)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>E-Modul-Messungen</li> </ul>	<p>L = 120 B = 20 t = 5</p>

### 3.1.2 Substratvorbehandlung

Alle Substrate, auf deren Oberflächen eine durchgängige Spritzschicht erzeugt werden soll, werden zunächst in einem Ultraschallbad gereinigt, durch Sandstrahlen mit Edelkorund der Sorte EKF 100 aufgeraut und anschließend erneut in einem Ultraschallbad gereinigt. Die Sandstrahl-Parameter sind Tabelle 3.1.2-1 zu entnehmen. Diese Parameter entsprechen den von BAUMANN als optimal angegebenen Einstellungen für das Beschichten mit dem HVOF-Verfahren [Bau2012]. Die aufgeraute und gereinigte Oberfläche sorgt beim Beschichten für eine gute Anbindung des Spritzzusatzwerkstoffs an das Substrat und garantiert eine gute mechanische Verklammerung der Splats. Eine unnötig hohe Rauheit, welche die Haftfestigkeit der Schichten nicht weiter steigert, wird durch die Begrenzung des Trägergasdrucks und des Strahlabstandes vermieden. Der flache Strahlwinkel von 45° sorgt dafür, dass nur wenige Korundpartikel in der Probenoberfläche haften bleiben. Diese lassen sich durch ein anschließendes Ultraschallbad entfernen. Proben zum Abscheiden weniger Splats werden poliert, da es Splats auf einer glatten Oberfläche möglich ist sich ohne die Beeinflussung durch die Oberflächentopographie zu verformen. Dadurch können die Kontur sowie die Topographie der Splats besser identifiziert und das Fließverhalten interpretiert werden. Die Polierschritte und -parameter sind in Tabelle 3.1.2-2 aufgeführt.

Tab. 3.1.2-1: Sandstrahlparameter

Strahlmittel	Druck	Abstand	Winkel
EKF 100	4,0 bar	100 mm	45°

Tab. 3.1.2-2: Schleif- und Polierschritte für Splat-Proben

Schleifvorgang	Korngröße [µm]	U/min	Dauer [min]	Laufrichtung	Kühlmittel	Druckkraft [N]
S1	127,0	300	6	Gleichlauf	Wasser	30
S2	25,8	300	6	Gleichlauf	Wasser	30
S3	15,3	300	6	Gleichlauf	Wasser	30
Läppvorgang	Korngröße [µm]	U/min	Dauer [min]	Laufrichtung	Kühlmittel/ Tropfstufe	Druckkraft [N]
L1	9	150	6	Gleichlauf	Lubricant/ 10	20

Poliervorgang	Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]	U/min	Dauer [min]	Laufrichtung	Kühlmittel/ Tropfstufe	Druckkraft [N]
P1	6	150	6	Gegenlauf	Lubricant/ 12	20
P2	3	150	6	Gegenlauf	Lubricant/ 12	20
P3	1	150	4	Gegenlauf	Lubricant/ 12	20

### 3.2 Spritzzusatzwerkstoffe

Das HVOF-Verfahren findet seine Anwendung hauptsächlich im Bereich des Verschleißschutzes. Trotz seiner gesundheits- und umweltschädlichen Eigenschaften ist hier das WC-Co-System das am weitesten verbreitete Spritzmaterial und hat damit die größtmögliche Industrierelevanz. Im Bereich der WC-basierten Cermet-Pulver sind derzeit zwei Forschungstrends zu verzeichnen. Zum einen werden Pulver mit immer feineren Karbiden angeboten, zum anderen wird versucht, das gesundheitsschädliche Kobalt durch andere Metalle/Legierungen zu ersetzen. Wie bereits in den Kapiteln 2.3 und 2.4 beschrieben, gibt es derzeit Spritzpulver mit Fe-Basis-Matrix, die zur Substitution des WC-Co-Systems geeignet sind sowie eine Reihe feinkarbidische Pulver, die geringere Porositäten und Rauheiten versprechen. Kommerziell sind diese Werkstoffe jedoch erst seit wenigen Jahren erhältlich und liegen aufgrund der geringeren Nachfrage preislich noch deutlich über den herkömmlichen WC-Co Standardpulvern. Die bislang geringe Nachfrage hat ihren Ursprung in der fehlenden Erfahrung thermischer Spritzbetriebe mit diesen neuen Materialien. Um diese großflächig in der Industrie zu etablieren, müssen Kenndaten und Parameter bereitgestellt werden, die es den Anwendern erlauben, ohne großen eigenen Versuchsaufwand zuverlässige Schichten für ihre Anwendungen zu erzeugen.

Aus diesem Grund wurden für die hier vorgestellte Arbeit drei verschiedene Pulver ausgewählt: Ein feinkarbidisches WC-Co-System, welches einerseits eine höhere Verschleißbeständigkeit verspricht als das WC-Co Standardpulver mit gröberem Karbiden und andererseits eine geringere Rauheit der Schicht erzeugen soll, welche den Nachbearbeitungsaufwand der Schichten reduziert. Das zweite Pulver enthält eine Matrix aus Eisen, Chrom und Aluminium. Laut dem Hersteller, H.C. STARCK, zeichnet es sich durch verbesserte Korrosionseigenschaften gegenüber WC-Co aus und verfügt über gleichermaßen gute Verschleißigenschaften. Als dritter Werkstoff wurde ein WC-Co Standardpulver eingesetzt. Es dient als Referenz für die Leistungsfähigkeit der beiden

neuen Spritzwerkstoffe und soll zudem aufzeigen, in wie weit sich auch bei diesem Werkstoff die Schichteigenschaften durch eine gezielte Anpassung der Spritzparameter einstellen lassen. Abbildung 3.2 zeigt die Morphologie der Pulverkörner im Ganzen und im Querschliff sowie die zugehörige Korngrößen- und Karbidgrößenverteilung.

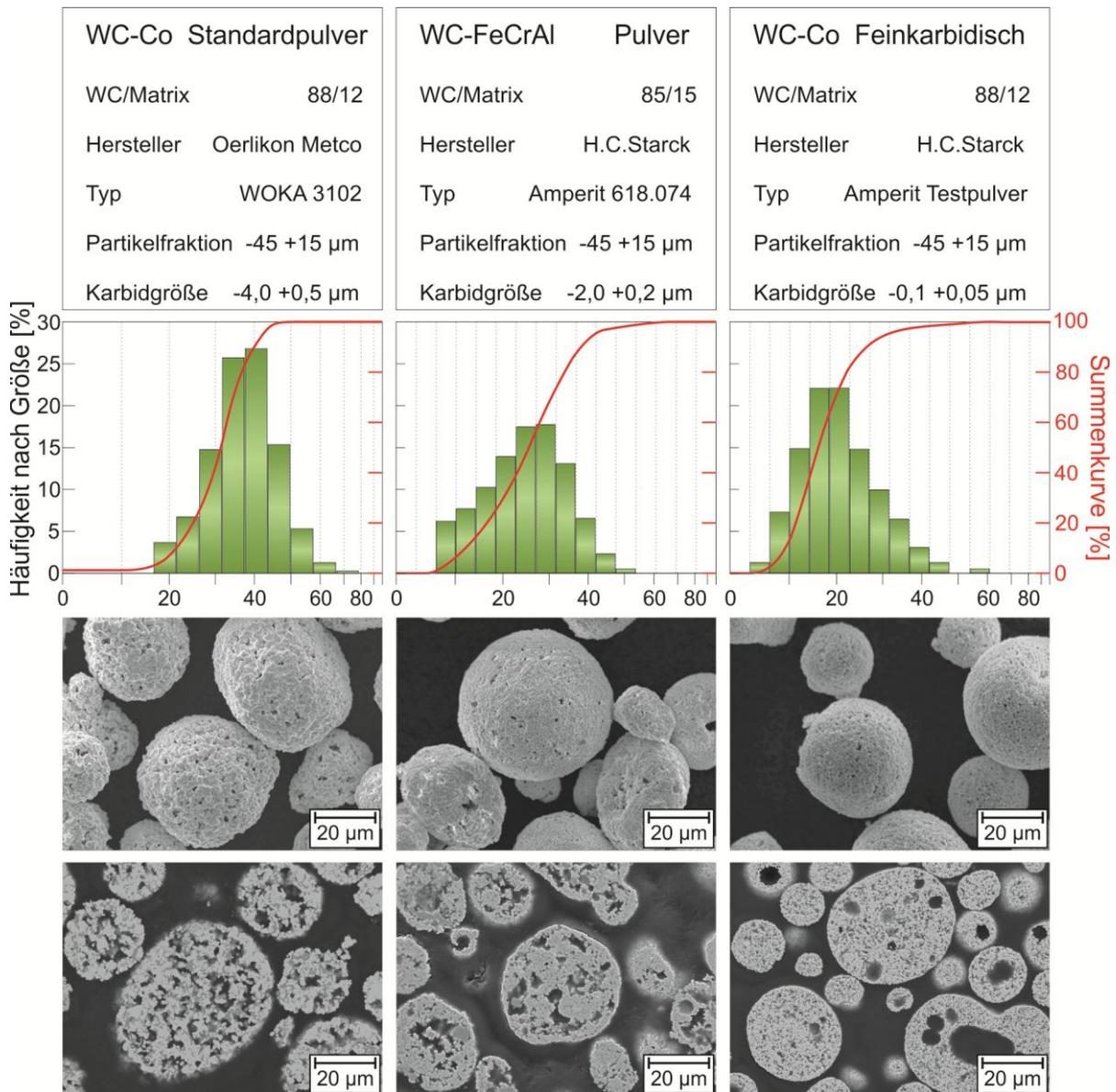


Abb. 3.2: Pulverspezifikationen, Partikelgrößenverteilungen und Morphologie der verwendeten 3 Pulver im Vergleich

Tab. 3.2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Pulversorten

Pulver	W	C	Co	Fe	Cr	Al
WC-Co Standardpulver	82.3	5.5	12.1	0.1	0	0
WC-FeCrAl Pulver	79.2	5,3	-	9.8	4,2	1,5
WC-Co Feinkarbidisch	82,7	5,4	11,9	-	-	-

Alle drei Pulver sind agglomeriert gesintert und weisen eine dem entsprechende kugelige Form und poröse Oberflächenstruktur auf. Obwohl alle Pulver vom jeweiligen Hersteller mit einer Kornfraktion von  $-45+15\mu\text{m}$  angegeben werden, zeigen die Laserdiffraktogramme, dass die Agglomeratgrößen beim WC-Co Standardpulver im Durchschnitt etwas größer sind als beim WC-FeCrAl und dem feinkarbidischen WC-Co Pulver. Die chemische Zusammensetzung der Pulver ist Tabelle 3.2 zu entnehmen.

### 3.3 HVOF Prozess

Für die Beschichtungsversuche wird ein HVOF-System des Typs WokaJet 400 von Sulzer Metco eingesetzt. Aufgrund der weiten Verbreitung dieses Brenner-typs besitzt er eine hohe Industrierelevanz und eignet sich daher gut für den in dieser Untersuchung angestrebten Zweck, die Wirkzusammenhänge zwischen Spritzparametern und verschiedenen Zieleigenschaften für bedarfsgerechte Beschichtungen mit WC-basierten Spritzpulvern zu analysieren. Abbildung 3.3 zeigt einen Querschnitt sowie den schematischen Aufbau des Brenners von innen.

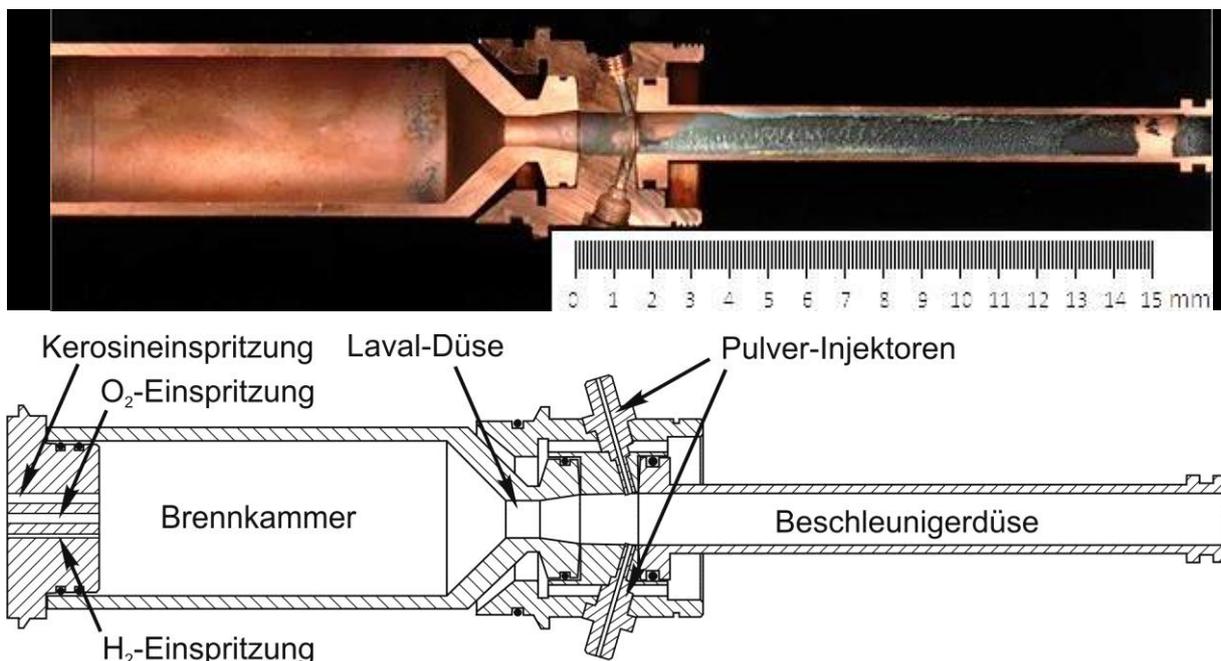


Abb. 3.3: Schnitt durch einen Brenner des Typs WokaJet 400 (oben) und schematische Darstellung der inneren Brennerkomponenten (unten).

Das System arbeitet mit einer einzelnen Brennkammer, in der Kerosin und Wasserstoff durch getrennte Düsen eingeleitet und verbrannt werden. Eine zusätzliche Wasserstoffleitung dient zur Zündung einer Initialflamme (Pilotflamme) und zur Messung des Brennkammerdrucks. Eine Nutzung des Was-

serstoffs als Brennstoff im Beschichtungsprozess ist bei diesem System nicht vorgesehen. Der Spritzzusatzwerkstoff wird direkt hinter der Laval-Düse in einer Mischkammer beidseitig in einem Winkel von  $75^\circ$  radial zugeführt. Als Pulverfördergas wird hierbei Stickstoff verwendet. Die inneren Brennerkomponenten bestehen aus einer kupferreichen Aluminium-Bronze und werden von der Brennkammer bis zur Beschleunigerdüse komplett mit Kühlwasser umspült. Die im realen Schnitt durch das System sichtbaren Verunreinigungen in der Brennkammer und der Beschleunigerdüse zeigen, in welchen Bereichen die Komponenten am schnellsten zum Verrußen (in der Brennkammer) bzw. zu Anbackungen neigen (in der Beschleunigerdüse). Aus strömungstechnischer Sicht fallen hier die scharfkantigen Übergänge zwischen dem konvergenten und dem divergenten Bereich der Laval-Düse, sowie die zylindrische Form des engsten Querschnitts der Laval-Düse und der Beschleunigerdüse auf. Diese für Strömungsmaschinen ungewöhnlich gestalteten Bereiche vermitteln den Eindruck nicht strömungsoptimiert zu sein und werden daher im späteren Verlauf dieser Arbeit noch genauer beleuchtet.

Ein Twin 120AH Pulverfördersystem versorgt den Brenner kontinuierlich mit Spritzzusatzwerkstoff. Die Steuerung des Brennstoffs, der Hilfsgase sowie der Pulverfördertrate erfolgen über eine MultiCoat Einheit von Sulzer Metco. Über die Steuereinheit werden während des Prozesses einige kritische Prozessgrößen, wie der Brennkammerdruck, die momentane Kühlleistung und der Zustand aller Kontrollsensoren angezeigt, sodass Prozessstörungen während des Betriebs sofort erkannt werden.

Ein wichtiger Parameter bei der Durchführung von thermischen Spritzversuchen, der nicht direkt von der Steuereinheit des Brenners erfasst wird, ist die Brennerbewegung. Konstante und reproduzierbare Überlaufgeschwindigkeiten, Spritz- und Mäanderbahnabstände sind für zuverlässige Messergebnisse und eine gleichbleibende Schichtqualität erforderlich. Für eine optimale Positioniergenauigkeit und kurze Beschleunigungswege bei Richtungswechseln wird daher ein 6-Achsen Knickarmroboter vom Typ ABB IRB 4600 als Bewegungssystem genutzt. Die Programmierung erfolgt über die zugehörige Software RobotStudio. Die hohe Flexibilität des Systems gegenüber einer Linearbewegungseinheit verkürzt die Versuchsdauer bei Beschichtungsprozessen mit kombinierten Partikelstrahl- und Substrattemperaturmessungen enorm.

### **3.4 Versuchsplanung**

Da das Ziel der hier vorgestellten Arbeit die Optimierung der Schichteigenschaften auf unterschiedliche Problemstellungen ist, kommt der Erfassung der Wirkzusammenhänge und damit auch der Versuchsplanung eine hohe Bedeu-

tung zu. Für die Versuche wird eine Kombination aus statistischer Versuchsplanung mit Modellierung und Ein-Faktor-Methodik genutzt. Die statistische Versuchsplanung dient dabei der Ermittlung der wichtigsten Einflussparameter der am HVOF-System einstellbaren Größen. Diese Zusammenhänge werden anschließend mathematisch modelliert, sodass die resultierenden Schichteigenschaften mittels Wünschbarkeitsfunktionen hinsichtlich verschiedener Schichteigenschaften optimiert werden können. Diese optimierten Schichten werden anschließend unter Variation der Handlingparameter und unterschiedlicher Substrateigenschaften per Ein-Faktor-Methode verspritzt. Eine bewusste Einschränkung erfolgt bei der Auswahl der zu modellierenden Spritzparameter indem die Beschleunigerdüse nicht in den statistischen Versuchsplan eingeht. Für die WokaJet 400 stehen 3 unterschiedlich lange Beschleunigerdüsen zur Verfügung: eine 4, eine 6 und eine 8 Zoll lange Düse. In Vorversuchen wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass die Partikelgeschwindigkeiten bei der 4 Zoll Düse bedeutend geringer ausfallen als bei der 6 und 8 Zoll Düse. Bei der 8 Zoll Düse hingegen kommt es bei der Verwendung des feinkarbidischen Pulvers schon nach kurzen Betriebszeiten zu massiven Anbackungen an der Düsenwand. Als Folge entstehen hohe Staudrücke in der Düse, die den Fördergasdruck der Pulverschläuche übersteigen. Dadurch gelangen heiße Verbrennungsgase in die Pulverschläuche, was zum Erweichen und schließlich zum Platzen der Schläuche führt. Für die Betrachtung der Wirkzusammenhänge zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften und Schichteigenschaften werden daher ausschließlich 6 Zoll lange Beschleunigerdüsen verwendet, die sich unter allen Spritzbedingungen als geeignet erweisen.

### **3.4.1 Statistische Versuchsplanung:**

#### Screening-Versuche

Screening-Versuche dienen einer ersten Abschätzung, welche der getesteten Parameter einen relevanten Einfluss auf die beobachteten Zielgrößen haben. In diesem Schritt steht noch nicht die Modellierung der Zusammenhänge im Vordergrund, sodass in der Regel nur 2 Versuchseinstellungen (Parameter auf hohem Level und Parameter auf niedrigem Level) verwendet werden. Die Wahl der zu verwendenden hohen und niedrigen Parameterlevel ist entscheidend für die spätere Auswertbarkeit und Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Für eine maximale Aussagekraft der Ergebnisse sind möglichst weit auseinander liegende Werte von Vorteil. Dabei muss sichergestellt sein, dass die gewählten Einstellungen auswertbare Schichten erzeugen, d.h. ausreichende Schichtdicken produzieren, die zur Messung der Schichteigenschaften geeignet sind. Unter Beachtung dieser Anforderungen wurden für die hier durchge-

fürten Screening-Versuche die in Tabelle 3.4.1-1 angegebenen Screeningparameter verwendet.

*Tab. 3.4.1-1: Screeningparameter für die Einflussgrößen Kerosinfluss ( $\dot{m}_{\text{Kerosin}}$ ), Lambda-Wert ( $\lambda$ ), Pulverförderrate ( $\dot{m}_{\text{Pulver}}$ ), Spritzabstand ( $d_{\text{SA}}$ ), Trägergasfluss ( $\dot{m}_{\text{Fördergas}}$ ), Überlaufgeschwindigkeit ( $V_{\text{Brenner}}$ ) und Umdrehungsgeschwindigkeit des Pulverrührers ( $V_{\text{Rührer}}$ )*

Versuch	$\dot{m}_{\text{Kerosin}}$ [l/h]	$\lambda$	$\dot{m}_{\text{Pulver}}$ [g/min]	$d_{\text{SA}}$ [mm]	$\dot{m}_{\text{Fördergas}}$ [NLPM]	$V_{\text{Brenner}}$ [mm/s]	$V_{\text{Rührer}}$ [U/min]
1	15	1,1	38	350	4,6	607	180
2	22	1,1	38	350	4,6	607	180
3	18,5	0,9	38	350	4,6	607	180
4	18,5	1,3	38	350	4,6	607	180
5	18,5	1,1	13	350	4,6	607	180
6	18,5	1,1	63	350	4,6	607	180
7	18,5	1,1	38	250	4,6	607	180
8	18,5	1,1	38	450	4,6	607	180
9	18,5	1,1	38	350	4,2	607	180
10	18,5	1,1	38	350	5	607	180
11	18,5	1,1	38	350	4,6	253	180
12	18,5	1,1	38	350	4,6	961	180
13	18,5	1,1	38	350	4,6	607	72
14	18,5	1,1	38	350	4,6	607	288
15	18,5	1,1	38	350	4,6	607	180
16	18,5	1,1	38	350	4,6	607	180
17	18,5	1,1	38	350	4,6	607	180

Wie Tabelle 3.4.1-1 zu entnehmen ist, werden die Screening-Versuche nach der Ein-Faktor-Methode durchgeführt. Dabei werden alle Parameter bis auf einen konstant auf den arithmetischen Mittelwert zwischen minimalem und maximalem Level eingestellt. Zusätzlich zu diesen 14 Versuchen werden drei Zentralpunkte (Versuche 15-17) eingesetzt, bei denen sämtliche Parameter auf ihre arithmetischen Mittelwerte eingestellt werden. Anhand dieser Versuche wird die Standardabweichung der Versuche abgeschätzt. Zusätzlich kann der Mittelwert dieser drei Ergebnisse als dritter Punkt in der graphischen Auswertung der Parametereinflüsse genutzt werden. Die Durchführung der Versuche erfolgt in einer randomisierten Reihenfolge, um systematische Störgrößen aus den Ergebnissen herauszumitteln.

Da sich die drei Pulver in ihrer Agglomeratgröße, ihrem spezifischen Gewicht, und der Förderbarkeit nicht wesentlich unterscheiden, werden die Screening-Versuche nur mit einer Pulversorte durchgeführt. Durch die Ähnlichkeit der Pulvereigenschaften ist davon auszugehen, dass Spritzparameter die auf eines der verwendeten Pulver keinen belegbaren Einfluss ausüben, auch bei den beiden anderen Pulvern keinen wesentlichen Einfluss haben. Als Pulver für die Screening-Versuche wurde das WC-FeCrAl Pulver ausgewählt, da seine Karbidgröße zwischen der des WC-Co Standardpulvers und der des feinkarbidischen Pulvers liegt. Darüber hinaus ist die neue Zusammensetzung der Matrix möglicherweise für Oxidationseffekte anfällig, was gegebenenfalls messbare Effekte hervorrufen könnte, die bei den Co-Matrix Pulvern nicht auftreten. Durch dieses Vorgehen sollten alle möglichen Einflüsse bei den Screening-Versuchen erfasst werden.

### Zentral zusammengesetzte Versuchspläne

Nach Festlegung der vier zu modellierenden Spritzparameter werden diese für jeden der drei Werkstoffe in einem randomisierten, zentral zusammengesetzten Versuchplan (Central Composite Design / CCD) auf Rund- und Flachproben appliziert. Die Randomisierung verhindert, dass eventuelle Störeffekte, die sich über die Betriebsdauer des Brenners hinweg entwickeln und nicht direkt mit den Spritzparametern zusammenhängen, eine Verschiebung der Durchschnittswerte der Messgrößen bewirken. Solche Störeffekte können z.B. Anbackungen und Auswaschungen in den Beschleunigerdüsen oder das Verrußen der Brennkammer sein. Eine kontinuierliche Verschiebung der Messgrößen über die Zeit kann durch die im Versuchsplan verteilten Zentralpunkte (Versuche auf mittlerem Parameterlevel) identifiziert werden. Das Versuchsdesign ist in Tabelle 3.4.1-2 zusammengefasst. Das Design wird hier noch ohne konkrete Angaben der auszuwählenden Spritzparameter sondern in der mathematisch kodierten Form gezeigt, da sich die auszuwählenden Parameter und deren Parameterlevel erst durch die Ergebnisse der Screening-Versuche ergeben. Die Tabelle zeigt einen zentral zusammengesetzten Versuchsplan mit vier Stellgrößen. Die Grenzen der Parameterlevel werden später entsprechend den Ergebnissen der Screeningversuche so gewählt, dass bei allen Einstellungen eine auswertbare Schichtdicke von mindestens 200 µm Stärke abgeschieden wird. Die signifikanten Parameter sowie die Faktorenlevel werden daher erst in Kapitel 4 aufgeführt.

Tab. 3.4.1-2: Randomisierter orthogonaler zentral zusammengesetzter Versuchsplan in mathematisch kodierter Form mit 4 Stellgrößen und 6 Zentralpunkten. Der Versuchsplan ist in 2 Blöcke unterteilt: V-01 bis V-20 besteht aus Punkten des vollfaktoriellen Teils des Versuchsplans sowie 4 Zentralpunkten, V-21 bis V-30 besteht aus den Sternpunkten des Versuchsplans mit 2 zusätzlichen Zentralpunkten.

Versuche	Parameter 1	Parameter 2	Parameter 3	Parameter 4
V-01	1	-1	1	-1
V-02	1	1	1	1
V-03	-1	-1	1	-1
V-04	-1	-1	-1	1
V-05	0	0	0	0
V-06	0	0	0	0
V-07	-1	1	1	-1
V-08	-1	1	-1	1
V-09	1	1	-1	1
V-10	1	-1	-1	-1
V-11	0	0	0	0
V-12	-1	1	-1	-1
V-13	1	1	-1	-1
V-14	-1	1	1	1
V-15	1	-1	1	1
V-16	-1	-1	1	1
V-17	-1	-1	-1	-1
V-18	1	1	1	-1
V-19	0	0	0	0
V-20	1	-1	-1	1
V-21	0	0	0	0
V-22	0	0	-2	0
V-23	-2	0	0	0
V-24	2	0	0	0
V-25	0	0	0	0
V-26	0	0	0	-2
V-27	0	0	2	0
V-28	0	2	0	0
V-29	0	0	0	2
V-30	0	-2	0	0

## Modellierung

Die Modellierung der Mess- bzw. Zielgrößen aus den Ergebnissen der zentral zusammengesetzten Versuchspläne erfolgte durch quadratische Regressionsmodelle des Typs

$$E(y) = b_0 + b_1 X_1 + c_1 X_1^2 + b_2 X_2 + c_2 X_2^2 + \dots + b_n X_n + c_n X_n^2 + c_{1,2} X_1 X_2 + \dots + c_{(n-1),n} X_{(n-1)} X_n \quad \text{Gl. 14}$$

Diese Modelle erlauben neben der Abbildung quadratischer Zusammenhänge auch die Darstellung von Wechselwirkungen unterschiedlicher Stellgrößen. Auch wenn bei der Auswahl der zu modellierenden Stellgrößen ein Screening genutzt wird, sind nicht alle Stellgrößen für jede Zielgröße gleichermaßen wichtig. Um zu vermeiden, dass für einzelne Zielgrößen vergleichsweise unwichtige Faktoren und Wechselwirkungen das Modell verkomplizieren, ohne eine signifikante Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit zu bewirken, wurden für jede Zielgröße Pareto-Analysen der Einflussstärke der Faktoren und Wechselwirkungen vorgenommen. Das Signifikanzniveau  $p$  bestimmt dabei, ob ein Parameter einen für die Modellierung wichtigen Einfluss ausübt oder nicht [Ben2007]. Der  $p$ -Wert ist prinzipiell frei wählbar, wird aber in der Regel auf einen Wert von 0,05 gesetzt. Da man durch die Pareto-Analyse jedoch keine direkte Information über die Anpassungsgüte der Modelle erhält, werden auch die Bestimmtheitsmaße beachtet. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ( $0 < R^2 < 1$ ) gibt an, wie gut sich die untersuchten Eingangsgrößen und das gewählte Modell zur Beschreibung bzw. Vorhersage der Zielgröße eignen. Ein Bestimmtheitsmaß nahe 1,0 bedeutet, dass die Zielgröße sehr genau vorhergesagt werden kann. Je näher das  $R^2$  an 0,0 liegt desto ungenauer ist die Vorhersage und desto weniger geeignet sind die Eingangsgrößen bzw. das Modell zur Abbildung der Zielgröße.

## Optimierung

Mit Hilfe der quadratischen Regressionsmodelle, die den Zusammenhang zwischen Spritzparametern und einzelnen Zielgrößen beschreiben, werden im nächsten Schritt die Spritzparameter entsprechend den gewünschten Anforderungen zur gezielten Einstellung unterschiedlicher Schichteigenschaften optimiert. Als Zieleigenschaften für unterschiedliche Anwendungsfälle wurden folgende Eigenschaften gewählt:

- Maximaler Auftragswirkungsgrad (für eine hohe Materialeffizienz)
- Maximale Schichtdicken (für kurze Prozesszeiten)
- Maximales E-Modul (für eine hohe Steifigkeit z.B. in Wälzlagern)

- Maximale Härte (für einen hohen Verschleißwiderstand)
- Minimale Porosität (für hohe Verschleiß- und Korrosionsresistenz)
- Minimale Rauheit (für einen geringen Nachbearbeitungsaufwand)
- Minimaler Wärmeeintrag in das Substrat (für empfindliche Substrate)
- Minimierung unerwünschter Phasenreaktionen (nur bei WC-FeCrAl)
- Maximale Schichtdicke, geringe Porosität, hohe Härte und geringe Substrataufheizung (multikriteriell optimierter Kompromiss ausgewählter Zieleigenschaften)

Die Optimierung erfolgt mit Hilfe der Software Statistica 8 von StatSoft. Diese Software bietet die Möglichkeit einzelne oder mehrere Zielgrößen gleichzeitig mit frei wählbaren Wünschbarkeitswerten zwischen 0 und 1 zu belegen, die bestimmen, in welchen Wertebereichen die jeweilige Größe ihr Optimum erreicht. Das Optimum erhält eine Wünschbarkeit von 1. Werden mehrere Zielgrößen in die Optimierung einbezogen (multikriterielle Optimierung), wählt die Software einen Kompromiss der erwarteten Zieleigenschaften aus, der den höchsten gemeinsamen Wünschbarkeitswert aufweist. Die maximalen und minimalen Werte der Wünschbarkeitsfunktionen aller Zielgrößen werden, entsprechend den im Versuchsplan erreichten Werten und einigen in der Literatur beschriebenen erreichbaren Werten, gewählt. So werden z.B. Porositäten unter 1% als optimal bewertet (Wünschbarkeitswert von 1) und Porositäten größer als 3% als inakzeptabel (Wünschbarkeitswert von 0). Für die meisten Zielgrößen orientieren sich die Wünschbarkeitsfunktionen nicht nur an den in der Literatur verfügbaren Werten, sondern auch an den in den Versuchen erzielten Werten. Daher können die Wünschbarkeits-Funktionen einzelner Zielgrößen erst bei den Ergebnissen in Kapitel 4 dargestellt werden.

Eine Besonderheit bei der hier verwendeten Optimierung ist die Verwendung eines zusätzlichen Tageseffekt-Schätzers  $\xi$ , der zufällige tagesabhängige Prozessschwankungen kompensieren soll. Dieser Schätzer ist ein additiver Wert, der den Modellen für die Partikelgeschwindigkeit und Partikeltemperatur hinzugefügt wird. Er wird über 8 Initialversuche ermittelt, die mit den Parametern der Eckpunkte des zentral zusammengesetzten Versuchsplans ermittelt werden. Die Verschiebung der gemessenen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten während dieser Versuche wird gemittelt, sodass die Modelle beider Partikelmessgrößen folgendermaßen aussehen:

$$E(y) = b_0 + b_1 X_1 + c_1 X_1^2 + b_2 X_2 + c_2 X_2^2 \dots + b_n X_n + c_n X_n^2 + c_{1,2} X_1 X_2 + \dots \dots c_{(n-1),n} X_{(n-1)} X_n + \xi \quad \text{Gl. 15}$$

In der Annahme, dass die Partikelgeschwindigkeiten und Partikeltemperaturen die Schichteigenschaften maßgeblich bestimmen, müssen nun Modelle der Schichteigenschaften entsprechend angepasst werden. Dazu werden für die optimierten Spritzparameter jeder Zielgröße die zugehörigen theoretischen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten nach den ursprünglichen Modellen ohne Tageseffektschätzer errechnet. Diese Temperaturen und Geschwindigkeiten werden dann als Zielwerte für die Modelle der Partikeltemperatur und -geschwindigkeit mit Tageseffektschätzer eingesetzt und so die benötigten Spritzparameter ermittelt, die zu diesen Partikeleigenschaften führen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die von Statistica 8 errechneten Werte nahe bei den Parameterwerten liegen, die ohne Effektschätzer errechnet wurden. Unterscheiden sich die Werte beider Berechnungen stark voneinander, gibt es möglicherweise mehrere Lösungen für das Modell, um die gewünschten Partikeleigenschaften zu erreichen. In diesem Fall müssen eine oder mehrere Eingangsgrößen manuell festgelegt werden. Liegen die Modelle mit und ohne Tageseffektschätzer fest, wird für jede Eingangsgröße die Differenz  $\Delta$  aus dem Koeffizienten des Modells mit Effektschätzer und aus dem Koeffizienten des Modells ohne Effektschätzer bestimmt (Beispiel:  $b_1 - \bar{b}_1 = \Delta_{b_1}$ , wobei  $b_1$  der Koeffizient aus dem Modell ohne Effektschätzer und  $\bar{b}_1$  der Koeffizient aus dem Modell mit Effektschätzer ist). Diese Differenzen werden dann in jedem Modell der Schichtzielgrößen (Härte, Porosität, Rauheit, Schichtdicke, Auftragswirkungsgrad, Substrattemperatur und Phasenreaktion) zum dortigen Koeffizienten addiert, sodass das Modell nun um den entsprechenden Tageseffekt angepasst ist, und zur Berechnung optimierter Spritzparameter verwendet werden kann.

### 3.4.2 Versuche nach der Ein-Faktor-Methodik:

Neben dem Einsatz der statistischen Versuchsplanung für die Modellierung des Spritzprozesses wurden für die Untersuchung der Wirkzusammenhänge zwischen Prozesseigenschaften und der Ausbildung von Splats zusätzliche Versuchsreihen mit Hilfe der Ein-Faktor-Methodik durchgeführt. An dieser Stelle wird bewusst auf die statistische Versuchsplanung verzichtet, da die Untersuchung von Splats eine manuelle Auswertung einer großen Anzahl von Splats erfordert. In Kombination mit der großen Anzahl von Versuchen, die die statistische Versuchsplanung vorsieht, würde der dabei anfallende Arbeitsaufwand den Rahmen der vorliegenden Dissertation sprengen. Zudem dienen die Untersuchungen der Splateigenschaften dem tieferen Verständnis der mikro-mechanischen Vorgänge beim Aufbau HVOF-gespritzter Cermet-Schichten und haben keine Optimierung bestimmter Splatformen zum Ziel. Der zu erwartende Mehrwert einer vollständigen Modellierung der Zusammenhänge zwi-

schen Spritzparametern und Splateigenschaften ist daher gering. Des Weiteren hängen die Splateigenschaften wesentlich von der Substrathärte und -temperatur ab. Diese Eigenschaften betreffen jedoch nur die erste Lage einer Spritzschicht. Die Härte der Oberfläche, auf die ein Partikel aufschlägt, wird bereits in der zweiten Lage (zweiter Überlauf der Spritzpistole) größtenteils von der Härte der ersten Schichtlage bestimmt. Die Temperatur der Oberfläche verändert sich ebenfalls mit jedem Überlauf der Spritzpistole. Aus diesen Gründen erscheint auch die Integration der Substrathärte und -temperatur in die statistischen Versuchspläne, die zur Modellierung der Schichteigenschaften genutzt werden, nicht sinnvoll. Der Einsatz der Ein-Faktor-Methodik hingegen führt bei überschaubarem Versuchsaufwand zu gut auswertbaren Versuchsergebnissen. Tabelle 3.4.2-1 zeigt den Versuchsplan für die Ein-Faktor-Versuche unter Variation der Substrathärte, Tabelle 3.4.2-2 zeigt den für die Variationen der Substrattemperatur.

*Tab. 3.4.2-1: Versuchsplan für Splat-Untersuchungen bei steigenden Substrattemperaturen*

Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5	Versuch 6	Versuch 7
16°C ± 3	50°C ± 5	100°C ± 7	150°C ± 8	200°C ± 13	250°C ± 11	300°C ± 11

*Tab. 3.4.2-2: Versuchsplan für Splat-Untersuchungen bei steigender Substrathärte*

Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4
228 HV30 ± 5	325 HV30 ± 6	464 HV30 ± 9	593 HV30 ± 13

Für die Versuche mit unterschiedlichen Substrathärten wurden Substrate aus dem Vergütungsstahl 42CrMo4 durch Wasserabschrecken gehärtet und entsprechend Tabelle 3.4.2-3 1,5 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen angelassen.

*Tab. 3.4.2-3: Härte und Anlassbehandlung der Splat-Proben zum Einstellen unterschiedlicher Härten*

Probenhärte [HV30]	228 ± 5	325 ± 6	464 ± 9	593 ± 13
Härtetemperatur	850°C ± 5	850°C ± 5	850°C ± 5	850°C ± 5
Anlasstemperatur	700°C ± 5	500°C ± 5	200°C ± 5	Nicht angelassen

### 3.5 Mess- und Analysemethoden

#### 3.5.1 Partikelmessungen

Bei der Partikelmessung muss zunächst zwischen in-situ und ex-situ Messungen unterschieden werden. Für ex-situ Messungen wird ein Microtrack S3500 Partikelanalysegerät der Firma ParticleMetrix eingesetzt. Das Gerät verwendet sowohl die Laserdiffraktion als auch das Partikel-Shadowgraphy-Verfahren zur Bestimmung der Partikelgrößen und Formfaktoren. Das zu messende Pulver wird in Form einer wässrigen Suspension durch eine transparente Kapillare gepumpt, um die beide Messsysteme angeordnet sind. Die Ergebnisse der Größenbestimmung beider Messmethoden kann entweder verrechnet oder getrennt ausgegeben werden. Die ex-situ Partikelanalyse wird zum einen zur Charakterisierung der verwendeten Spritzzusatzwerkstoffe im Ausgangszustand verwendet und zum anderen zur Analyse von Pulverpartikeln, die beim Spritzen von der Substratoberfläche abprallen oder fragmentieren. Die zugehörige Apparatur zum Auffangen abgeprallter und fragmentierter Partikel im Prozess ist in Abbildung 3.5.1-1 schematisch dargestellt.

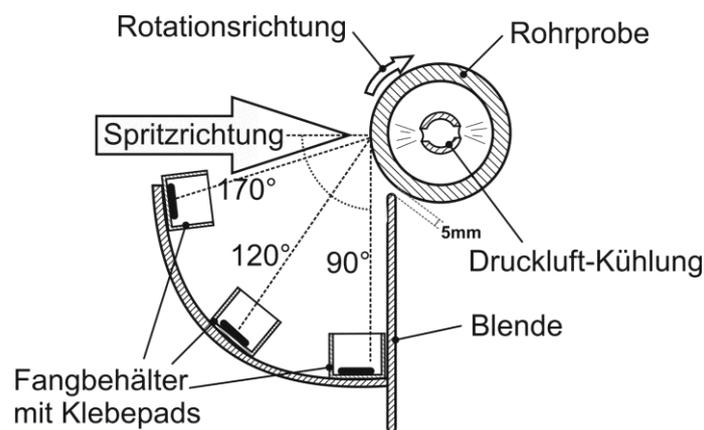
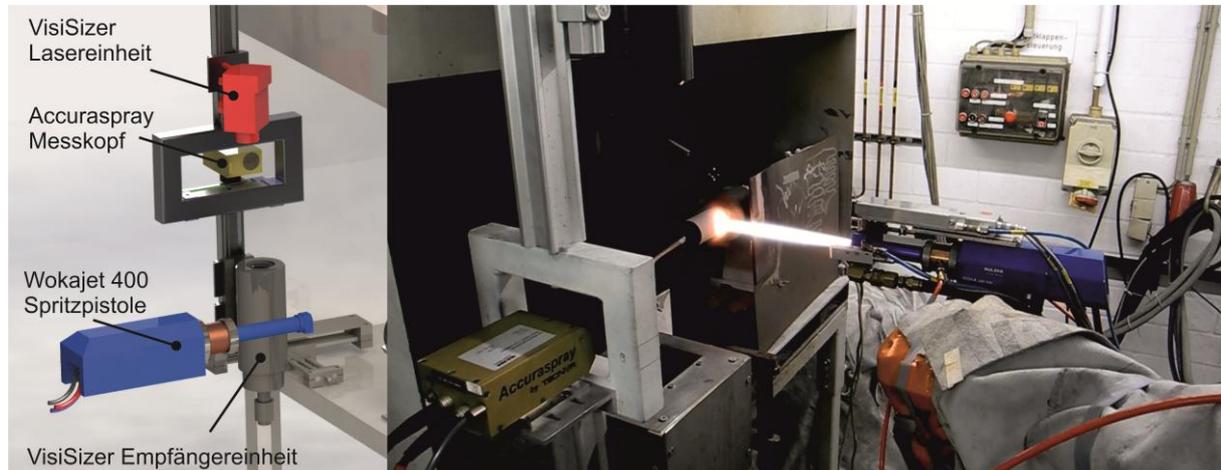


Abb. 3.5.1-1: Skizze der verwendeten Vorrichtung zum Auffangen von an der Oberfläche abprallenden Partikeln in drei Winkeln.

Die in-situ Partikelanalyse in dieser Arbeit beruht auf der Anwendung zweier parallel genutzter Systeme. Zum einen wird ein Partikel-Shadowgraphy Gerät vom Typ VisiSizer N60 von Oxford Lasers eingesetzt, zum anderen kommt ein Accuraspray-g3 Messsystem von Tecnar zum Einsatz. Während mit dem Shadowgraphy-Verfahren die Partikelgrößen und Formfaktoren im Spritzstrahl gemessen werden, können mit Hilfe des Accuraspray-g3 Systems die durchschnittlichen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten erfasst werden.

Da das Accuraspray-g3 System durch die Verwendung der Kreuzkorrelation und 2-Farben-Pyrometrie keine einzelnen Partikel beobachten kann, der VisiSizer jedoch keine Partikeltemperaturen misst, ergänzen sich beide Geräte

um ein vollständiges Bild der Partikelzustände zu erhalten. Beide Geräte werden auf einer Messlafette installiert, die es erlaubt die Systeme auf einen gemeinsamen Messpunkt zu fokussieren. Dadurch sind parallel durchgeführte Messungen an frei wählbaren Positionen im Spritzstrahl möglich. Abbildung 3.5.1-2 zeigt die Messanordnung im Einsatz.



*Abb. 3.5.1-2:* Schematischer (links) und realer (rechts) Messaufbau für Partikelmessungen im HVOF-Spritzstrahl. Nach jedem Beschichtungsvorgang fährt der Brenner den gemeinsamen Messpunkt beider Partikelmessgeräte an, um die Partikeleigenschaften zu messen, mit denen die Spritzschicht abgeschieden wurde.

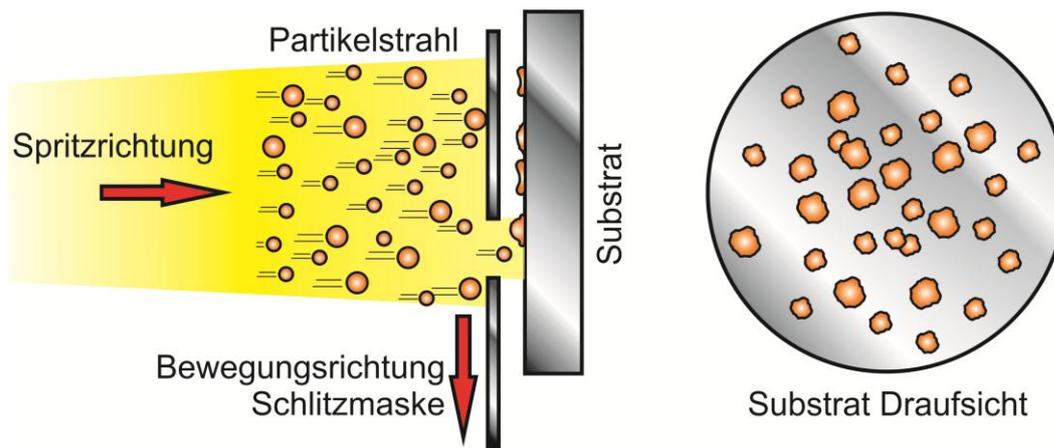
### 3.5.2 Splatuntersuchung

Die Ausbildung der Splats beim thermischen Spritzen ist eng mit dem Zustand der Partikel beim Aufprall auf die Substratoberfläche verbunden. Auch wenn Messungen der Partikeleigenschaften im Flug Auskunft über die physikalischen Eigenschaften der Spritzpartikel kurz vor dem Aufprall geben, lässt sich das genaue Fließverhalten des Materials während der Kollision nicht direkt ableiten. Wie in Kapitel 2.6 ausführlich dargestellt, gibt es zum Thema Splatbildung beim HVOF-Spritzen nur sehr wenig Fachliteratur. Die meisten Untersuchungen sind bereits mehr als 10 Jahre alt und beziehen sich auf die etablierten Modelle, die für das Verhalten plasmagespritzter Partikel entwickelt wurden. Da sich jedoch das Verhalten der HVOF-gespritzter Splats von dem plasmagespritzter Splats unterscheidet und daher auch andere Mechanismen bei der Bildung von HVOF-Schichten zu erwarten sind, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit intensiv mit diesem Thema. Dazu wurde in Anlehnung an die Arbeit von HSIAO et al. [Hsi2007] eine Methode zur Generierung von Splats entwickelt, die eine Unterscheidung von Splats aus dem mittleren Bereich und dem Randbereich des Spritzstrahls erlaubt, sowie eine gute Einstellung der

Splattichte ermöglicht. Im Folgenden werden die Methode zur Splatgenerierung und die durchgeführten Untersuchungen im Einzelnen erläutert.

#### Abscheiden und Auswerten der Splats:

Die Abscheidung individuell unterscheidbarer Splats auf flachen Substraten wird durch eine eigens dafür entwickelten Vorrichtung realisiert, welche die Expositionsdauer der Substrate über eine bewegliche Schlitzmaske mit Abschirmblechen (Hitzeschilden) kontrolliert. Dazu wird das Substrat zunächst vom unteren Abschirmblech bedeckt und der Partikelstrahl mittig über der abgeschirmten Probe platziert. Die Schlitzmaske wird fallen gelassen und bewegt sich dadurch mit Hilfe der Schwerkraft an der Probe vorbei. Während die Maske an der Probe vorbeifällt, bewegt sich der Schlitz zwischen unterem und oberem Abschirmblech durch den Spritzstrahl und lässt dabei eine von der Schlitzbreite abhängige Menge an Partikeln zum Substrat durch. Abbildung 3.5.2-1 verdeutlicht das Funktionsprinzip der Abscheidung mittels Schlitzmaske.



*Abb. 3.5.2-1:* Funktionsprinzip der Abscheidung von Splats mittels Schlitzmaske. Der Spritzstrahl und das Substrat verändern ihre Position nicht. Allein die Abschirmbleche und der dazwischen befindliche Schlitz bewegen sich von oben nach unten durch den Partikelstrahl.

Der Abstand zwischen den Abschirmblechen und dem Substrat wurde bei der Konstruktion der Apparatur so gering wie möglich gehalten (6 mm), damit die kinetische und thermische Energie der Partikel bis zum Aufprall auf das Substrat möglichst erhalten bleibt. Eine zusätzliche Beheizung der Substrate durch einen rückseitigen Heißluftstrom ermöglicht das Vorheizen der Proben auf bis zu 300°C. Abbildung 3.5.2-2 zeigt die verwendete Apparatur zum Abscheiden variabler Splattichten auf beheizten Substraten.

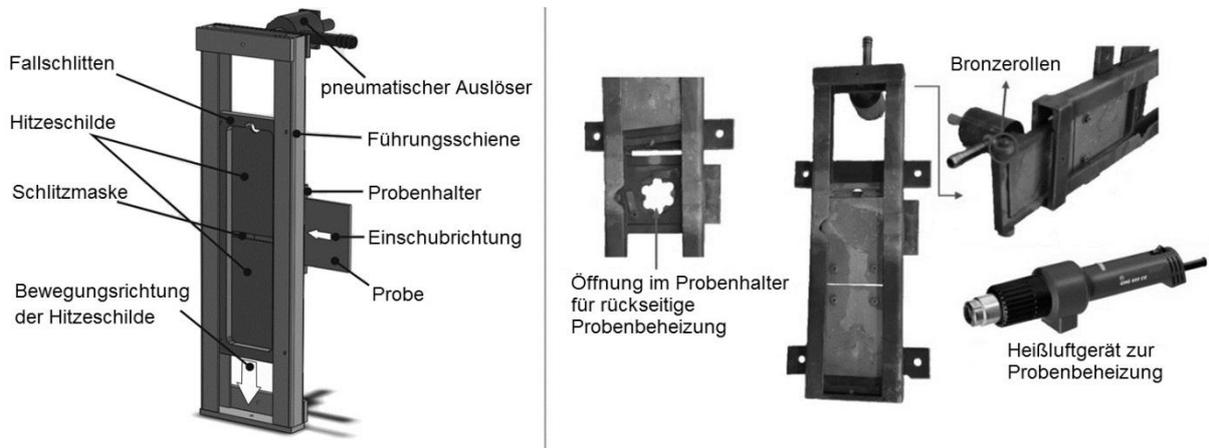


Abb. 3.5.2-2: Vorrichtung zum Abscheiden unterscheidbarer Splats auf vorgeheizten Substraten

Die so erhaltenen Proben mit einer Splatdichte von 20 bis 100 Splats pro  $\text{mm}^2$  werden im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Für eine möglichst objektivierte Auswertung werden Eigenschaftskategorien gebildet, in die jeder Splats aufgrund seiner Form, Größe und Randform eingeordnet werden kann. Die Verhältnisse der jeweiligen Häufigkeiten von Splats jeder Kategorie können quantitativ miteinander verglichen werden, sodass sich Veränderungen der Erscheinungsformen der Splats durch Trends über die Veränderung der Einganggröße abbilden lassen. Abbildung 3.5.2-3 zeigt die drei Messgrößen und die jeweils gebildeten Kategorien in die die Splats eingeordnet werden. Die Einordnung der Splats in diese Kategorien erfolgt mittels Sichtprüfung, da besonders die automatisierte Unterscheidung von Bergförmigen und flachen Splats problematisch ist. Durchmesser und Randformen hingegen werden teilautomatisiert bestimmt. Hierzu wird die frei verfügbare Software ImageJ eingesetzt, mit deren Hilfe die REM-Aufnahmen zunächst binarisiert und anschließend die Durchmesser der Splats bestimmt werden. Besonders beim Messen der Durchmesser von sehr spratzigen Splats kommt die Frage auf, ob die filigranen Randausläufer zum Durchmesser dazuzählen sollen oder nicht. Daher wird der Durchmesser für alle Splats als derjenige Durchmesser eines Kreises angenommen, dessen Fläche der tatsächlich vom jeweiligen Splats bedeckten Fläche entspricht.

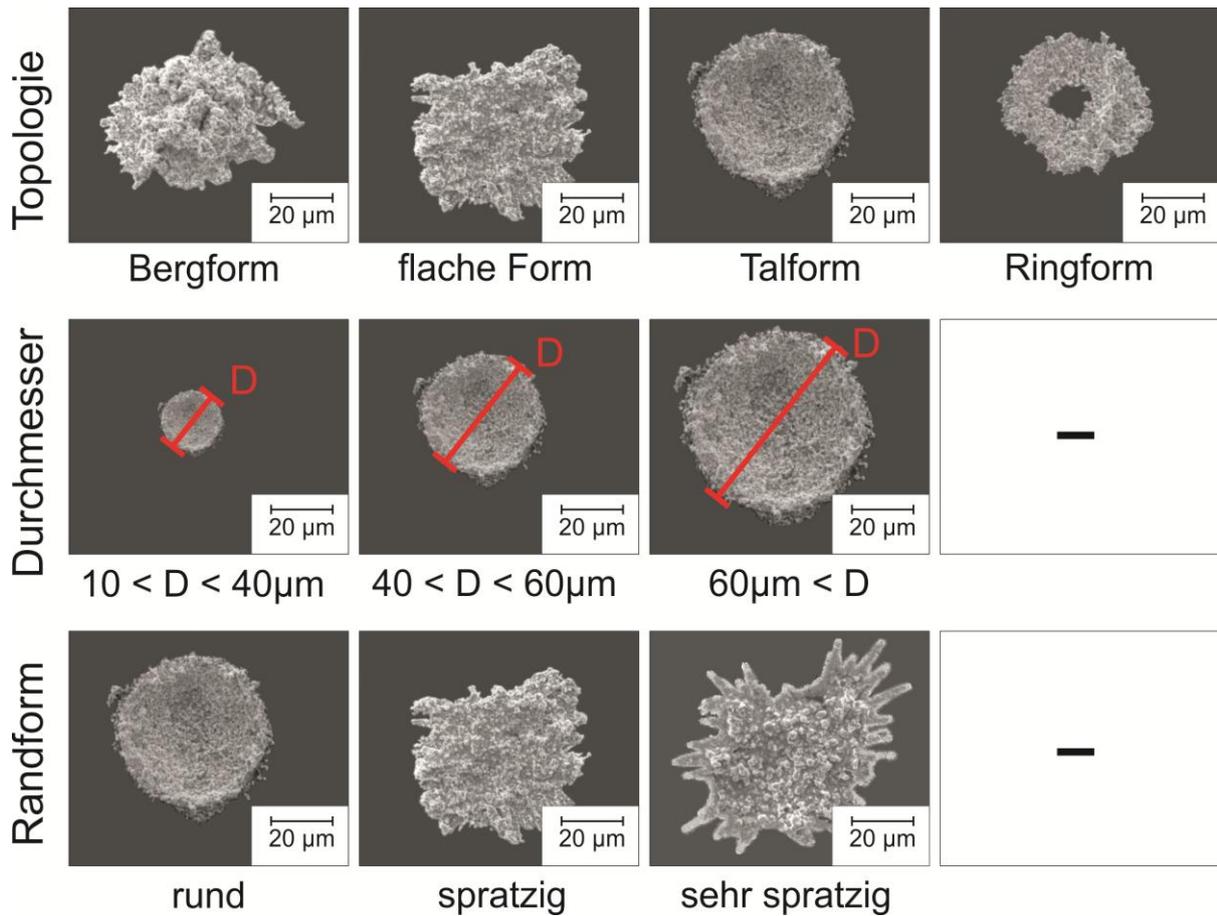


Abb. 3.5.2-3: Messgrößen und Einteilung der Messkategorien für den quantitativen Vergleich von Splats untereinander

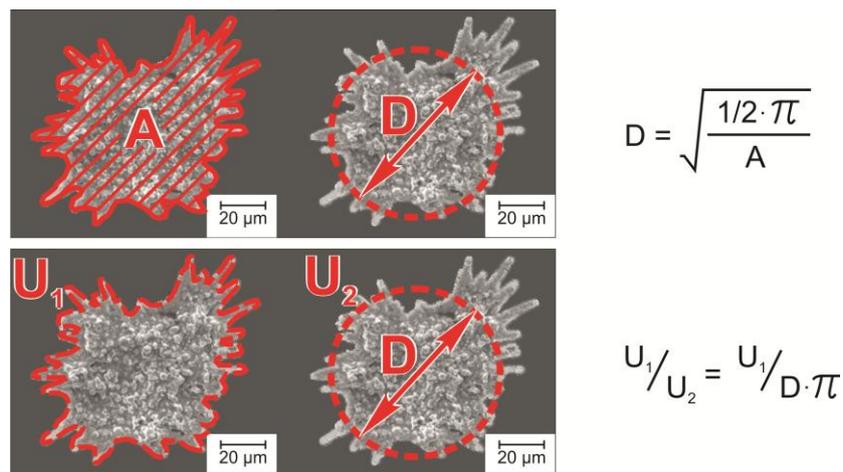


Abb. 3.5.2-4: Bestimmung des Splatdurchmessers über die Fläche A und der Randform als Verhältnis des echten Umfangs  $U_1$  zum theoretischen Umfang  $U_2$  der Splats

Auf diese Weise kann sowohl die Messung der Durchmesser objektiviert werden als auch Splats mit sehr unterschiedlichen Randformen verglichen werden

den. Die Kategorisierung der Randform erfolgt anschließend über das Verhältnis des tatsächlichen Umfangs des Splat zum theoretischen Umfang des als kreisförmig angenommenen Splat mit gleichem Flächeninhalt. Die Skizze in Abbildung 3.5.2-4 verdeutlicht die Bestimmung von Durchmessern und Randformen. Die Unterscheidung zwischen runden, spratzigen und sehr spratzigen Splats wird entsprechend der  $U_1/U_2$ -Verhältnisse in Tabelle 3.5.2 vorgenommen.

Tab. 3.5.2:  $U_1/U_2$ -Verhältnisse zur Unterscheidung der Randformen von Splats

$U_1/U_2$ -Verhältnis	1,0 – 1,4	1,5 – 1,8	>1,8
Randform	rund	spratzig	sehr spratzig

### 3.5.3 Thermographie

Zur Kontrolle von Substrat- und Schichttemperaturen während des Spritzprozesses kommt eine PI 400 Thermokamera von Optris® zum Einsatz. Mit der Videofunktion dieser Kamera kann nicht nur die maximale Substrattemperatur erfasst werden, sondern auch der zeitliche Verlauf der Probenaufheizung. Die hohe Empfindlichkeit des enthaltenen CCD-Chips erfordert eine gekühlte Einhausung der Kamera, wie sie in Abbildung 3.5.3-1 zu sehen ist.

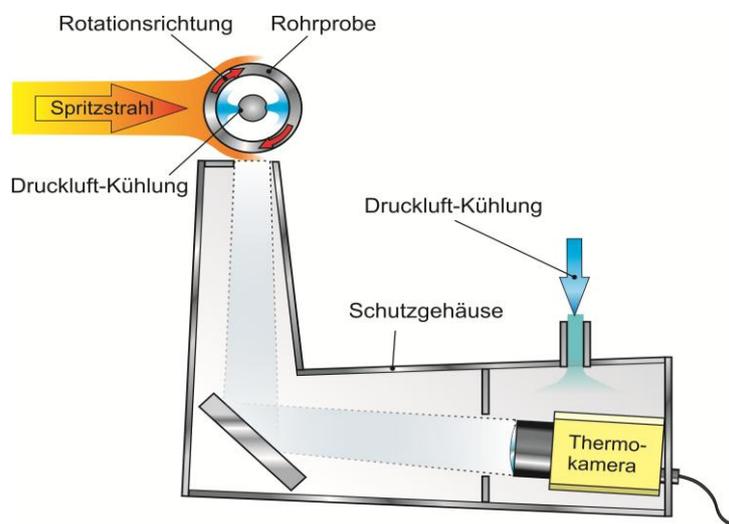


Abb. 3.5.3-1: Schematischer Aufbau des Schutzgehäuses der Thermokamera. Zusätzlich zur Druckluftkühlung ist das Gehäuse im 90°-Winkel zur Spritzrichtung angeordnet, sodass möglichst wenig heiße Verbrennungsgase oder Partikel in das Gehäuse gelangen. Die Temperaturmessung erfolgt über einen polierten Aluminiumspiegel, der die Wärmestrahlung nahezu verlustfrei zur Kamera lenkt.

Diese Einhausung verhindert durch eine Druckluftzuführung das Überhitzen der Kamera und schützt vor Beschädigungen des Objektivs durch auftreffende Pulverpartikel. Eine weitere wichtige Funktion ist die Abschirmung des Sichtbereichs der Kamera vor Spritzpartikeln mit Temperaturen  $>900^{\circ}\text{C}$ . Eine direkte Sicht der Kamera auf die bis zu  $1600^{\circ}\text{C}$  heißen Partikel würde den CCD-Chip beschädigen. Durch das Umlenken der Sichtlinie der Kamera mittels Aluminiumspiegel kann die Oberfläche rotierender Proben von der Unterseite betrachtet werden, ohne dass heiße Pulverpartikel ins Sichtfeld gelangen.

Die in den thermographischen Aufnahmen gemessenen Substrattemperaturen werden durch die Wärmeübertragung des heißen Verbrennungsgasstrahls und der auf der Probe auftreffenden heißen Spritzpartikel bestimmt. Es ist davon auszugehen, dass die Substrattemperaturen bei allen drei Pulversorten sehr ähnlich ausfallen, da sich die Versuchspläne, mit denen die drei Pulver verspritzt wurden, nur in geringem Maße unterscheiden und sich die Wärmekapazitäten der Pulver stark ähneln. Tabelle 3.5.3 stellt die Wärmekapazität von Kobalt und einem Chromstahl (V2A) gegenüber. Der V2A-Stahl ähnelt in seiner Zusammensetzung stark dem Matrixmaterial des WC-FeCrAl-Pulvers. Daher kann die Wärmekapazität von V2A hier an Stelle der echten FeCrAl-Matrix zum Vergleich mit der Wärmekapazität des Kobalts herangezogen werden. Die Wärmekapazitäten beider Matrixwerkstoffe unterscheiden sich um ca. 17%. Beide WC-Co-Pulver und das WC-FeCrAl-Pulver enthalten 12 bis 14 Gew.-% Matrixmaterial, weshalb sich die Wärmekapazitäten der Pulver um deutlich weniger als 17% unterscheiden. Eine Vergleichsmessung der Temperaturentwicklung am Substrat in Abhängigkeit von der Pulversorte wurde anhand der Spritzeinstellungen der Zentralpunkte der Versuchspläne durchgeführt, und untermauert die These, dass sich die Substrattemperatur kaum durch die verwendete Pulversorte ändert (Abbildung 3.5.3-2).

Tab. 3.5.3: Wärmekapazitäten und Wärmeleitkoeffizienten von Kobalt und Chromstahl [Dec1953]

Werkstoff	Wärmekapazität [J/kg·K]
Co	421
Chromstahl (V2A)	510

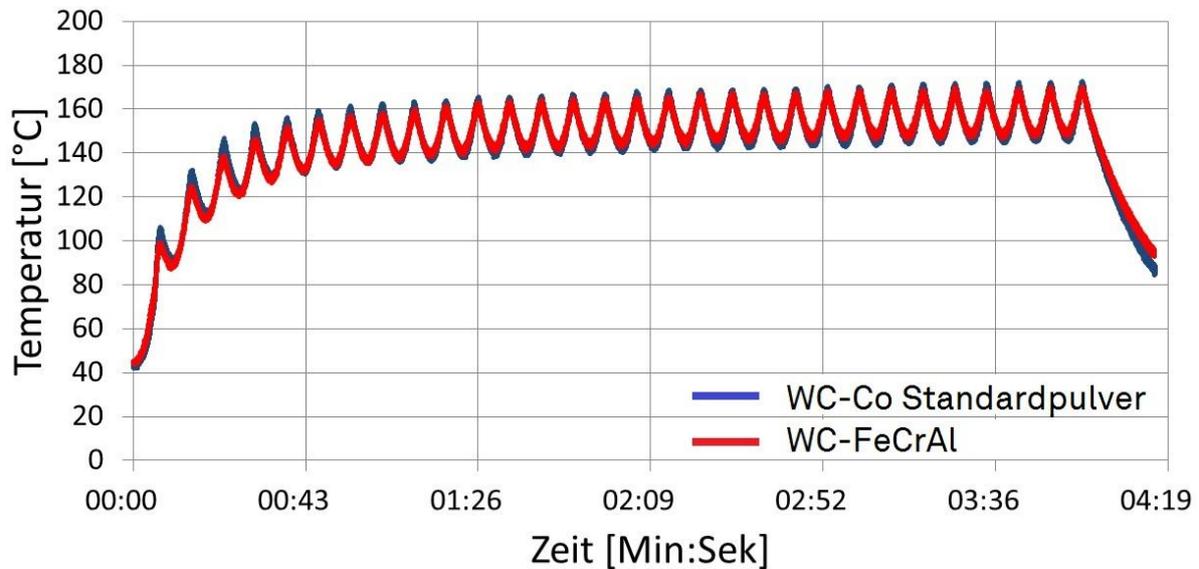


Abb. 3.5.3-2: Temperaturentwicklung an der Oberfläche zweier gleicher Rohrproben bei der Beschichtung mit WC-12Co (Standardpulver) und WC-FeCrAl bei jeweils 30 Überläufen über die Probenoberfläche

### 3.5.4 Simulation der Gas- und Partikelströmung

Die Simulation der Gasströmung in der vorliegenden Arbeit dient in erster Linie dem besseren Verständnis der Vorgänge im Inneren des Brenners, die aufgrund der hohen Temperaturen und der geschlossenen Bauweise der Spritzpistole, nicht direkt mit Messinstrumenten erfasst werden können. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Wechselwirkung zwischen dem HVOF-Verbrennungsgasstrahl und den eingedüsten Partikeln. Da nicht die Simulation des Prozesses im Fokus der Untersuchungen steht, wurde auf die Entwicklung eines eigenständigen Simulationssystems verzichtet und eine Simulation im Rahmen einer am LWT betreuten Diplomarbeit unter Verwendung der kommerziell erwerblichen Software Autodesk® Simulation CFD durchgeführt [Stud10]. Diese Software erlaubt die Verwendung des für turbulente Strömungen vorteilhaften SST-Modells (Shear-Stress-Transport-Modell), welches die Vorzüge zweier unterschiedlicher Stofftransportmodelle miteinander verbindet. Diese beiden Modelle werden als das  $k-\varepsilon$ - und  $k-\omega$ -Modell bezeichnet. Das  $k-\varepsilon$ -Modell zeichnet sich durch seine Robustheit aus, nutzt jedoch erhebliche Vereinfachungen bezüglich der Stofftransportgleichung, wodurch die Ergebnisse besonders in wandnahen Bereichen der Modelle weniger exakt sind als die des  $k-\omega$ -Modells. Dieser Nachteil lässt sich zum Teil durch ein sehr engmaschiges Gitter in diesen Bereichen kompensieren. Das  $k-\omega$ -Modell löst zusätzlich zur Transportgleichung der turbulenten kinetischen Energie auch eine Transportgleichung für die Frequenz  $\omega$  der Wirbel. Dadurch sind die Ergebnis-

se dieses Modells in wandnahen Bereichen deutlich genauer als die des k-ε-Modells.

Ein wichtiger Aspekt, der die Qualität einer Simulation bestimmt, sind die Anfangs- und Randbedingungen des Modells. Da die verwendete Software nur Gasströmungen mit definierten Gasgemischen berechnen kann, muss darauf verzichtet werden die Verbrennungsreaktion selbst in die Simulation zu integrieren. Für den Ausgangszustand in der Brennkammer der Spritzpistole wird daher ein Gasgemisch aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O angenommen, dessen Zusammensetzung und Temperatur sich rechnerisch aus den in den realen Versuchen verwendeten Kerosin- und Sauerstoffwerten ergibt. Dazu wird die vom Hersteller des verwendeten Kerosins angegebene Kerosinzusammensetzung mit den in realen Versuchen verwendeten Kerosinflüssen verrechnet und für Lambda-Werte von 1,0 als vollständig in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgewandelt angenommen. Die Zusammensetzung des Kerosins, die als Grundlage für die Berechnung dient, ist Tabelle 3.5.4-1 zu entnehmen.

Tab. 3.5.4-1: Konzentration der verschiedenen im Kerosin enthaltenen Kohlenwasserstoff-Ketten laut Herstellerangabe (Firma Caldic)

Kohlenstoffverbindung	Gehalt [Gew.-%]	Molare Masse [g/Mol]
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	20 %	128,3
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	15 %	142,3
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	33 %	156,3
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	26 %	170,3
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	6 %	184,3

Die stöchiometrische Verbrennungsreaktion folgt dabei Gleichung 15:



Eine wesentliche Vereinfachung, die für Lambda-Werte größer 1,0 getroffen werden muss, ist die Annahme, dass sich der überschüssige Sauerstoff im Verbrennungsgasgemisch auch als zusätzliches CO<sub>2</sub> simulieren lässt. Grund dafür ist die begrenzte Fähigkeit von Autodesk Simulation CFD, Gasgemische zu simulieren. Die Software lässt nur Gemische mit maximal 2 chemischen Komponenten zu, wodurch neben den Hauptgasströmen aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O kein O<sub>2</sub> mehr integriert werden kann. Da sich die molare Masse von O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> jedoch ähneln (O<sub>2</sub>: 32 g/Mol, CO<sub>2</sub>: 44,01 g/Mol) und der Anteil unverbrannten Sauerstoffes im Verbrennungsgas auch bei einem Lambda-Wert von

1,3 verhältnismäßig gering ist, ist davon auszugehen, dass diese Vereinfachung das Simulationsergebnis nicht übermäßig stark beeinflusst.

Um die Ausgangstemperaturen der Verbrennungsgase in der Brennkammer zu bestimmen, wird zunächst der Heizwert des Kerosins von  $H=34500$  kJ/l mit den in den realen Versuchen verwendeten Kerosinflüssen multipliziert und die im Kühlwasser abgeführte Wärmeenergie abgezogen.

$$\dot{Q}_{\text{thermisch}} = H \cdot \dot{V}_{\text{Kerosin}} - \dot{Q}_{\text{Kühlwasser}} \quad \text{Gl. 16}$$

Die so ermittelte thermische Energie wird auf die Wärmespeicherkapazität  $c_p$  des Verbrennungsgasgemisches und dessen Massenfluss  $\dot{m}$  bezogen. Daraus erhält man die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  des Verbrennungsgases, wenn man die thermische Energie des Kerosins, abzüglich der im Kühlwasser abgeführten Wärmeleistung, zuführt.

$$\Delta T = \frac{\dot{Q}_{\text{thermisch}}}{c_p \dot{m}} = \frac{H \cdot \dot{V}_{\text{Kerosin}} - \dot{Q}_{\text{Kühlwasser}}}{c_p \dot{m}} \quad \text{Gl. 17}$$

Führt man diese Rechnung für sämtliche in den realen Versuchen verwendeten Kerosin- und Lambda-Werte durch, ergeben sich die in Tabelle 3.5.4-2 aufgeführten Massenströme und Verbrennungsgastemperaturen.

Neben den Ausgangsbedingungen der Gase in der Brennkammer sind auch die Geometrie des Kontrollvolumens (Volumen in dem die Strömung simuliert wird), die Randbedingungen an den Wänden des Kontrollvolumens, sowie die Vernetzungsdichte entscheidende Faktoren, die das Simulationsergebnis beeinflussen. Abbildung 3.5.4-1 zeigt schematisch die in der Simulation verwendete Geometrie des Kontrollvolumens und bezeichnet die jeweiligen Randbedingungen an den Grenzflächen des Modells. Bei der Vernetzung wird ein Netz aus Tetraedern eingeführt, wobei die Größe der Tetraeder jeweils lokal angepasst ist: Im Bereich der Brennkammer, Laval-Düse und des Expansionsrohrs wird ein sehr feines Gitter mit einer maximalen Elementgröße von ca.  $0,4 \text{ mm}^3$  generiert. Im Freistrahلبereich wird dieses Gitter mit einer 20 %-igen Volumensteigerung je Gitterlage nach außen bis zu einem maximalen Elementvolumen von ca.  $5 \text{ mm}^3$  hin vergrößert. Die Wände der Laval-Düse und des Expansionsrohrs sind zusätzlich mit einem 12-lagigen Gitter mit einer Elementgröße von ca.  $0,02 \text{ mm}^3$  ausgestattet, um die Randströmungen in diesem Bereich feiner aufzulösen. Auf diese Weise wird die Genauigkeit der Simulation bei akzeptablen Rechenzeiten maximiert.

Tab. 3.5.4-2: Liste der simulierten Versuchseinstellungen für die in realen Versuchen genutzten Kerosin- und Lambda-Werte sowie deren zugehörige gemessenen Kühlleistungen und die daraus resultierenden Verbrennungsgastemperaturen unter der vereinfachten Annahme, dass sich das Verbrennungsgas aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammensetzt [Stud10].

Lambda	Kerosinfluss [l/h]	Kühlleistung [KW]	Gastemperatur [K]	Massenfluss $\text{CO}_2$ [kg/h]	Massenfluss $\text{H}_2\text{O}$ [kg/h]
1,0	20	60	3320	51,9	22,2
1,075	17,5	58	3080	49,2	19,4
1,075	22,5	70	3150	63,3	24,9
1,15	15	52	2900	45,6	16,6
1,15	25	80	3000	75,8	27,2
1,225	17,5	61	2780	56,9	19,4
1,225	22,5	75	2850	73,1	24,9
1,3	20	70	2680	69,4	22,2

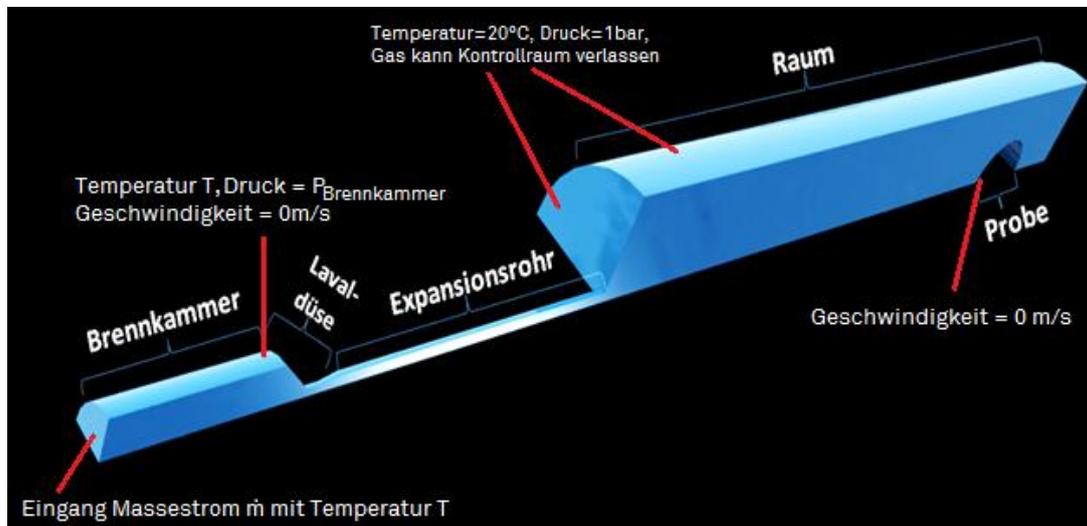
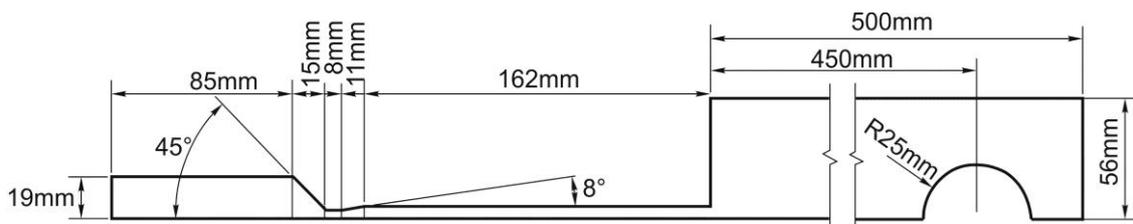


Abb. 3.5.4-1: Abmessungen des simulierten Kontrollvolumens (oben) und Randbedingungen an den Grenzflächen in dreidimensionaler Darstellung (unten) [Stud10]. T entspricht dabei den in Tabelle 3.5.4-2 angegebenen Verbrennungsgastemperaturen.  $P_{\text{Brennkammer}}$  bezeichnet die bei den dort angegebenen Kerosin- und Lambda-Werten gemessenen Brennkammerdrücke.

Für die Simulation der Partikeltrajektorien wird das in Autodesk<sup>®</sup> Simulation CFD integrierte Modul zur Simulation von Partikelströmungen eingesetzt. Dazu werden die Partikel entsprechend der realen Geometrie der Injektordüsen direkt hinter dem divergenten Bereich der Laval-Düse radial zugeführt. Die Partikel werden als kugelförmige Volumina mit Durchmessern  $D_p$  von 15  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  und 45  $\mu\text{m}$  angenommen (entsprechend der realen Partikelfraktion von -45+15  $\mu\text{m}$  der Pulver). Die Masse eines Partikels  $m_p$  ergibt sich aus dem Volumen der Partikel  $V_p$  multipliziert mit einer Dichte von 14,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  für gesinteres WC12Co-Material [Kie1965] sowie der im Querschliff realer Partikel gemessenen durchschnittlichen Dichte von 74%.

$$m_p = \frac{\pi}{8} D_p^3 \cdot 14,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,74 \quad \text{Gl. 18}$$

Die Daten der simulierten Partikelgeschwindigkeiten werden anschließend mit realen Messungen im Freistrahel verglichen, um die Realitätstreue der Simulation zu überprüfen. Da für die verwendeten Cermet-Werkstoffe keine Daten für den Wärmeübergang vom Gasstrahl zum Partikel existieren, wird der in Autodesk<sup>®</sup> Simulation CFD vorgefertigte Wärmeübergang für metallische Partikel genutzt. Auch wenn es sich bei dieser Annahme um eine sehr grobe Vereinfachung

chung handelt, liegt jedoch der Fokus der Simulation nicht darauf genaue Geschwindigkeits- und Temperaturdaten zu erzeugen, sondern die generellen Auswirkungen der Variation von Kerosinfluss und Lambda-Werten auf das Verhalten der Gasströmung und die Partikeleigenschaften zu bewerten. Die Ergebnisse werden daher im Verlauf der vorliegenden Arbeit komparativ gegenübergestellt. Auf eine Interpretation der Absolutwerte wird hingegen bewusst verzichtet.

### **3.5.5 Metallographische Schichteigenschaften**

Die Untersuchung metallographischer Schichteigenschaften an thermisch gespritzten Schichten umfasst die Analyse einer ganzen Reihe von Werkstoffkenngrößen, wie z.B. die Porosität, Korngröße, Hartstoffverteilung, Schichtdicke, Anbindungsfehler, Rauheit, Härte und Risse. In der Industrie werden jedoch in der Regel nur vier charakteristische Kenngrößen genutzt, um die Eigenschaften HVOF-gespritzter Cermet-Schichten zu beschreiben: Härte, Porosität, Schichtdicke und für bestimmte Anwendungen auch die Rauheit. Diese Eigenschaften lassen sich mit geringem Aufwand ermitteln und verhältnismäßig objektiv als Absolutwerte bestimmen. Die Quantifizierung z.B. von Anbindungsfehlern oder Rissen ist dagegen eher schwierig, da sich die Art und Form dieser Fehler (Länge, Richtung, Breite) nicht durch genormte Kennzahlen beschreiben lassen. Darüber hinaus sind diese Arten von Fehlern für die meisten HVOF-Cermetschichten nicht relevant, da sie im Gefüge nur unter sehr schlechten Spritzbedingungen in relevanten Ausmaßen auftreten.

Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die Porosität, Härte, Rauheit und Schichtdicke metallographisch erfasst. Diese Größen werden im Verlauf der Untersuchungen unter anderem als zu optimierende Zielgrößen genutzt. Hierbei nimmt die Schichtdicke jedoch eine Sonderstellung ein, da sie nicht allein von den im Versuchsdesign (Tabelle 3.4.1-2) verwendeten Eingangsgrößen abhängt, sondern auch von bestimmten Handlingparametern, wie der Anzahl der Überläufe, dem Bahnabstand, in dem der Brenner über die Oberfläche geführt wird, und der Geschwindigkeit, mit der der Brenner verfährt. Diese Parameter werden jedoch während der Versuche im zentral zusammengesetzten Versuchsplan konstant gehalten, sodass die Schichtdicke hier ebenso wie die Härte, Porosität und Rauheit einen zwischen den Versuchen vergleichbaren Wert beschreibt. Die Schichtdicke kann also als zu maximierende Größe während der Modellierung und Optimierung angesehen werden, auch wenn sie sich durch Variation der genannten Handlingparameter anpassen lässt. Im Folgenden werden die Methoden zur Bestimmung der vier in der Modellierung und Optimierung verwendeten Schichteigenschaften im Einzelnen beschrieben.

### Porositätsmessung:

Für die Messungen der Porositäten werden von sämtlichen Proben metallographische Querschliffe angefertigt. Dazu werden die Schichten mit Hilfe einer Trennschleifmaschine getrennt und in Kalteinbettmittel vom Typ Technovit 4002 der Firma Heraeus Kulzer eingegossen. Anschließend werden die Proben in feiner werdenden Schleif- und Polierschritten behandelt, bis die Oberfläche im Mikroskop kratzerfrei erscheint. Die jeweiligen Schleif- und Polierschritte sind die gleichen wie in Tabelle 3.1.2-2 angegeben, mit der Ausnahme dass die drei Schleifvorgänge S1 bis S3 auf Diamant-Schleifscheiben durchgeführt werden anstatt auf Schleifpapier. Die Diamantkorngrößen bei diesen drei Schleifstufen liegen bei 120 µm, 25 µm und 15 µm und sind daher mit den SiC-Korngrößen in Tabelle 3.1.2-2 vergleichbar.

Die Porositätsmessungen werden anhand der polierten Querschliffe mittels Auflichtmikroskopie im Hellfeld-Modus bei 200-facher Vergrößerung durchgeführt. Dazu werden die Gefügebilder mit Hilfe der Auswertungssoftware ImageJ binarisiert, sodass Poren schwarz und geschlossene glatte Oberflächen weiß erscheinen. Der schwarze Flächenanteil ergibt den jeweiligen Porositätswert in Prozent. Für jede Probe werden 10 Bilder auf diese Weise ausgewertet und der Durchschnittswert sowie die Standardabweichung dokumentiert.

Porositätsmessungen an mechanisch präparierten Querschliffen sind in der Regel großen Messschwankungen ausgesetzt, die ihren Ursprung in der Präparationsmethode haben. Besonders bei thermischen Spritzschichten können größere Partikel während der Politur leicht aus der Oberfläche gelöst werden, was zu einer künstlichen Erhöhung des Messwertes führt. Um diesen Effekt zu quantifizieren wurden zusätzliche Querschliffe mittels Ionenpolitur angefertigt. Bei diesem Verfahren wird das Material durch einen Argon-Ionenstrahl abgesputtert, wodurch keine makroskopisch-mechanischen Kräfte auf das Material einwirken. Abbildung 3.5.5-1 zeigt das verwendete Ionen-Poliergerät und eine Skizze seiner Funktionsweise.



Abb. 3.5.5-1: JEOL Cross-Section-Polisher (links) und Funktionsweise der Ionenpolitur mittels nicht fokussiertem Ionenstrahl mit Maskierung (rechts). Die Probe wird mit einem Wolframblech so abgedeckt, dass zwischen 20 und 100  $\mu\text{m}$  der Probe darunter hervorschauen. Der Ionenstrahl sputtert dann von oben Material ab. Die Maske schattet die Probe teilweise ab, sodass ein glatter Bereich von ca. 1,5 x 1,0 mm entsteht, in dem das Gefüge freigelegt wird.

Anders als bei einem Focused-Ion-Beam ist der Ionenstrahl hier nicht auf einen möglichst kleinen Punkt fokussiert, sondern wird bewusst auf eine Strahlbreite von ca. 1,5 mm eingestellt. Die Probe wird von der Seite des Ionenstrahls mit einer Wolfram-Maskierung abgeschattet, sodass nur der Teil der Probe der abgesputtert werden soll unter der Maske hervorschaut. Die Qualität des polierten Bereichs hängt erheblich von der Qualität der Wolfram-Maskierung ab. Unebenheiten in der äußeren Kante der Maske übertragen sich direkt auf die Oberfläche der Probe. Da auch die Maske unter der Ionenbestrahlung verschleißt, muss sie regelmäßig ausgetauscht werden. Die mit dem Cross-Section-Polisher polierten Gefügebereiche werden anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Binarisierung der Bilder erfolgt anschließend ebenso wie bei den mechanisch polierten Proben mit Hilfe der Software ImageJ. Die Aufnahmen werden mit denen von rasterelektronenmikroskopischen Bildern mechanisch polierter Proben bei 500-facher Vergrößerung verglichen.

#### Mikrohärteprüfung:

Die Messung der Schichthärten erfolgt ebenso wie die Porositätsmessung an mechanisch polierten Querschliffen. Dabei kommt ein Kleinlasthärteprüfer des Typs M400 der Firma LECO zum Einsatz. Die Härteprüfung erfolgt entsprechend DIN EN ISO 6507-1 zur Prüfung metallischer Werkstoffe bzw. nach DIN ISO 4516 zur Mikrohärtebestimmung metallischer und verwandter Schichten

[Din2006, Din2002]. Die verwendete Auflast beträgt 2,94 N (HV0,3). An jeder geprüften Probe werden 10 Härteeindrücke vorgenommen und deren Mittelwert sowie die Standardabweichung der Messung ermittelt.

### Schichtdickenmessung:

Die Schichtdickenmessung wird bei sämtlichen abgeschiedenen Schichten anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der jeweiligen Querschliffe gemessen. Bei jeder Probe werden dazu 5 zufällig ausgewählte Stellen mit Hilfe der Bildauswertungssoftware Axiovision von Zeiss vermessen. Aus diesen Werten wird der Mittelwert gebildet und die zugehörige Standardabweichung angegeben.

### Rauheitsmessung:

Da die Rauigkeit der Schichtoberfläche für den Nachbehandlungsaufwand entscheidend ist, werden auch die Rauheitswerte der beschichteten Oberflächen mittels Tastschnittverfahren bestimmt [Din1982, Din1998]. Der dazu eingesetzte Rauheitsmesser des Typs T-1000 von Hommel verfügt über eine 5 µm Diamantspitze mit 60° Winkel. Für alle Schichten wurde die gemittelte Rautiefe  $R_z$  bestimmt. Der  $R_z$ -Wert in µm ist der arithmetische Mittelwert aus den einzelnen Rautiefen von 5 aufeinander folgenden Einzelmessstrecken. An den Einzelmessstrecken wird jeweils der höchste und der niedrigste Punkt für die Berechnung zugrunde gelegt [Din2010/2]. Abbildung 3.5.5-2 verdeutlicht die Messung der Rauheit jeder Einzelmessstrecke und die Ermittlung des  $R_z$ -Wertes anhand der 5 Einzelmessstrecken. Der  $R_z$ -Wert wird durch die zugehörige Software Turbo Datawin-NT V1.46 automatisch ermittelt.

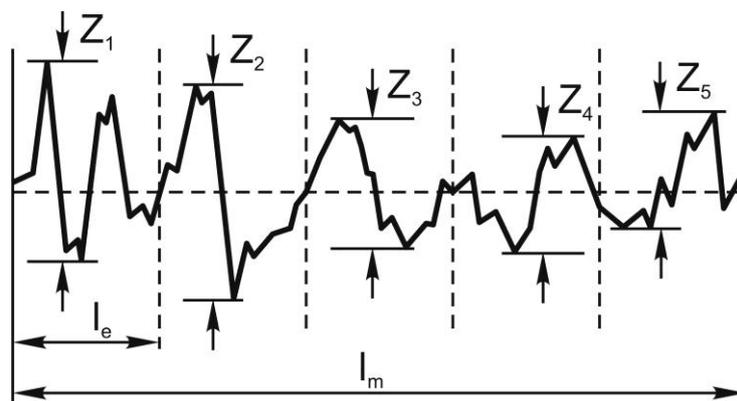


Abb. 3.5.5-2: Beispiel eines Rauheitsprofils der Länge  $l_m$  und Darstellung der Einteilung in 5 Einzelmessstrecken mit zugehörigen maximalen Rautiefen [Mac2011].

$$R_z = \frac{1}{5} \cdot (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5) \quad \text{Gl. 19}$$

Dabei ist  $l_m$  die Länge der Gesamtmessstrecke und  $l_e$  die Länge der Einzelmessstrecken.  $Z_1$  bis  $Z_5$  sind die jeweils zugehörigen maximalen Rautiefen der Einzelmessstrecken [Mac2011]. An jeder Probe werden 3 Messungen mit Einzelmessstrecken von jeweils 10 mm Länge durchgeführt und deren Mittelwert und Standardabweichung aufgezeichnet.

### 3.5.6 Auftragswirkungsgrad

Da das HVOF-Spritzen ein kostspieliger Prozess ist, sollten die Beschichtungszeiten und der Overspray, also das Material das verbraucht wird ohne zum Schichtauftrag beizutragen, möglichst reduziert werden. Der Auftragswirkungsgrad (AWG) beschreibt, wie effizient ein Spritzprozess den verwendeten Spritzzusatzwerkstoff nutzt. Er berechnet sich als Quotient zwischen der Masse des verspritzten Zusatzwerkstoffs und der auf der Probe abgeschiedenen Masse an Zusatzwerkstoff.

$$AWG = \frac{\Delta m_{Probe}}{m_{verspritzt}} \quad \text{Gl. 20}$$

Da sich die Spritzpistole in der Regel jedoch nicht während des gesamten Beschichtungsprozesses über die Probe bewegt, sondern einen nicht vernachlässigbaren Anteil der Zeit neben der Probe befindet, muss der AWG auf die Dauer der Zeit bezogen werden, in der sich der Brenner effektiv über der Probe befindet.

$$AWG = \frac{\Delta m_{Probe}}{m_{verspritzt}} \cdot \frac{t_{gesamt}}{t_{Probe}} \quad \text{Gl. 21}$$

Dieser Wert ist unabhängig von der Probengröße und der am Bewegungssystem programmierten Brennerführung und kann somit als Vergleichswert zwischen unterschiedlichen Beschichtungsversuchen herangezogen werden.

Da das verwendete Pulverfördersystem nicht über eine integrierte Waage verfügt, erfolgt die Bestimmung der Masse des verspritzten Pulvers je Zeiteinheit über eine gravimetrische Messung der Pulvermenge, die mit Hilfe eines Pulverabstreifers in die dafür vorgesehenen Nut der Förderscheibe gefüllt wird und der am System einstellbaren Drehgeschwindigkeit der Förderscheibe. Dieser Wert unterscheidet sich je nach Pulversorte, da die Schüttdichten der Pulver nicht zwangsläufig identisch sind. Tabelle 3.5.6 zeigt die Messergebnisse für die Pulverförderraten in Abhängigkeit von der an der Steuerkonsole einzustellenden Förderscheibengeschwindigkeiten.

Tab. 3.5.6: Messwerte der effektiven Pulverförderraten, die sich aus der Förderscheibengeschwindigkeit in % ergeben

Förderscheibengeschwindigkeit	Drehgeschwindigkeit	Pulvermenge		
		WC-Co	WC-FeCrAl	WC-Co FC
5 %	0,5 U/min	31,7 g	31,2 g	32,0 g
10 %	1 U/min	63,2 g	62,5 g	63,8 g
20 %	2 U/min	127,0 g	125,5 g	127,5 g

### 3.5.7 Phasenanalyse

Da die Zersetzung des Wolframkarbid (WC) zu Wolframschmelzkarbid ( $W_2C$ ) sowie die Oxidation der FeCrAl Matrix im WC-FeCrAl-Pulver unerwünschte Phasenreaktionen sind, werden die Schichtsysteme nach der Beschichtung mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Das verwendete System D8 Advance der Firma Bruker verwendet eine Kupferanodenröhre als Strahlungsquelle mit einer Wellenlänge von  $1,54 \text{ \AA}$ . Abbildung 3.5.7-1 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Wellenlänge der Strahlung, Netzebenenabstand und Beugungswinkel sowie die verwendete Messanordnung.

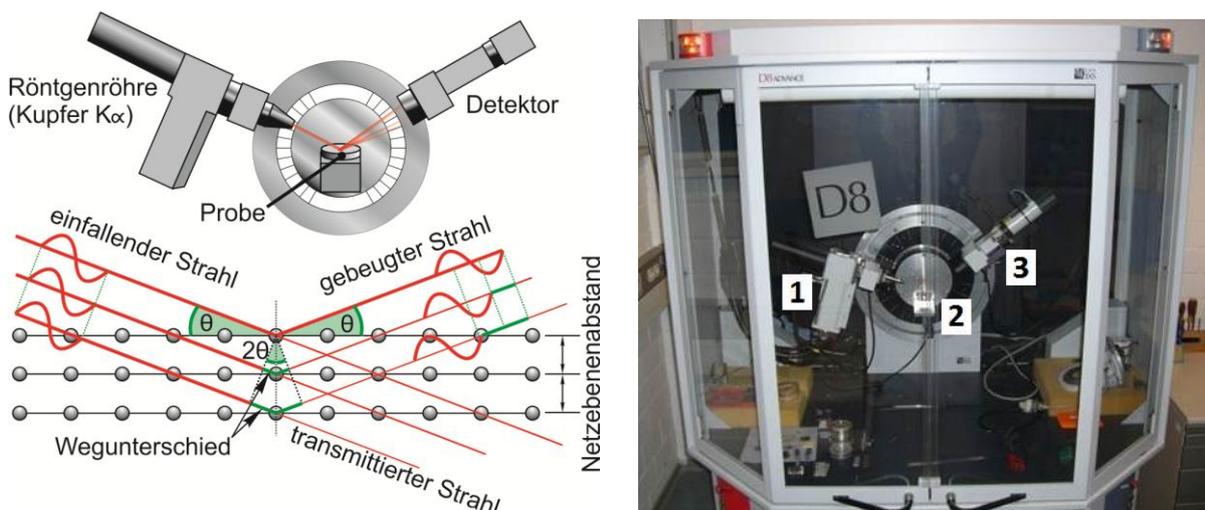


Abb. 3.5.7-1: Schematische Darstellung der Messanordnung eines Röntgendiffraktometers und des physikalischen Prinzips der Röntgenbeugung (links). Das verwendete Röntgendiffraktometer D8 Advance von Bruker während einer Schichtmessung (rechts). Die Röntgenröhre (1) strahlt in einem flachen Winkel auf die Probe (2), wo die Strahlen gebeugt und anschließend vom Detektor (3) registriert werden.

Die Phasenanalyse durch Röntgendiffraktometrie basiert entsprechend Abbildung 3.5.7-1 auf der Beugung der Röntgenstrahlen an den Netzebenen von Kristallen. Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge werden entsprechend der Bragg'sche Gleichung (Gl. 22) an Netzebenen mit

gleichen Netzebenenabständen in bestimmten Winkeln gestreut. Durch die Wegunterschiede bei der Reflexion an übereinander liegenden Netzebenen interferieren die Strahlen miteinander. Abhängig vom Einstrahlwinkel  $\theta$  verstärken sich die interferierenden Strahlen oder löschen sich aus, sodass Intensitätsminima und -maxima entstehen.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad \text{Gl. 22}$$

Um eine Information über den Netzebenenabstand in einem Kristall zu erhalten, muss daher eine monochromatische Röntgenstrahlung verwendet werden. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgt mit Hilfe der zugehörigen Software EVA Diffrac Plus des Anlagenherstellers.

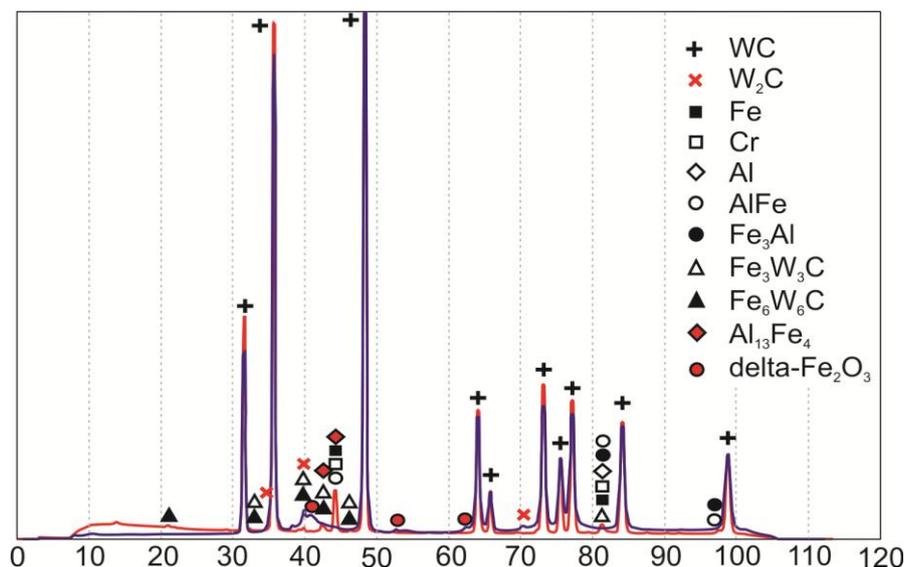


Abb. 3.5.7-2: Röntgendiffraktogramme des WC-FeCrAl Ausgangspulvers (rot) und einer mit diesem Pulver gespritzten HVOF-Schicht (blau)

Neben der qualitativen Analyse der im Ausgangspulver und in den Spritzschichten vorliegenden Phasen werden auch vergleichende Analysen der einzelnen Phasenpeaks vorgenommen. Bei diesem Vergleich werden die charakteristischen Hauptpeaks des WC zweier Kurven bei  $2\theta = 48,27^\circ$  auf eine gemeinsame Höhe normiert und anschließend die Ausprägung und Höhe der zu untersuchenden Peaks, wie z.B.  $W_2C$ , verglichen. Abbildung 3.5.7-2 zeigt die Diffraktogramme einer Probe des WC-Co-Standard-Pulvers und einer zugehörigen HVOF-Schicht in denen die charakteristischen Peaks für WC gut zu erkennen sind. Obwohl der Vergleich der Peakhöhen dazu verleitet als quantitative Analyse verstanden zu werden, ist dies nicht der Fall, da sich auf diese Weise keine Absolutwerte der Phasenanteile bestimmen lassen. Ebenso un-

terscheiden sich zwei unterschiedlich hohe Peaks nicht zwangsläufig dadurch, dass die dazugehörige Phase bei einer Probe einen höheren bzw. niedrigeren Volumenanteil aufweist, denn auch die Kristallitgröße bestimmt die Höhe der Peaks mit. So kann z.B. bei Proben mit gleichen Volumenanteilen einer Phase ein hoher Anteil nanokristalliner bzw. amorpher Strukturen vorliegen, wodurch der Phasenpeak flacher aber breiter erscheint als bei einer anderen Probe mit größeren Kristallen. Davon ausgehend, dass sich durch die unterschiedlichen verwendeten Parametervariationen die Kristallitgrößen nicht maßgeblich verändern, kann diese Methode jedoch eingesetzt werden, um die kristallinen Anteile einzelner Phasen miteinander zu vergleichen. Zur Verifizierung der Ergebnisse der Phasenanalysen werden zusätzlich einige ausgewählte Proben mittels Synchrotronstrahlung an der Beam-Line 9 (BL9) des Teilchenbeschleunigers DELTA der TU Dortmund untersucht. Das Messprinzip unterscheidet sich hierbei nicht von dem der XRD-Messungen des am LWT-Dortmund vorhandenen Gerätes von Bruker. Der entscheidende Unterschied besteht in der höheren verwendbaren Strahlenergie von 27 keV. Dadurch wird eine deutlich größere Messtiefe von bis zu 30  $\mu\text{m}$  erreicht, während die Strahlung des Labordiffraktometers nur etwa 7  $\mu\text{m}$  in das Material eindringt. Die entsprechenden Diffraktogramme der Beam-Line 9 wurden anschließend zum Vergleich mit den XRD-Messungen auf Kupfer  $K\alpha$ -Strahlung umgerechnet.

### 3.5.8 Verschleißtests

Die Hauptaufgabe thermisch gespritzter WC-Cermet-Schichten ist der Verschleißschutz. Unabhängig von anderen Anforderungen, die eine WC-Cermet-Beschichtung zusätzlich erfüllen soll, muss ein ausreichendes Maß an Verschleißfestigkeit erhalten bleiben. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit sowohl an allen Proben der statistischen Versuchspläne als auch an den nach verschiedenen Kriterien optimierten Proben Verschleißuntersuchungen durchgeführt. Aus der hohen Verschleißbeständigkeit HVOF-gespritzter WC-basierter Cermet-Schichten ergeben sich für einige der standardisierten Verschleißtests wie dem Rubber-Wheel-Test [Ast2010], der Pin-On-Disc-Test [Din2010/1] und dem Taber-Abraser-Test [Ast1978] jedoch Probleme bei der Probenauswertung, da der Verschleiß an der Schicht im Vergleich zum Verschleißgegenkörper sehr gering ist. Kleinere Unterschiede zwischen Proben mit ähnlichen Verschleißseigenschaften werden dadurch von zufälligen Streuungen überlagert. Ein weiterer Nachteil ist die Dauer der Versuche, die je nach Schicht zwischen mehreren Stunden und einem Tag betragen kann [Til2014/2, Wan2014]. Bei der geplanten Anzahl von Versuchen, die sich aus der Verwendung modellierbarer statistischer Versuchspläne ergibt, bedeutet dies im 24h-Betrieb der am Lehrstuhl vorhandenen Tribometer eine Versuchsdauer

von 270 Tagen. Aus diesem Grund wird der Pin-on-Disc-Test nur für die Versuche während der Screeneng-Phase eingesetzt, wo die während der Modellierung zu berücksichtigenden Spritzparameter ermittelt werden sollen. Für die große Probenanzahl während der Modellierungsversuche wird dagegen ein Schleifprozess mit Diamant-Schleifbändern als Verschleißtest eingesetzt. Dieser ist durch eine sehr hohe Abrasivleistung der Schleifbänder gekennzeichnet. Die dabei verwendeten Diamant-Schleifbänder der Firma 3M wurden speziell für die spanende Bearbeitung extrem harter Oberflächen entwickelt. Dadurch ist es auch bei HVOF-gespritzten WC-Cermet-Schichten möglich, in wenigen Minuten Material in der Größenordnung von mehreren Gramm abzutragen. Auf diese Weise wird zum einen die Versuchsdauer extrem verkürzt, und zum anderen eine gravimetrische Verschleißmessung ermöglicht. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass sich die Verschleißmechanismen im Eingriff mit dem Schleifband nur schwer identifizieren lassen. Um die Auswirkungen bestimmter Gefügeeigenschaften auf den Verschleißmechanismus zu analysieren, den Versuchsaufwand jedoch in realisierbaren Grenzen zu halten, werden nur die nach der multikriteriellen Optimierung hergestellten Schichten im Pin-on-Disc-Test eingesetzt. Die Proben der zentral zusammengesetzten Versuchspläne werden im Diamant-Schleifbandprozess auf ihren Verschleiß getestet. Im Folgenden werden die Verschleißversuche mittels Diamant-Schleifbändern und mittels Pin-on-Disc-Test erläutert.

#### Diamant-Schleifband-Tests:

Bei diesem Test handelt es sich um einen modifizierten Bandschleif-Prozess mit diamantbesetzten Schleifbändern. Die Diamanten werden von einem organischen Binder auf 2000 mm langen und 50 mm breiten flexiblen Schleifbändern gehalten. Die Schleifschicht ist von einer hexagonalen Rillenstruktur durchzogen, die dem Band seine Flexibilität verleiht und das abgetragene Material aus der Kontaktzone zwischen Probe und Schleifkörnern abtransportiert. Damit das entfernte Material auch nach längeren Schleifdauern nicht die Rillen zusetzt, wird es im Bereich der Wenderollen abgesaugt. Die Spannung des Schleifbandes wird von einem pneumatischen Riemenspanner aufgebracht, sodass die Riemenspannung zu jeder Zeit als konstant angenommen werden kann.

Ursprünglich wurde der Prozess entwickelt, um harte Materialien auf Maß zu schleifen bzw. deren Oberfläche zu glätten. Dazu wird das Schleifband mit einer der Wenderollen aus Hartgummi gegen das Werkstück gefahren. Das Werkstück dreht sich dabei entgegen der Laufrichtung des Schleifbands, um einen gleichmäßigen Materialabtrag auf dem Umfang des Werkstücks zu ge-

währleisten. Da der Verfahrensweg des Schleifbands manuell durch ein Stellrad eingestellt werden muss und das Band direkt mit einer Hartgummirolle ange-drückt wird, wird die Anpresskraft von der Stauchung der Gummirolle be-stimmt. Dadurch bewirken schon kleine Unterschiede im Verfahrensweg der Gummirolle große Unterschiede im Kontaktdruck zwischen Werkstück und Schleifband. Für die Verschleißversuche wird daher die Anordnung des Schleifbands gegenüber der Probe geändert:

Das Schleifband wird in einem Bereich 100 mm oberhalb der unteren Wende-rolle gegen die Probe gefahren bis es die Probe nur leicht berührt. Anschlie-ßend wird das Schleifband um  $2,5 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$  gegen die Probe gefahren. Die Auslenkung des Schleifbandes und die konstante Riemenspannung be-stimmen dabei den Kontaktdruck des Schleifbands mit der Probe. Dadurch ist der Kontaktdruck weniger stark von Positionierungsungenauigkeiten zwischen Riemen und Probe abhängig, sodass reproduzierbare Versuche durchgeführt werden können. Abbildung 3.5.8-1 zeigt die schematische Anordnung des Ver-schleißversuchsstands.

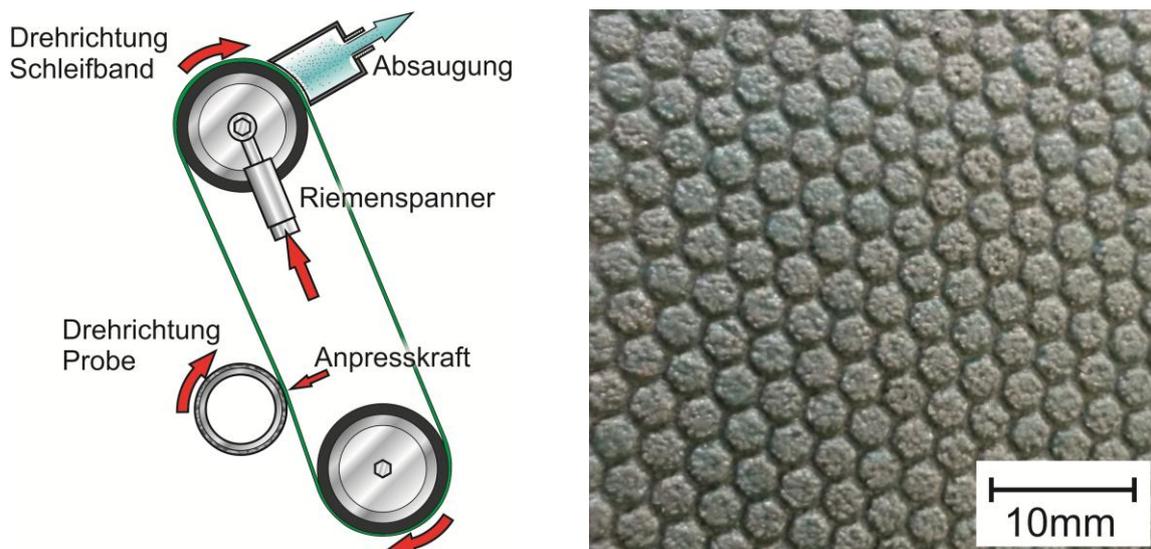


Abb. 3.5.8-1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung (links) und Oberflächenstruktur der Abrasivfläche der Schleifbänder (rechts)

Die Vorteile dieser Verschleißmethode sind eine wesentlich verkürzte Dauer der Untersuchungen gegenüber Pin-On-Disc- oder Taber-Abraser-Versuchen sowie ein flächiger Schichtverschleiß, der sich im Bereich mehrerer Gramm je Probe bewegt, sodass ähnlich wie im Taber-Abraser-Versuch eine gravimetrische Analyse möglich ist. Die Versuchsparameter der Tests sind in Tabelle 3.5.8-1 aufgeführt. Das Schleifband wurde nach jedem dritten Schleifvorgang gegen ein neues ausgetauscht, um konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten.

Tabelle 3.5.8-1: Versuchseinstellungen während der Diamant-Schleifband-Versuche an Rundproben der zentral zusammengesetzten Versuchspläne

Schleifbandtyp	Trizact™ Diamond Cloth Belt 663FC von 3M™
Umfangsgeschwindigkeit Schleifband	2,7 m/s
Drehrichtung Schleifband	Gegenlauf
Umfangsgeschwindigkeit Probe	1,3 m/s
Resultierende Schleifbandgeschwindigkeit	4,0 m/s
Schleifbandzustellung	2,0 mm
Schleifdauer	5 min
Rundlauf toleranz der Probenoberflächen	0,1 mm
Messgenauigkeit Materialverschleiß	0,05 g

Pin-on-Disc-Test:

Der Pin-on-Disc-Test ist der klassische Verschleißtest für metallische Beschichtungen nach DIN EN 1071 [Din2010/1]. Dabei wird ein scheibenförmiges Substrat einseitig beschichtet und die Schichtoberfläche mittels mechanischer Nachbehandlung poliert. Die Probe wird anschließend auf einem rotierenden Probenhalter montiert und ein feststehender kugelförmiger Verschleißgegenkörper außerhalb der Drehachse auf die polierte Oberfläche gedrückt. Diese Verschleißbelastung wirkt bei einer konstanten Drehgeschwindigkeit auf die Probe ein, bis der Gegenkörper einen bestimmten Verschleißweg auf der Oberfläche zurückgelegt hat. Der Verschleißweg ergibt sich aus der Anzahl der Umdrehungen der Probe und der Position des Gegenkörpers relativ zur Probendrehachse. Für die Verschleißversuche in der vorliegenden Arbeit wird ein Tribometer der Firma CSM Instruments verwendet. Als Verschleißgegenkörper werden WC-Co-Kugeln eingesetzt, da übliche Verschleißkugeln aus 100Cr6 und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eher verschleifen als HVOF-gespritzte WC-Cermet-Schichten. Die verwendeten Versuchsparameter sind Tabelle 3.5.8-2 zu entnehmen. Abbildung 3.5.8-2 zeigt das Verschleißsystem.

Tab. 3.5.8-2: Versuchseinstellungen während der Pin-On-Disc-Versuche an Proben der zentral zusammengesetzten Versuchspläne

Verschleißgegenkörper	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kugel / WC-Co-Kugel
Umfangsgeschwindigkeit Verschleißspur	0,4 m/s
Auflast	20 N
Verschleißweg	55.000 m

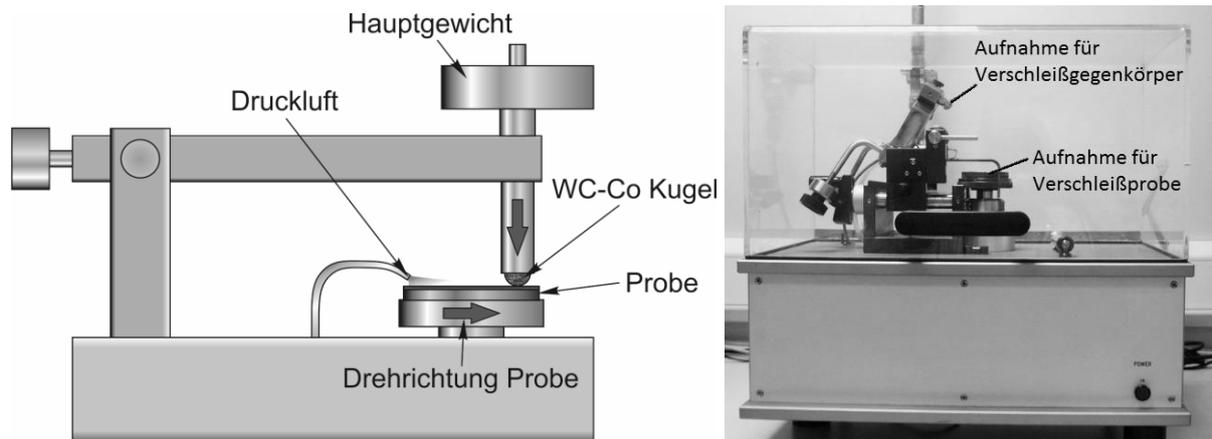


Abb. 3.5.8-2: Schematischer Aufbau des Pin-On-Disc-Prüfstands (links) und Foto des realen Aufbaus (rechts)

Als Verschleißgegenkörper kommen i.d.R. Kugeln aus Wälzlagerstahl (100Cr6), Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder gesintertem WC-Co zum Einsatz. In der vorliegenden Arbeit werden jedoch nur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und WC-Co-Kugeln verwendet, die als Verschleißgegenkörper die höchste Abtragsleistung besitzen, da sich in Vorversuchen herausstellte, dass Kugeln aus 100Cr6 bei HVOF-gespritzten Schichten keinen messbaren Verschleiß hervorrufen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Screening Versuche

Die Screening-Versuche nach dem in Kapitel 3.4.1 angegebenen Versuchsplan zeigen erwartungsgemäß, dass die verschiedenen Eingangsgrößen einen unterschiedlich großen Effekt auf die gemessenen Zielgrößen haben. Als Zielgrößen werden in dieser frühen Phase nur die häufig verwendeten Schichteigenschaften der Schichtdicke, Porosität, Härte und Oberflächenrauheit sowie die Partikeleigenschaften im Flug (durchschnittliche Partikeltemperatur und –geschwindigkeit) untersucht. Der Verschleißwiderstand im Pin-on-Disc-Versuch, der hier ebenfalls untersucht werden sollte, wird nicht mit einbezogen, da sich sämtliche hergestellten Schichten als zu widerstandsfähig erwiesen, um verwertbare Verschleißraten zu bestimmen. Selbst extrem hohe Verschleißwege erzeugen bei den Proben keine quantitativ vergleichbaren Verschleißvolumina, anhand derer die Auswirkungen einzelner Spritzparameter ermittelt werden könnten. Abbildung 4.1-1 zeigt die Verschleißspur einer Probe, die mit niedrigen Kerosin- und Sauerstoffwerten gespritzt wurde (Ke: 15 l/h; O<sub>2</sub>: 480 l/h).

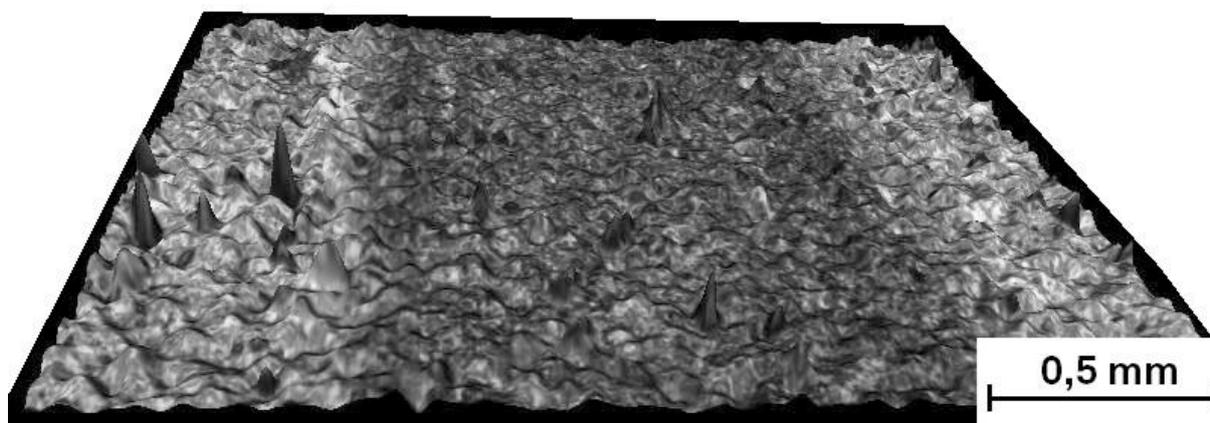


Abbildung 4.1: Verschleißspur einer WC-Co Schicht (Spritzparameter: 15 l/h Kerosin, 480 l/min O<sub>2</sub>, 350 mm Spritzabstand, 63 g/min Pulverförderrate) nach 55 km Verschleißweg (600.000 Umdrehungen) mit WC-Co-Kugel als Verschleißgegenkörper

Obwohl diese Spritzparameter deutlich geringere Kerosin- und Sauerstoffwerte aufweisen, als die vom Hersteller für das Material empfohlenen Parameter, zeigt sich auch nach einem Verschleißweg von 55 km (600.000 Umdrehungen) gegen eine WC-Co-Kugel nur ein vernachlässigbares Verschleißvolumen. Im Folgenden werden daher die einzelnen Effekte der Eingangsgrößen nur auf die bereits genannten 6 Zielgrößen dargestellt und diskutiert.

### 4.1.1 Screeningparameter Kerosin

Da das Kerosin die Quelle der thermischen und kinetischen Energie im Beschichtungsprozess darstellt, kann davon ausgegangen werden, dass der Kerosinfluss den größten Einfluss auf alle messbaren Zielgrößen ausübt. Die Kurvenverläufe der Abbildungen 4.1-2a bis 4.1-2f belegen diese Vermutung.

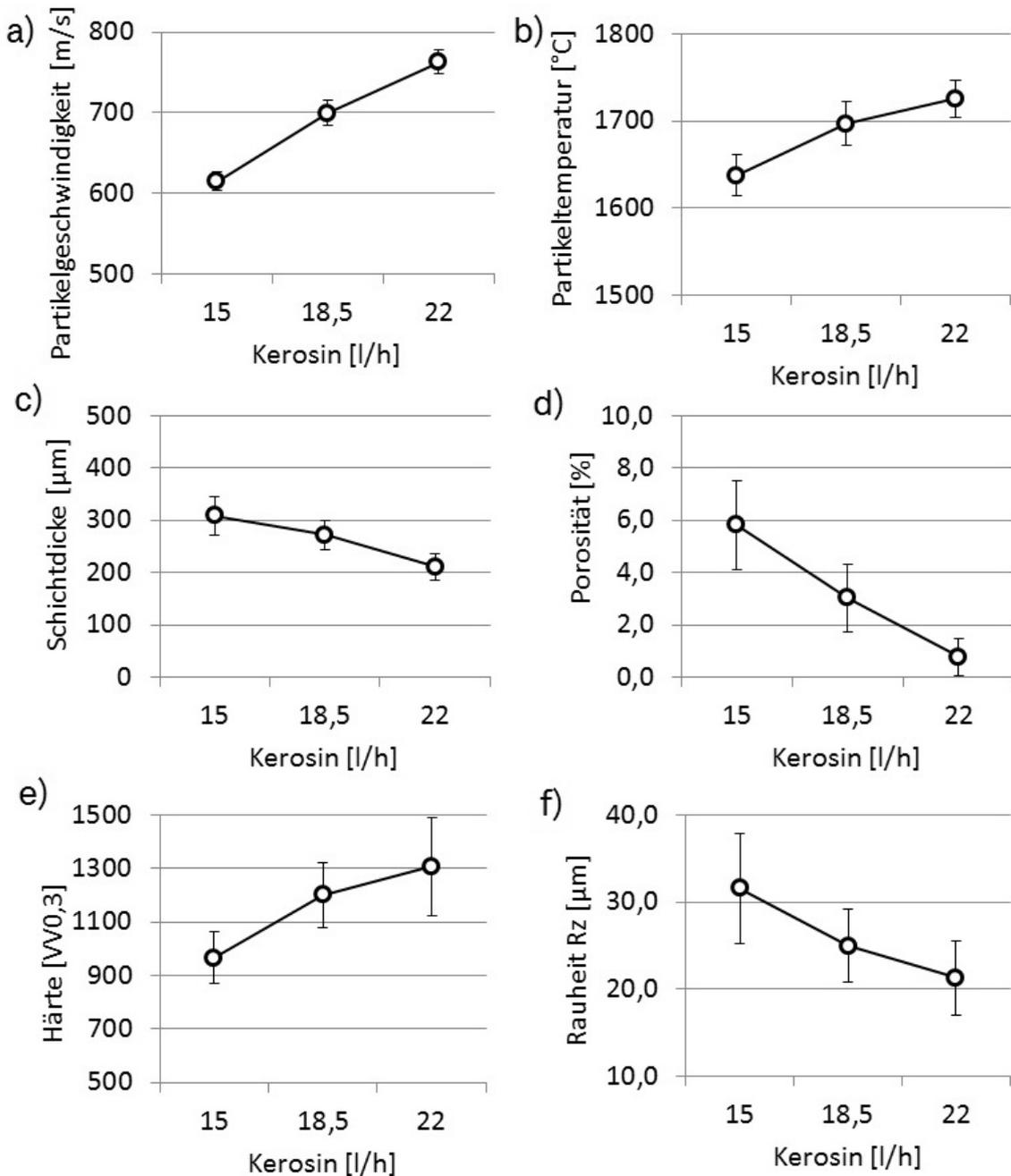


Abbildung 4.1.1: Ergebnisse der Screening-Versuche unter Variation des Kerosinlevels. Die Tendenzen sämtlicher Kurven sind deutlich größer als die Standardabweichungen der Einzelmessungen, die hier als Fehlerbalken angegeben sind.

Erwartungsgemäß steigen die Partikelgeschwindigkeiten und Partikeltemperaturen mit steigendem Kerosinlevel an. Gleichzeitig sinkt die Schichtporosität, mit steigenden Partikelgeschwindigkeiten, so wie es in der einschlägigen Literatur beschrieben wird. Die Härte steigt mit dem Kerosinfluss an, wobei an dieser Stelle noch keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob allein die sinkende Porosität oder auch andere Effekte dafür verantwortlich sind. Der Effekt auf die Schichtdicke ist mit einer Abnahme von ca. 30% vom niedrigsten bis zum höchsten Kerosinlevel, ebenfalls als relevant einzustufen. Die Rauheit wird positiv beeinflusst und sinkt von  $R_z$  32  $\mu\text{m}$  auf  $R_z$  21  $\mu\text{m}$ . Das Kerosinlevel ist demnach eine äußerst relevante Eingangsgröße, die im späteren zentral zusammengesetzten Versuchsplan berücksichtigt werden muss.

#### **4.1.2 Screeningparameter Lambda**

Die Abbildungen 4.1.2a bis 4.1.2f verdeutlichen den Einfluss des Lambda-Wertes auf die Zielgrößen des Screenings. Ebenso wie beim Kerosin zeigen sich auch beim Lambda-Wert eindeutige Effekte für alle sechs Zielgrößen. Diese Effekte sind jedoch in allen Fällen geringer als bei der Variation des Kerosinlevels. Während die Partikelgeschwindigkeiten mit steigendem Lambda höhere Werte annehmen, steigen die Partikeltemperaturen nur bis zum mittleren Lambda-Wert von 1,1 steil an und fallen bei 1,3 wieder leicht ab. Es ist davon auszugehen, dass sich im Bereich zwischen 1,1 und 1,3 ein Maximum befindet, welches in der späteren Modellierungsphase durch zusätzliche Faktorenlevel genauer bestimmt wird. Ein möglicher Grund für ein Maximum ist die kühlende Wirkung des überschüssigen Sauerstoffes im Verbrennungsgasstrom. Da mehr Sauerstoff zur Verfügung steht als für den Verbrennungsprozess benötigt, verbleibt der überschüssige Anteil im Verbrennungsgasstrom und wird mit aufgeheizt. Dies entzieht dem Verbrennungsgas Energie. Der Rauheitswert sinkt bei steigenden Kerosinwerten, steigt jedoch mit größer werdendem Lambda an. Der Anstieg der Kurve bei größer werdenden Lambdawerten liegt jedoch nur wenig höher als die in den Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung der Einzelmessungen. Bei der Schichtdicke, Porosität und Härte entsprechen die Tendenzen der Kurven den Steigungen, die schon bei der Variation des Kerosinlevels gefunden wurden. Zusammenfassend kann der Lambda-Wert folglich als relevante Einflussgröße für die Partikel- und Schichteigenschaften bezeichnet werden, und wird daher in der Modellierungsphase berücksichtigt.

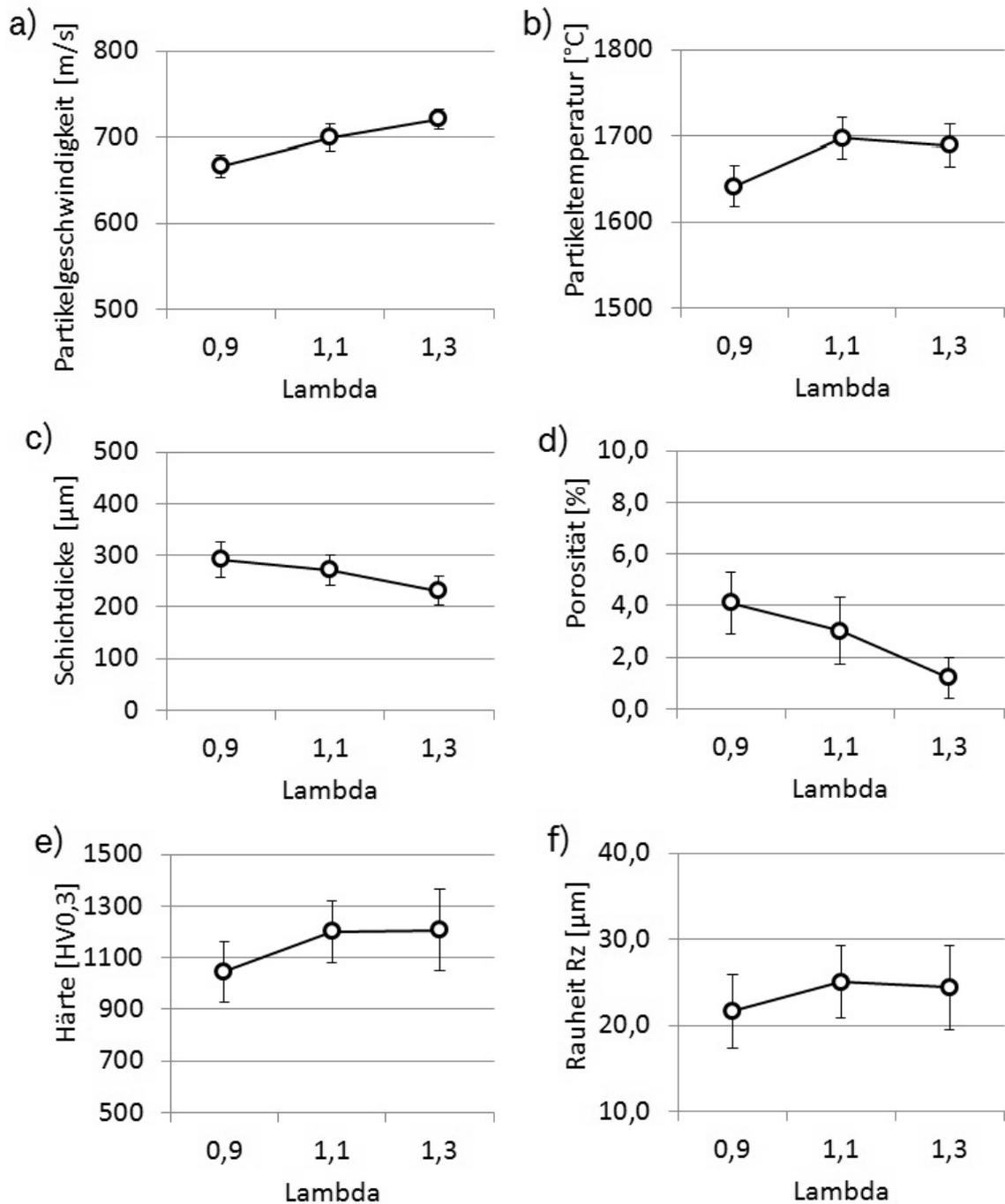


Abbildung 4.1.2: Ergebnisse der Screening-Versuche unter Variation des Lambda-Wertes.

#### 4.1.3 Screeningparameter Pulverförderrate

Der Effekt der Pulverförderate auf die Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen ist vergleichsweise gering und liegt in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung wie die Standardabweichung der Einzelmessungen (Abbildungen 4.1.3a und 4.1.3b).

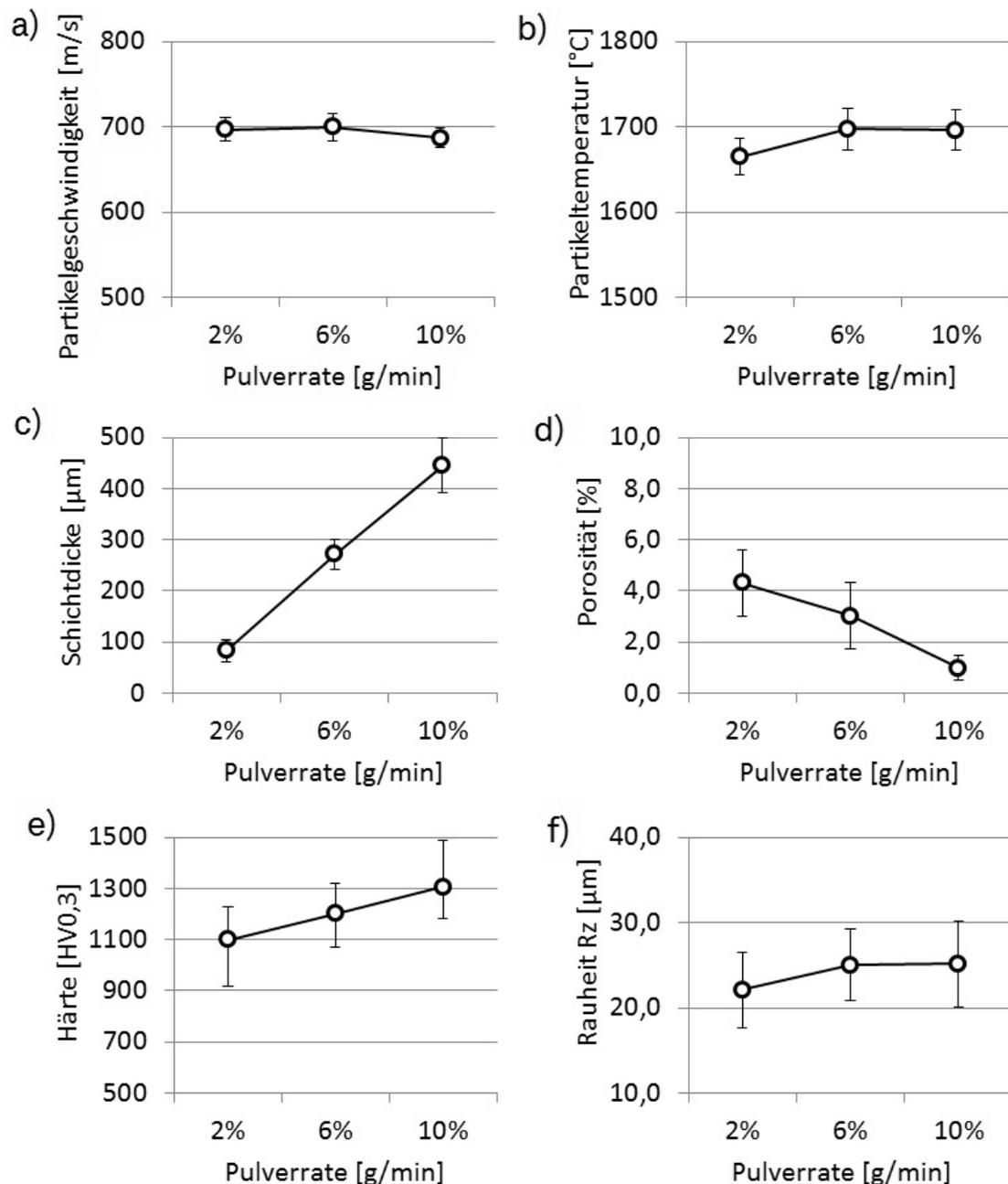


Abbildung 4.1.3: Ergebnisse der Screening-Versuche unter Variation der Pulverfördertrate.

Der Effekt auf die Porosität, Härte und Rauheit der Schichten ist mit denen des Kerosinlevels und des Lambda-Wertes zu vergleichen. Die Schichtdicke hingegen zeigt eine sehr starke lineare Abhängigkeit von der Pulverfördertrate. Einen konstanten Auftragswirkungsgrad vorausgesetzt, überrascht dieses Ergebnis nicht, da eine Verdoppelung der eingesetzten Pulvermenge theoretisch auch zu einer Verdoppelung der Schichtdicke führen sollte. Auch wenn dieses Ergebnis dazu verleitet, hier bereits den Schluss zu ziehen, dass eine Erhö-

Die Pulverförderleistung beeinflusst den Auftragswirkungsgrad (AWG) nicht, kann diese Aussage an dieser Stelle noch nicht getroffen werden, da die Schichtdicke nicht zwangsläufig proportional mit dem AWG verbunden ist. Aussagen über den AWG werden daher erst in der Modellierungsphase, in der er anhand gravimetrischer Messungen unabhängig von der Schichtdicke ermittelt wird, interpretiert.

### 4.1.4 Screeningparameter Spritzabstand

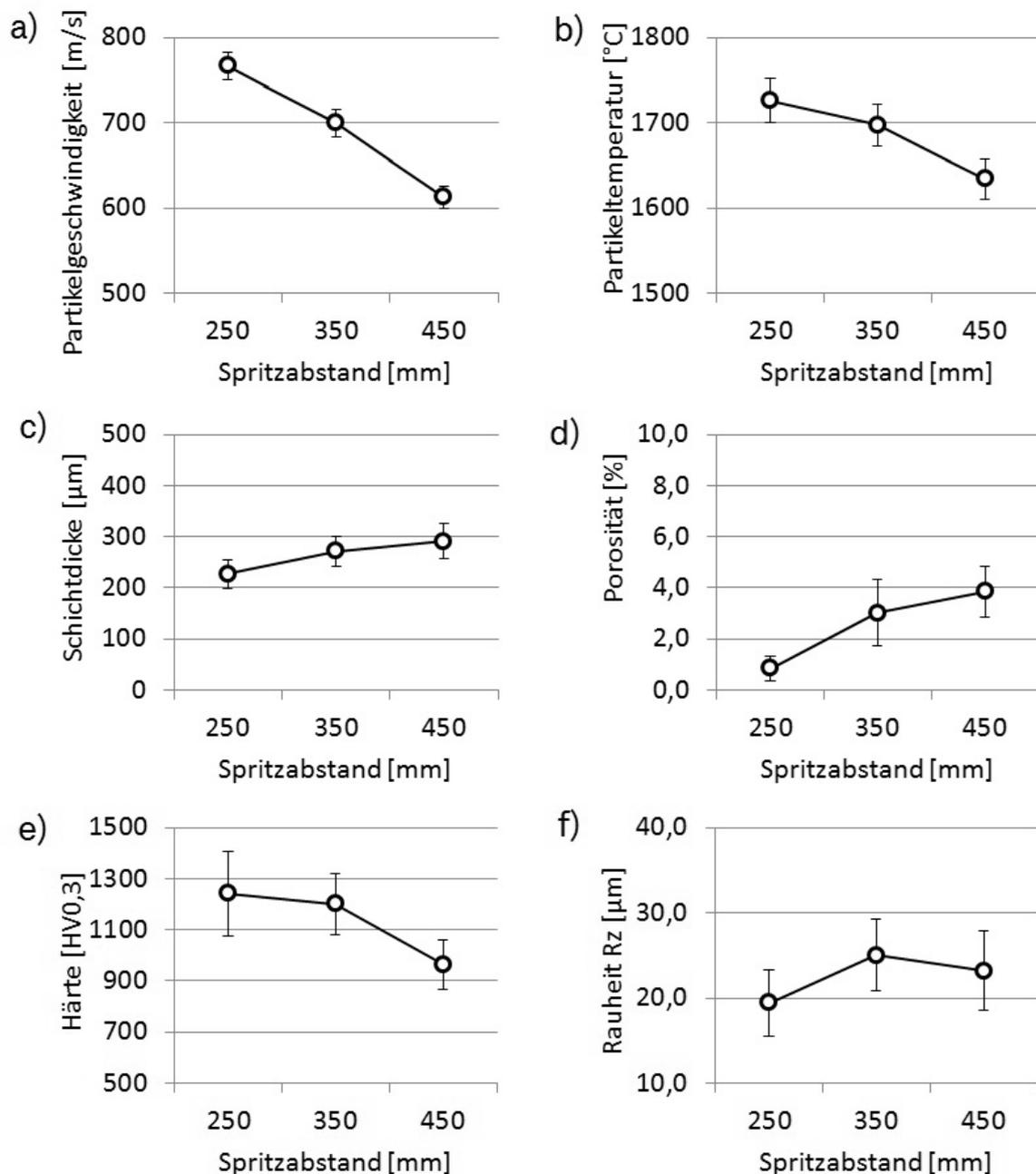


Abbildung 4.1.4: Ergebnisse der Screening-Versuche unter Variation der Pulverförderleistung.

Die Kurvenverläufe in Abbildung 4.1.4 zeigen deutliche Effekte auf alle sechs getesteten Screening-Zielgrößen. Während die Partikelmessungen einen Verlust an Partikelgeschwindigkeit und –temperatur bei größeren Spritzabständen aufweisen, steigen die Porosität und die Schichtdicke an. Mit dem Anstieg der Porosität ist ein gleichzeitiger Abfall der Schichthärte verbunden. Ob die Reduktion der Härte von der steigenden Porosität verursacht wird, oder ob andere Effekte das Ergebnis mitbeeinflussen, kann allein aufgrund der vorliegenden Korrelation nicht gesagt werden, auch wenn hier ein Zusammenhang vermutet werden kann. Die Rauheit steigt mit größer werdenden Spritzabständen tendenziell an.

Bei allen sechs Zielgrößen sind die erzielten Veränderungen größer als die Standardabweichungen der Einzelmessungen, weshalb auch der Spritzabstand als relevante Eingangsgröße in die statistische Versuchsplanung aufgenommen wird.

### **4.1.5 Screeningparameter Fördergasmenge**

Abbildung 4.1.5-1 zeigt den Einfluss der Fördergasmenge auf die im Screening untersuchten Zielgrößen. Es zeigt sich kein wesentlicher Einfluss auf die Partikeleigenschaften im Flug, auf die Schichtdicke oder Schichtrauheit. Bei der Porosität und Härte der Schichten hingegen sind Tendenzen zu erkennen, die jedoch nur knapp größer sind als die Standardabweichungen der Einzelmessungen. Daher muss von einem gewissen Einfluss der Fördergasmenge auf diese beiden Zielgrößen ausgegangen werden. Eine physikalische Begründung eines Einflusses der Fördergasmenge könnte eine kühlende Wirkung des erhöhten Trägergasflusses auf den Gesamtgasfluss der Verbrennungsgase sein. Da jedoch kein messbarer Effekt auf die Partikeltemperaturen nachweisbar ist, scheidet diese Erklärung als Ursache für Veränderungen der Porosität und Härte aus. Ein bekannter Effekt des Trägergasflusses, der bei radialer Pulverzufuhr auftritt, ist die Beeinflussung der Partikeltrajektorien innerhalb des HVOF-Brenners [Fau2014]. Bei zu starkem Fördergasfluss werden die Partikel während der Eindüsung in die Mischkammer zu weit durch den Verbrennungsgasstrahl hindurch befördert, sodass im Extremfall eine bimodale Verteilung beim Aufprall auf das Substrat entsteht. Bei zu geringer Fördergasmenge ist die Geschwindigkeit der Partikel beim Eindüsen nicht hoch genug, um bis in die Mitte des Spritzstrahls zu gelangen. Auch hier ist zu erwarten, dass sich eine ungleichmäßige Verteilung der Partikel im Spritzstrahl

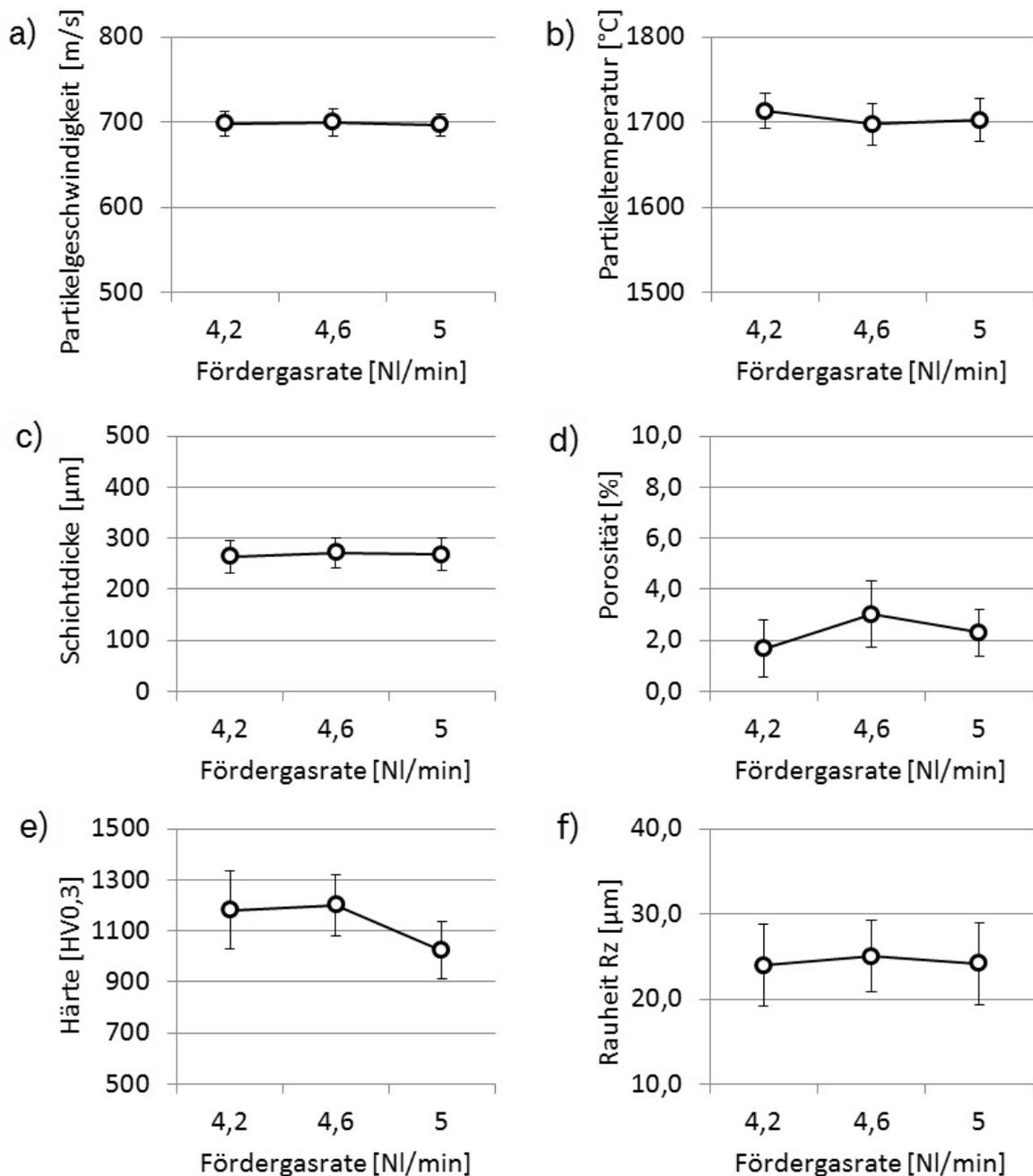


Abbildung 4.1.5-1: Ergebnisse der Screening-Versuche bei Variation der Pulverfördertrate.

und auf dem Substrat ergibt. Die Flugbahn der Partikel wird dabei von der radialen Eintrittsgeschwindigkeit, dem durch den Verbrennungsgasstrom vorherrschenden Gasgedrückt und der Beschleunigung der Partikel in Brennerachsrichtung bestimmt. Abbildung 4.1.5-2 visualisiert den Zusammenhang zwischen dem Fördergasfluss und den Flugbahnen der Partikel im Gasstrahl.

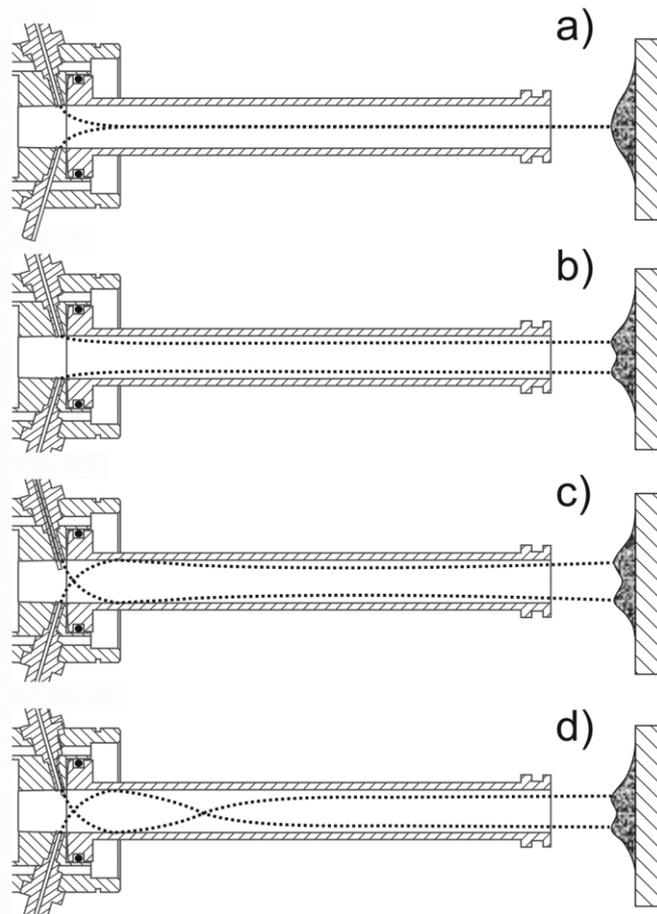


Abb. 4.1.5-2: Schematische Darstellung der Partikeltrajektorien innerhalb eines HVOF-Brenners und die Auswirkung auf die Form der Footprints bei optimaler (a), zu niedriger (b), zu hoher (c) und extrem hoher Fördergasrate (d).

Da der Gasgedruck und die Beschleunigungswirkung des Gasstrahls durch die Kerosin- und Sauerstoffmengen in der Verbrennungsreaktion dominiert werden, muss es für jede Kerosin-Sauerstoff-Einstellung einen optimalen Fördergasdruck geben, der einen möglichst symmetrischen Spritzstrahl erzeugt. Der Effekt wird deutlich, wenn mit den gewählten Versuchseinstellungen Footprints angefertigt werden. Die Symmetrie der Partikelverteilung kann dabei direkt anhand der entstandenen Topographie der Footprints abgelesen werden. Abbildung 4.1.5-3 zeigt beispielhaft zwei Footprints, die mit gleichem Kerosinfluss, Sauerstofffluss und Spritzabstand aber unterschiedlichen Fördergasmenngen generiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei 5,0 NLPM eine ungleichmäßige Verteilung der Partikel vorliegt, die durch Senkung der Fördergasmenge auf 4,6 NLPM signifikant verbessert wird.

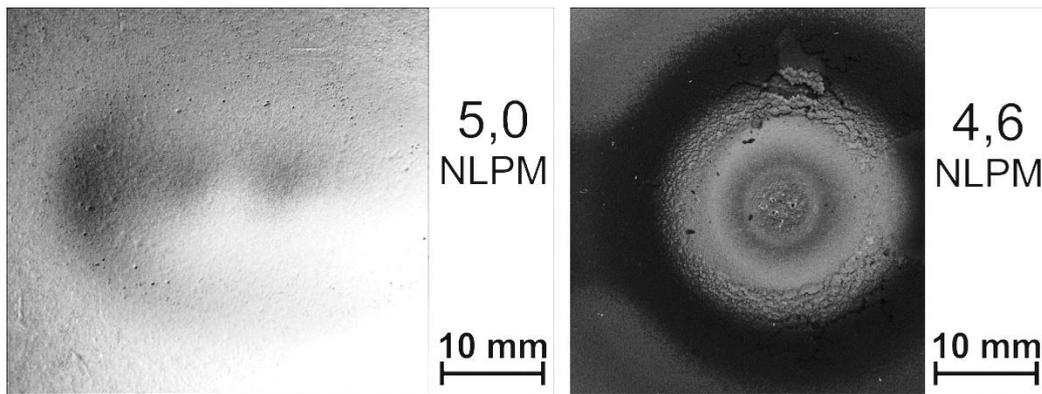


Abb. 4.1.5-3:: Aufnahme zweier Footprints bei zu hohem und bei optimiertem Fördergasfluss

Aus diesem Grund wurden in zusätzlichen Versuchen Fördergas Mengen für alle geplanten Kerosin-Sauerstoff-Werte des Central Composite Design ermittelt, bei denen die maximale Differenz zwischen horizontalem und vertikalem Durchmesser der Footprints 3 mm nicht überschreitet. Die entsprechenden Werte für die Fördergas Mengen finden sich in Tabelle 4.1.5, welche die zugehörigen, in der Modellierung verwendeten, Einstellungen für den Kerosinfluss und den Lambda-Wert des Central Composite Design angibt. Da das Fördergas bei Drücken zwischen 8 und 16 bar in den Brenner geleitet wird, muss der Fördergasfluss als „Normliter pro Minute“ (NLPM) angegeben werden. Dieser Wert ist unabhängig vom Gasdruck, sodass die angegebenen Werte untereinander vergleichbar sind.

Tabelle 4.1.5: Angabe der Kombinationen von Lambda- und Kerosinwerten für den zentral zusammengesetzten Versuchsplan der Modellierungsphase (mathematisch kodierte Werte in Klammern) und die jeweils zugehörigen ermittelten optimalen Fördergas Mengen.

Lambda-Wert	Kerosinfluss [l/h]	optimierter Fördergasfluss [NLPM]
1,15 (0)	20 (0)	4,6
1,225 (+1)	22,5 (+1)	4,6
1,225 (+1)	17,5 (-1)	4,4
1,075 (-1)	22,5 (+1)	4,6
1,075 (-1)	17,5 (-1)	4,4
1,3 (+2)	20 (0)	4,6
1,0 (-2)	20 (0)	4,4
1,15 (0)	25 (+2)	4,8
1,15 (0)	15 (-2)	4,2

#### 4.1.6 Screeningparameter Überlaufgeschwindigkeit

Die Überlaufgeschwindigkeit der Spritzpistole über die Probenoberfläche zeigt nur auf die Porositäten und Härten der Spritzschichten einen sichtbaren Einfluss.

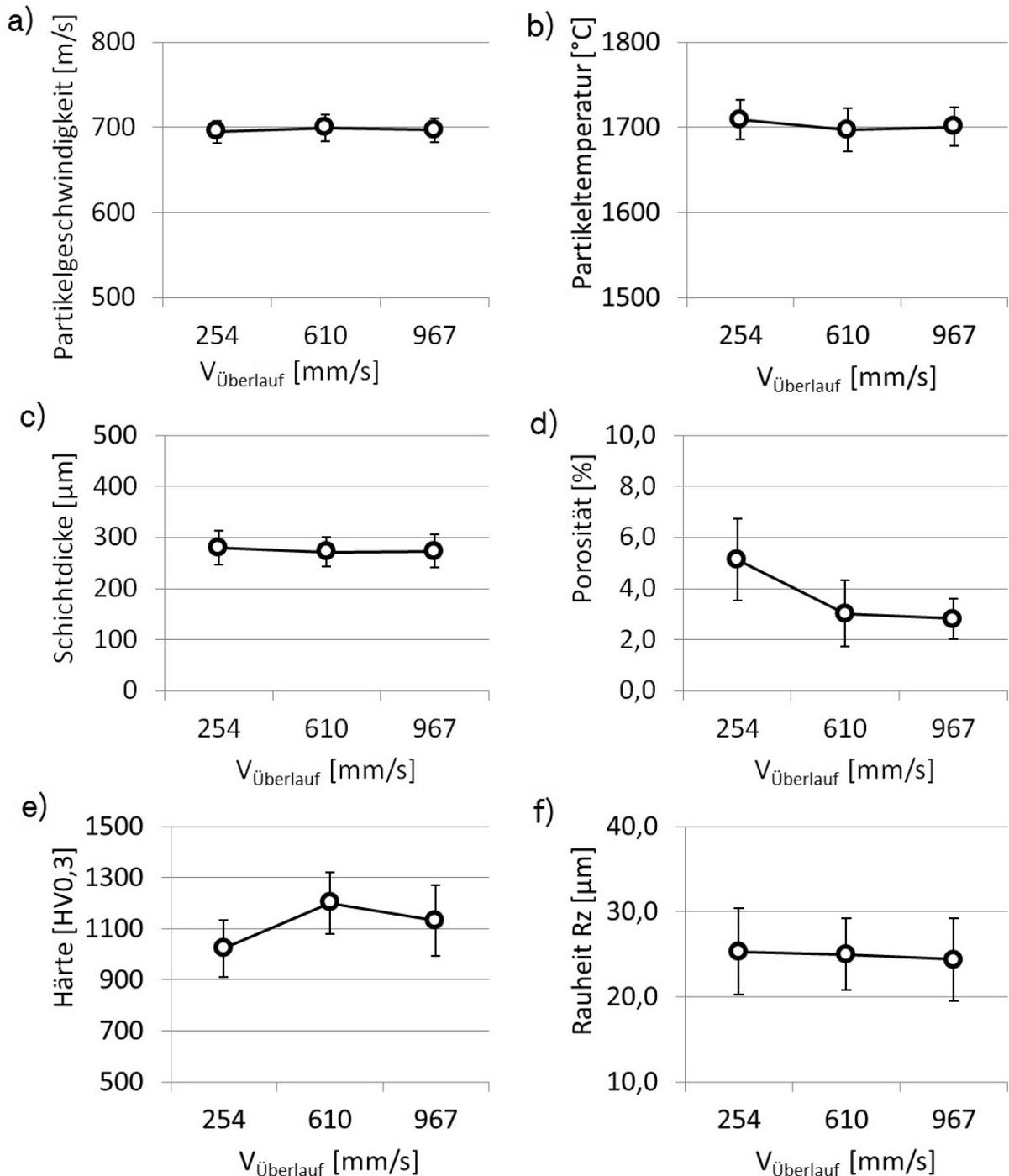


Abbildung 4.1.6: Ergebnisse der Screening-Versuche bei Variation der Überlaufgeschwindigkeit.

Die Graphen in Abbildung 4.1.6a bis c zeigen keine Auswirkungen auf die Partikeleigenschaften im Flug, die Schichtdicke oder die Schichtrauheit. Eine genaue Aussage über die Mechanismen, die zur Senkung der Porosität in Abbildung 4.1.6d führen, kann hier noch nicht getroffen werden. Ab Überlaufgeschwindigkeiten von 620 mm/s nimmt die Porosität einen konstanten Wert an, weshalb vermutet werden kann, dass der beeinflussende Mechanismus hier eine Sättigung erreicht hat. Die Härte der Proben hingegen fällt bis 610 mm/s leicht ab und bleibt dann ebenfalls konstant, was die Vermutung nahe legt, dass die Entwicklung der Härte in diesem Fall direkt mit der Porosität der Schichten verknüpft sein könnte.

### **4.1.7 Screeningparameter Rührergeschwindigkeit**

Die Rührergeschwindigkeit  $V_{\text{Rührer}}$  beeinflusst im Wesentlichen das Fließverhalten der Pulver innerhalb des Pulverfördersystems und wird der Vollständigkeit halber im Screening mituntersucht. Wie Abbildung 4.1.7 zeigt, ergibt sich kein merklicher Einfluss auf die getesteten Zielgrößen. Auch bei der Härte, die einen leichten Anstieg in der ersten Kurvenhälfte aufweist, liegt dieser Anstieg im Bereich der Standardabweichungen der Einzelmessungen und ist damit nicht von zufälligen Schwankungen zu unterscheiden. Da der Rührer in der Regel eingesetzt wird, um die Fließfähigkeit des Pulvers positiv zu beeinflussen, kann geschlussfolgert werden, dass die Fließfähigkeit unabhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers ausreicht, um die Mulden der Förderscheiben vollständig zu füllen, sodass die geförderte Pulvermenge nur von der Drehgeschwindigkeit der Förderscheiben abhängt, die hier im Kapitel 4.1.3 in Form der gravimetrisch ermittelten Pulverförderraten angegeben ist. Der Grund für die gute Fließfähigkeit des Pulver ist das hohe spezifische Gewicht und die runde Form der agglomeriert gesinterten Pulverpartikel. Die Rührergeschwindigkeit erscheint folglich nicht als sinnvolle Eingangsgröße für die Modellierungsphase.

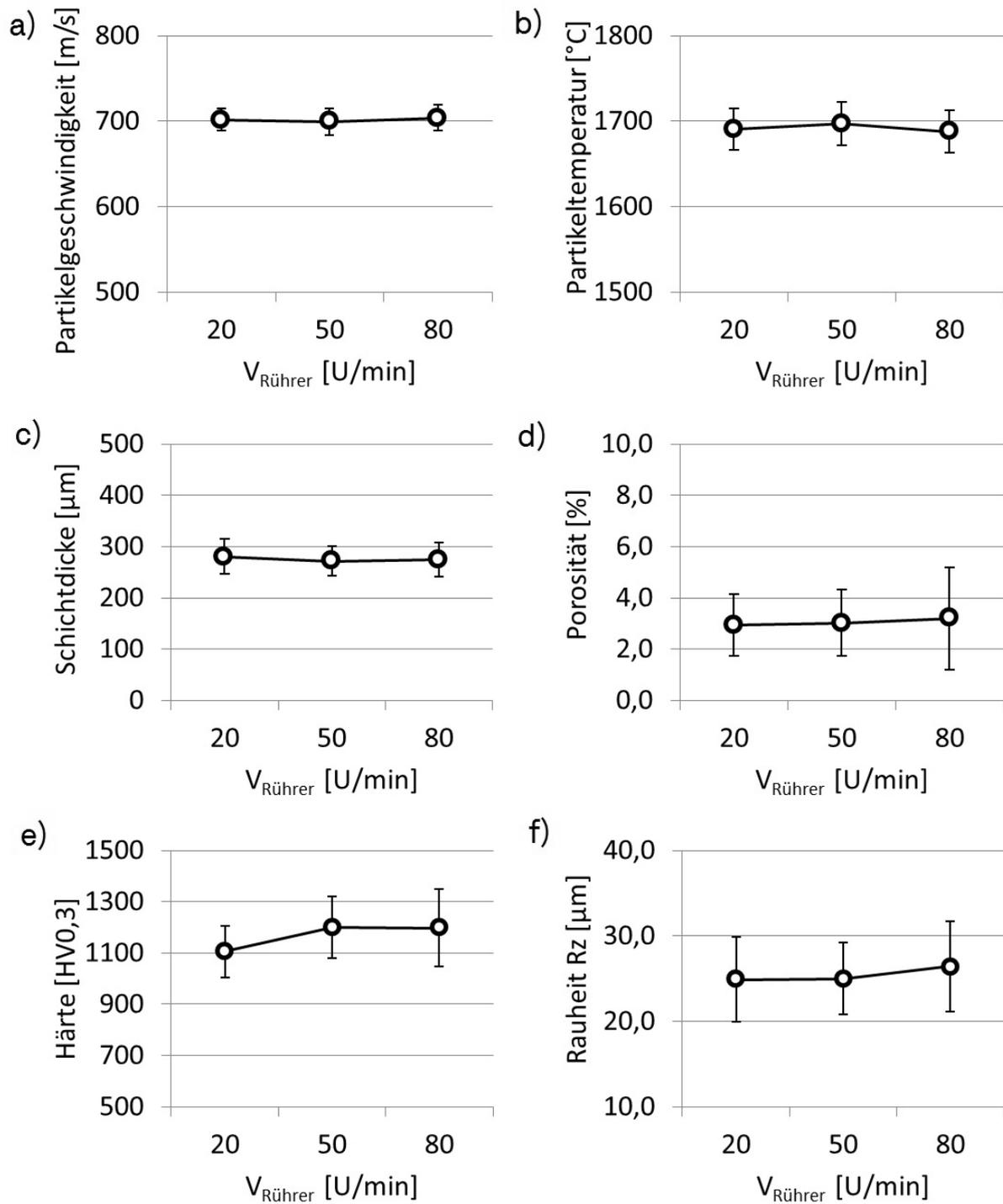


Abbildung 4.1.7: Ergebnisse der Screening-Versuche bei Variation der Rührergeschwindigkeit.

Als Ergebnis der Screening-Versuche über die Parameter Kerosinfluss, Lambda-Wert, Spritzabstand, Pulverförderrate, Fördergasmenge und Rührergeschwindigkeit zeigt sich, dass 4 der 7 getesteten Parameter einen wesentlichen Einfluss sowohl auf die Partikeleigenschaften (Partikelgeschwindigkeit und -temperatur) als auch auf die Schichteigenschaften (Härte, Porosität, Schichtdicke und Schichtrauheit) haben. Zwei der Eingangsgrößen (Fördergasmenge und Überlaufgeschwindigkeit) wirken sich jeweils nur auf die Schichthärte und -porosität aus, wobei die Fördergasmenge aufgrund der in Kapitel 4.1.5 erläuterten Überlegungen nicht als Eingangsgröße für die Modellierung in Frage kommt. Nur der Parameter „Rührergeschwindigkeit“ zeigt gar keinen Einfluss auf die untersuchten Zielgrößen. Daher wurden die Parameter Kerosinfluss, Lambda-Wert, Spritzabstand und Pulverförderrate als Eingangsgrößen für den zentral zusammengesetzten Versuchsplan ausgewählt. Die Überlaufgeschwindigkeit wird nicht im statistischen Versuchsplan untersucht, um einerseits die Zahl der Eingangsgrößen zu begrenzen und andererseits, weil sich dieser Parameter schon aus physikalischer Sicht nicht wesentlich auf die Partikeleigenschaften im Flug auswirken kann. Eine Korrelation der Ergebnisse dieser Variation mit den Partikeleigenschaften, wie sie beim CCD geplant ist, ist daher nicht sinnvoll. Die Überlaufgeschwindigkeit wird jedoch im Rahmen der Ein-Faktor-Versuche an Proben unterschiedlicher Durchmesser mitbetrachtet.

### **4.2 Ergebnisse des zentral zusammengesetzten Versuchsplans**

Im Folgenden werden die Ergebnisse der einzelnen Zielgrößen in Abhängigkeit von den im CCD verwendeten Parametern dargestellt. Da nicht jede Stellgröße am System einen zentralen Einfluss auf jede der Zielgrößen hat, werden zunächst Pareto-Diagramme genutzt, um zu klären, welche Stellgrößen einen signifikanten Einfluss auf die jeweiligen Zielgrößen ausüben. Auf diese Weise können die Haupteffekte abgeschätzt und die Abhängigkeiten sinnvoll dargestellt werden. Obwohl den Pareto-Diagrammen softwareseitig bereits eine Modellierung der Zusammenhänge vorausgeht, wird an dieser Stelle nicht auf die Modellierung der Abhängigkeiten eingegangen. Die angestrebten Modelle sollen nur die wichtigen Parameter enthalten, die durch die Pareto-Analyse identifiziert werden. Die vollständige Darstellung der Modelle erfolgt in Kapitel 4.3. Die entsprechend der Pareto-Analyse vereinfachten Modelle sind in Kapitel 4.5 aufgeführt. Die Ergebnistabellen der CCD-Versuchspläne, die als Grundlage für die Modellbildung dienen, finden sich in Anhang I.

### 4.2.1 Pareto-Analyse

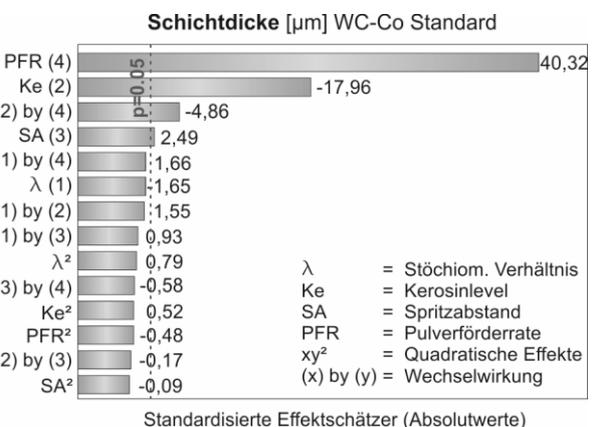
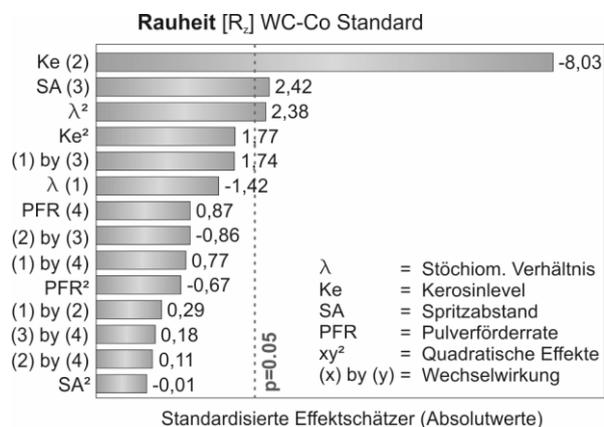
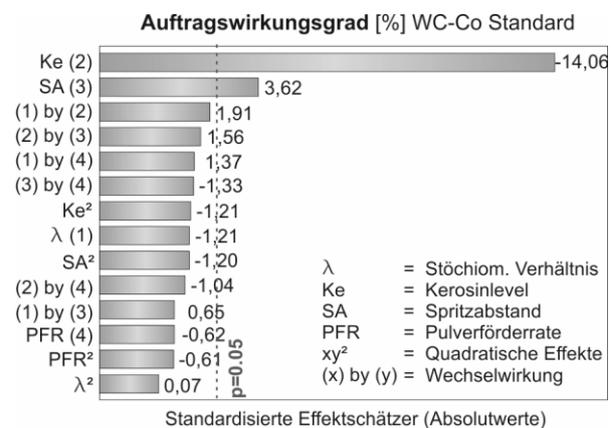
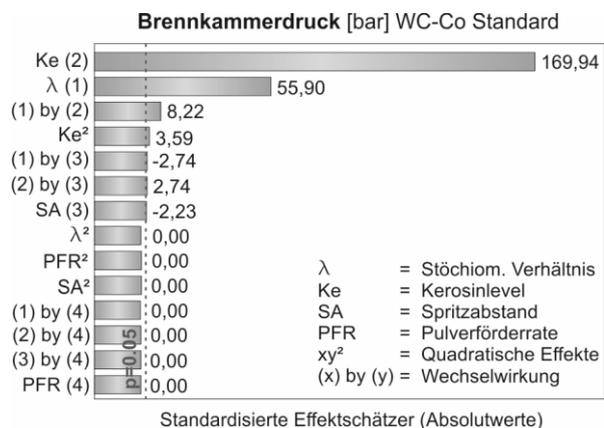
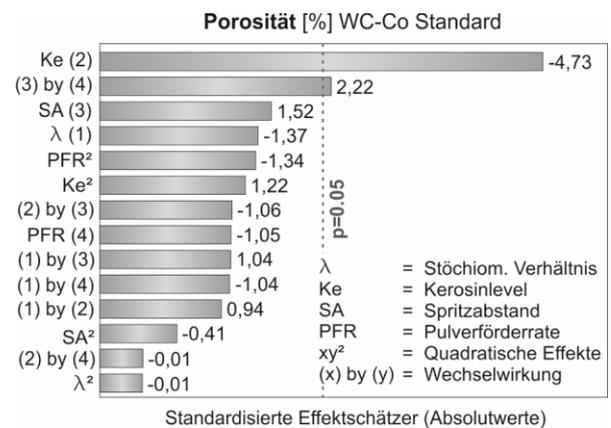
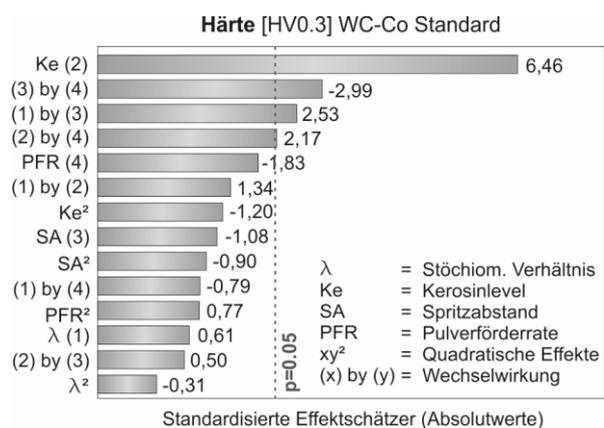
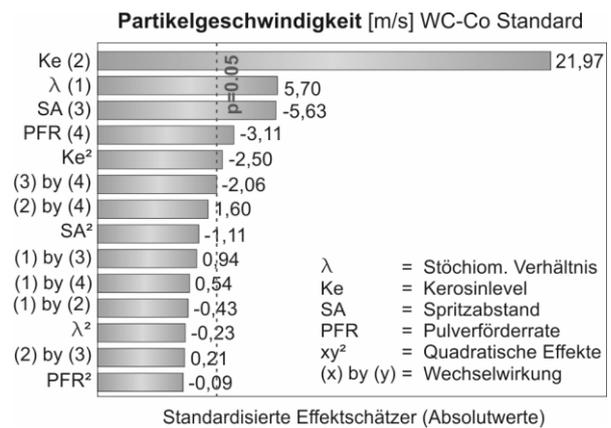
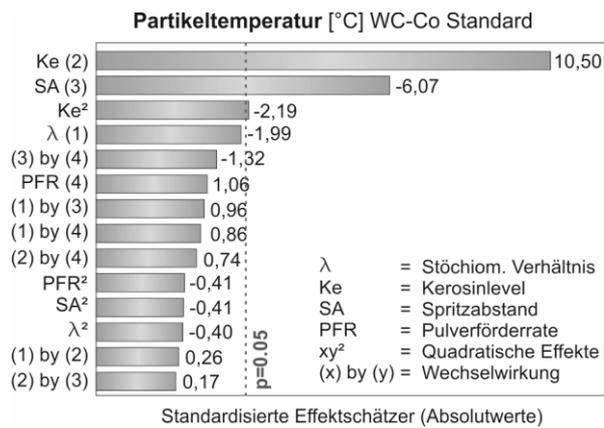
Bei der Pareto-Analyse von Daten handelt es sich um einen Signifikanztest, der als Entscheidungshilfe genutzt wird, um wichtige von weniger wichtigen Größen eines Systems zu unterscheiden. Eine Größe gilt als signifikant, wenn die Wahrscheinlichkeit, dass der untersuchte Zusammenhang zufällig zustande gekommen ist, einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Diese Annahme wird als „Nullhypothese“ bezeichnet. Die Höhe des zu überschreitenden Wahrscheinlichkeitswertes (p-Wert) kann frei gewählt werden, wird jedoch in der Regel auf 5% festgelegt. In den folgenden Pareto-Diagrammen werden die mit Statistica 8 ermittelten standardisierten Effektschätzer, der im zentral zusammengesetzten Versuchsplan untersuchten Eingangsgrößen, und deren Wechselwirkungen dargestellt. Überschreitet ein Effektschätzer die Signifikanzgrenze  $p$ , gilt die Nullhypothese als nicht abgelehnt, d.h. es besteht eine Wahrscheinlichkeit von  $1-p$  (=95%), dass der Zusammenhang zwischen Eingangs- und Zielgröße nicht zufällig ist.

Im Folgenden werden die Pareto-Diagramme der einzelnen Zielgrößen jedes der 3 verwendeten Werkstoffe aufgezeigt und die Wirkzusammenhänge der signifikanten Stellgrößen auf die Zielgrößen dargestellt. Teile der Daten, auf denen die Analysen beruhen wurden im Rahmen von studentischen Arbeiten gewonnen, die vom Autor betreut wurden [Stud01-Stud16].

#### Pareto-Analyse WC-Co Standardpulver (Woka 3102)

Die Pareto-Analysen in Abbildung 4.2.1-1 zeigen, dass für die meisten Zielgrößen nicht alle 4 untersuchten Eingangsgrößen gleichzeitig signifikant sind. Das gilt besonders für den Brennkammerdruck, der bereits aus logischen Überlegungen nur vom Kerosinlevel und  $\lambda$ -Wert abhängen kann. Hierbei zeigt sich, dass solche eindeutigen Abhängigkeiten in der Regel dadurch gekennzeichnet sind, dass der Signifikanzwert der Einflussgröße das Signifikanzniveau weit übertrifft. Teile der hier gezeigten Pareto-Diagramme wurden bereits auf Konferenzen vorveröffentlicht [Hus2013/1]. Tabelle 4.2.1-1 fasst die jeweiligen Zielgrößen und die zugehörigen signifikanten Einflussgrößen zusammen, die entweder direkt oder aufgrund von Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen.

# Ergebnisse und Diskussion



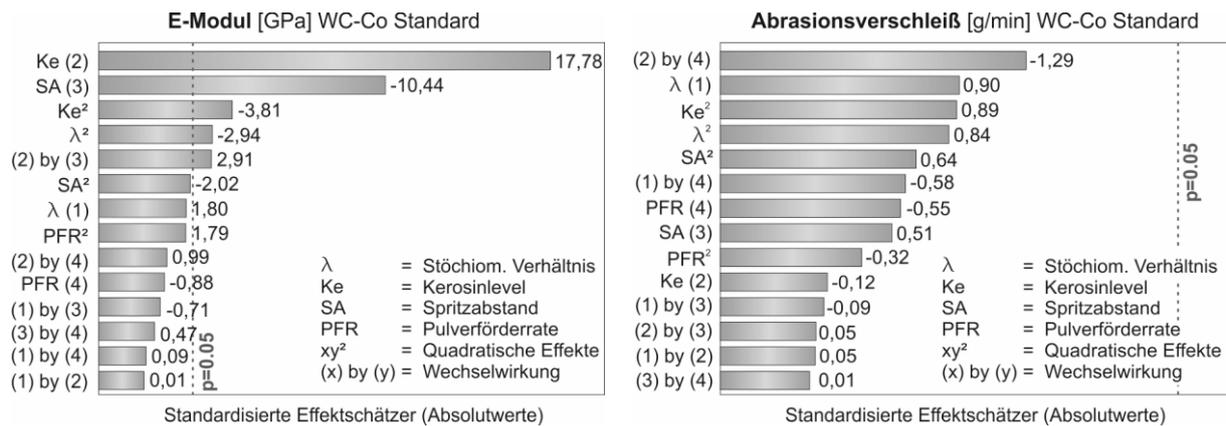


Abbildung 4.2.1-1: Pareto-Diagramme der linearen und quadratischen Haupteffekte sowie der Wechselwirkungen zwischen je 2 Größen [Hus2013/1].

Tabelle 4.2.1-1: Liste der Einflussgrößen, die aufgrund der Pareto-Analyse in der Modellbildung berücksichtigt werden sollen

WC-Co Standard (Woka 3102)	
Zielgröße	Signifikante Einflussgrößen
Partikeltemperatur	Ke , SA
Partikelgeschwindigkeit	Ke , Lambda , SA , PFR
Brennkammerdruck	Ke , Lambda
Schichthärte	Ke , SA , PFR , Lambda
Schichtporosität	Ke , (SA , PFR , Lambda)
Auftragswirkungsgrad	Ke , SA
Schichtrauheit	Ke , SA , Lambda
Schichtdicke	PFR , Ke
E-Modul	Ke, SA, Lambda
Abrasionsverschleiß	entfällt (siehe Abbildung 4.2.1-1)

Anhand der Pareto-Diagramme lassen sich sofort Zielgrößen mit sehr eindeutigen Signifikanzen und andere mit sehr geringen bzw. keinen Signifikanzen identifizieren. Der Abrasionsverschleiß (Abbildung 4.2.1-1) zeigt beispielsweise keine Eingangsgröße, die in der Pareto-Analyse die Signifikanzgrenze überschreitet. Dies kann mehrere Ursachen haben. Zum einen könnte die echte Abhängigkeit der Zielgröße von den Eingangsgrößen durch das Modell, welches den Effektschätzern zugrunde liegt, unzureichend abgebildet werden. In diesem Fall könnte die Verwendung eines anderen Modelltypen als des hier verwendeten quadratischen Regressionsmodells, zu besseren Ergebnissen führen. Änderungen des Regressionsmodells, im Rahmen der im Programm

Statistika 8 verfügbaren Modelltypen, ergaben jedoch keine eindeutigeren Signifikanzen.

Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Zielgröße von den getesteten Eingangsgrößen tatsächlich nicht signifikant beeinflusst wird. Dies könnte beispielsweise der Fall sein, wenn die Zielgröße nur in einem sehr engen Wertebereich zufällige Schwankungen aufweist, die durch minimale Unterschiede bei den Versuchsbedingungen hervorgerufen werden. In der vorliegenden Untersuchung legen die während der Versuche aufgezeichneten Daten nahe, dass letzteres der Fall ist. Obwohl die Versuchsbedingungen im Rahmen des Möglichen konstant gehalten wurden, traten geringe Drehzahlschwankungen im Antrieb des Verschleißbandes auf, die für das Versuchsergebnis verantwortlich sein könnten. Diese Schwankungen ergeben sich aus der Veränderung der Oberflächentopographie jeder Probe während des Schleifversuches. Dabei verlangsamt sich die Rotationsgeschwindigkeit der Apparatur durch einen steigenden Reibungswiderstand. Abbildung 4.2.1-2 zeigt die Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit über die Zeit während eines Versuches. Die Rotationsgeschwindigkeit nimmt ohne äußere Veränderung der Versuchsbedingungen innerhalb der ersten 4 Minuten um etwa 9 % ab [Stud15].

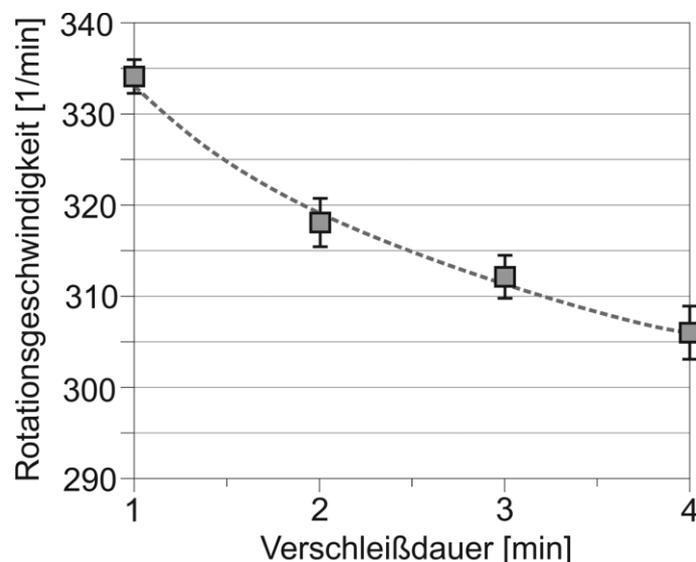


Abbildung 4.2.1-2: Änderung der Rotationsgeschwindigkeit der Schleifbandrolle über die Zeit während eines Verschleißversuches [Stud15].

Da die Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit jedoch von der Geschwindigkeit abhängt, mit der sich die Oberflächentopographie der Probe verändert, sollte dies eigentlich auch ein Effekt sein, der mit Schichteigenschaften, wie z.B. der Kohäsion der Splats untereinander, verknüpft ist. Wenn sich die Ver-

schleißeigenschaften der Schicht also verbessern, müsste die Abnahme der Rotationsgeschwindigkeit des Schleifbandes langsamer verlaufen, was sich auch in einer Gewichtsabnahme der Probe äußern müsste. Da die Gewichtsabnahmen der Proben mit Werten zwischen 6,1 g/5 min und 6,5 g/5 min sehr dicht beieinander liegen, besteht die Möglichkeit, dass auch kleine Prozessschwankungen den echten Effekt der Schichteigenschaften überdecken. Da eine Modellierung anhand des vorliegenden Pareto-Diagramms nicht sinnvoll erscheint, wird diese Zielgröße im Folgenden von der Modellierung und Optimierung ausgeschlossen.

Ein weiteres Pareto-Diagramm, das einer genaueren Betrachtung bedarf, ist das der Zielgröße „Porosität“. Bei strenger Auswahl der Einflussgrößen anhand der Pareto-Signifikanz bei  $p = 5\%$  ergeben sich nach Tabelle 4.2.1-1 für die Porosität nur das Kerosin-Level und die Wechselwirkung zwischen Spritzabstand und Pulverföderrate als signifikante Einflussgrößen. Anhand der einschlägigen Literatur zum Thema der Porosität in HVOF-Schichten [Mur2014, Guo2014] erscheint es jedoch zweifelhaft, ob außer diesen Größen tatsächlich keine weiteren Einflussfaktoren die Zielgröße signifikant bestimmen, oder ob in diesem Fall angenommen werden muss, dass die Porosität durch das, den Effektschätzern zu Grunde liegende Modell, nicht ausreichend genau beschrieben wird. Untersuchungen zum Thema Porositätsmessung an thermischen Spritzschichten zeigen, dass aber auch Fehlerquellen, wie die Probenpräparation während der Herstellung der Querschliffe, sowie die auswertende Person und der Typ des zur Auswertung verwendeten Mikroskops einen wesentlichen Einfluss auf die dabei entstehenden Porositätswerte haben kann [AiF2012]. Vor diesem Hintergrund muss davon ausgegangen werden, dass die Genauigkeit der Messmethode selbst die Streuung der Werte mitbeeinflusst und somit eine zuverlässige Modellierung erschwert. Aus diesem Grund wurden die Porositätswerte zusätzlich anhand von Ionenstrahl-polierten Querschliffen ermittelt. Da hierbei keine mechanischen Kräfte auf das polierte Gefüge wirken, kann mit dieser Methode die „wahre“ Gefügestruktur selbst von empfindlichen porösen Materialien freigelegt werden [Ste2011]. Der Unterschied zwischen mechanischer Politur und Ionenpolitur ist anhand beispielhafter Gefügebilder deutlich zu erkennen (Abbildung 4.2.1-3). Die Bilder zeigen Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gleichen Probe aus HVOF-gespritztem WC-FeCrAl (Amperit 618.074) nach mechanischer Politur und Ionenpolitur. Es ist deutlich zu erkennen, dass die messbare Porosität nach der Ionenpolitur geringer ist, als die nach der mechanischen Politur. Der Grund für diese Unterschiede im Polierergebnis ist die mechanische Krafteinwirkung auf

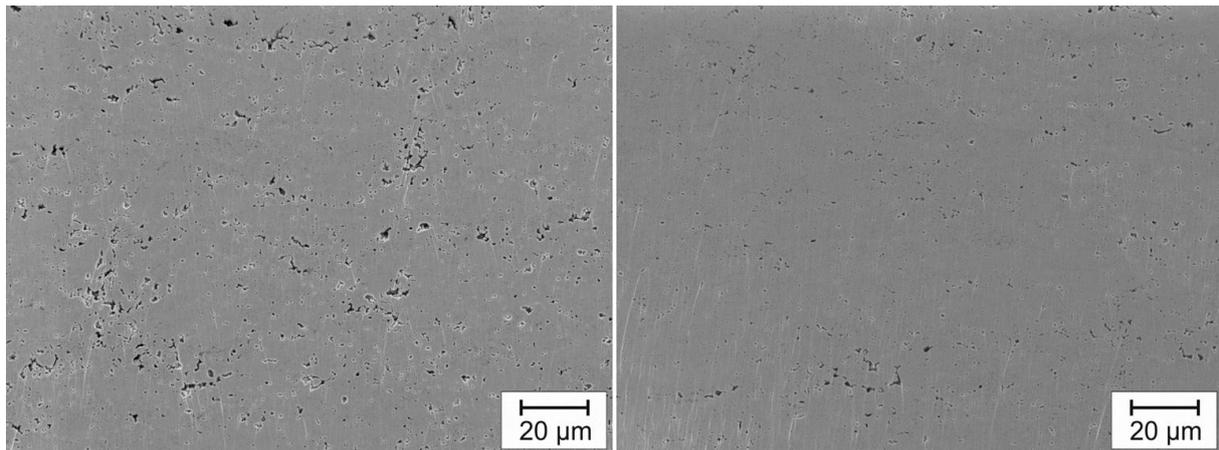


Abbildung 4.2.1-3: Vergleich rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen des Gefüges einer HVOF-gespritzten WC-FeCrAl-Schicht nach mechanischer Politur (links) und Ionenpolitur (rechts).

die Gefügebestandteile. Bereiche mit schlechter Kohäsion zum umgebenden Material werden durch den Schleif- und Poliervorgang aus der Oberfläche herausgelöst. Bei der Auswertung der Porosität sind diese Bereiche nicht mehr von ursprünglich vorhandenen Poren zu unterscheiden. Es ist festzustellen, dass die Differenz zwischen Ionenpolitur und mechanischer Politur mit den durch die mechanische Politur ermittelten Porositätswerten steigt (Abbildung 4.2.1-4). Nur in Bereichen mit Porositäten zwischen 1 und 3,5 % beträgt der Unterschied zwischen mechanischer und ionengestützter Politur weniger als 1 %.

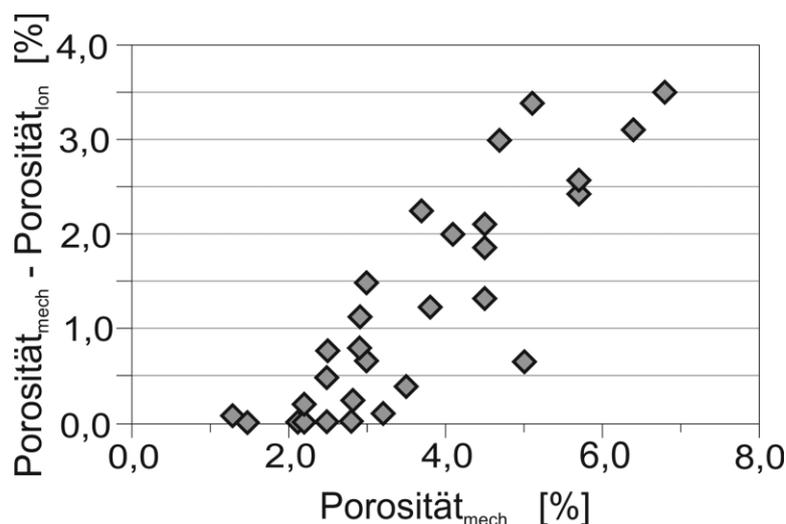


Abbildung 4.2.1-4: Differenz der Porositätswerte zwischen Ionen- und mechanischer Politur aufgetragen über den durch mechanisches Polieren ermittelten Porositätswerten.

Es wird angenommen, dass bei den Schichten mit zunehmend schlechter Kohäsion mehr Gefügebestandteile beim mechanischen Polieren herausgelöst werden als bei Schichten mit guter Kohäsion. Bei der Ionenpolitur bleiben diese Bestandteile hingegen erhalten, da das Material keiner mechanischen Belastung ausgesetzt ist. Dies führt bei Proben, die nach mechanischer Politur hohe Porositäten aufweisen, zu einer steigenden Divergenz zwischen den Porositätswerten der mechanischen und ionenbasierten Politur. Bemerkenswert dabei ist, dass eine Pareto-Analyse der Porositätswerte mittels Ionenpolitur dennoch nicht zu eindeutigeren Signifikanzen der Stellgrößen führt als nach mechanischer Politur (Abbildung 4.2.1-5). Entsprechend dem auf 5% festgelegten p-Wert zeigt sich also für keine der Stellgrößen und Wechselwirkungen eine 95%-ige Wahrscheinlichkeit, dass der Effekt auf die Zielgröße nicht zufällig zustande gekommen ist. Die Porositäten HVOF-gespritzter Schichten sind jedoch im Vergleich zu vielen anderen Spritzverfahren bereits von Grund auf sehr niedrig. Daher wird angenommen, dass zufällige Schwankungen im Prozess, welche die tatsächliche Porosität nur geringfügig verändern, die Modellbildung dennoch stark beeinflussen.

Durch diese Erkenntnis werden die Porositätsmessungen im Folgenden unter Vorbehalt interpretiert. Die Aussagekraft des Pareto-Plots für die Zielgröße Porosität erscheint in diesem Fall nicht ausreichend, um alle Eingangsgrößen zu eliminieren, die das Signifikanzniveau nicht überschreiten. Anders als bei

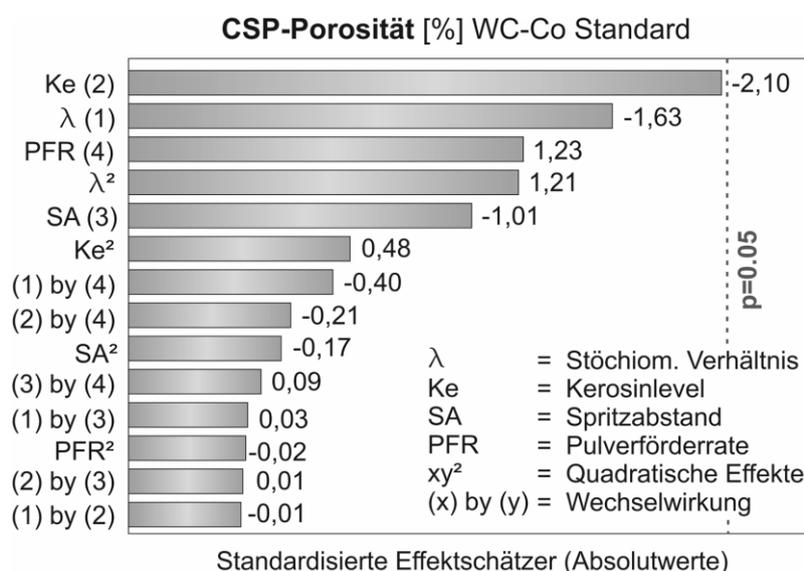
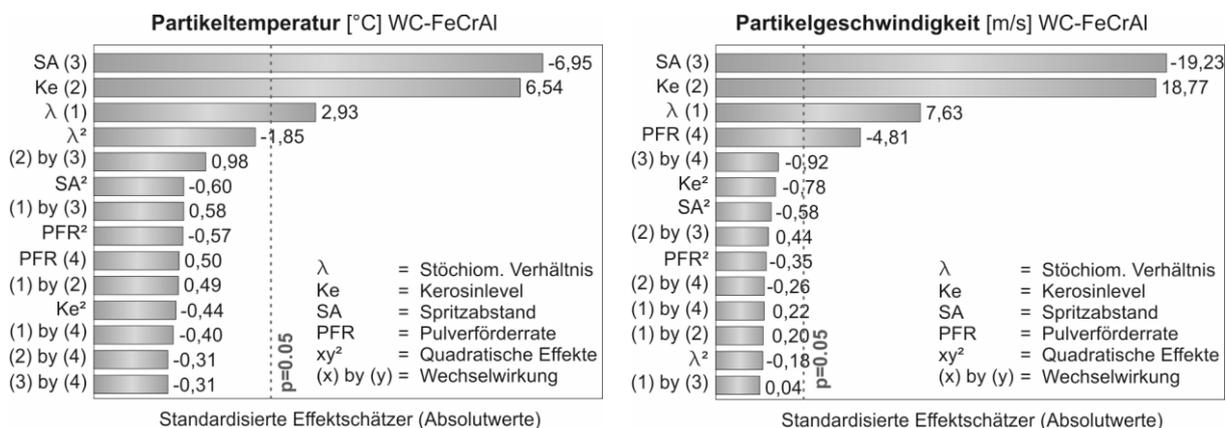


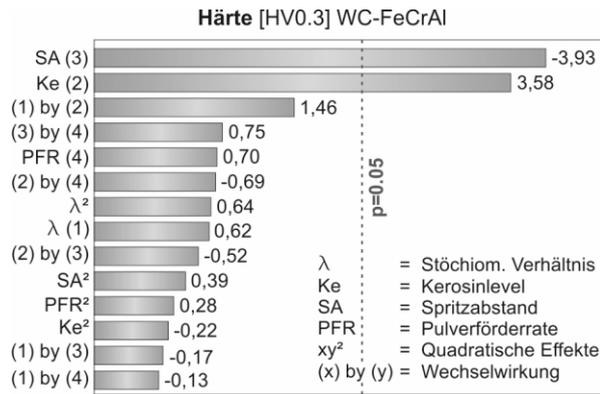
Abbildung 4.2.1-5: Pareto-Diagramm für die Zielgröße Porosität ermittelt durch REM-Aufnahmen ionenpolierter Querschliffe.

der Modellierung der meisten übrigen Zielgrößen wird daher die Auswahl der im Modell enthaltenen Einflussparameter bei der Porosität nicht allein anhand der Pareto-Signifikanzen getroffen, sondern es werden alle 4 Eingangsgrößen sowie die im Pareto-Plot als signifikant bezeichnete Wechselwirkung zwischen Spritzabstand und Pulverförderrate verwendet. Ferner orientiert sich die Modellierung anhand der Porositätswerte nach mechanischer Politur der Querschliffe, da diese Analysemethode einerseits die industrielle Praxis bei der Probenpräparation widerspiegelt, und andererseits deutlichere Abhängigkeiten im Pareto-Diagramm liefert. Dabei wird berücksichtigt, dass diese Porositätswerte nicht zwangsläufig die reelle Porosität im Gefüge darstellt, sondern auch als ein Maß für die Kohäsion der Gefügebestandteile verstanden werden muss.

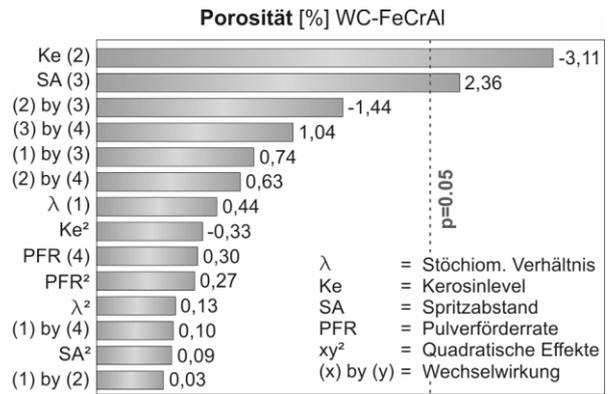
### Pareto-Analyse WC-FeCrAl Pulver (Amperit 618.074)

Wie bereits in Kapitel 3.5.7 angekündigt, sollen bei den Schichtanalysen des Spritzwerkstoffes WC-FeCrAl auch dessen Hang zur Oxidation und Dekarbo-rierung berücksichtigt werden. Daher werden hier zusätzlich zu den Zielgrößen, die für das WC-Co Standardpulver untersucht wurden, auch die  $W_2C$ -Peaks und  $\Delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Peaks aus XRD-Messungen der Schichten ausgewertet. Ein weiterer zusätzlicher Wert, der hier erfasst wurde, ist die Substrattemperatur. Wie bereits in Kapitel 3.5.3 erwähnt, kann davon ausgegangen werden, dass die Substrattemperatur von den Spritzparametern und nicht wesentlich von der Pulversorte bestimmt wird, da sich Korngrößen, Masse, Porosität und spezifischer Wärmespeicherkapazität der drei Pulver sehr ähneln. Aus diesem Grund wurde die aufwendige Online-Messung der Substrattemperatur zunächst nur bei einem Pulver (Amperit 618.074) durchgeführt. Teile der hier gezeigten Pareto-Diagramme wurden bereits auf Konferenzen vorveröffentlicht [Hus2013/1].

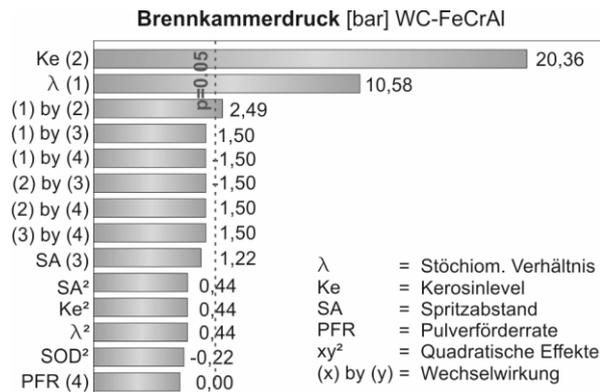




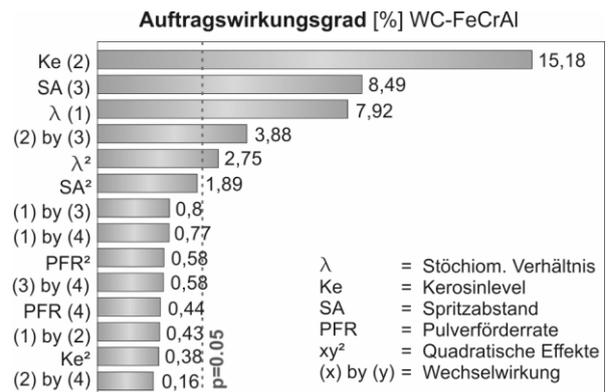
Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



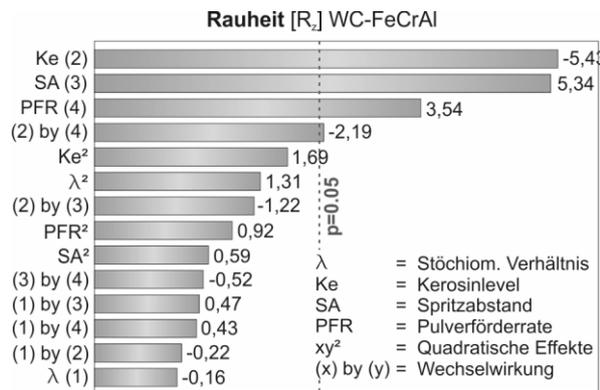
Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



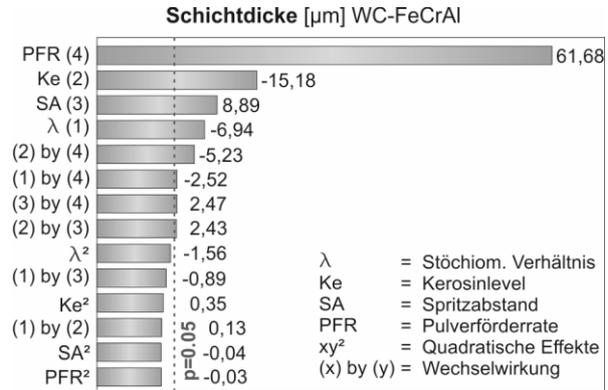
Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



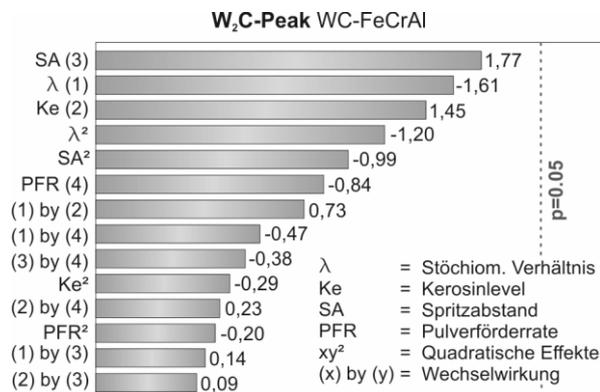
Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



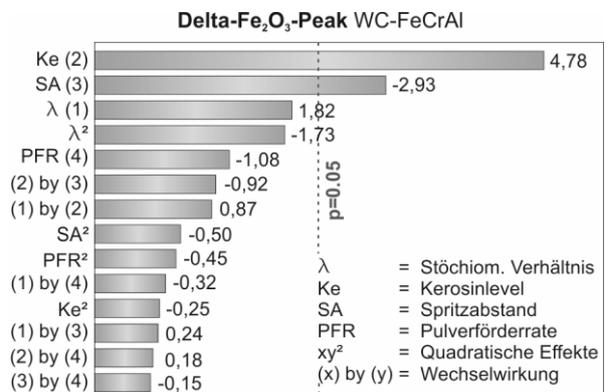
Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)



Standardisierte Effektschätzer (Absolutwerte)

## Ergebnisse und Diskussion

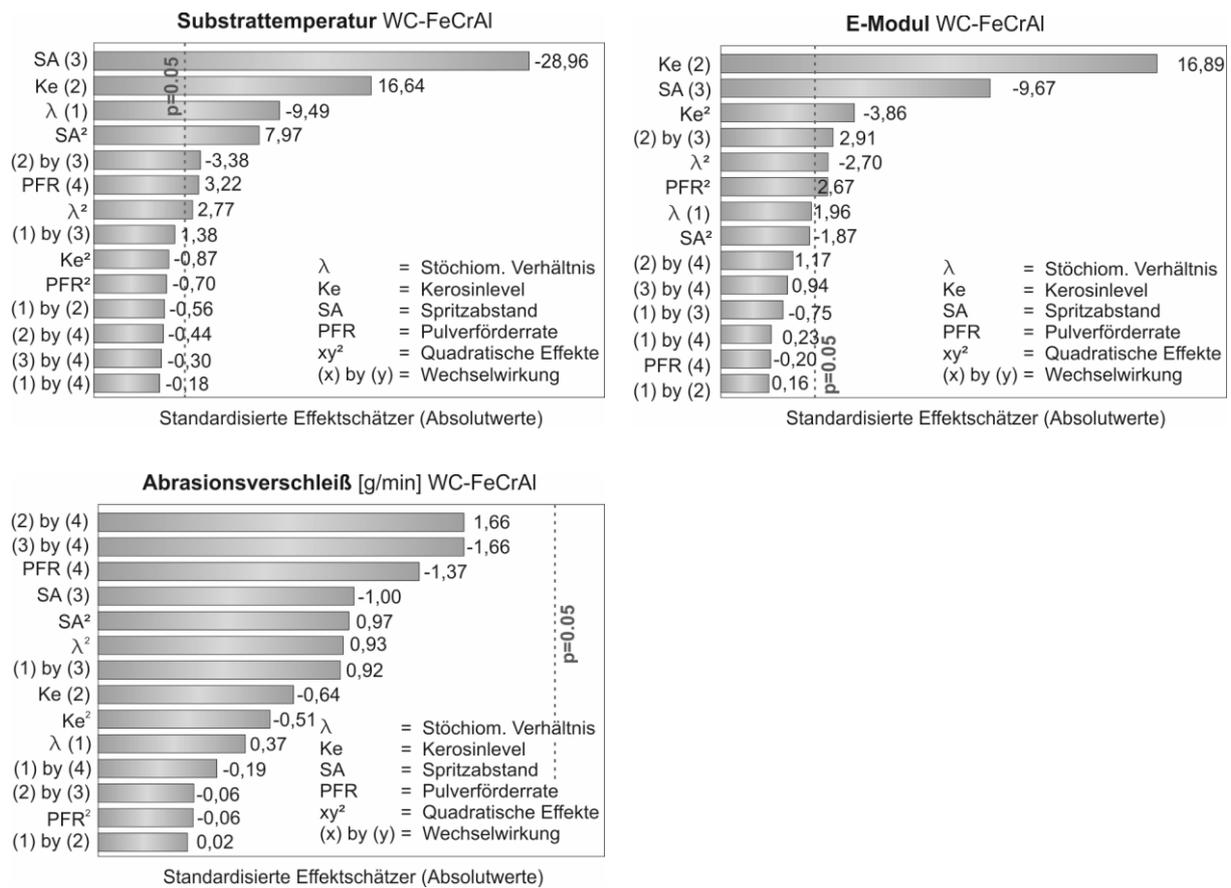


Abbildung 4.2.1-6: Pareto-Diagramme der linearen und quadratischen Haupteffekte sowie der Wechselwirkungen zwischen je 2 Größen [Hus2013/1].

Ebenso wie beim WC-Co Standardpulver erweisen sich auch beim WC-FeCrAl nicht alle Einflussgrößen für jede Zielgröße als signifikant. Dennoch kann festgehalten werden, dass der Spritzabstand (SA) und das Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis Lambda bei mehreren Zielgrößen das Signifikanzniveau überschreiten, obwohl dies beim WC-Co Standardpulver nicht der Fall ist. Wie bereits in Kapitel 2.5.2 erläutert, kann davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoffgehalt im Verbrennungsgasstrahl und der Spritzabstand einen größeren Einfluss auf die Oxidation des WC-FeCrAl-Pulvers haben als beim WC-Co, was den erhöhten Einfluss des Spritzabstandes und des Lambda-Wertes erklären könnte.

Ähnlich wie beim WC-Co-Standardpulver zeigt auch das Pareto-Diagramm des flächenbezogenen Massenverlustes aus den Verschleißversuchen keine signifikanten Eingangsgrößen. Daher wird der Verschleißwiderstand auch bei den Schichten aus WC-FeCrAl-Pulver von der Modellierung und Optimierung ausgeschlossen. Gleiches gilt für die  $W_2C$ -Peakhöhe. Tabelle 4.2.1-2 fasst die für die Zielgrößen signifikanten Einflussgrößen zusammen.

Tabelle 4.2.1-2: Liste der Einflussgrößen, die aufgrund des Pareto-Tests in der Modellbildung berücksichtigt werden sollen

WC-FeCrAl (Amperit 618.074)	
Zielgröße	Signifikante Einflussgrößen
Partikeltemperatur	SA , Ke , Lambda
Partikelgeschwindigkeit	SA , Ke , Lambda , PFR
Brennkammerdruck	Ke , Lambda
Schichthärte	SA , Ke
Schichtporosität	Ke , SA , (PFR , Lambda)
Auftragswirkungsgrad	Ke , SA , Lambda
Schichtrauheit	Ke , Lambda, PFR
Schichtdicke	PFR , Ke , SA , Lambda
W <sub>2</sub> C-Peak	entfällt (siehe Abbildung 4.2.1-6)
Delta-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Peak	Ke , SA
Substrattemperatur	SA, Ke, Lambda, PFR
E-Modul	Ke, SA, Lambda
Abrasionsverschleiß	entfällt (siehe Abbildung 4.2.1-6)

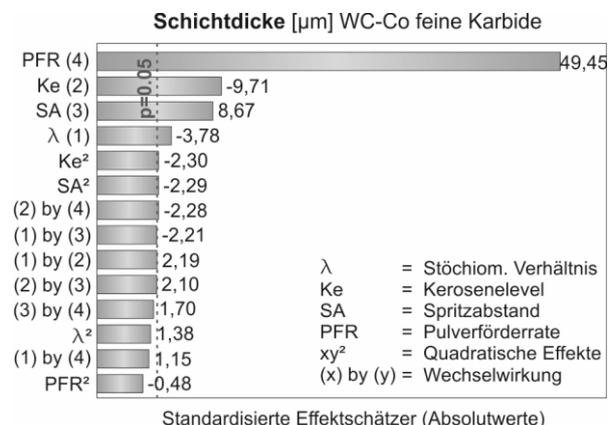
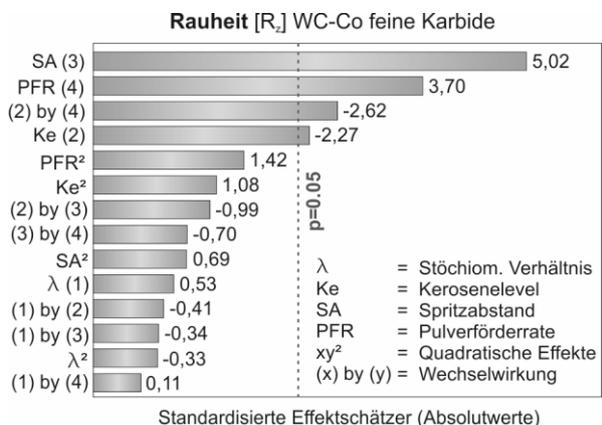
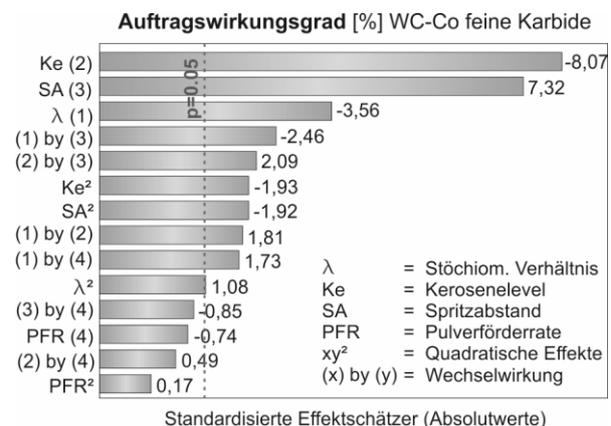
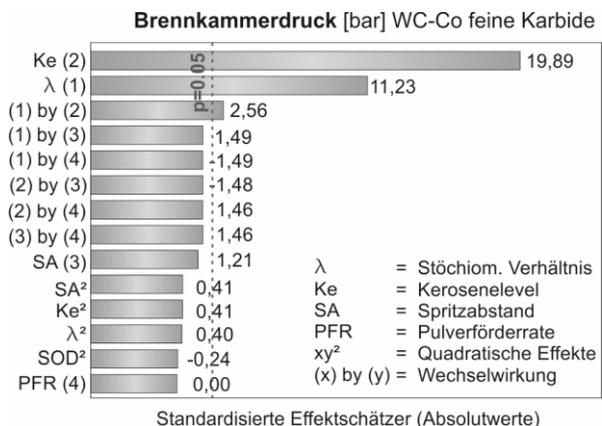
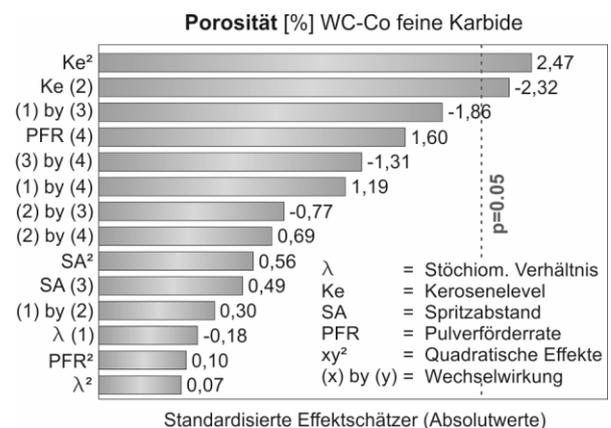
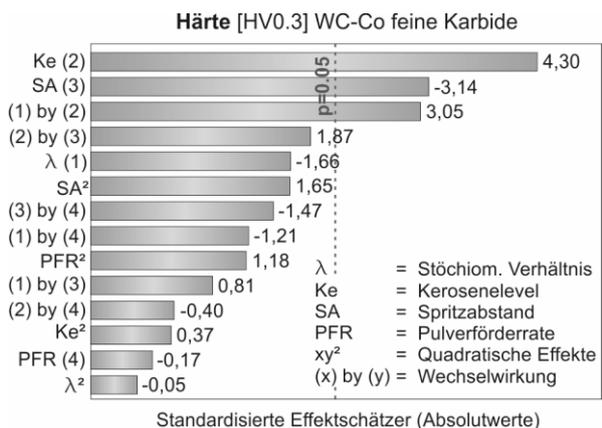
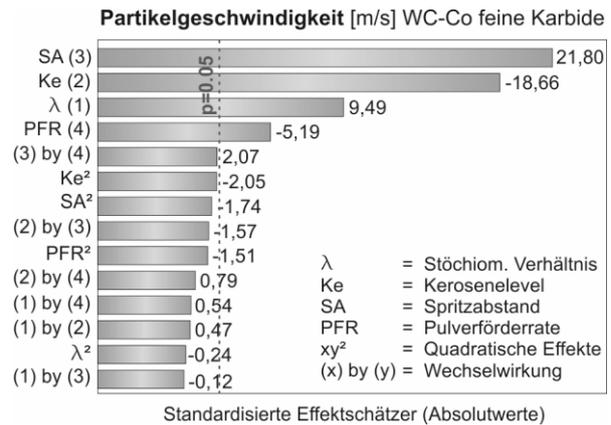
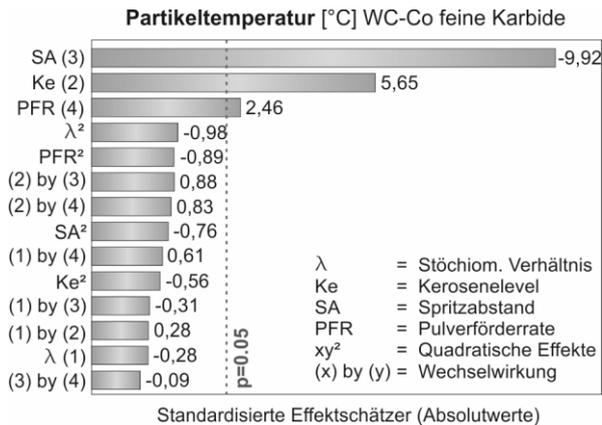
Genau wie beim WC-Co Standardpulver ist auch hier die Pareto-Signifikanz der Porositätswerte kritisch zu betrachten. Für die Porosität werden in der folgenden Modellierung und graphischen Analyse alle 4 Eingangsgrößen verwendet und die Ergebnisse nur mit Rücksicht auf die geringe Signifikanz der Eingangsgrößen interpretiert.

Das Diagramm für die Substrattemperatur bestätigt die in Kapitel 3.5.3 getroffene Annahme, dass in erster Linie die Spritzparameter Kerosin, Spritzabstand und Lambda-Wert die Substrattemperatur bestimmen. Der einzig signifikante Effektschätzer, der mit der Pulverfördertrate verknüpft ist (PFR) liegt weit unter dem maximalen Effektschätzer für den Spritzabstand oder das Kerosinlevel.

#### Pareto-Analyse WC-Co mit feinen Karbiden

Das feinkarbidische WC-Co zeigt im Wesentlichen ähnliche Tendenzen auf, wie das WC-Co Standardpulver und das WC-FeCrAl Pulver. Abbildung 4.2.1-7 zeigt die entsprechenden Pareto-Diagramme.

# Ergebnisse und Diskussion



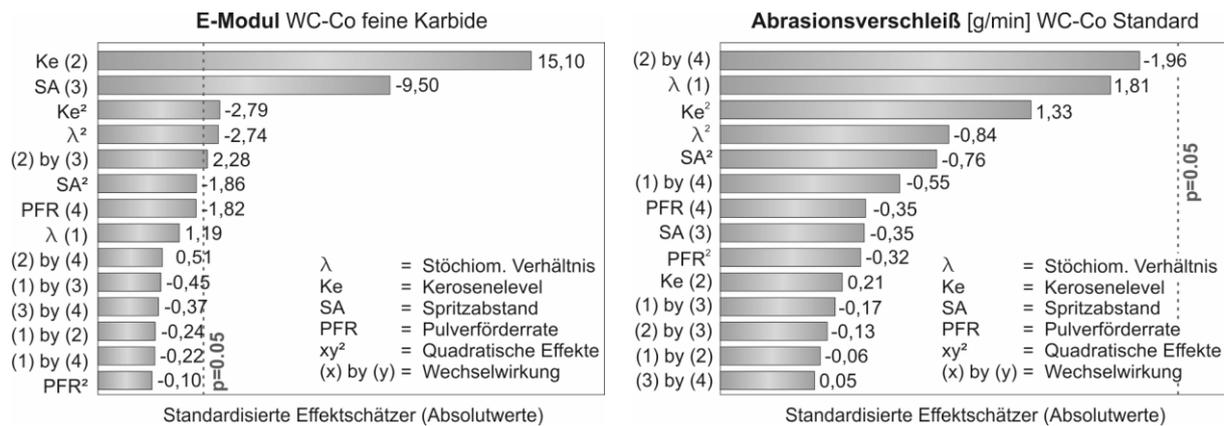


Abbildung 4.2.1-7: Pareto-Plots für alle Online- und Schichtmessgrößen beim Spritzen des feinkarbidischen WC-Co-Pulvers

Genau wie bei den Schichten aus WC-FeCrAl und WC-Co Standardpulver eignet sich auch hier die Pareto-Analyse der Porosität nur bedingt, um die Anzahl der Eingangsgrößen für die Modellierung zu reduzieren. Die Signifikanzgrenze wird nur minimal überschritten, wodurch die Aussagekraft des Diagramms im Vergleich zu denen der anderen Zielgrößen als gering anzusehen ist. Aus diesem Grund wird hier ebenso verfahren, wie beim WC-Co-Standardpulver und dem WC-FeCrAl-Pulver, wo für die Porosität auf eine Vereinfachung der Modelle durch Reduktion der Eingangsgrößen verzichtet wird. Darüber hinaus wird die flächenbezogene Gewichtsabnahme im Verschleißversuch, wie bei den beiden vorigen Materialien, aufgrund der fehlenden Signifikanz sämtlicher Eingangsgrößen, von der Modellierung und Optimierung ausgeschlossen. In Tabelle 4.2.1-3 sind die Eingangsgrößen aufgelistet, die bei der Modellierung der einzelnen Zielgrößen zu berücksichtigen sind. Anhand der Tatsache, dass die Pareto-Analysen der Verschleißversuche aller drei Schichtwerkstoffe keine Signifikanzen aufweisen, kann jedoch gesagt werden, dass die schlechte Interpretierbarkeit dieser Zielgröße kein Zufall ist, sondern systematisch bedingt sein muss. Obwohl dadurch keine Korrelationen zwischen den Spritzparametern und dem Verschleißwiderstand gefunden werden können, zeigt ein Vergleich der gemittelten flächenbezogenen Gewichtsabnahmen der drei Schichtwerkstoffe, dass die Schichten aus WC-FeCrAl mit durchschnittlich 1,08 g/min eine niedrigere Abtragsrate aufweisen als die beiden WC-Co-Schichtsysteme, die bei 1,26 g/min (WC-Co-Standardpulver) und 1,22 g/min (feinkarbidisches WC-Co) liegen (Abbildung 4.2.1-8).

Tabelle 4.2.1-3: Liste der Einflussgrößen, die aufgrund des Pareto-Tests in der Modellbildung berücksichtigt werden sollen

WC-Co mit feinen Karbiden	
Zielgröße	Signifikante Einflussgrößen
Partikeltemperatur	SA , Ke , PFR
Partikelgeschwindigkeit	SA , Ke , Lambda , PFR
Brennkammerdruck	Ke , Lambda
Schichthärte	SA , Ke , Lambda
Schichtporosität	Ke , (SA , PFR , Lambda)
Auftragswirkungsgrad	Ke , SA , Lambda , PFR
Schichtrauheit	Ke , SA, PFR
Schichtdicke	PFR , Ke , SA , Lambda
E-Modul	Ke, SA, Lambda
Abrasionsverschleiß	entfällt (siehe Abbildung 4.2.1-7)

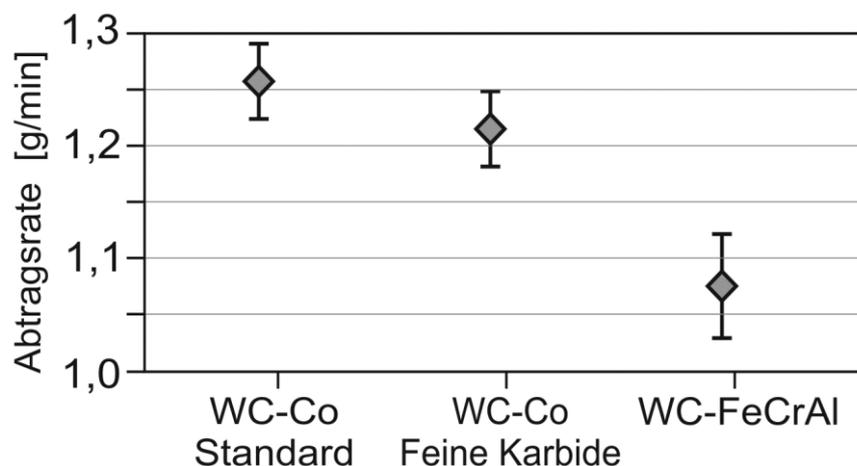


Abbildung 4.2.1-8: Gemittelte Abtragsraten der Verschleißproben im Schleifband-Test. Die Werte wurden über die jeweils 30 Versuche des zentral zusammengesetzten Versuchsplans gemittelt, die Streubalken zeigen die absolute Streubreite der Messwerte aller Versuche [Stud15].

Die Ergebnisse in Abbildung 4.2.1-2 legen nahe, dass ein Umbau des Versuchsstandes zu konstanteren Drehzahlen der Proben und der Schleifbänder führen könnte. Dazu müssten deutlich leistungsstärkere Antriebseinheiten für die Probenrotation und für den Schleifbandantrieb verbaut werden, sowie eine stärkere Absaugung des Abriebs aus den Vertiefungen des Schleifbandes gewährleistet werden. Auch eine elektronische Drehzahlregelung beider Antriebe

könnte in diesem Zusammenhang eine Verbesserung erzielen. Um diese Änderungen umzusetzen, müsste ein Großteil des Systems neu konstruiert werden, was derzeit jedoch nicht möglich ist. Ob durch eine Verbesserung des Versuchstandes deutlichere Signifikanzen der Eingangsgrößen herausgearbeitet werden könnten, ist dennoch fraglich, weshalb im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet wurde, die geschilderten Umbaumaßnahmen durchzuführen.

### 4.3 Modellgenerierung

Für die Modellierung des Einflusses der wichtigsten Einflussparameter aus den Screening-Versuchen wurden die gleichen randomisierte zentral zusammengesetzten Versuchspläne (Central Composite Design – CCD) verwendet wie für die Pareto-Analyse, wodurch neben den linearen Haupteffekten auch quadratische Effekte und Wechselwirkungen zwischen jeweils 2 Größen berücksichtigt werden können. Teile der hier verwendeten Versuchsdaten wurden im Rahmen der vom Autor betreuten studentischen Arbeiten generiert [Stud01-Stud16]. Die genauen Versuchspläne und Ergebnisse der Zielgrößen finden sich in Tabellenform in Anhang I. Die Kodierung der Faktorenlevel für die 3 Werkstoffe ist den Tabellen 4.3-1 bis 3 zu entnehmen.

Tabelle 4.3-1: Mathematische Kodierung der Faktorenlevel im CCD-Versuchsplan für WC-Co Standardpulver (Woka 3102)

WC-Co Standardpulver (Woka 3102)		Einstellungen				
		-2	-1	0	1	2
X1	Lambda	1,0	1,075	1,15	1,225	1,3
X2	Kerosinlevel [l/h]	15,00	17,50	20,00	22,50	25,00
X3	Spritzabstand [mm]	250	287,5	325	362,5	400
X4	Pulverförderrate [g/min]	31,6	47,4	63,2	79	94,8

Tabelle 4.3-2: Mathematische Kodierung der Faktorenlevel im CCD-Versuchsplan für WC-FeCrAl Pulver (Amperit 618.074)

WC-FeCrAl Pulver (Amperit 618.074)		Einstellungen				
		-2	-1	0	1	2
X1	Lambda	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
X2	Kerosinlevel [l/h]	15,00	16,75	18,50	20,25	22,00
X3	Spritzabstand [mm]	250	300	350	400	450
X4	Pulverförderrate [g/min]	12,6	25,3	37,9	50,6	63,2

Tabelle 4.3-3: Mathematische Kodierung der Faktorenlevel im CCD-Versuchsplan für feinkarbidisches WC-Co Pulver

Feinkarbidisches WC-Co Pulver		Einstellungen				
		-2	-1	0	1	2
X1	Lambda	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3
X2	Kerosinlevel [l/h]	15,00	16,75	18,50	20,25	22,00
X3	Spritzabstand [mm]	250	300	350	400	450
X4	Pulverförderrate [g/min]	12,6	25,3	37,9	50,6	63,2

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der zentral zusammengesetzten Versuchspläne und die daraus entstandenen vollständigen Regressionsmodelle dargestellt. Modelliert wurden Zielgrößen der Online-Messungen, wie Partikeltemperatur, Partikelgeschwindigkeit und Brennkammerdruck, sowie Zielgrößen der Schichteigenschaften, wie Härte, Porosität, Auftragswirkungsgrad, Schichtdicke, Dekarborierung (Höhe des  $W_2C$ -Peaks) und Rauheit. Die direkte logische Verknüpfung der Schichtdicke mit der Brennergeschwindigkeit und Anzahl der Überläufe wurde in dieser rein mathematisch-statistischen Betrachtung nicht berücksichtigt, da sich die vom Anwender gewünschte Schichtdicke, aufgrund der systematisch bedingt linearen Zusammenhänge, leicht durch Anpassung dieser Handlingparameter einstellen lässt. Im Anschluss an die Modellierung der einzelnen Zielgrößen wurden die jeweiligen Modelle um die bei der Pareto-Analyse nicht signifikanten Parameter reduziert und die Anpassungsgüte der reduzierten Modelle mit den vollständigen Modellen verglichen.

### 4.3.1 Modellierung der Online-Messdaten

Die Messungen der Brennkammerdrücke, Partikelgeschwindigkeiten und Partikeltemperaturen ergeben für alle Werkstoffe klar identifizierbare Zusammenhänge mit den Spritzparametern. Die Modelle zeigen den starken Einfluss des Kerosinlevels, welches den Prozess maßgeblich bestimmt. Im Folgenden werden die vollständigen Modelle der einzelnen Zielgrößen für die drei verwendeten Werkstoffe aufgeführt. Die in den Pareto-Diagrammen ermittelten hohen bzw. niedrigen Effektschätzer spiegeln sich hier anhand der hohen bzw. niedrigen Koeffizienten der einzelnen Terme wieder. Die Modelle beziehen sich jeweils auf die kodierten Werte der Eingangsgrößen (Tabellen 4.3-1 bis 4.3-3). Die Koeffizienten werden hier auf eine Nachkommastelle gerundet, da sowohl die Messgenauigkeit der Zielgrößen als auch die Anpassungsgüte der Modelle

begrenzt sind. Die Anpassungsgüte der jeweiligen Modelle wird durch die Angabe des Bestimmtheitsmaßes  $R^2$  beschrieben.

### Modelle der Partikeltemperaturen

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$T_{\text{Partikel}} = 59,6 \cdot Ke - 11,6 \cdot Ke^2 - 11,3 \cdot \lambda - 2,1 \cdot \lambda^2 - 34,4 \cdot SOD - 2,2 \cdot SOD^2 + 6,0 \cdot PFR - 2,2 \cdot PFR^2 + 1,8 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 6,7 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 5,9 \cdot (\lambda \cdot PFR) + 1,2 \cdot (Ke \cdot SOD) + 5,1 \cdot (Ke \cdot PFR) - 9,2 \cdot (SOD \cdot PFR) + 1625,3$$

$$R^2 = 0,915$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$T_{\text{Partikel}} = 41,5 \cdot Ke - 2,6 \cdot Ke^2 + 18,6 \cdot \lambda - 11,0 \cdot \lambda^2 - 44,2 \cdot SOD - 3,5 \cdot SOD^2 + 3,2 \cdot PFR - 3,4 \cdot PFR^2 + 3,8 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 4,5 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 3,1 \cdot (\lambda \cdot PFR) + 7,6 \cdot (Ke \cdot SOD) - 2,4 \cdot (Ke \cdot PFR) - 2,4 \cdot (SOD \cdot PFR) + 1700,2$$

$$R^2 = 0,876$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$T_{\text{Partikel}} = 60,5 \cdot Ke - 5,6 \cdot Ke^2 - 3,0 \cdot \lambda - 9,9 \cdot \lambda^2 - 106,3 \cdot SOD - 7,7 \cdot SOD^2 + 26,4 \cdot PFR - 9,0 \cdot PFR^2 + 3,7 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 4,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 8,0 \cdot (\lambda \cdot PFR) + 11,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 10,9 \cdot (Ke \cdot PFR) - 1,2 \cdot (SOD \cdot PFR) + 1506,9$$

$$R^2 = 0,903$$

Entsprechend den klaren Signifikanzen, die bereits in der Pareto-Analyse für die Partikeltemperaturen zu sehen sind (Kap. 4.2.1), zeigen auch die statistischen Modelle dieser Zielgröße hohe Anpassungsgüten (Bestimmtheitsmaße zwischen 0,876 und 0,915). In der gewählten Darstellung wird der konstante Term jeder linearen Regressionsgleichung ( $b_0$  in Gleichungen 6 – 8 Kapitel 2.8) als letzter Term angegeben.

Für alle drei Werkstoffe sind die Faktoren Kerosin und Spritzabstand die maßgeblich bestimmenden Eingangsgrößen. Auffällig ist ein deutlich erhöhter konstanter letzter Term für den Werkstoff WC-FeCrAl. Dieser Wert enthält zum einen das Niveau der Gleichung, wenn alle Parameter auf 0 gesetzt werden (d.h. das theoretische Niveau der Zielgröße bei mittlerer Einstellung aller Parameter im Versuchsplan), und zum anderen enthält er alle im Modell nicht erfassten zufälligen Störgrößen. Da die Bestimmtheitsmaße der Modelle jedoch vergleichsweise hoch sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Störgrößen hier eine untergeordnete Rolle spielen. Das bedeutet jedoch, dass das mittlere Temperaturniveau der Partikel im Flug beim WC-FeCrAl-Pulver um ca. 75°C höher liegt als beim WC-Co-Standardpulver und fast 100°C über dem des feinkarbidischen WC-Co-Pulvers. Da sowohl die Spritzeinstellungen in den Versuchsplänen als auch die Agglomeratgrößen des feinkarbidischen WC-Co und des WC-FeCrAl Materials exakt gleich sind, ist anzunehmen, dass hier eine exotherme Reaktion des Pulvers im Gasstrahl stattfindet, welche für die erhöhte Partikeltemperatur verantwortlich ist. Als mögliche Reaktionen kommen hier die Dekarborierung des WC oder die Oxidation der eisen- und chromhaltigen Matrix in Frage. Die Berechnung der freien Gibbs'schen Enthalpie  $\Delta G$  gibt einen Anhaltspunkt, welche Reaktion bei den in der Flamme vorherrschenden Temperaturen ablaufen könnte. Abbildung 4.3.1-1 zeigt den Verlauf der freien Gibbs'schen Enthalpie für verschiedene mögliche Reaktionen im Freistrahler für Temperaturen zwischen 250 K und 1900 K [Hus2013]. Für sämtliche Reaktionen ergeben sich für die freie Enthalpie negative Werte im angegebenen Temperaturbereich.

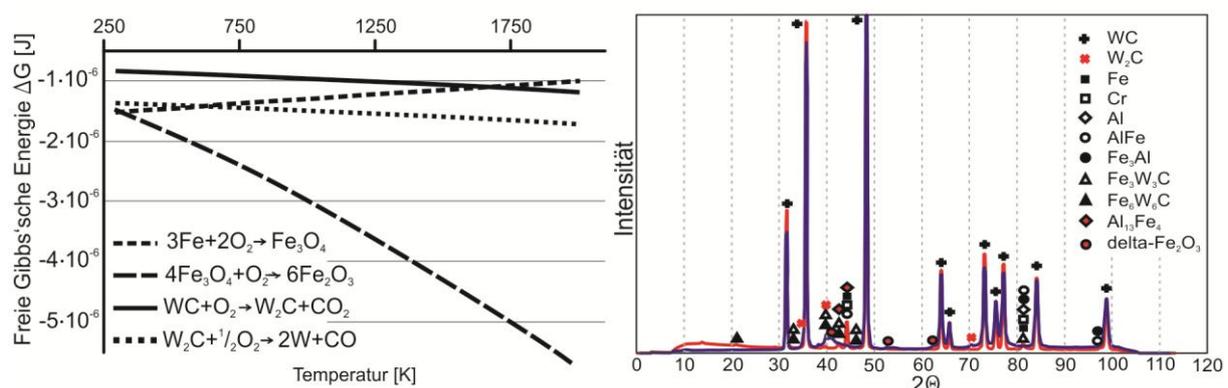


Abbildung 4.3.1-1: Freie Gibbs'schen Energie für verschiedene mögliche Reaktionen des WC-FeCrAl-Materials im Freistrahler bei Temperaturen zwischen 250 K und 1900 K (links) und Röntgendiffraktogramme (rechts) des WC-FeCrAl Ausgangspulvers (rot) sowie einer gespritzten WC-FeCrAl Schicht (blau). Vorveröffentlicht in [Hus2013/1].

Dies zeigt, dass diese Reaktionen prinzipiell freiwillig (exergonisch) ablaufen können. Ein Beweis für das Ablaufen dieser Reaktionen im Freistrahle des Spritzprozesses ist dies jedoch nicht, da die Enthalpieberechnung auf der Annahme eines thermodynamischen Gleichgewichtes beruht. Die Bedingungen für die Partikel im Gasstrahl sind jedoch als hochgradig gleichgewichtsfern zu betrachten, da die Aufheizraten der Partikel extrem hoch sind.

Deutlich stichhaltigere Anhaltspunkte für bestimmte Phasenreaktionen bieten jedoch Phasenanalysen der abgeschiedenen Schichten. Die in der Flugphase entstehenden Reaktionsprodukte sollten beim Abscheiden einer Schicht nachweisbar sein, sofern diese nicht zu feindispers im Gefüge verteilt sind oder durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit amorph erstarren.

Die Phasenanalyse in Abbildung 4.3.1-1 zeigt im Bereich um  $2\theta = 41^\circ$  einen breiten Doppelpeak, der durch die Überlagerung von  $W_2C$  und Delta-Eisenoxid (Delta- $Fe_2O_3$ ) entsteht. Demnach ist ein gewisser Anteil an Eisenoxid in den Schichten nachweisbar. Auch wenn dieses Ergebnis vermuten lässt, dass die Bildung von Eisenoxid die hohen Partikeltemperaturen im Freistrahle verursacht, kann dies nicht mit eindeutiger Sicherheit gesagt werden, da auch die Möglichkeit besteht, dass sich das Oxid erst nach dem Abscheiden der Schichten durch eine Reaktion mit der Umgebungsluft bildet. Aus diesem Grund wird an dieser Stelle darauf verzichtet eine eindeutige Aussage über die Entstehung dieser Phase und die mögliche Auswirkung auf die Partikeltemperatur im Flug zu treffen.

### Modelle der Partikelgeschwindigkeiten

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$V_{Partikel} = 77,1 \cdot Ke - 8,2 \cdot Ke^2 + 20,0 \cdot \lambda - 0,8 \cdot \lambda^2 - 19,8 \cdot SOD - 3,7 \cdot SOD^2 \\ - 10,9 \cdot PFR - 0,3 \cdot PFR^2 - 1,9 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 4,0 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 2,3 \\ \cdot (\lambda \cdot PFR) + 0,9 \cdot (Ke \cdot SOD) + 6,9 \cdot (Ke \cdot PFR) - 8,9 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ + 722,5$$

$$R^2 = 0,974$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned} V_{Partikel} = & 74,9 \cdot Ke - 2,9 \cdot Ke^2 + 30,5 \cdot \lambda - 0,7 \cdot \lambda^2 - 76,7 \cdot SOD - 2,2 \cdot SOD^2 \\ & - 19,2 \cdot PFR - 1,3 \cdot PFR^2 + 1,0 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,2 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,1 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 2,2 \cdot (Ke \cdot SOD) - 1,2 \cdot (Ke \cdot PFR) - 4,5 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 699,7 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,982$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned} V_{Partikel} = & 65,1 \cdot Ke - 4,2 \cdot Ke^2 + 28,4 \cdot \lambda - 4,2 \cdot \lambda^2 - 55,8 \cdot SOD - 4,4 \cdot SOD^2 \\ & - 15,5 \cdot PFR + 2,2 \cdot PFR^2 - 6,4 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 0,4 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,7 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 7,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 2,0 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,9 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 733,8 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,985$$

Die vollständigen Modelle der Partikelgeschwindigkeiten weisen mit ihren Bestimmtheitsmaßen zwischen 0,974 und 0,985 sehr hohe Anpassungsgüten auf. Die Signifikanz der Pareto-Diagramme in Kapitel 4.2.1 spiegelt sich in den hohen Koeffizienten für das Kerosinlevel, den Lambda-Wert, den Spritzabstand und die Pulverförderrate wieder. Es finden sich keine außergewöhnlichen Unterschiede zwischen den Modellen der drei Werkstoffe, sodass angenommen werden kann, dass sich das kinetische Verhalten der Pulverkörner aufgrund der gleich gewählten Agglomeratgrößen stark ähnelt.

### Brennkammerdruck

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned} P_{Brennk.} = & 1,3 \cdot Ke + 0,0 \cdot Ke^2 + 0,4 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,0 \cdot SOD + 0,0 \cdot SOD^2 + 0,0 \\ & \cdot PFR + 0,0 \cdot PFR^2 + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,0 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,0 \cdot (\lambda \cdot PFR) \\ & + 0,0 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,0 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,0 \cdot (SOD \cdot PFR) + 7,3 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,999$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$P_{Brennk.} = 0,8 \cdot Ke + 0,0 \cdot Ke^2 + 0,4 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,0 \cdot SOD + 0,0 \cdot SOD^2 + 0,0 \cdot PFR + 0,0 \cdot PFR^2 + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,1 \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,1 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,1 \cdot (SOD \cdot PFR) + 6,78$$

$$R^2 = 0,973$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$P_{Brennk.} = 0,8 \cdot Ke + 0,0 \cdot Ke^2 + 0,4 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,1 \cdot SOD + 0,0 \cdot SOD^2 + 0,0 \cdot PFR + 0,0 \cdot PFR^2 + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,1 \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,1 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,1 \cdot (SOD \cdot PFR) + 6,79$$

$$R^2 = 0,973$$

Erwartungsgemäß weisen die Modelle des Brennkammerdrucks ähnlich hohe Anpassungsgüten auf wie die der Partikelgeschwindigkeiten, da die Verbrennungsgasgeschwindigkeit physikalisch mit dem Brennkammerdruck verknüpft ist. Bei Spritzabständen zwischen 250 mm und 400 mm und einer Pulvereindüsung hinter der Laval-Düse ergeben sich erwartungsgemäß keine Wechselwirkungen mit dem Brennkammerdruck. Daher sind die Koeffizienten für alle drei Werkstoffe annähernd gleich.

### Substrattemperatur

Aus den in den Kapiteln 3.5.3 und 4.2.1 genannten Gründen wurden In-Situ-Untersuchungen der Substrattemperatur nur mit einer Pulversorte durchgeführt. Aus diesem Grund wird auch hier das Modell für diese Zielgröße nur anhand des dabei verwendeten Pulvers (Amperit 618.074) dargestellt:

$$T_{Substrat} = 28,7 \cdot Ke - 1,4 \cdot Ke^2 - 16,4 \cdot \lambda + 4,5 \cdot \lambda^2 - 50,0 \cdot SOD + 12,9 \cdot SOD^2 + 5,6 \cdot PFR - 1,1 \cdot PFR^2 - 1,2 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 2,9 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,4 \cdot (\lambda \cdot PFR) - 7,1 \cdot (Ke \cdot SOD) - 0,9 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,6 \cdot (SOD \cdot PFR) + 173,2$$

$$R^2 = 0,989$$

Wie bereits anhand des Pareto-Diagramms zu vermuten war, weisen die Koeffizienten der mit der Pulverförderrate verknüpften Haupteffekte und Wechselwirkungen deutlich geringere Werte auf, als die Koeffizienten, die mit dem Kerosinlevel, Lambda-Wert und Spritzabstand verbundenen sind. Das Bestimmtheitsmaß von 0,989 bestätigt darüber hinaus, dass sich der Zusammenhang zwischen den Spritzparametern und der Substrattemperatur sehr gut abbilden lässt

### 4.3.2 Modellierung der Schicht-Messdaten

#### Schichthärte

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned} H_{Schicht} = & 182,8 \cdot Ke - 31,7 \cdot Ke^2 - 17,2 \cdot \lambda - 0,8 \cdot \lambda^2 - 30,6 \cdot SOD - 23,7 \\ & \cdot SOD^2 - 51,9 \cdot PFR + 20,5 \cdot PFR^2 + 46,5 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 87,8 \\ & \cdot (\lambda \cdot SOD) - 27,2 \cdot (\lambda \cdot PFR) + 17,3 \cdot (Ke \cdot SOD) + 75,3 \cdot (Ke \cdot PFR) \\ & - 103,6 \cdot (SOD \cdot PFR) + 1381,8 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,828$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned} H_{Schicht} = & 134,6 \cdot Ke - 7,8 \cdot Ke^2 + 23,2 \cdot \lambda + 22,6 \cdot \lambda^2 - 147,7 \cdot SOD + 13,8 \\ & \cdot SOD^2 + 26,4 \cdot PFR + 9,8 \cdot PFR^2 + 67,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 7,7 \cdot (\lambda \cdot SOD) \\ & - 6,2 \cdot (\lambda \cdot PFR) - 24,1 \cdot (Ke \cdot SOD) - 31,7 \cdot (Ke \cdot PFR) + 34,7 \\ & \cdot (SOD \cdot PFR) + 1223,9 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,690$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned} H_{Schicht} = & 96,8 \cdot Ke - 7,8 \cdot Ke^2 - 37,3 \cdot \lambda - 0,1 \cdot \lambda^2 - 70,6 \cdot SOD + 34,7 \cdot SOD^2 \\ & - 3,9 \cdot PFR + 24,8 \cdot PFR^2 + 83,9 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 22,4 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 33,2 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 51,6 \cdot (Ke \cdot SOD) - 11,1 \cdot (Ke \cdot PFR) - 40,6 \\ & \cdot (SOD \cdot PFR) + 1388,3 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,777$$

Die Modelle der Schichthärten der drei Werkstoffe spiegeln in erster Linie die Ergebnisse der Pareto-Analyse wieder. Lediglich das mittlere Härteniveau (konstanter letzter Term im Modell) der WC-FeCrAl-Schichten liegt mit 1223,9 HV<sub>0,3</sub> mehr als 150 HV<sub>0,3</sub> unter denen der beiden WC-Co-Schichten. Des Weiteren wirkt sich der Koeffizient für den Spritzabstand mit -147 deutlich stärker auf die Härte aus als beim WC-Co Standard (-30,6) und beim feinkarbidischen WC-Co Pulver (-70,6). Offenbar liegen die erreichbaren Härten der WC-FeCrAl-Schichten um einiges niedriger und werden zudem noch stärker negativ von steigenden Spritzabständen beeinflusst als es bei den WC-Co Schichten der Fall ist. Dieses Ergebnis korrespondiert stark mit den Messungen von BOLELLI et al., die einen Vergleich zwischen HVOF-gespritzten WC-FeCrAl- und WC-CoCr-Schichten anstellen [Bol2012/2]. Der Härteunterschied liegt etwa im gleichen Bereich (ca. 100HV), obwohl die Härteprüfung mittels Mikroindentation nach Berkovich (HV<sub>3N</sub>) durchgeführt wurde und nicht wie in der vorliegenden Arbeit nach Vickers (HV<sub>0,3</sub>).

Die Anpassungsgüte der Modelle liegt mit 0,690 bis 0,828 deutlich niedriger als dies bei den Modellen der Online-Messdaten der Fall ist. Dadurch ist zum einen die Aussagekraft der Modelle geringer und zum anderen kann davon ausgegangen werden, dass die Vorhersagen für die Schichthärten in der Optimierungsphase weniger präzise sind. In wie weit sich die Bestimmtheitsmaße weiter verringern, wenn die Modelle entsprechend der Pareto-Analyse vereinfacht werden, zeigt sich in Kapitel 4.5.

### Schichtporosität

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned}
 Por_{Schicht} = & -2,0 \cdot Ke - 0,5 \cdot Ke^2 - 0,6 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,7 \cdot SOD - 0,2 \cdot SOD^2 \\
 & - 0,4 \cdot PFR + 0,5 \cdot PFR^2 + 0,5 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,5 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,5 \\
 & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,0 \cdot (Ke \cdot PFR) + 1,2 \cdot (SOD \cdot PFR) \\
 & + 3,2
 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,728$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned} Por_{Schicht} = & -1,3 \cdot Ke - 0,1 \cdot Ke^2 + 0,2 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 1,0 \cdot SOD + 0,0 \cdot SOD^2 \\ & + 0,1 \cdot PFR + 0,1 \cdot PFR^2 + 0,0 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,4 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,1 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,7 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,3 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,5 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 1,97 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,570$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned} Por_{Schicht} = & -1,7 \cdot Ke + 1,7 \cdot Ke^2 - 0,1 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,4 \cdot SOD + 0,4 \cdot SOD^2 \\ & + 1,2 \cdot PFR + 0,1 \cdot PFR^2 + 0,3 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 1,7 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,1 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,7 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,6 \cdot (Ke \cdot PFR) - 1,2 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 3,1 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,598$$

Die Modelle der Schichtporositäten stellen sich, wie bereits anhand der geringen Signifikanz einzelner Parameter in der Pareto-Analyse zu vermuten war, als weniger aussagekräftig dar als bei den meisten anderen Zielgrößen. Die Bestimmtheitsmaße liegen bei 0,570 bis 0,728. Die möglichen Gründe für die geringe Anpassungsgüte der Modelle sind die gleichen wie die bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebenen und sollen daher an dieser Stelle nicht noch einmal im Detail wiederholt werden. Es bleibt jedoch zu erwähnen, dass auch diese Modelle in den folgenden Kapiteln zunächst ebenso behandelt und auch vereinfacht werden sollen, wie Modelle mit hoher Anpassungsgüte, um die Differenz der Bestimmtheitsmaße zwischen vereinfachten und nicht vereinfachten Modellen zu vergleichen.

### Auftragswirkungsgrad

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned} AWG = & -1,0 \cdot Ke - 0,1 \cdot Ke^2 - 0,1 \cdot \lambda + 0,0 \cdot \lambda^2 + 0,3 \cdot SOD - 0,1 \cdot SOD^2 + 0,0 \\ & \cdot PFR + 0,0 \cdot PFR^2 + 0,2 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,1 \cdot (\lambda \cdot PFR) \\ & + 0,1 \cdot (Ke \cdot SOD) - 0,1 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,1 \cdot (SOD \cdot PFR) + 53,0 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,938$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned}
 AWG = & -6,2 \cdot Ke - 0,1 \cdot Ke^2 - 3,2 \cdot \lambda - 1,1 \cdot \lambda^2 + 3,5 \cdot SOD - 0,7 \cdot SOD^2 - 0,2 \\
 & \cdot PFR + 0,2 \cdot PFR^2 + 0,2 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 0,4 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,4 \cdot (\lambda \cdot PFR) \\
 & + 1,9 \cdot (Ke \cdot SOD) - 0,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,3 \cdot (SOD \cdot PFR) + 49,4
 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,929$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned}
 AWG = & -5,7 \cdot Ke - 1,3 \cdot Ke^2 - 2,5 \cdot \lambda - 0,7 \cdot \lambda^2 + 5,2 \cdot SOD - 1,3 \cdot SOD^2 - 0,5 \\
 & \cdot PFR + 0,0 \cdot PFR^2 + 1,6 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 2,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,5 \cdot (\lambda \cdot PFR) \\
 & + 1,8 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,4 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,7 \cdot (SOD \cdot PFR) + 44,1
 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,914$$

Die Modelle der Auftragswirkungsgrade aller drei Werkstoffe weisen mit 0,914 bis 0,938 sehr hohe Bestimmtheitsmaße auf. Bei Betrachtung der einzelnen Koeffizienten kann festgestellt werden, dass sich diese alle in einer ähnlichen Größenordnung bewegen. Die Konstanten, die den durchschnittlichen Auftragswirkungsgrad bei mittlerer Einstellung aller Eingangsgrößen beschreiben, fallen vom WC-Co Standardpulver bis hin zum feinkarbidischen WC-Co von 53,0 % auf 44,1 % ab. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Auftragswirkungsgrad mit feiner werdenden Karbiden leicht sinkt, da das WC-Co Standardpulver mit 0,5 – 4 µm die größten Karbide und das feinkarbidische Pulver mit 0,05 – 0,1 µm die kleinsten Karbide aufweist. Ein solcher Zusammenhang steht jedoch im Gegensatz zu dem von BAUMANN veröffentlichten Ergebnissen, die zeigen, dass WC-Co Pulver mit sehr feinen Karbiden, bei optimierten Parametern unter Verwendung eines speziell für feine Karbide entwickelten Brenners, auch höhere Auftragswirkungsgrade erzielen können als WC-Co Standardpulver [Bau2012]. Da aber in der vorliegenden Arbeit ein anderer HVOF-Brenner mit weiterer Verbreitung in der Industrie gewählt wurde, der nicht für feinkarbidische Pulver optimiert ist, widersprechen die hier generierten Ergebnisse nicht zwangsläufig denen von BAUMANN, der mit einem vergleichbaren Pulver Auftragswirkungsgrade von bis zu 56 % erreichte.

### Schichtrauheit

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned} R_{Zschicht} = & -2,2 \cdot Ke + 0,4 \cdot Ke^2 - 0,4 \cdot \lambda + 0,6 \cdot \lambda^2 + 0,7 \cdot SOD - 0,0 \cdot SOD^2 \\ & + 0,2 \cdot PFR - 0,2 \cdot PFR^2 + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,6 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,3 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,3 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,0 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,1 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 22,2 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,853$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned} R_{Zschicht} = & -1,7 \cdot Ke + 0,5 \cdot Ke^2 - 0,0 \cdot \lambda + 0,4 \cdot \lambda^2 + 1,7 \cdot SOD + 0,2 \cdot SOD^2 \\ & + 1,1 \cdot PFR + 0,3 \cdot PFR^2 - 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,2 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,2 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,5 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,8 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,2 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 22,1 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,845$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned} R_{Zschicht} = & -1,2 \cdot Ke + 0,5 \cdot Ke^2 + 0,3 \cdot \lambda + 0,2 \cdot \lambda^2 + 2,7 \cdot SOD + 0,3 \cdot SOD^2 \\ & + 2,0 \cdot PFR + 0,7 \cdot PFR^2 - 0,3 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,2 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,1 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) - 0,6 \cdot (Ke \cdot SOD) - 1,7 \cdot (Ke \cdot PFR) - 0,5 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 22,0 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,789$$

Die mittlere Schichtrauheit liegt bei allen drei Materialien bei etwa 22 µm. Die Koeffizienten für Kerosin und Spritzabstand bestätigen die Trends der Pareto-Diagramme in denen vom WC-Co Standardpulver bis hin zum feinkarbidi-schen WC-Co der Einfluss des Kerosinlevels abnimmt und der des Spritzabstandes zunimmt. Mit 0,789 bis 0,853 liegen die Bestimmtheitsmaße der Modelle für die Schichtrauheit niedriger als dies z.B. bei den Modellen des Auftragswirkungsgrades der Fall ist, was darauf schließen lässt, dass hier ein größerer Einfluss zufälliger Störgrößen enthalten ist.

Schichtdicke

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$D_{Schicht} = -93,7 \cdot Ke + 2,6 \cdot Ke^2 - 8,6 \cdot \lambda + 3,9 \cdot \lambda^2 + 13,0 \cdot SOD - 0,5 \cdot SOD^2 \\ + 210,2 \cdot PFR - 2,4 \cdot PFR^2 + 9,9 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 5,9 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 10,6 \\ \cdot (\lambda \cdot PFR) - 1,1 \cdot (Ke \cdot SOD) - 31,1 \cdot (Ke \cdot PFR) - 3,7 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ + 424,0$$

$$R^2 = 0,993$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$D_{Schicht} = -44,4 \cdot Ke + 1,0 \cdot Ke^2 - 20,3 \cdot \lambda - 4,3 \cdot \lambda^2 + 26,0 \cdot SOD - 0,1 \cdot SOD^2 \\ + 180,3 \cdot PFR - 0,1 \cdot PFR^2 + 0,5 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 3,2 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 9,0 \\ \cdot (\lambda \cdot PFR) + 8,7 \cdot (Ke \cdot SOD) - 18,7 \cdot (Ke \cdot PFR) + 8,8 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ + 268,7$$

$$R^2 = 0,996$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$D_{Schicht} = -30,5 \cdot Ke - 6,8 \cdot Ke^2 - 11,9 \cdot \lambda + 4,1 \cdot \lambda^2 + 27,3 \cdot SOD - 6,7 \cdot SOD^2 \\ + 155,4 \cdot PFR - 1,4 \cdot PFR^2 + 8,4 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 8,5 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 4,4 \\ \cdot (\lambda \cdot PFR) + 8,1 \cdot (Ke \cdot SOD) - 8,8 \cdot (Ke \cdot PFR) + 6,6 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ + 240,6$$

$$R^2 = 0,994$$

Die Schichtdicke lässt sich durch die gewählten Modelle sehr gut abbilden, wie anhand der außergewöhnlich hohen Bestimmtheitsmaße zu erkennen ist. Diese liegen mit 0,993 bis 0,996 von allen modellierten Zielgrößen am höchsten. Die besonders starke Abhängigkeit von der Pulverförderrate, die sich in den Pareto-Analysen abzeichnet, spiegelt sich hier in den hohen Koeffizienten dieser Eingangsgröße wieder.

### E-Modul

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$\begin{aligned} E_{Schicht} = & 76,3 \cdot Ke - 15,5 \cdot Ke^2 + 7,8 \cdot \lambda - 12,0 \cdot \lambda^2 - 45,3 \cdot SOD - 8,2 \cdot SOD^2 \\ & - 3,8 \cdot PFR + 7,3 \cdot PFR^2 + 0,0 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 3,7 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 0,5 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 15,5 \cdot (Ke \cdot SOD) + 5,3 \cdot (Ke \cdot PFR) + 2,5 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 295,5 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,969$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned} E_{Schicht} = & 83,3 \cdot Ke - 17,8 \cdot Ke^2 + 9,7 \cdot \lambda - 12,5 \cdot \lambda^2 - 47,7 \cdot SOD - 8,7 \cdot SOD^2 \\ & - 1,0 \cdot PFR + 12,3 \cdot PFR^2 + 0,9 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 4,5 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,4 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 17,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 7,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 5,7 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 294,4 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,966$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$\begin{aligned} E_{Schicht} = & 67,0 \cdot Ke - 11,6 \cdot Ke^2 + 5,3 \cdot \lambda - 11,4 \cdot \lambda^2 - 42,1 \cdot SOD - 7,7 \cdot SOD^2 \\ & - 8,1 \cdot PFR - 0,4 \cdot PFR^2 - 1,3 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 2,4 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 1,2 \\ & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 12,4 \cdot (Ke \cdot SOD) + 2,8 \cdot (Ke \cdot PFR) - 2,0 \cdot (SOD \cdot PFR) \\ & + 317,2 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,958$$

Die Modelle der E-Module weisen sehr hohe Bestimmtheitsmaße auf ( $R^2 = 0,958$  bis  $0,969$ ). Die hohen Koeffizienten des Kerosinlevels und des Spritzabstandes bestimmen die Modelle maßgeblich. Ähnliche Tendenzen wurden bereits in den Modellen der Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten beobachtet. Dies weist auf einen systematischen Zusammenhang zwischen den Partikeltemperaturen und dem E-Modul hin. Abbildung 4.3.2-1 zeigt eine nahezu lineare Korrelation zwischen dem E-Modul und den durchschnittlichen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten am Beispiel des WC-FeCrAl-Pulvers [Stud12]. Dieser Zusammenhang kann durch die erhöhte Kohäsion der Splats nach der Abscheidung bei hohen Temperaturen und Geschwindigkeiten erklärt werden.

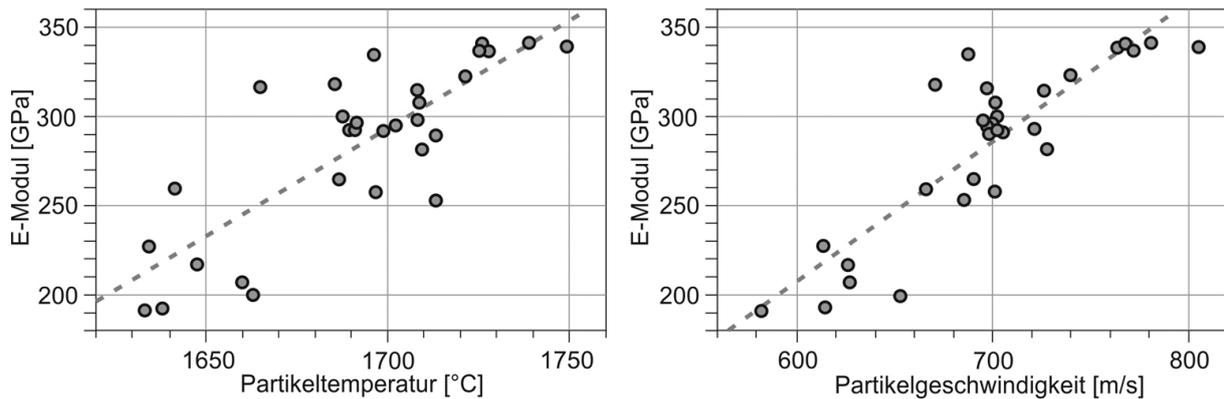


Abbildung 4.3.2-1: E-Modul über die durchschnittlichen Partikeltemperaturen (links) und -geschwindigkeiten (rechts) am Beispiel des WC-FeCrAl-Pulvers [Stud12]

#### Delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Peakhöhe:

Die in Kapitel 4.2.1 genannte zusätzliche Zielgröße für das von H.C.Starck entwickelte WC-FeCrAl-Pulver wird an dieser Stelle getrennt behandelt. Die Ergebnisse sollen aufzeigen, ob sich die durch das XRD-Verfahren ermittelte Oxidation des Matrixmaterials sinnvoll modellieren lässt. Dazu wird dem Bestimmtheitsmaß besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da dieses zeigt, wie gut die Zielgröße durch ihr Modell vorhergesagt werden kann. Wie in Kapitel 3.5.7 beschrieben, bildet das Modell hier die normierte Peakhöhe der Phase im Röntgendiffraktogramm ab und darf nicht als quantitativ erfasster Absolutwert verstanden werden. Ziel der Darstellung ist die Ableitung von Trends bei der Oxidation in Abhängigkeit von den Eingangsgrößen.

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$\begin{aligned}
 Fe_2O_{3_{Schicht}} = & +1,2 \cdot Ke - 0,1 \cdot Ke^2 + 0,5 \cdot \lambda - 0,4 \cdot \lambda^2 - 0,7 \cdot SOD - 0,1 \cdot SOD^2 \\
 & - 0,3 \cdot PFR - 0,1 \cdot PFR^2 + 0,3 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 0,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 0,3 \\
 & \cdot (\lambda \cdot PFR) + 0,1 \cdot (Ke \cdot SOD) + 0,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 0,0 \cdot (SOD \cdot PFR) \\
 & + 6,5
 \end{aligned}$$

$$R^2 = 0,732$$

Bei der Betrachtung der beiden stärksten Einflussgrößen auf die Höhe des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peaks fällt auf, dass zwar hohe Kerosinwerte einen Anstieg des Peaks bewirken, steigende Spritzabstände jedoch zu geringeren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peaks führen. Dies ist ein unerwartetes Ergebnis, da bislang davon ausgegangen wurde, dass die Oxidation der Matrix hauptsächlich im Freistrahlschmelzbad stattfindet. Bei hohen Spritzabständen ist die Flugphase der Partikel im Freistrahlschmelzbad länger und sollte daher eine stärkere Oxidation zur Folge haben. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Oxidation der Matrix größtenteils erst nach dem Abscheiden der Partikel auf der Probenoberfläche stattfindet. Eine mögliche Erklärung für diesen Zusammenhang liefert die Analyse der Substrattemperatur. Diese steigt bei sinkenden Spritzabständen signifikant an. Wie in Abbildung 4.3.1-1 zu sehen ist, liegt die freie Gibbs'sche Enthalpie für die Bildung von Delta- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  für Temperaturen über  $250^\circ\text{C}$  im stark negativen Bereich. Der Verlauf der Kurve zeigt, dass die Bildung dieser Oxidphase mit steigender Temperatur immer wahrscheinlicher wird. Obwohl dies eher ein Indiz für die Oxidbildung im Freistrahlschmelzbad ist, muss berücksichtigt werden, dass die Flugphase der Partikel weniger als  $1\ \mu\text{s}$  beträgt, während sie nach dem Abscheiden auf der Oberfläche Minuten lang die Temperatur des aufgeheizten Substrates behalten. Auch wenn man berücksichtigt, dass nur die oberflächennahen Partikel nach jedem Überlauf ungehinderten Kontakt zur Umgebungsluft haben, reicht dies offenbar aus, um eine messbare Erhöhung des Delta- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peaks zu bewirken.

#### **4.4 Interpretation der Versuchsergebnisse und modellierten Abhängigkeiten**

Die Ergebnisse der zentral zusammengesetzten Versuchspläne ergeben für das WC-Co Standardpulver überwiegend Schichten mit vergleichsweise hohen Porositäten von 2,1 bis 6,8 %. Nur 3 der Versuchseinstellungen ergeben Porositätswerte von 2,0 % und weniger. Entgegen der Vermutung, dass diese Wertepaare mit den höchsten Partikelgeschwindigkeiten bzw. Kerosin und Sauerstoffflüssen verbunden sind, zeigt sich, dass man hier sowohl mit Kerosinwerten von 17,5 l/h als auch mit Werten bis zu 25 l/h in der Lage ist Schichten niedriger Porositäten zu erzeugen, wenn die Gesamtkombination der Parameter geeignet ist. Die Schichten aus WC-FeCrAl und feinkarbidischem WC-Co zeigen hingegen durchweg niedrigere Porositäten als die des WC-Co Standardpulvers.

Die Bestimmtheitsmaße der Modelle zeigen, dass nicht alle Zielgrößen für eine Optimierung mittels quadratischer Regressionsmodelle geeignet sind. Zu diesen gehören die Porositäten des WC-FeCrAl-Pulvers und des feinkarbid-

schen WC-Co-Pulvers. Diese Modelle zeigen bereits ohne Vereinfachung durch Eliminieren nicht signifikanter Größen ein Bestimmtheitsmaß  $<0,6$ . Bei Vorhersagen dieser Zielgrößen während der Optimierung kann daher nicht davon ausgegangen werden, dass es möglich ist genaue Zielwerte einzustellen. Als Grund für die geringen Bestimmtheitsmaße der Modelle wird die Präparations- und Messmethodik bei der Porositätsbestimmung angesehen, die im Rahmen umfangreicher Untersuchungen an HVOF-gespritzten Cermet-Pulvern untersucht wurde [AiF 2012]. Trotz einer messbaren Verbesserung der Messreproduzierbarkeit im Rahmen dieser Untersuchung, bleibt die Porositätsmessung eines der ungenauesten Untersuchungsverfahren für thermische Spritzschichten. Da die Porosität im industriellen Alltag jedoch als ein zentrales Schichtmerkmal bei der Qualitätsanalyse von HVOF-Cermetschichten gilt, wird diese Zielgröße trotz der niedrigen Anpassungsgüte der Modelle in der Optimierung mitberücksichtigt. Als Zielwert für die Porosität wird hier nur ein Porositätswert kleiner 1,0% angestrebt (Wünschbarkeitswert von 1 für alle Porositäten kleiner 1,0%), da eine Unterscheidung noch geringerer Werte durch die niedrigen Bestimmtheitsmaße nicht sinnvoll erscheint und Porositäten  $<1,0\%$  im industriellen Alltag als ausreichend niedrig zu betrachten sind.

Die Modellierung der Schichthärten schwankt in ihrer Qualität zwischen den drei untersuchten Werkstoffen, was sich in Form stark unterschiedlicher Bestimmtheitsmaße äußert. Diese liegen zwischen 0,828 und 0,690. Obwohl diese Werte deutlich über denen der Porositäts-Modelle liegen, ist auch hier zu erwarten, dass die Vorhersagen der Härtewerte nach der Optimierung dennoch von den gemessenen Werten in den Verifikationsversuchen abweichen können. Es gibt drei Hauptursachen, die für die hohen Härtemessschwankungen bei thermischen Spritzschichten verantwortlich sind. So ist das Gefüge thermischer Spritzschichten durch Inhomogenitäten, wie Poren, den lamellaren Aufbau sowie lokal unterschiedliche Karbidgrößen, Karbiddichten oder Aufschmelzgrade der eingelagerten Splats gekennzeichnet, auf die der Indenter während der Messung treffen kann. Zweitens ist die insgesamt hohe Härte HVOF-gespritzter Cermet-Schichten zu nennen. Zum einen sorgt die hohe Härte dafür, dass der Härteeindruck im Vergleich zu weichen Materialien sehr klein ist, sodass die eindeutige Identifikation der Eindruckkanten bei der optische Auswertung erschwert wird. Zum anderen bewirkt die geringe Eindringtiefe des Indenters, dass der Indenterabdruck nur sehr kleine Eindruckflächen erzeugt, sodass lokale Inhomogenitäten einen starken Einfluss auf das Ergebnis haben. Der dritte Grund ist der Anwender, der die Auswertung durchführt. Er bestimmt die Diagonalen der Härteeindrücke anhand lichtmikroskopischer

Aufnahmen. Hier zeigen Versuchsreihen mit mehreren Bedienern, dass die Interpretation der Längen der Diagonalen individuell unterschiedlich ausfällt. Diese Erkenntnisse wurden im Rahmen des AiF-Projektes 16.411N in Zusammenarbeit mit dem Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover gewonnen [AiF2012].

Die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peakhöhe weist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,732 keine sehr gute Anpassungsgüte des Modells auf. Die Faktoren, die diese Messgröße bestimmen und die Interpretationsfähigkeit beim Vergleich von Peakhöhen einschränken, wurden bereits in Kapitel 3.5.7 erläutert. Die hohen Schwankungen der Messgröße und das geringe Bestimmtheitsmaß legen daher nahe, dass die Spritzschichten stark durch die beschriebenen Effekte der teils amorphen Erstarrung, gekennzeichnet sind und daher der Vergleich der Peakhöhe kein gutes Kriterium für eine quantitative Vorhersage einer Zu- oder Abnahme der Oxidphase ist. Dennoch zeichnet sich hier ein Zusammenhang mit dem Spritzabstand ab, der vermuten lässt, dass die Oxidationsreaktion hauptsächlich nach dem Abscheiden der Partikel auf dem Substrat stattfindet und nicht im Spritzstrahl.

Im Gegensatz zu den Härtewerten, Porositätswerten und der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peakhöhe, lassen sich die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten sowie die Schichtdicke, Schichtraueheit, Substrattemperatur, E-Modul und der Auftragswirkungsgrad gut durch die verwendeten Modelle abbilden.

### 4.5 Vereinfachung der Modelle

Im Folgenden werden die Modelle in ihrer vereinfachten Form dargestellt. Für alle Modelle mit Bestimmtheitsmaßen  $>0,6$  wird eine Vereinfachung des Modells durch Elimination der im Pareto-Plot nicht signifikanten Größen angestrebt, solange das Bestimmtheitsmaß des vereinfachten Modells dabei nicht unter 0,6 sinkt. Diese Grenze ist willkürlich gesetzt, soll aber verhindern, dass die Vorhersagegüten der Modelle, die bereits niedrige Bestimmtheitsmaße haben, zu ungenau werden. Modelle, die bereits ohne Vereinfachung  $R^2$ -Werte unter 0,600 aufweisen, werden nicht weiter vereinfacht. Dies betrifft insbesondere die Modelle der Porosität für Schichten aus WC-FeCrAl und aus feinkarbidischem WC-Co. Alle anderen Modelle sind im Folgenden in der vereinfachten Form, entsprechend der Pareto-Analyse und unter Berücksichtigung der  $R^2$ -Grenze von 0,600, dargestellt. Terme, die aufgrund der Pareto-Analyse herausgefallen wären, aber erhalten wurden, um ein  $R^2 > 0,600$  beizubehalten, sind in den Formeln grau markiert.

Vereinfachte Modelle der Partikeltemperaturen

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$T_{Partikel} = 59,6 \cdot Ke - 10,9 \cdot Ke^2 - 34,4 \cdot SOD + 1622,4$$

$$R^2 = 0,845$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$T_{Partikel} = 41,5 \cdot Ke + 18,6 \cdot \lambda - 44,2 \cdot SOD + 1692,0$$

$$R^2 = 0,828$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$T_{Partikel} = 60,5 \cdot Ke - 106,3 \cdot SOD + 26,4 \cdot PFR + 1494,1$$

$$R^2 = 0,878$$

Vereinfachte Modelle der Partikelgeschwindigkeiten

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$V_{Partikel} = 77,1 \cdot Ke - 7,7 \cdot Ke^2 + 20,0 \cdot \lambda - 19,8 \cdot SOD - 10,9 \cdot PFR + 720,5$$

$$R^2 = 0,958$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$V_{Partikel} = 74,9 \cdot Ke + 30,5 \cdot \lambda - 76,7 \cdot SOD - 19,2 \cdot PFR + 696,8$$

$$R^2 = 0,979$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$V_{Partikel} = 65,1 \cdot Ke + 28,4 \cdot \lambda - 55,8 \cdot SOD - 15,5 \cdot PFR + 728,9$$

$$R^2 = 0,967$$

### Vereinfachte Modelle der Brennkammerdrücke

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$P_{Brennkammer} = 1,3 \cdot Ke + 0,4 \cdot \lambda + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 7,3$$

$$R^2 = 0,998$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$P_{Brennkammer} = 0,8 \cdot Ke + 0,4 \cdot \lambda + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 6,8$$

$$R^2 = 0,950$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$P_{Brennkammer} = 0,8 \cdot Ke + 0,4 \cdot \lambda + 0,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 6,8$$

$$R^2 = 0,949$$

### Vereinfachtes Modell der Substrattemperatur

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102), WC-FeCrAl (Amperit 618.074) und feinkarbidisches WC-Co:

$$T_{Substrat} = 28,7 \cdot Ke - 16,4 \cdot \lambda + 4,8 \cdot \lambda^2 - 50,0 \cdot SOD - 13,2 \cdot SOD^2 + 5,6 \cdot PFR - 7,1 \cdot (Ke \cdot SOD) + 171,9$$

$$R^2 = 0,986$$

### Vereinfachte Modelle der Schichthärten

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$H_{Schicht} = 182,8 \cdot Ke + 75,3 \cdot (Ke \cdot PFR) + 87,8 \cdot (\lambda \cdot SOD) - 103,6 \cdot (SOD \cdot PFR) + 1367,5$$

$$R^2 = 0,706$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$H_{Schicht} = 134,6 \cdot Ke - 147,6 \cdot SOD + 67,1 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 1239,2$$

$$R^2 = 0,629$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$H_{Schicht} = 96,8 \cdot Ke - 70,6 \cdot SOD + 83,9 \cdot (\lambda \cdot Ke) + 51,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 1415,2$$

$$R^2 = 0,612$$

### Vereinfachte Modelle der AWG

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$AWG = -10,2 \cdot Ke + 2,6 \cdot SOD + 52,4$$

$$R^2 = 0,872$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$AWG = -6,2 \cdot Ke - 3,2 \cdot \lambda - 1,0 \cdot \lambda^2 + 3,5 \cdot SOD + 1,9 \cdot (Ke \cdot SOD) + 49,1$$

$$R^2 = 0,948$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$AWG = -5,7 \cdot Ke - 1,3 \cdot Ke^2 - 2,5 \cdot \lambda - 0,7 \cdot \lambda^2 + 5,2 \cdot SOD - 1,3 \cdot SOD^2 + 1,6 \cdot (\lambda \cdot Ke) - 2,1 \cdot (\lambda \cdot SOD) + 1,5 \cdot (\lambda \cdot PFR) + 1,8 \cdot (Ke \cdot SOD) + 44,1$$

$$R^2 = 0,905$$

### Vereinfachte Modelle der Schichtrauheiten

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$Rz_{Schicht} = -2,2 \cdot Ke + 0,6 \cdot \lambda^2 + 0,6 \cdot SOD + 22,3$$

$$R^2 = 0,742$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$Rz_{Schicht} = -1,7 \cdot Ke + 1,7 \cdot SOD + 1,1 \cdot PFR - 0,8 \cdot (Ke \cdot PFR) + 22,6$$

$$R^2 = 0,777$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$Rz_{Schicht} = -1,2 \cdot Ke + 2,7 \cdot SOD + 2,0 \cdot PFR - 1,7 \cdot (Ke \cdot PFR) + 22,7$$

$$R^2 = 0,718$$

### Vereinfachte Modelle der Schichtdicke

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$D_{Schicht} = -93,7 \cdot Ke + 13,0 \cdot SOD + 210,2 \cdot PFR - 31,1 \cdot (Ke \cdot PFR) + 425$$

$$R^2 = 0,987$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$D_{Schicht} = -44,4 \cdot Ke - 20,3 \cdot \lambda + 26,0 \cdot SOD + 180,3 \cdot PFR - 9,0 \cdot (\lambda \cdot PFR) \\ + 8,7 \cdot (Ke \cdot SOD) - 18,7 \cdot (Ke \cdot PFR) + 8,8 \cdot (SOD \cdot PFR) + 267,3$$

$$R^2 = 0,996$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$D_{Schicht} = -30,5 \cdot Ke - 7,1 \cdot Ke^2 - 11,9 \cdot \lambda + 27,3 \cdot SOD - 7,1 \cdot SOD^2 + 155,4 \cdot PFR - 8,8 \cdot (Ke \cdot PFR) + 241,9$$

$$R^2 = 0,987$$

### Vereinfachte Modelle der E-Moduln

Für WC-Co-Standardmaterial (Woka3102):

$$E_{Schicht} = 76,3 \cdot Ke - 15,3 \cdot Ke^2 - 11,8 \cdot \lambda^2 - 45,3 \cdot SOD + 15,5 \cdot (Ke \cdot SOD) + 295,0$$

$$R^2 = 0,939$$

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$E_{Schicht} = 83,3 \cdot Ke - 16,6 \cdot Ke^2 - 11,2 \cdot \lambda^2 - 47,7 \cdot SOD + 13,6 \cdot PFR^2 + 17,6 \cdot (Ke \cdot SOD) + 289,5$$

$$R^2 = 0,943$$

Für WC-Co (mit feinen Karbiden):

$$E_{Schicht} = 67,0 \cdot Ke - 10,5 \cdot Ke^2 - 10,3 \cdot \lambda^2 - 42,1 \cdot SOD + 12,4 \cdot (Ke \cdot SOD) + 313,1$$

$$R^2 = 0,933$$

### Vereinfachte Modelle der Delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Peakhöhe (nur für WC-FeCrAl zutreffend)

Für WC-FeCrAl (Amperit 618.074):

$$Fe_2O_3_{Schicht} = 1,2 \cdot Ke + 0,5 \cdot \lambda - 0,7 \cdot SOD + 6,2$$

$$R^2 = 0,622$$

## 4.6 Optimierung

Die Optimierung der Cermet-Schichten aus WC-Co Standardpulver, WC-FeCrAl Pulver und feinkarbidischem WC-Co Pulver verfolgt entsprechend Ka-

pitel 3.4.1 die Maximierung bzw. Minimierung unterschiedlicher Schichteigenschaften für verschiedene Einsatzzwecke. Für jede Zielgröße wird das jeweilige Modell entsprechend den Kapiteln 4.3 bis 4.5 verwendet. Als Zielgrößen werden bei der Optimierung nur die Messwerte definiert, die eine direkte Qualitätsgröße der Schicht oder des Prozesses darstellen. Diese sind die Härte, Porosität und Rauheit der Schichten, sowie der Auftragswirkungsgrad und die Substrattemperatur beim Beschichtungsprozess. Größen wie die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten sowie deren Modellierung dienen der Korrelation mit den Eingangs- und Zielgrößen und damit dem besseren Verständnis des Prozesses. Durch die Modellierung der Schichtdicken können die reellen Schichtdicken mit den jeweils optimierten Parametern vorhergesagt werden und die Anzahl der Überläufe entsprechend angepasst werden. So erhalten alle optimierten Schichten trotz ihrer unterschiedlichen Spritzparameter die gleiche Materialstärke. Die Kriterien, nach denen optimiert wird, und der Zweck dieser Auswahl sind hier noch einmal aufgeführt:

- Maximale Härte (für einen hohen Verschleißwiderstand)
- Minimale Porosität (für eine hohe Korrosionsresistenz)
- Minimale Rauheit (für einen geringen Nachbearbeitungsaufwand)
- Maximaler Auftragswirkungsgrad (für eine hohe Kosteneffizienz)
- Maximales E-Modul (für eine hohe Steifigkeit z.B. in Wälzlagern)
- Maximale Schichtdicke (für kurze Prozesszeiten)
- Minimaler Wärmeeintrag in das Substrat (für temperaturempfindliche dünnwandige Bauteile)
- Minimierung unerwünschter Phasenreaktionen (für hohen Verschleißwiderstand)
- Maximale Schichtdicke, geringe Porosität, hohe Härte und geringe Substrataufheizung (multikriteriell optimierter Kompromiss der erwünschten Zieleigenschaften)

Entsprechend den niedrigen Bestimmtheitsmaßen der Modelle für die Schichtporositäten, Schichthärten und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Peakhöhen, sind bei diesen Zielgrößen stärkere Abweichungen der Messwerte von den Vorhersagewerten zu erwarten. Ob die Modelle dennoch für die Optimierung dieser Schichteigenschaften z.B. im industriellen Alltag sinnvoll einsetzbar sind, wird in Kapitel 4.7 diskutiert.

#### 4.6.1 Festlegung der Wünschbarkeitsfunktionen

Die Zieleigenschaften der Schichten werden mit Hilfe von Wünschbarkeitsfunktionen verknüpft, deren Verläufe praktisch frei gewählt werden können. Die maximalen und minimalen Werte der Wünschbarkeitsfunktionen aller Zielgrößen werden, entsprechend den im Versuchsplan erreichten Werten und einigen in der Literatur beschriebenen erreichbaren Werten, gewählt. So werden z.B. Porositäten unter 1,0% als optimal bewertet (Wünschbarkeitswert von 1,0) und Porositäten größer als 3% als inakzeptabel (Wünschbarkeitswert von 0,0). Für die meisten Zielgrößen orientieren sich die Wünschbarkeitsfunktionen nicht nur an den in der Literatur verfügbaren Werten, sondern auch an den in den Versuchen erzielten Werten. Dabei wird angenommen, dass die Zielgrößen während der Versuche im zentral zusammengesetzten Versuchsplan noch nicht die optimalen (niedrigsten oder höchsten) möglichen Werte erreicht haben. Aus diesem Grund werden die Grenzen, bei denen die Wünschbarkeitsfunktionen die Werte 0,0 und 1,0 annehmen, nicht auf die minimalen bzw. maximalen erreichten Werte gelegt, sondern in etwas weitere Grenzen gefasst. Es wird eine Verbesserung der im Versuchsraum des CCD erreichten Werte um jeweils 10 % angestrebt. Entscheidend bei der Festlegung ist, ob die Zielgröße maximiert oder minimiert werden soll. Bei einer zu maximierenden Zielgröße muss der Grenzwert, dem die Wünschbarkeit 1,0 zugewiesen wird also beim 1,1-fachen des höchsten im Versuchsplan erreichten Wertes liegen, bei einer zu minimierenden Zielgröße liegt die Wünschbarkeit 1,0 beim 0,9-fachen des niedrigsten erreichten Wertes. Dennoch sollen in der vorliegenden Arbeit nur solche Parametereinstellungen zugelassen werden, die sich innerhalb des modellierten Versuchsraumes befinden. Die Parameterlevel der Eingangsgrößen dürfen daher den Parameterraum des zentral zusammengesetzten Versuchsplans nicht über- bzw. unterschreiten ( $-2 < \text{Parameterlevel} < 2$ ). Dieses Vorgehen wurde bei der Optimierung einzelner Zielgrößen für alle Eingangsgrößen beibehalten. Einzige Ausnahme ist hier die Porosität, deren Grenzen wie oben beschrieben bei 1,0% und 3% liegen, da noch geringere Werte zwar durchaus erreichbar sind, jedoch im Rahmen der geringen Bestimmtheitsmaße der Modelle nicht sinnvoll vorhersagbar sind. Zudem hat eine Unterscheidung verschiedener Porositätswerte  $< 1,0$  % aufgrund der hohen systematischen Schwankungen bei der Ermittlung der Werte (Kontrast am Mikroskop, Schwellwert bei der Binarisierung, Schwankungen bei der Probenpräparation etc.) keinen praktische Mehrwert. Im Folgenden werden die jeweiligen Wünschbarkeitsfunktionen zu jeder Zielgröße dargestellt und die Festlegung des Kurvenverlaufes begründet.

## Ergebnisse und Diskussion

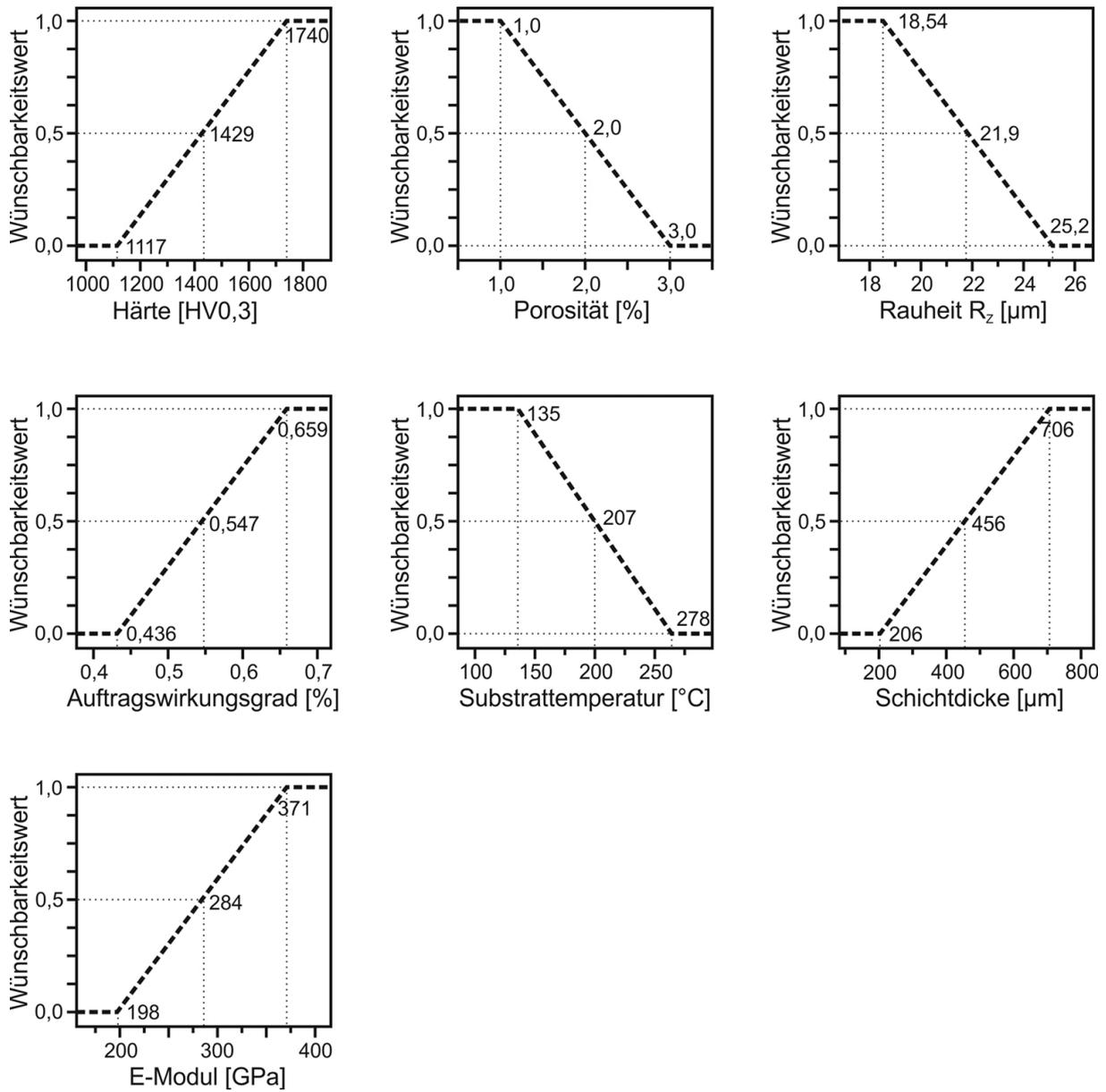


Abbildung 4.6.1-1: Verlauf der Wünschbarkeitsfunktionen für die Optimierung von Schichten aus WC-Co-Standardpulver

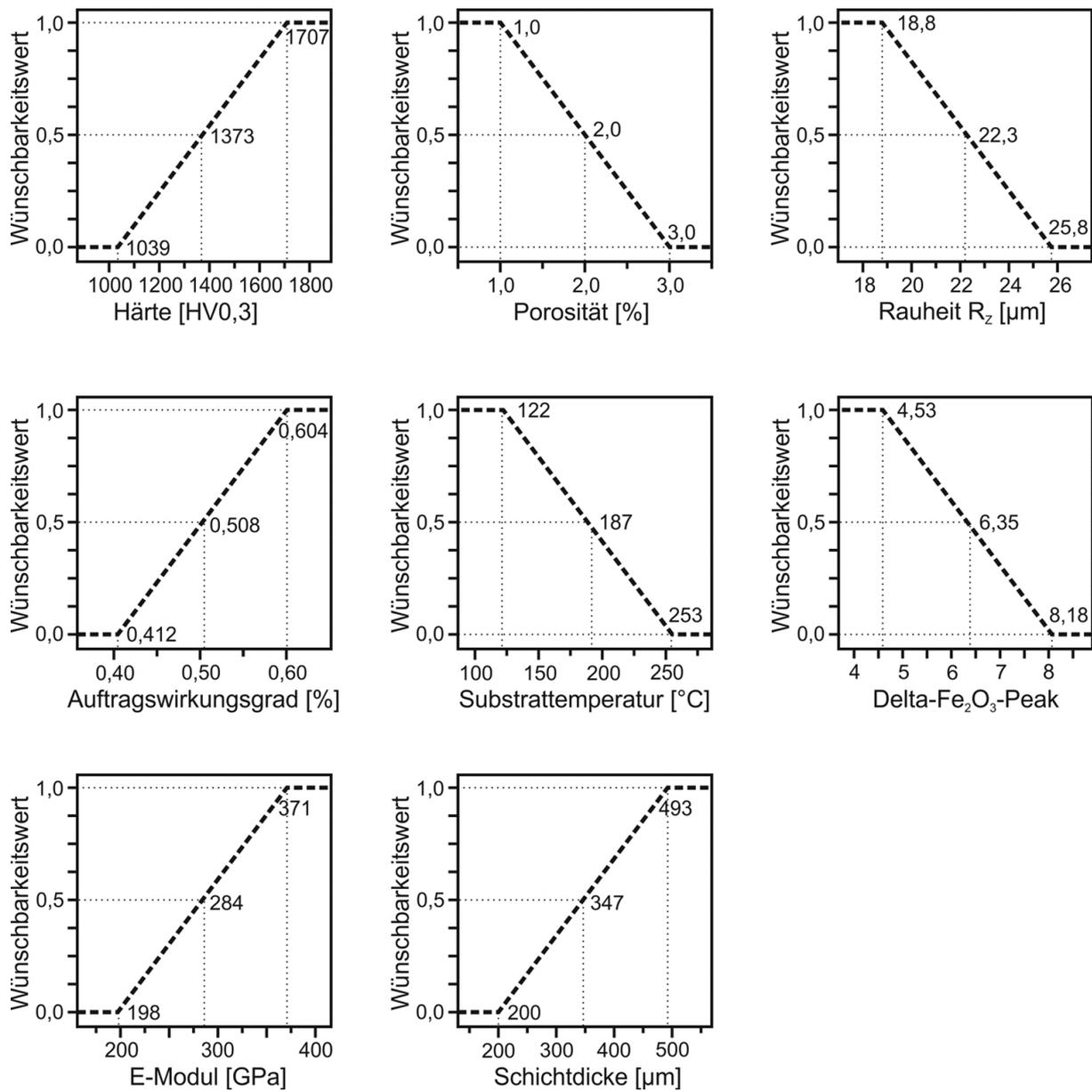


Abbildung 4.6.1-2: Verlauf der Wünschbarkeitsfunktionen für die Optimierung von Schichten aus WC-FeCrAl-Pulver

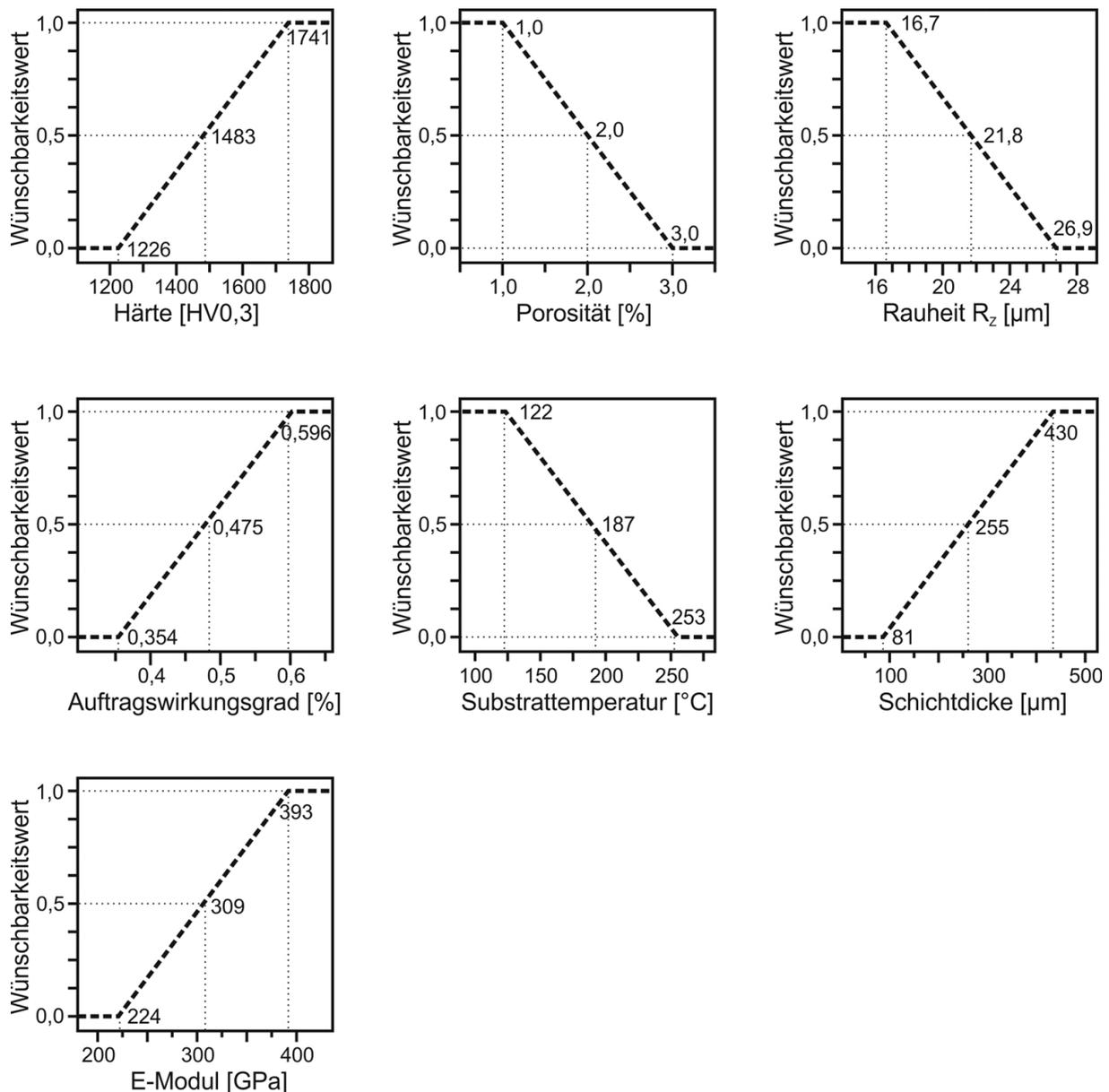


Abbildung 4.6.1-3: Verlauf der Wünschbarkeitsfunktionen für die Optimierung von Schichten aus feinkarbidischem WC-Co-Pulver

Die Festlegung der Wünschbarkeitswerte für die Größen Härte, Rauheit, Auftragswirkungsgrad, Substrattemperatur, Schichtdicke und E-Modul richten sich nach den während des CCD erreichten Werten +10 % bzw. -10 %, abhängig davon, ob die Größe maximiert oder minimiert werden soll. Dies gilt nicht für die Porosität, da neben der hohen Haftfestigkeit die sehr hohe Dichte von HVOF-Schichten das charakteristische Qualitätsmerkmal darstellt. Porositätswerte von unter 3 % werden in der Industrie durchaus vorausgesetzt, wobei Porositäten unter 1 % als sehr gute Werte angesehen werden [Mur2014]. Für alle Zielgrößen wurde ein linearer Verlauf der Wünschbarkeitsfunktionen zwischen dem gewünschten Wert (Wünschbarkeit = 1,0) und dem inakzeptablen Wert (Wünschbarkeit = 0,0) gewählt. Abbildung 4.6.1-1 zeigt die Wünschbar-

keitsfunktionen als Graphen der Wünschbarkeitswerte aufgetragen gegen die jeweilige Zielgröße. Für die Wünschbarkeitsfunktionen beim WC-FeCrAl-Pulver wird, zusätzlich die Höhe des Delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Peaks berücksichtigt. Bei der Wahl der Grenzwerte wird dabei ebenso verfahren wie beim WC-Co-Standardmaterial, sodass die während der Modellierungsphase erreichten Höchst- und Tiefstwerte die Extrema der Funktionen ergeben (Abbildung 4.6.1-2).

Die Wünschbarkeitsfunktionen des feinkarbidischen WC-Co-Materials richtet sich nach den gleichen Kriterien wie beim WC-Co-Standardmaterial. Lediglich die Grenzen der im Versuchsplan erreichten Zielgrößen unterscheiden sich leicht von denen des Standardpulvers und des WC-FeCrAl-Pulvers, da sich deren im CCD erreichten Minimal- und Maximalwerte unterscheiden. Abbildung 4.6.1-3 zeigt den Verlauf der Funktionen und der Grenzen für die Wünschbarkeitswerte von 0,0 bzw. 1,0.

Mit Hilfe dieser Wünschbarkeitsfunktionen können Parameteroptimierungen durchgeführt werden, die entweder die Wünschbarkeitsfunktionen einzelner Zielgrößen minimieren bzw. maximieren, oder mehrere Zielgrößen berücksichtigt, indem Parameter gesucht werden, die bei Multiplikation der einzelnen Wünschbarkeitswerte der Zielgrößen ein Maximum erreichen. Mit den so ermittelten Parametersätzen werden Verifikationsversuche durchgeführt und die gemessenen Schichteigenschaften den durch die Modelle vorhergesagten Werten gegenübergestellt. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Optimierungen und der Verifikationsversuche dargestellt.

#### **4.6.2 Ergebnisse der mathematischen Optimierung einzelner Zielgrößen**

Die Vorhersagen für die Zielgrößen nach der mathematischen Optimierung der 3 Werkstoffe sind in Tabelle 4.6.2-1 aufgeführt. In der Tabelle werden neben den jeweils zu optimierenden Größen auch die übrigen Zielgrößen vorhergesagt, um die Genauigkeit der Vorhersagen aller aufgestellten mathematischen Modelle zu überprüfen. Dabei ist erkennbar, dass bei den WC-FeCrAl-Schichten die Vorhersage für die Porosität, bei der Optimierung auf hohe Härtewerte, niedrigere Porositätswerte ergibt als in der Zeile, in der die Porosität optimiert werden sollte. Grund dafür ist, dass für die Optimierung der Porosität andere Maßstäbe angelegt wurden als bei der Optimierung anderer Zielgrößen. Während bei den meisten Zielgrößen der Zielwert um 10 % besser gewählt wurde als der während der Modellierung erzielte Wert, wurde bei der Porosität lediglich ein Wert unter 1 % angestrebt, da angesichts der hohen systematischen Messunsicherheiten eine feinere Unterscheidung von geringeren Werten nicht sinnvoll erscheint. Dies führt jedoch dazu, dass zumindest der

theoretisch vorhergesagte Wert für die Porosität in der Zeile zur Optimierung der Härte einen niedrigeren Wert annehmen kann.

Mit den in Tabelle 4.6.2-1 beschriebenen Parametern wurden anschließend Spritzschichten auf Rohrproben (für metallographische Untersuchungen) und Flachproben (für die Bestimmung des E-Moduls) abgeschieden. Die gemessenen Ergebnisse der Zielgrößen sind in Tabelle 4.6.2-2 dargestellt und werden in Abbildung 4.6.2-1 mit den theoretischen Vorhersagen graphisch verglichen. Die Winkelhalbierenden markieren hierbei die Linie theoretisch perfekter Übereinstimmung zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten. Es ist zu sehen, dass die gemessenen Porositäts-, Härte- und Rauheitswerte sowie die Delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Peakhöhen stark von den vorhergesagten Werten abweichen, während die Substrattemperaturen, Schichtdicken und Auftragswirkungsgrade sehr gute Übereinstimmungen zwischen den Vorhersagen und den Messwerten aufweisen. Hier spiegeln sich die unterschiedlichen Bestimmtheitsmaße der Modelle deutlich wieder. Insbesondere die Porositäten der Schichten aus feinkarbidischem Pulver weisen bei niedrigen vorhergesagten Porositäten teils sehr hohe gemessene Porositätswerte auf. Eine graphische Analyse der Abweichungen von Porositäts- und Härtewerten und der zugehörigen kodierten Lambda- und Kerosinwerte (Kodierung siehe Tabellen 4.3-1 bis 4.3-3) zeigt, dass hohe Lambda-Werte und niedrige Kerosinwerte zu sehr hohen Abweichungen der Porositätswerte führen (Abbildung 4.6.2-2). Bei mittleren Werten für Kerosin und Lambda sind die Abweichungen am geringsten, auch wenn hier noch immer Abweichungen bis zu 100 % auftreten. Obgleich Abweichungen von 100 % für ein Vorhersagemodell als inakzeptabel anzusehen sind, muss hier berücksichtigt werden, dass z.B. bei einem vorhergesagten Porositätswert von 1 % eine Abweichung um 100 % bedeutet, dass der gemessene Wert bei nur 2 % Porosität liegt. Dennoch zeigt die Analyse, dass das Modell nur im mittleren Parameterbereich der Eingangsgrößen Kerosin und Lambda-Wert nutzbare Trends vorhersagt. Bei hohen Lambda-Werten und niedrigen Kerosinwerten versagt das Modell.

Die Abweichungen der Härtewerte liegen mit 0 – 58 % deutlich niedriger als die der Porositätswerte, jedoch ist hier bei der graphischen Gegenüberstellung mit den kodierten Eingangsgrößen kein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Abweichungen der Vorhersagen und dem Lambda- bzw. Kerosinlevel feststellbar (Abbildung 4.6.2-2). Dies legt die Vermutung nahe, dass die Abweichungen der Härtewerte aus zufälligen Messstreuungen stammen und die Vorhersagequalität des Modells über den gesamten Parameterbereich der Eingangsgrößen konstant bleibt.

Tabelle 4.6.2-1: Zusammenfassung der kodierten Spritzparameter für die Optimierung einzelner Zielgrößen und für jeweils eine multikriterielle Optimierung je Werkstoff, sowie die Vorhersagen der jeweiligen Schichteigenschaften

Zieleigenschaft		Eingangsgrößen (kodiert)					Vorhersagen:						
		Lambda	Ke	SOD	PFR	Härte	Porosität	Rz	AWG	Substrattemp.	E-Modul	Schichtdicke	
Härte maximal		-1,2	2	-0,8	2	<b>1743</b>	2,6	21	0,35	247	348	464	
Porosität minimal		2	1,6	-0,6	2	1487	<b>0,9</b>	22	0,45	205	346	540	
Rauheit minimal		1,6	1,6	-2	-2	1156	6,1	<b>20</b>	0,34	261	352	152	
AWG maximal		-2	-2	-0,6	2	1267	8,5	26	<b>0,66</b>	186	173	807	
Substrattemperatur minimal		1,2	-2	1,2	-1,2	1306	6,8	26	0,57	<b>122</b>	142	352	
E-Modul maximal		0,4	2	-0,6	2	1691	2	21	0,39	219	<b>365</b>	484	
Schichtdicke maximal		2	-0,6	2	2	1044	1,14	26	0,56	145	189	<b>708</b>	
Härte max, Por <1%, Sch-Dicke max, Substr.Temp. <200°C		1,8	1	-0,6	2	<b>1512</b>	<b>0,9</b>	22	0,49	<b>198</b>	339	<b>575</b>	
Zieleigenschaft		Eingangsgrößen (kodiert)					Vorhersagen:						
		Lambda	Ke	SOD	PFR	Härte	Porosität	Rz	AWG	Substrattemp.	E-Modul	Schichtdicke	Delta Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Härte maximal		2	2	-2	1,4	<b>1710</b>	0,53	22	0,30	275	348	236	8,2
Porosität minimal		2	-2	-1	2	1135	<b>0,95</b>	28	0,57	163	207	475	3,3
Rauheit minimal		0,8	-0,8	-2	-2	1606	2,1	<b>20</b>	0,48	215	345	90	6,4
AWG maximal		-2	-2	-0,2	-2	1163	3,7	23	<b>0,58</b>	158	194	92	4,4
Substrattemperatur minimal		1,2	-2	1,2	-1,1	906	4,8	26	0,51	<b>122</b>	123	182	4,8
E-Modul maximal		0,6	2	1	2	1314	1,9	22	0,46	170	<b>376</b>	386	6,7
Schichtdicke maximal		-2	1	2	2	1209	2,3	24	0,52	178	293	<b>493</b>	3,9
Delta-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-1,6	2	2	2	1152	1,3	22	0,50	177	341	459	<b>4,44</b>
Porosität<1, Substrattemp<200, Härte max, Schichtdicke max		1,6	2	-0,2	0,8	<b>1500</b>	<b>1</b>	22	0,39	<b>197</b>	347	<b>252</b>	7,8
Zieleigenschaft		Eingangsgrößen (kodiert)					Vorhersagen:						
		Lambda	Ke	SOD	PFR	Härte	Porosität	Rz	AWG	Substrattemp.	E-Modul	Schichtdicke	
Härte maximal		2	2	1,7	0	<b>1747</b>	2,1	23	0,40	158	311	222	
Porosität minimal		2	0,8	2	0,8	1488	<b>0,9</b>	25	0,42	152	264	300	
Rauheit minimal		-1,6	-2	-2	-1,4	1667	4,9	<b>17</b>	0,47	217	259	139	
AWG maximal		-2	-1,6	2	-0,8	1372	14,9	27	<b>59,70</b>	150	152	238	
Substrattemperatur minimal		1,2	-2	1,2	-1,2	1180	8,3	25	0,43	<b>122</b>	186	126	
E-Modul maximal		0,2	2	-1	-1	1521	3,9	22	0,30	233	<b>366</b>	130	
Schichtdicke maximal		-2	0,6	2	2	1415	4,3	27	0,48	145	254	<b>432</b>	
Porosität<1, Substrattemp<200, Härte max, Schichtdicke max		2	1,2	2	0,4	<b>1590</b>	<b>0,9</b>	24	0,41	<b>154</b>	280	<b>264</b>	

Tabelle 4.6.2-2: Zusammenfassung der kodierten Spritzparameter für die Optimierung einzelner Zielgrößen und für jeweils eine multikriterielle Optimierung je Werkstoff, sowie die Vorhersagen der jeweiligen Schichteigenschaften

Zieleigenschaft	Eingangsgrößen (kodiert)				Messwerte:				Schichtdicke			
	Lambda	Ke	SOD	PFR	Härte	Porosität	Rz	AWG		Substrattemp.	E-Modul	
<b>WC-Co-Standardpulver</b>												
Härte maximal	-1,2	2	-0,8	2	<b>1477</b>	1,7	21	0,45	264	343	528	-
Porosität minimal	2	1,6	-0,6	2	1334	<b>1,0</b>	22	0,43	207	338	531	-
Rauheit minimal	1,6	1,6	-2	-2	1468	3,7	<b>19</b>	0,33	286	343	135	-
AWG maximal	-2	-2	-0,6	2	1096	6,6	29	<b>0,62</b>	212	138	835	-
Substrattemperatur minimal	1,2	-2	1,2	-1,2	840	7,7	31	0,45	<b>130</b>	77	291	-
E-Modul maximal	0,4	2	-0,6	2	1341	2,6	23	0,44	229	<b>340</b>	530	-
Schichtdicke maximal	2	-0,6	2	2	1068	4,3	28	0,48	153	134	<b>628</b>	-
Härte max, Por <1%, Sch-Dicke max, Substr.Temp. <200°C	1,8	1	-0,6	2	<b>1255</b>	<b>3,3</b>	22	0,46	<b>200</b>	296	<b>576</b>	-
<b>WC-FeCrAl</b>												
<b>Zieleigenschaft</b>												
Härte maximal	2	2	-2	1,4	<b>1267,3</b>	0,89	21	0,35	286	339	274	6,8
Porosität minimal	2	-2	-1	2	1056,8	<b>3,22</b>	24	0,45	192	166	424	1,5
Rauheit minimal	0,8	-0,8	-2	-2	1085,6	2,025	<b>22</b>	0,45	220	330	87	4,8
AWG maximal	-2	-2	-0,2	-2	796,7	7,02	22	<b>0,49</b>	168	116	111	1,3
Substrattemperatur minimal	1,2	-2	1,2	-1,1	847,8	7,325	33	0,45	<b>135</b>	49	187	2,0
E-Modul maximal	0,6	2	1	2	1080,4	2,415	23	0,41	183	<b>354</b>	386	5,8
Schichtdicke maximal	-2	1	2	2	999,6	4,45	26	0,48	182	244	<b>472</b>	1,9
Delta-Fe2O3	-1,6	2	2	2	1078,2	3,33	27	0,49	188	301	489	<b>2,8</b>
Porosität<1, Substrattemp<200, Härte max, Schichtdicke max	1,6	2	-0,2	0,8	<b>790,4</b>	<b>2,54</b>	28	0,38	<b>212</b>	316	<b>266</b>	4,6
<b>WC-Co-feinkarbidisch</b>												
<b>Zieleigenschaft</b>												
Härte maximal	2	2	1,7	0	<b>1747</b>	2,1	23	0,40	158	311	222	-
Porosität minimal	2	0,8	2	0,8	1488	<b>0,9</b>	25	0,42	152	264	300	-
Rauheit minimal	-1,6	-2	-2	-1,4	1667	4,9	<b>17</b>	0,47	217	259	139	-
AWG maximal	-2	-1,6	2	-0,8	1372	14,9	27	<b>0,59</b>	150	152	238	-
Substrattemperatur minimal	1,2	-2	1,2	-1,2	1180	8,3	25	0,43	<b>122</b>	186	126	-
E-Modul maximal	0,2	2	-1	-1	1521	3,9	22	0,30	233	<b>366</b>	130	-
Schichtdicke maximal	-2	0,6	2	2	1415	4,3	27	0,48	145	254	<b>432</b>	-
Porosität<1, Substrattemp<200, Härte max, Schichtdicke max	2	1,2	2	0,4	<b>1590</b>	<b>0,9</b>	24	0,41	<b>154</b>	280	<b>264</b>	-

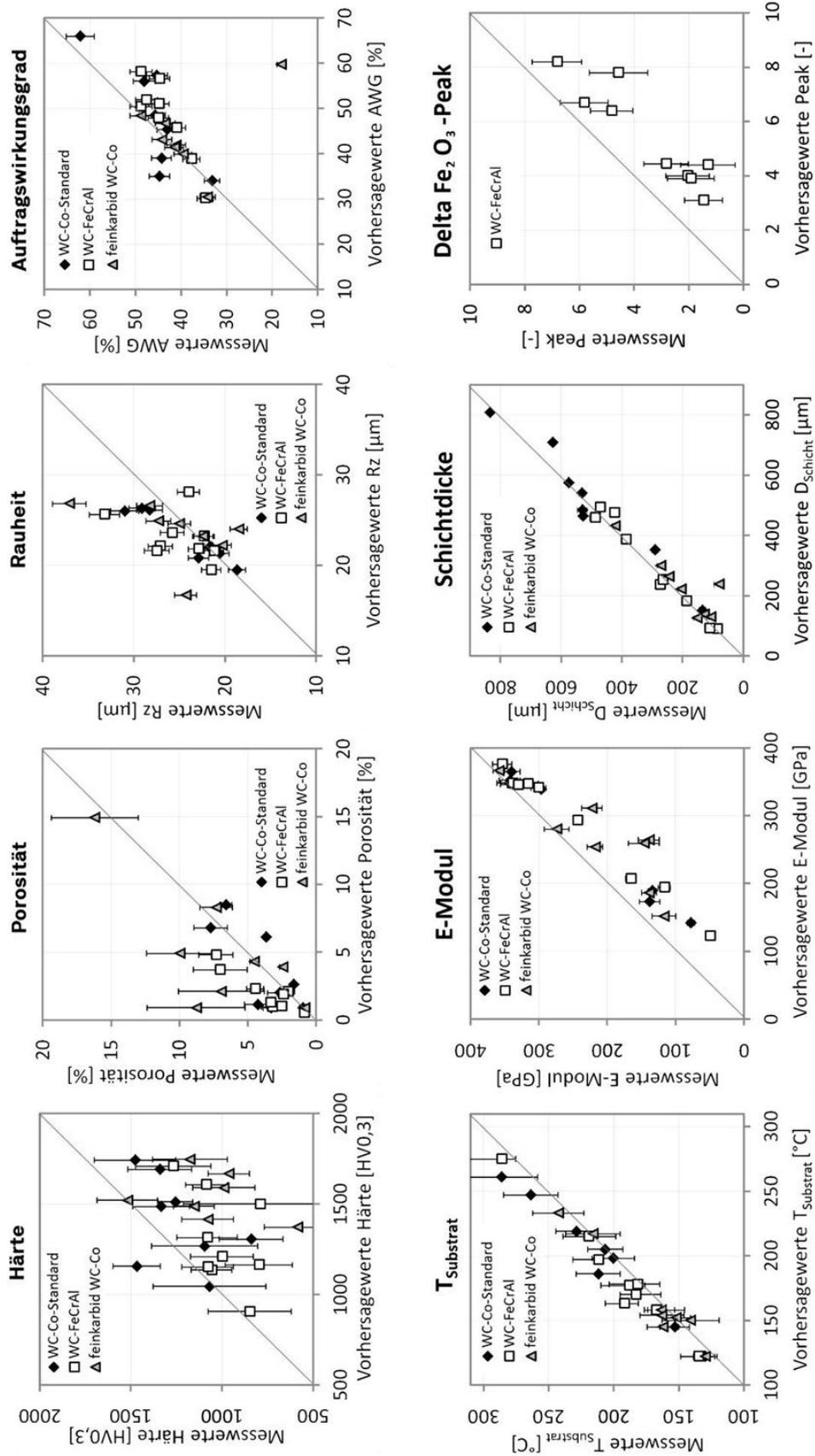
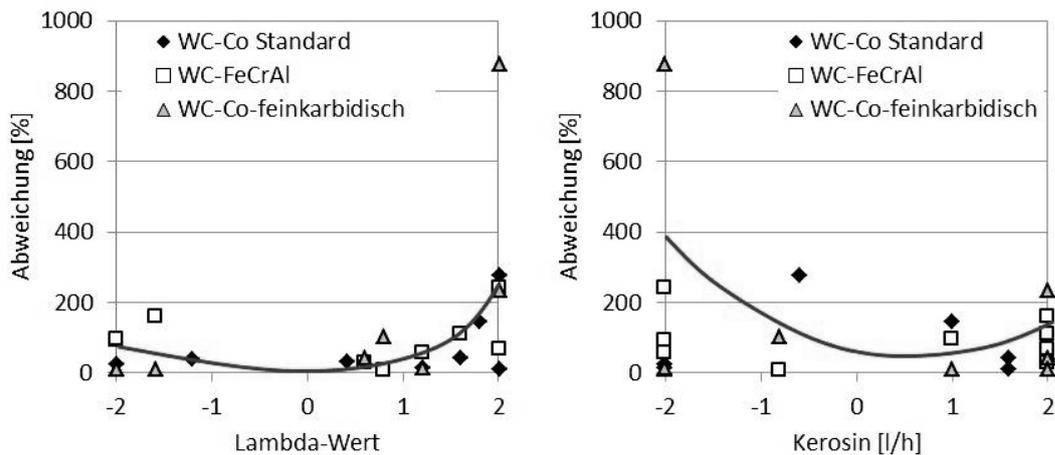


Abbildung 4.6.2-1: Graphische Gegenüberstellung der modellbasierten Vorhersagewerte und während der Verifikationsversuche gemessenen Werte der Zielgrößen

### Porositätsabweichungen



### Härteabweichungen

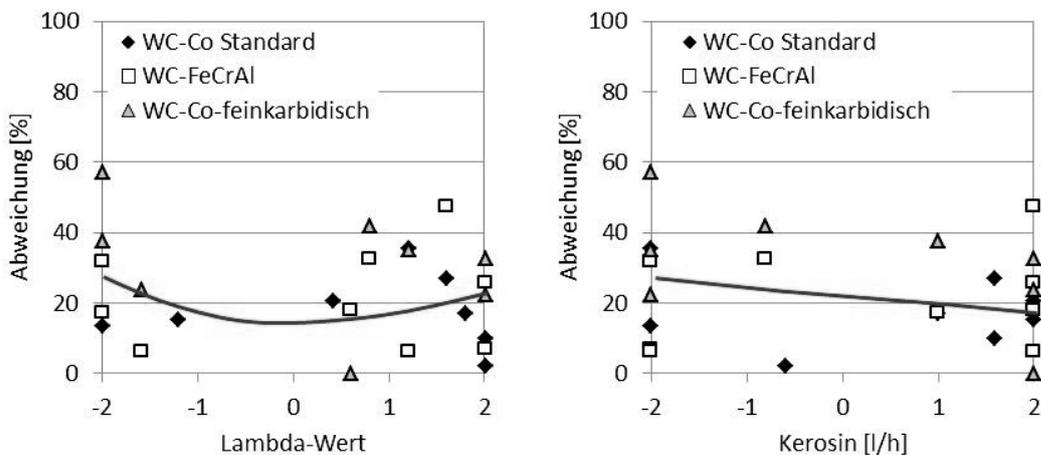


Abbildung 4.6.2-2: Graphische Gegenüberstellung der Abweichungen der Zielgrößen Porosität und Härte mit den kodierten Eingangsgrößen Lambda-Wert und Kerosin (siehe Tabellen 4.3-1 bis 4.3-3)

#### 4.6.3 Ergebnisse der multikriteriellen Optimierung

Die multikriterielle Optimierung ist dann sinnvoll, wenn eine thermische Spritzschicht gleichzeitig mehrere Anforderungen erfüllen soll. Die gewünschten Eigenschaften der einzelnen Zielgrößen bei HVOF-gespritzten Verschleißschutzschichten wurden bereits genannt (maximale Härte, minimale Porosität, minimale Rauheit, maximaler Auftragswirkungsgrad, minimale Substrataufheizung, maximales E-Modul, maximale Schichtdicke, minimale Phasentransformationen).

Da nicht für alle Zieleigenschaften gleichzeitig optimale Werte erreicht werden können, ist es sinnvoll die Eigenschaften auszuwählen, die für einen konkreten Anwendungsfall besonders wichtig sind. Im Folgenden wird ein Beispiel für die

Applikation der drei Schichtwerkstoffe auf ein temperaturempfindliches Substrat geschildert. Anhand der dabei für wichtig befundenen Zieleigenschaften werden für die drei Schichtwerkstoffe geeignete Spritzparameter auf Basis der in Kapitel 4.5 entwickelten Modelle ermittelt. Im vorliegenden Beispiel werden sowohl Mindestanforderungen (Werte, die eine Eigenschaft erreichen muss) als auch gewünschte Eigenschaften (Minimierung bzw. Maximierung einer Eigenschaft) berücksichtigt.

#### Beispiel:

Ein bereits wärmebehandeltes Werkstück soll mit einer möglichst harten Verschleißschicht beschichtet werden. Der Auftraggeber schreibt vor, dass die Schicht eine Porositäten bis maximal 1% aufweisen soll und eine Substrattemperatur von 200°C auf keinen Fall überschritten werden darf. Unter Berücksichtigung dieser Auflagen sollen die Schichten möglichst hohe Härten erreichen. Da die Kosten für den Betrieb des Spritzprozesses wesentlich höher sind als die Kosten des Spritzpulvers, soll die Schichtdicke je Überlauf maximiert werden. Der Auftragswirkungsgrad spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Da auch die niedrigsten erreichbaren Rauheiten von  $R_z = 19 \mu\text{m}$  noch zu hoch sind, müssen die Schichten durch einen Schleifprozess nachbehandelt werden. Aufgrund der Versuchsdaten der zentral zusammengesetzten Versuche ist bekannt, dass die Schichtrauheiten zwischen  $R_z = 19 \mu\text{m}$  und  $28 \mu\text{m}$  liegen. Der erhöhte Aufwand beim Schleifprozess durch höhere Schichtrauheiten wird vom Auftraggeber als vernachlässigbar eingestuft. Für das E-Modul und die Phasenreaktionen werden ebenfalls keine Ansprüche festgelegt. Tabelle 4.6.3 fasst die Liste der Anforderungen zusammen:

Tabelle 4.6.3: Anforderungen an die Zielgrößen der HVOF-Schichten

Zielgröße	Anforderung
Porosität	<1%
Substrattemperatur	<200°C
Härte	möglichst hoch
Schichtdicke	möglichst hoch
Auftragswirkungsgrad	keine Anforderungen
Rauheit	keine Anforderungen
E-Modul	keine Anforderungen

Um die vorliegenden Anforderungen zu erfüllen, müssen zunächst die Wünschbarkeitsfunktionen angepasst werden. Für die Porosität und die Substrattemperatur existiert jeweils ein fester Schwellwert.

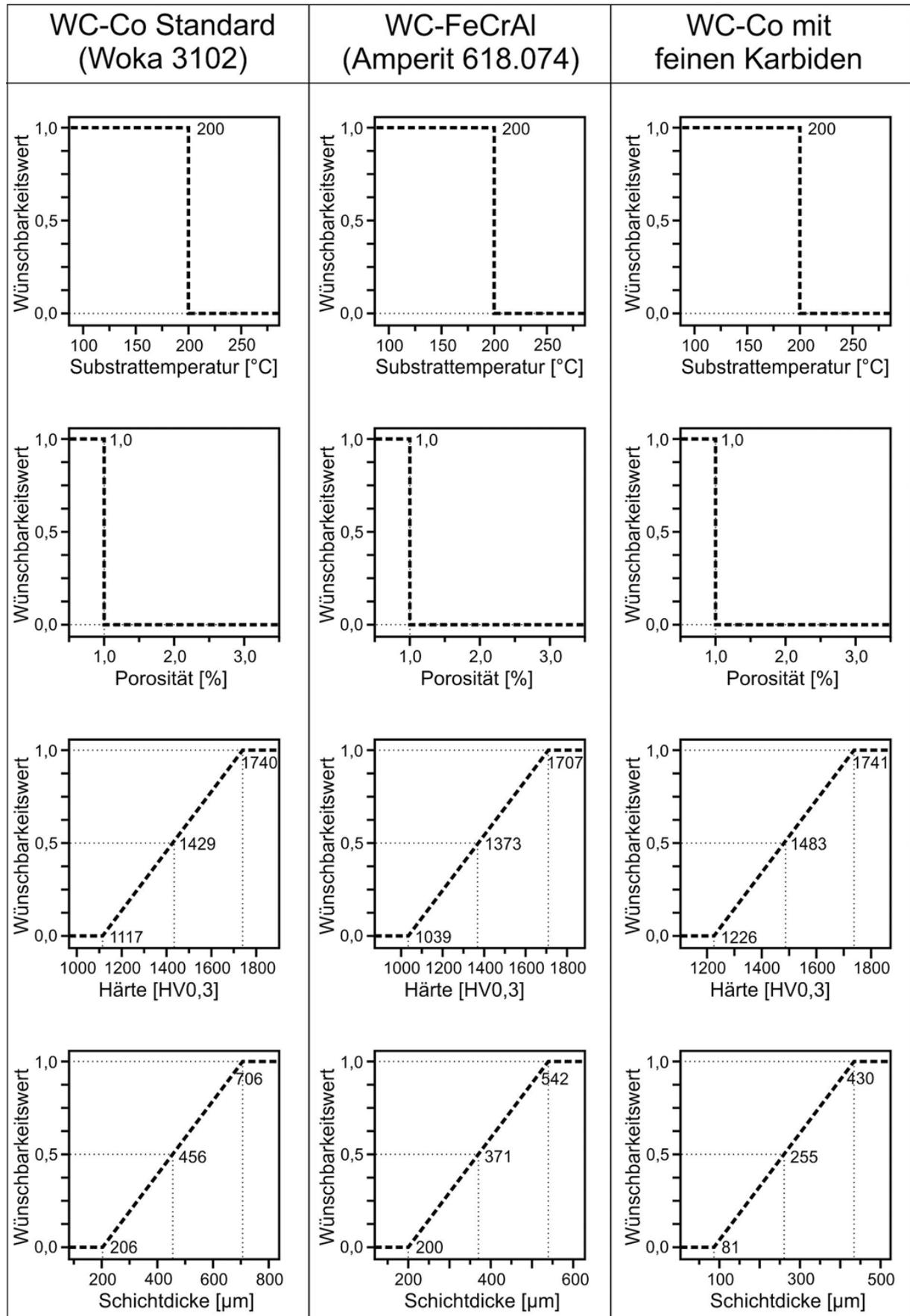


Abbildung 4.6.3: Wünschbarkeitsfunktionen für WC-Co-Standardpulver für eine multikriterielle Optimierung entsprechend den Beispielvorgaben

Wünschbarkeitsfunktionen für Zielgrößen mit festem Schwellwert sind als Sprungfunktionen zu wählen (Abbildung 4.6.3). Für die Härte und Schichtdicke werden, wie bei der Optimierung einzelner Zielgrößen, lineare Funktionen gewählt, deren Maximalwerte 10 % über den während der Modellierungsphase erzielten Maximalwerten liegt. Die letzten drei Zielgrößen werden aus der Liste der abhängigen Variablen entfernt, da es hierfür keine Vorgaben gibt. Diese Werte werden lediglich als Begleitwerte mitgeführt, beeinflussen jedoch die Wahl der Spritzparameter nicht. Die Abbildung 4.6.3 zeigt die Wünschbarkeitsfunktionen, die für die drei Spritzwerkstoffe gewählt werden, um die Anforderungen des Beispiels zu erfüllen.

Die optimierten Spritzparameter, die mit den hier gezeigten Wünschbarkeitsfunktionen errechnet wurden und die zugehörigen Voraussagewerte für die zu optimierenden vier Zielgrößen sowie für alle weiteren Messgrößen sind in Tabelle 4.6.2-1 aufgeführt. Ebenso wie bei der Optimierung einzelner Zielgrößen in Kapitel 4.6.2, weichen auch bei der multikriteriellen Optimierung die Ergebnisse der Härte- Porositäts- und Rauheitswerte stark von den Vorhersagewerten ab. Da bei der multikriteriellen Optimierung mehrere Zielgrößen gleichzeitig optimiert werden, wäre zu erwarten gewesen, dass die resultierenden Spritzparameter Werte annehmen, die den mittleren Einstellungen (0, 0, 0, 0) näher kommen als bei der Optimierung einzelner Parameter. Dennoch ist zu sehen, dass der Lambda-Wert, der entsprechend Abbildung 4.6.2-2 die Abweichung der Porositätswerte stark beeinflusst, bei allen drei multikriteriellen Optimierungsversuchen mit 1,6 bis 2,0 sehr hoch liegt. Dementsprechend fallen die Abweichungen zwischen Vorhersagen und Messwerten bei der Porosität des WC-Co Standardpulvers und des WC-FeCrAl Pulvers vergleichsweise hoch aus (250 – 330%). Erstaunlich hierbei ist, dass die Porositätsvorhersage beim feinkarbidischen WC-Co Pulver, trotz des hohen Lambda-Wertes, mit einer Abweichung <10% sehr genau ist. Dies zeigt, dass der Zusammenhang zwischen dem Lambda-Wert und der Höhe der Abweichung lediglich die Höhe der möglichen Streuung der Abweichungswerte beschreibt, aber nicht bedeutet, dass die Abweichung bei hohen Lambda-Werten zwangsläufig hoch ist. Die Vorhersage der Delta-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Peakhöhe zeigt auch bei der multikriteriellen Optimierung vergleichbar hohe Ungenauigkeiten, wie bei der Optimierung einzelner Parameter (Tabellen 4.6.2-1 und 4.6.2-2). Auch die Rauheit konnte mit Abweichungen von bis zu 27% nur bedingt vorhergesagt werden.

Die übrigen Zielgrößen können mit Messabweichungen von weniger als 12% gut vorhergesagt werden. Insbesondere die Schichtdicken, Substrattemperaturen und Auftragswirkungsgrade zeigen mit 0,2 bis 7,6% Abweichung, dass

sich diese Zielgrößen mit Hilfe der Modelle gut abbilden und damit auch gut optimieren lassen.

Für das konkrete Beispiel bedeutet dies, dass die Überhitzung des Substrates aufgrund der Vorhersagemodelle verhindert werden kann und die Schichtdicke gut maximiert und vorhergesagt werden konnte. Die Optimierung der Härte sowie das Einhalten der Porositäts-Obergrenze von maximal 1 % konnten nicht sichergestellt werden, da die Ergebnisse der realen Spritzversuche teils stark von den errechneten Vorhersagen abweichen (vgl. Tabellen 4.6.2-1 und 4.6.2-2).

### **4.7 Fazit der Modellierung und Optimierungsversuche**

Die Ergebnisse der Verifikationsversuche aus Kapitel 4.6 zeigen, dass sich die für die Modellierung ausgewählten Zielgrößen nur eingeschränkt mit Hilfe der hier verwendeten mathematischen Modelle vorhersagen und optimieren lassen. Die Zielgrößen Härte, Porosität und Schichtraueheit zeigen teils große Abweichungen zwischen Vorhersagen und Messergebnissen. Die Modellierung von Peakhöhen aus XRD-Messungen zeigt ebenfalls keine ausreichenden Vorhersagegüten. Der Auftragswirkungsgrad, die Schichtdicke und die Substrattemperatur lassen sich hingegen sehr gut vorhersagen und optimieren. Die Streubreite der schlecht vorhersagbaren Zielgrößen scheint zum Teil mit der Höhe bestimmter Eingangsgrößen zu korrelieren. Insbesondere die Porosität zeigt in den Verifikationsversuchen bei hohen Lambda-Werten starke Diskrepanzen zwischen vorhergesagten und gemessenen Werten. Bei der Härte hingegen können keine klaren Tendenzen der Abweichungen bezüglich bestimmter Wertebereiche der Eingangsgrößen festgestellt werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine modellbasierte Optimierung für die gut vorhersagbaren Zielgrößen durchaus Sinn macht. Um die Härte, Porosität und Rauheit dabei in Bereichen zu halten, die in der Industrie als akzeptabel anzusehen sind, sollten die Spritzparameter für die drei hier getesteten Werkstoffe im jeweils mittleren Wertebereich (zwischen -1 und +1 der kodierten Spritzparameter) liegen. Eine genaue Vorhersage der Härten, Porositäten und Rauheiten in diesem Wertebereich erscheint jedoch nicht sinnvoll, da die in Kapitel 4.6 gezeigten Streuungen dafür zu groß sind.

### **4.8 Ergebnisse der 1-Faktor Versuche**

Im Folgenden werden die Untersuchungsergebnisse aufgeführt, die entweder aufgrund des hohen Versuchsaufwandes oder aus systematischen Gründen nicht im Rahmen der statistischen Versuchsplanung bearbeitet wurden. Diese

Versuche ermöglichen eine genauere Betrachtung ausgewählter Aspekte des Spritzprozesses und der Materialabscheidung, die sich nicht für die bisherigen Versuchspläne eigneten, und daher in getrennten Versuchen durchgeführt wurden, bei denen jeweils nur ein Einflussfaktor variiert wurde. Dadurch können zwar keine Wechselwirkungen zwischen einigen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren erfasst werden, dafür werden Überlagerungen schwacher Faktoren durch starke Faktoren, die im gleichen Versuchsplan getestet werden, verhindert. Obwohl die Daten der 1-Faktor-Versuche nicht direkt mit den Ergebnissen der statistischen Versuchsplanung und Modellierung korreliert werden können, werden sie im Folgenden genutzt, um qualitative Vergleiche anzustellen, um die Vorgänge im Verbrennungsgasstrahl, an der Substratoberfläche und während des Partikelaufralls auf dem Substrat besser zu verstehen. Insbesondere die Untersuchung verschiedener Parameter auf die Splatbildung soll hierbei einen tieferen Einblick in die Zusammenhänge ermöglichen, welche die Mikrostruktur der Spritzschichten maßgeblich beeinflussen. Um das Beschleunigungsverhalten der Verbrennungsgase und der sich darin befindenden Partikel vor und nach dem Austritt aus dem Brenner besser zu verstehen, wurde eine numerische Simulation genutzt. Mit Hilfe dieser Simulation werden Veränderungen des Gas- und Partikelstrahls im Inneren des Brenners bei unterschiedlichen Spritzparametern analysiert, wo empirische Messungen am realen Gasstrahl nicht möglich sind. Teile der hierbei verwendeten Versuchsdaten und Simulationsergebnisse basieren auf Untersuchungen, die im Rahmen der vom Autor betreuten studentischen Arbeiten durchgeführt wurden [Stud01-Stud16].

#### **4.8.1 Variation der Probendurchmesser und Wandstärken**

Bei zylindrischen Proben spielt der Durchmesser für die Handlingparameter beim Beschichten eine wesentliche Rolle. Spritzt man Proben mit unterschiedlichen Durchmessern bei unveränderten Spritzparametern, erzielt man nicht nur unterschiedliche Überlaufgeschwindigkeiten, sondern auch unterschiedliche Schichtdicken, da die Verweilzeit des Spritzstrahls auf den Proben zwar konstant bleibt, die Oberfläche von Proben mit steigenden Durchmessern jedoch größer wird. Um dem entgegen zu wirken kann entweder die Anzahl der Probenüberläufe erhöht oder die Rotationsgeschwindigkeit angepasst werden, sodass die Überlaufgeschwindigkeit konstant bleibt. In diesem Fall muss jedoch zusätzlich die Vorschubgeschwindigkeit des Brenners angepasst werden, um die Bahnabstände konstant zu halten. Im Folgenden werden die Ergebnisse von Beschichtungsversuchen mit vier unterschiedlichen Durchmessern gezeigt, die einmal ohne Anpassung der Handlingparameter und einmal unter Anpassung der Überlaufanzahl gespritzt wurden, um eine möglichst glei-

che Schichtdicke zu erzeugen. Des Weiteren wurden Proben unter Anpassung der Umdrehungs- und Vorschubgeschwindigkeiten beschichtet, um gleiche Überlaufgeschwindigkeiten, und damit auch gleiche Schichtdicken zu erzeugen. Neben den Schichtdicken wurden während dieser Versuche die Härte der Schichten, die Porosität und die zeitliche Entwicklung der Substrattemperatur untersucht. Da für den zeitlichen Verlauf der Substraterwärmung während des Beschichtens auch ein Einfluss der Wandstärke der Substrate zu erwarten ist, wurde eine zusätzliche Versuchsreihe mit vier unterschiedlichen Substratstärken hinzugefügt, bei der ebenfalls die Schichtdicke, Härte und Porosität sowie die Substrattemperatur überprüft wurden. Tabelle 4.8.1 zeigt die Versuchsparmeter mit denen die vier Versuchsreihen durchgeführt wurden. Abbildung 4.8.1-1 stellt die erzielten Schichtdicken dar [Stud16].

Tabelle 4.8.1: Variationen der Probendurchmesser und Wandstärken sowie der zugehörigen Handlingparameter. Kerosin, Lambda, Spritzabstand und Pulverförderrate wurden nicht variiert [Stud16].

Durchmesservariation 1					
Probe	∅	U/min	V <sub>Vorschub</sub>	V <sub>Überlauf</sub>	Anzahl <sub>Überl.</sub>
1	40 mm	240	20 mm	30,2 m/min	15
2	50 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
3	60 mm	240	20 mm	45,2 m/min	15
4	70 mm	240	20 mm	52,8 m/min	15

Durchmesservariation 2					
Probe	∅	U/min	Vorschub	V <sub>Überlauf</sub>	Anzahl <sub>Überl.</sub>
1	40 mm	240	20 mm	30,2 m/min	12
2	50 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
3	60 mm	240	20 mm	45,2 m/min	18
4	70 mm	240	20 mm	52,8 m/min	21

Durchmesservariation 3					
Probe	∅	U/min	Vorschub	V <sub>Überlauf</sub>	Anzahl <sub>Überl.</sub>
1	40 mm	300	25 mm	37,7 m/min	15
2	50 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
3	60 mm	200	17 mm	37,7 m/min	15
4	70 mm	171	14 mm	37,7 m/min	15

Wandstärkenvariation 1					
Probe	Wandstärke	U/min	Vorschub	V <sub>Überlauf</sub>	Anzahl <sub>Überl.</sub>
1	2,5 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
2	5,0 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
3	7,5 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15
4	10,0 mm	240	20 mm	37,7 m/min	15

Spritzparameter			
Lambda	Kerosin	Spritzabstand	Pulverförderrate
1,0	22,5 l/h	280 mm	26 g/min

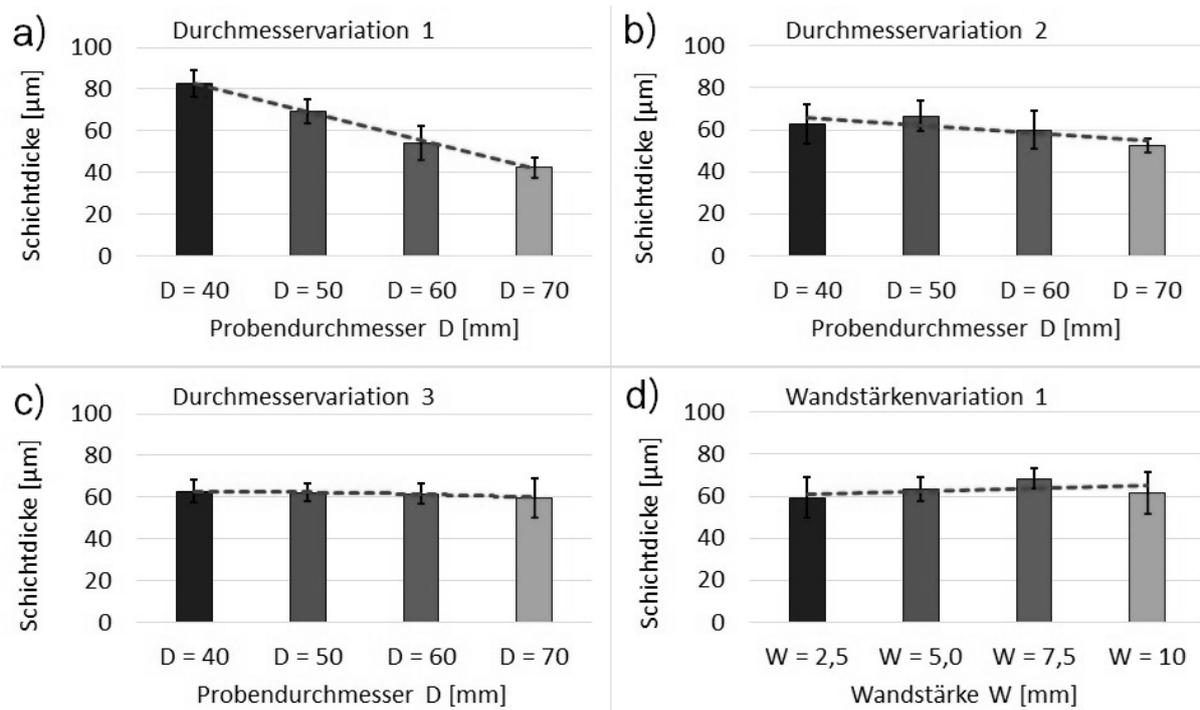


Abbildung 4.8.1-1: Mittlere Schichtdicken bei steigenden Probendurchmessern ohne Anpassung der Handlingparameter (a), Anpassung der Anzahl der Überläufe (b) und Anpassung der Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten (c), um konstante Schichtdicken zu erzeugen. Abbildung (d) zeigt die Schichtdicken bei Variation der Wandstärke bei Proben gleichen Durchmessers [Stud16].

Ohne eine Anpassung der Handlingparameter sinkt die Schichtdicke mit der größer werdenden Fläche der Proben erwartungsgemäß linear. Durch die Anpassung der Überlaufanzahl kann der Effekt bis auf Schwankungen in der Größenordnung der Standardabweichungen der Einzelmessungen kompensiert werden. Die Anzahl der Überläufe ist jedoch auf ganze Zahlen beschränkt, wodurch bei Durchmessern, die rechnerisch eine Überlaufanzahl von z.B. 12,5 erfordern würde, entweder mit 12 oder mit 13 Überläufen gespritzt werden müssen. Bei einer durchschnittlichen Schichtdicke von  $60 \mu\text{m}$ , wie sie im vorliegenden Fall angestrebt wurde, macht jedoch ein Überlauf ca.  $4,6 - 5 \mu\text{m}$  aus. Dies entspricht auch in etwa den Schichtdickenschwankungen in Abbildung 4.8.1-1b.

Das Adaptieren der Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten hingegen lässt sich beliebig anpassen, wodurch die erreichten mittleren Schichtdicken über alle vier Durchmesser hinweg konstant bei  $59 - 61 \mu\text{m}$  eingestellt werden kann (Abbildung 4.8.1-1c). Angesichts einer durchschnittlichen Standardabweichung von  $\pm 5 \mu\text{m}$  bei jeder Einzelmessung der Schichtdicke, ist das ein überraschend konstantes Ergebnis. Die Variation der Wandstärken bei gleichblei-

benden Probendurchmessern in Abbildung 4.8.1-1d zeigt keinen eindeutigen Trend, auch wenn die Schwankungen der mittleren Durchmesser hier mit  $\pm 4 \mu\text{m}$  höher sind als z.B. in Abbildung 4.8.1-1c. Das Ergebnis zeigt jedoch, dass die außergewöhnlich niedrige Schwankung der Werte in Abbildung 4.8.1-1c nicht zwangsläufig als Resultat der besseren Anpassung der Handlingparameter überinterpretiert werden sollte. Es ist durchaus möglich, dass die extrem niedrigen Schwankungen in Abbildung 4.8.1-1c rein zufällig zustande kommen. Abbildung 4.8.1-2 verdeutlicht, wie die Schichtdickenmessung durch die Schichtrauheit sowie die durch das Sandstrahlen aufgeraute Grenzfläche beeinflusst wird.

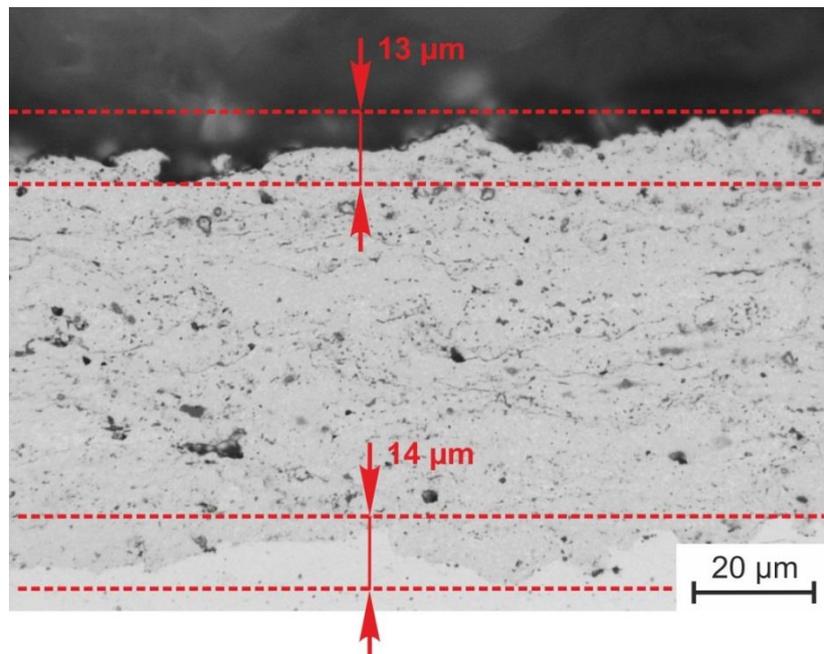


Abbildung 4.8.1-2: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs der Probe mit Durchmesser 50 mm ohne Anpassung der Handlingparameter. Die gestrichelten Linien markieren die höchsten und tiefsten Rauheitsspitzen der Schichtoberfläche sowie der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat.

Die Schichtdicken in Abbildung 4.8.1-1d können daher im Rahmen der Messgenauigkeit als konstant bezeichnet werden. Die Wandstärke übt demnach erwartungsgemäß keinen erkennbaren Einfluss auf die Schichtdicke aus.

Abbildung 4.8.1-3 stellt die Härtemesswerte der Schichten im Querschliff dar. Weder bei den Durchmesservariationen, noch bei der Wandstärkenvariation zeichnet sich ein eindeutig interpretierbarer Trend ab. Alle Werte schwanken in der Größenordnung der Standardabweichung der Einzelmessungen ( $\pm 100 \text{HV}_{0,3}$ ). Es kann daher angenommen werden, dass die Variation der Probendurchmesser ebenso wie die Variation der Wandstärken keinen nennenswerten Einfluss auf die Schichthärte ausübt.

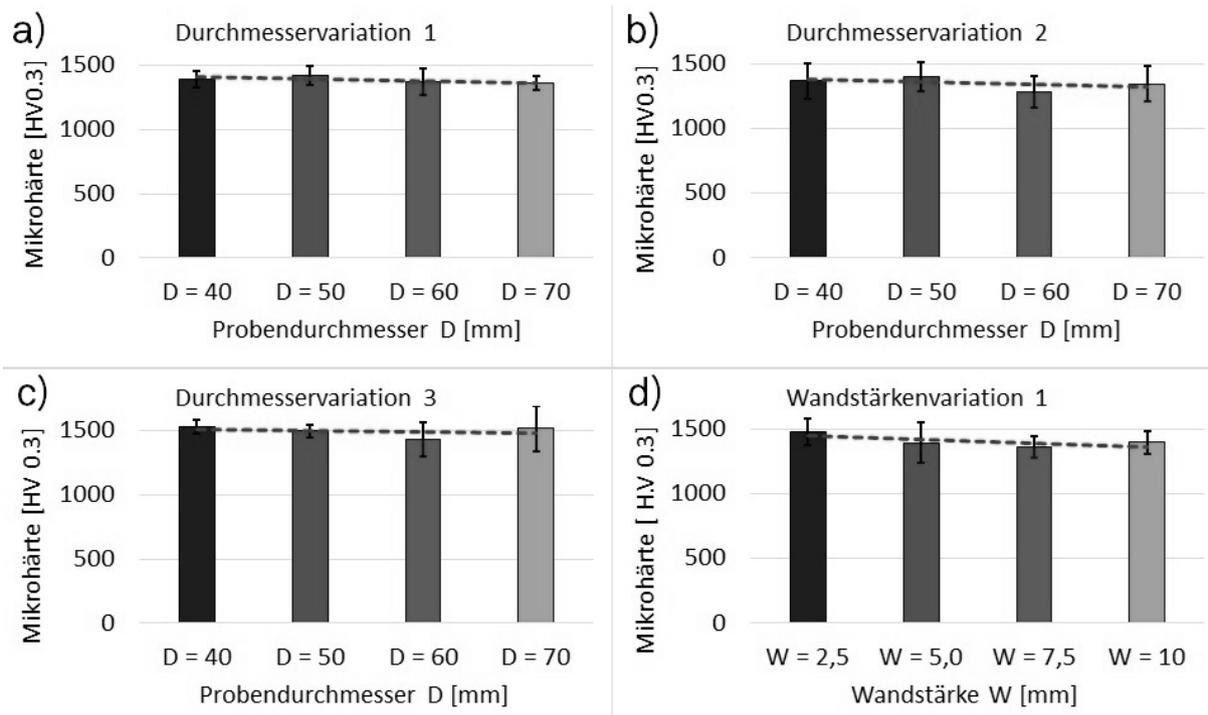


Abbildung 4.8.1-3: Mittlere Härtewerte (HV<sub>0,3</sub>) bei steigenden Probendurchmessern ohne Anpassung der Handlingparameter (a), Anpassung der Anzahl der Überläufe (b) und Anpassung der Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten (c). Abbildung (d) zeigt die Härtewerte bei Variation der Wandstärke bei Proben gleichen Durchmessers [Stud16].

Die Porositätsmessungen in Abbildung 4.8.1-4 liegen alle zwischen 1,2 – 2,2%, wobei die Variationen innerhalb jeder der vier Messreihen durchschnittlich etwa  $\pm 0,5\%$  betragen. Daher sind die Trends, die sich in den vorliegenden Graphen abzeichnen mit Vorsicht zu interpretieren. In den ersten beiden Versuchsreihen (Abbildung 4.8.1-4a und b) wurden die Handlingparameter unabhängig vom Probendurchmesser konstant gehalten. In der als Durchmesservariation 2 gekennzeichneten Versuchsreihe wurde lediglich die Anzahl der Überläufe angepasst, um gleiche Schichtdicken zu erzeugen. Die Graphen lassen vermuten, dass die aus den Durchmessern der Proben resultierenden steigenden Überlaufgeschwindigkeiten die Porosität positiv beeinflussen (senken). Obwohl der gezeigte Trend nicht sehr stark ist und in der gleichen Größenordnung liegt wie die Standardabweichungen der Einzelmessungen, zeigt er in beiden Graphen in etwa die gleiche Tendenz und Stärke. Daher wird angenommen, dass es sich hierbei nicht um statistische Schwankungen der Messungen handelt, die zufällig die gleiche Tendenz erzeugen. Bei der dritten Versuchsreihe (Durchmesservariation 3), in der die Überlaufgeschwindigkeit durch Anpassung der Handlingparameter konstant gehalten wurde hingegen

ist keinerlei eindeutig identifizierbarer Trend zu verzeichnen, wodurch die Annahme unterstützt wird, dass die Überlaufgeschwindigkeit hier den entscheidenden Einfluss ausübt. Die Variation der Wandstärke der Proben (Abbildung 4.8.1-4d) führt zu keinem eindeutigen Ergebnis. Obwohl die ersten drei Proben einen leicht sinkenden Porositätswert mit steigender Wandstärke aufzeigen, weist die vierte Probe, mit der höchsten Wandstärke von 10 mm, ebenso eine Porosität von 1,9 % auf, wie die Probe mit der geringsten Wandstärke von 2,5 mm.

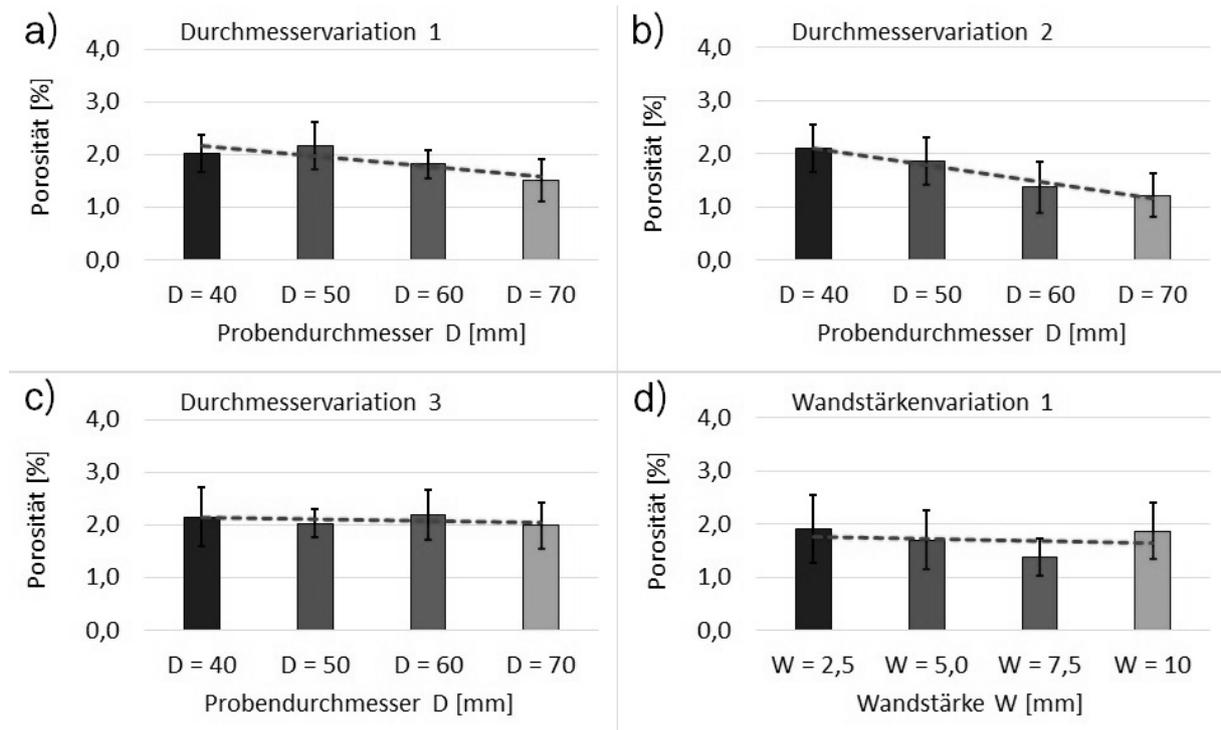


Abbildung 4.8.1-4: Mittlere Porositätswerte bei steigenden Probendurchmessern ohne Anpassung der Handlingparameter (a), Anpassung der Anzahl der Überläufe (b) und Anpassung der Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten (c). Abbildung (d) zeigt die Porositätswerte bei Variation der Wandstärke bei Proben gleichen Durchmessers [Stud16].

Diese Beobachtung ist zunächst überraschend, weil hier z.B. die größte Veränderung der Substrataufheizung erwartet wurde. Da die Substrattemperatur die Splatbildung stark beeinflusst, wäre hier eine deutliche Änderung möglich gewesen. Die in Abbildung 4.8.1-5 gezeigten Substrattemperatur-Kurven zeigen auch, dass die Substrattemperatur bei Proben geringer Wandstärke zu Beginn der Versuche schneller ansteigen, jedoch nach 10 Überläufen bereits kaum noch ein Temperaturunterschied zwischen dünnwandigen und dickwandigen Substraten besteht (Abbildung 4.8.1-5d). Die verminderte Kühlwirkung der innen liegenden Druckluftkühlung macht sich offenbar nicht so stark be-

merkbar wie erwartet. Die Wärmeleitfähigkeit des Substrates reicht bei den hier getesteten Wandstärken noch aus, um bei allen vier Proben etwa gleich viel Wärme an die innen liegende Druckluftkühlung abzugeben und so annähernd gleiche Endtemperaturen an der Außenseite zu erreichen.

Dies verhält sich anders, wenn die Probendurchmesser ohne Anpassung der Handlingparameter variiert werden (Abbildungen 4.8.1-5a und b). Hier zeichnet sich ein deutlicher Unterschied der Maximaltemperaturen ab. Proben mit geringeren Durchmessern erreichen um bis zu 50°C geringere Maximaltemperaturen, als Proben mit großen Durchmessern.

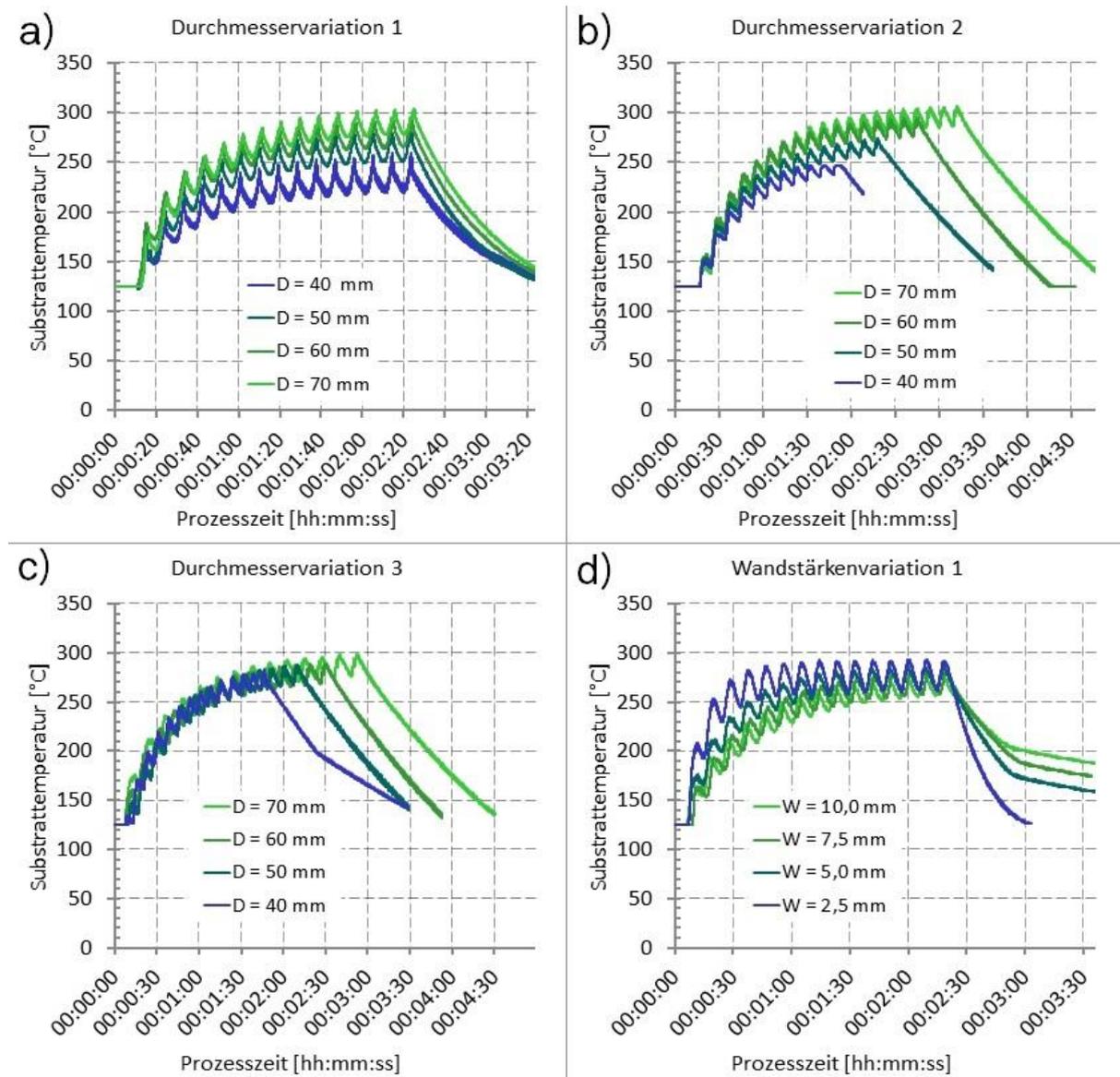


Abbildung 4.8.1-5: Thermographisch ermittelte Substrattemperatur-Kurven für die in Tabelle 4.8.1 angegebenen Durchmesser- und Wandstärkenvariationen [Stud16].

Hier spielen drei Parameter eine wichtige Rolle: Die Masse der Probe, die beheizte Oberfläche der Probe (Außenfläche) und die gekühlte Oberfläche der Probe (Innenseite). Während sich die Masse der Proben bei steigenden Durchmessern vergrößert, wird mehr Wärmeenergie benötigt, um diese Masse zu erwärmen. Die Vergrößerung der inneren Oberfläche sollte zudem für eine stärkere Kühlung der Probe sorgen. Die Vergrößerung der Außenfläche, die dem heißen Spritzstrahl ausgesetzt ist, bewirkt hingegen, dass die Wärme des Gasstrahls stärker in die Probe eingeleitet werden kann. Die Temperaturkurven zeigen, dass bei erhöhten Probendurchmessern eine erhöhte Wärmezufuhr aufgrund der vergrößerten Probenaußenfläche das Aufheizverhalten der Rundproben dominiert. Die Gefahr des Überhitzens eines temperaturempfindlichen Substrates ist demnach bei größeren Durchmessern höher als bei kleineren Proben, obwohl die Masse der kleineren Probe geringer ist. Dass der Effekt reproduzierbar ist zeigt der Graph in Abbildung 4.8.1-5b, der sich lediglich durch die Anzahl der Überläufe je Probe unterscheidet. Dadurch, dass die Proben mit geringeren Durchmessern auch die kleineren Oberflächen aufweisen, werden für diese weniger Überläufe benötigt, um die gleichen Schichtdicken zu erzielen, wie bei den Proben mit größeren Durchmessern. Dadurch vergrößert sich der Unterschied in den Maximaltemperaturen zwischen kleineren und größeren Proben zusätzlich. Kompensiert man die unterschiedlichen Überlaufgeschwindigkeiten durch eine Anpassung der Rotations- und Vorschubgeschwindigkeiten, verhalten sich die Proben unabhängig von ihren Durchmessern gleich. Die Endtemperaturen der Proben unterscheiden sich lediglich durch die längere Beschichtungsdauer, die für die Proben mit größeren Durchmessern benötigt wird (Abbildung 4.8.1-5c).

Versucht man die gemessenen Schichtporositäten mit Hilfe der thermographischen Daten zu erklären, kann zumindest der sinkende Porositätswert bei steigenden Probendurchmessern durch die erhöhte Substrattemperatur begründet werden, die das Fließverhalten der auftreffenden Partikel positiv beeinflusst. Dieser Effekt wäre allerdings auch für Proben mit geringen Wandstärken zu erwarten gewesen, da hier die Substrattemperatur schneller ansteigt. Dennoch zeigt sich in dieser Versuchsreihe kein solcher Effekt.

#### 4.8.2 Simulationsergebnisse

Simulationen, die einen thermischen Spritzprozess sehr detailliert abbilden und dabei Einflüsse wie die Verbrennungskinetik, die turbulente Mischung des Gasstroms mit der Umgebungsluft oder den temperaturabhängigen Wärmefluss zwischen Gas und Partikeloberfläche berücksichtigen, sind äußerst komplex und können in der Regel nicht mit anwenderfreundlichen Software-tools wie der hier verwendeten Autodesk Simulation CFD durchgeführt werden. Um eine realitätsnahe Abbildung des Prozesses zu erstellen, werden meist aufwendigere Programme wie Ansys verwendet. Da der Zweck der hier durchgeführten Simulationen des Gas- und Partikelverhaltens nur einer qualitativen Analyse der Zusammenhänge zwischen Spritzeinstellungen und Gas- bzw. Partikeldynamik dienen, werden die in Kapitel 3.5.4 genannten Ausgangs- und Randbedingungen für die Simulation als ausreichend genau angesehen. Auf diese Weise kann die vorhandene kommerzielle Software Autodesk Simulation CFD genutzt werden, sodass der Simulationsaufwand nicht den Rahmen der vorliegenden Dissertation sprengt. Obwohl die Ergebnisse im Vergleich mit Simulationsergebnissen anderer Autoren ähnliche Werte liefern, erheben sie aufgrund der genannten Einschränkungen keinen Anspruch darauf, exakte Temperatur- und Geschwindigkeitswerte zu liefern. Dennoch werden im Folgenden Temperatur- und Geschwindigkeitsprofile der simulierten Gasströmung dargestellt, die zeigen, dass die Ergebnisse in durchaus realistischen Größenordnungen liegen. Abbildung 4.8.2-1a und 4.8.2-1b zeigen das Geschwindigkeits- und Temperaturprofil der Gasströmung bei einem Massestrom des Verbrennungsgases von 98 kg/h. Dieser Wert entstammt der Umrechnung der Kerosin- und Sauerstoffmassenströme aus Gleichung 15, und entspricht dem in Anhang I Tabelle 7.1 angegebenen Kerosinfluss von 22,5 l/min bei einem Lambda-Wert von 1,225 [Stud10].

Das Geschwindigkeitsprofil in Abbildung 4.8.2-1a zeigt große Übereinstimmungen sowohl mit den Ergebnissen von KAMALI und BINESH, die einen mit Sauerstoff und Propan betriebenen HVOF-Prozess simulieren [Kam2009] als auch mit der Simulation von KAMINS et al. [Kam2006/2]. Bei beiden Autoren steigt die Gasgeschwindigkeit kurz nach dem Düsenaustritt plötzlich auf Werte nahe Mach 2 an und schwankt dann mit zunehmender Distanz vom Düsenaustritt durch den Einfluss der Verdichtungsstöße in den Mach'schen Knoten.

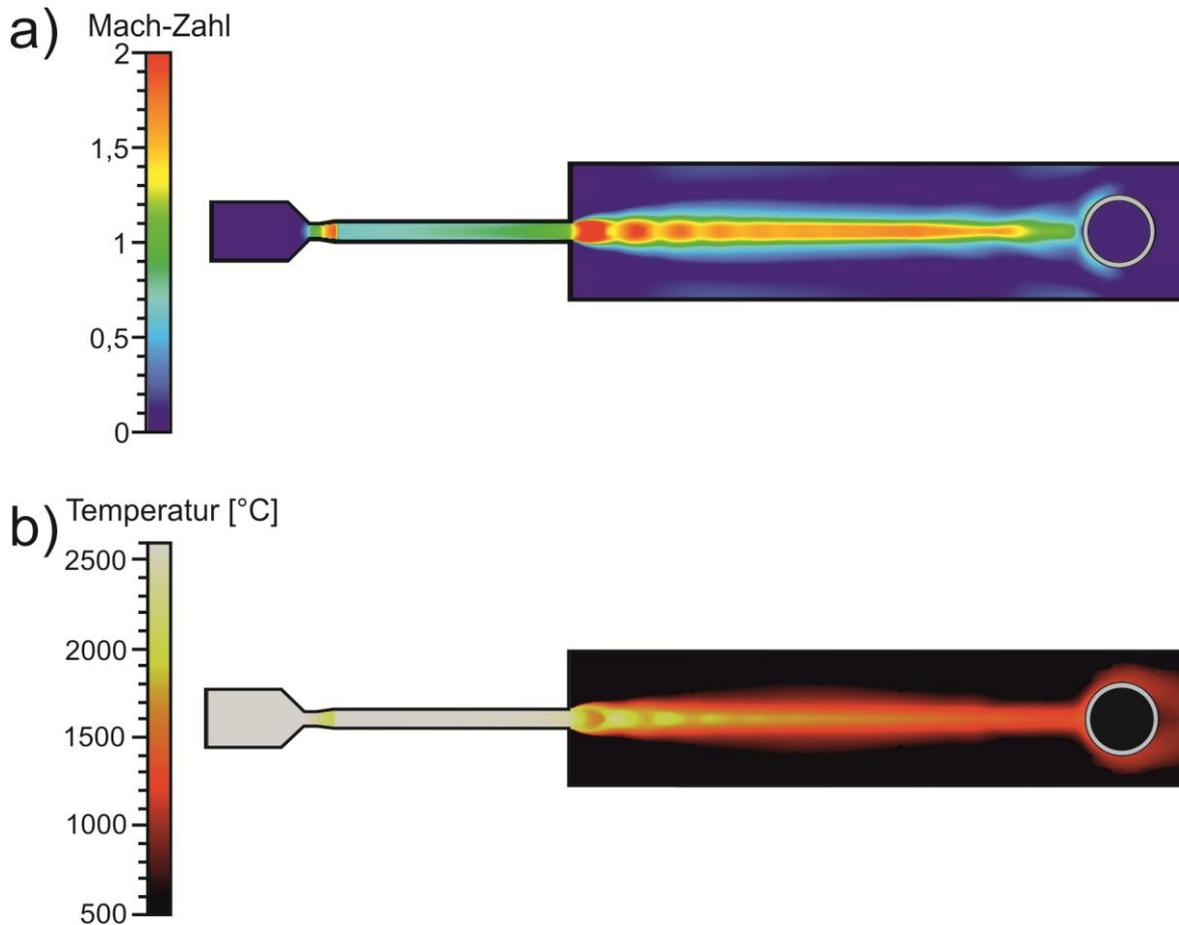


Abbildung 4.8.2-1: Darstellung der Geschwindigkeitsverteilung (oben) und Temperaturverteilung (unten) des Verbrennungsgasstroms bei einem Kerosinfluss von 22,5 l/min und einem Lambda-Wert von 1,22 [Stud10].

Beim Temperaturprofil sind starke Ähnlichkeiten mit den Ergebnissen von LI et al. zu erkennen [Li2006/3]. Die dort simulierten Temperaturprofile zeigen ebenfalls deutlich den Einfluss der Verdichtungsstöße am Düsenaustritt, jedoch sind hier die Gastemperaturen in der Beschleunigerdüse um ca. 500°C geringer. Dabei ist zu beachten, dass LI et al. ebenso wie KAMALI et al. und KAMINS et al. einen HVOF-Prozess mit gasförmigem Brennstoff simulieren und keine genauen Angaben über die in der Simulation verwendeten Masseflüsse machen.

Trotz der leichten Abweichungen zu den Arbeiten der oben genannten Autoren kann anhand der Ergebnisse festgestellt werden, dass die hier durchgeführte Simulation ein realistisches Verhalten bezüglich der Geschwindigkeiten- und Temperaturen des Verbrennungsgasstroms zeigt und sich somit für die angestrebte vergleichende Simulation unterschiedlicher Prozessparameter gut eignet.

Entsprechend den Ergebnissen des zentral zusammengesetzten Versuchsplans in Kapitel 4.2, sind die wichtigsten Einflussfaktoren auf die Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten der Kerosinfluss, das stöchiometrische Verhältnis  $\lambda$  und der Spritzabstand. Die Abbildungen 4.8.2-2a und b zeigen die Geschwindigkeits- und Temperaturprofile zweier Versuche mit unterschiedlichen Kerosin- und  $\lambda$ -Werten. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen innerhalb des Brenners nicht wesentlich unterscheiden. Über die gesamte Länge des Brenners bleiben die Werte sehr dicht beieinander. Erst im Freistrahл zeichnet sich ein relevanter Unterschied der Geschwindigkeiten und -temperaturen ab. Erwartungsgemäß liegen beide Messgrößen für die Versuchseinstellungen mit höheren Kerosin und  $\lambda$ -Werten über denen des Versuchs mit niedrigeren Versuchseinstellungen. Dennoch fällt auf, dass der Unterschied mit zunehmendem Spritzabstand größer wird. Besonders bei der Gasgeschwindigkeit bleibt die Kurve kurz nach den Schwankungen, die von den Verdichtungsstößen verursacht werden, stabil und knickt erst ab einem Spritzabstand von 300 mm ab. Die Kurve bei niedrigen Kerosin und  $\lambda$ -Werten sinkt hingegen kontinuierlich ab. Der höhere Verbrennungsgasstrom stabilisiert offenbar die Fließgeschwindigkeit, was eventuell auf die höhere Massenträgheit zurückzuführen ist. Turbulenzen und Vermischung mit der Umgebungsluft am Rand des Gasstroms wirken sich nicht so stark aus, wie bei geringeren Gasströmen, weshalb sich der Effekt mit zunehmendem Spritzabstand erhöht. Gleiches gilt für die Gastemperatur, die im Freistrahл maßgeblich von der turbulenten Vermischung mit der Umgebungsluft beeinflusst wird.

Die Geschwindigkeiten und Temperaturen des Gasstroms bestimmen zwar die Partikeleigenschaften ab dem Moment der radialen Eindüsung bis zum Aufprall auf das Substrat, sind jedoch keinesfalls mit den Partikeleigenschaften gleich zu setzen. Die Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen hängen jedoch ebenso von deren Größe ab, da kleine Partikel ein höheres Verhältnis von Oberfläche/Volumen bzw. Oberfläche/Masse besitzen als große Partikel. Kleine Partikel sollten sich daher schneller aufheizen und beschleunigen lassen. Diese Partikeleigenschaften wirken sich auch auf das Verformungsverhalten der Partikel beim Aufprall aus, sodass sich die Frage stellt, wie groß der Unterschied der Partikeleigenschaften beim Verlassen des Brenners wirklich ist.

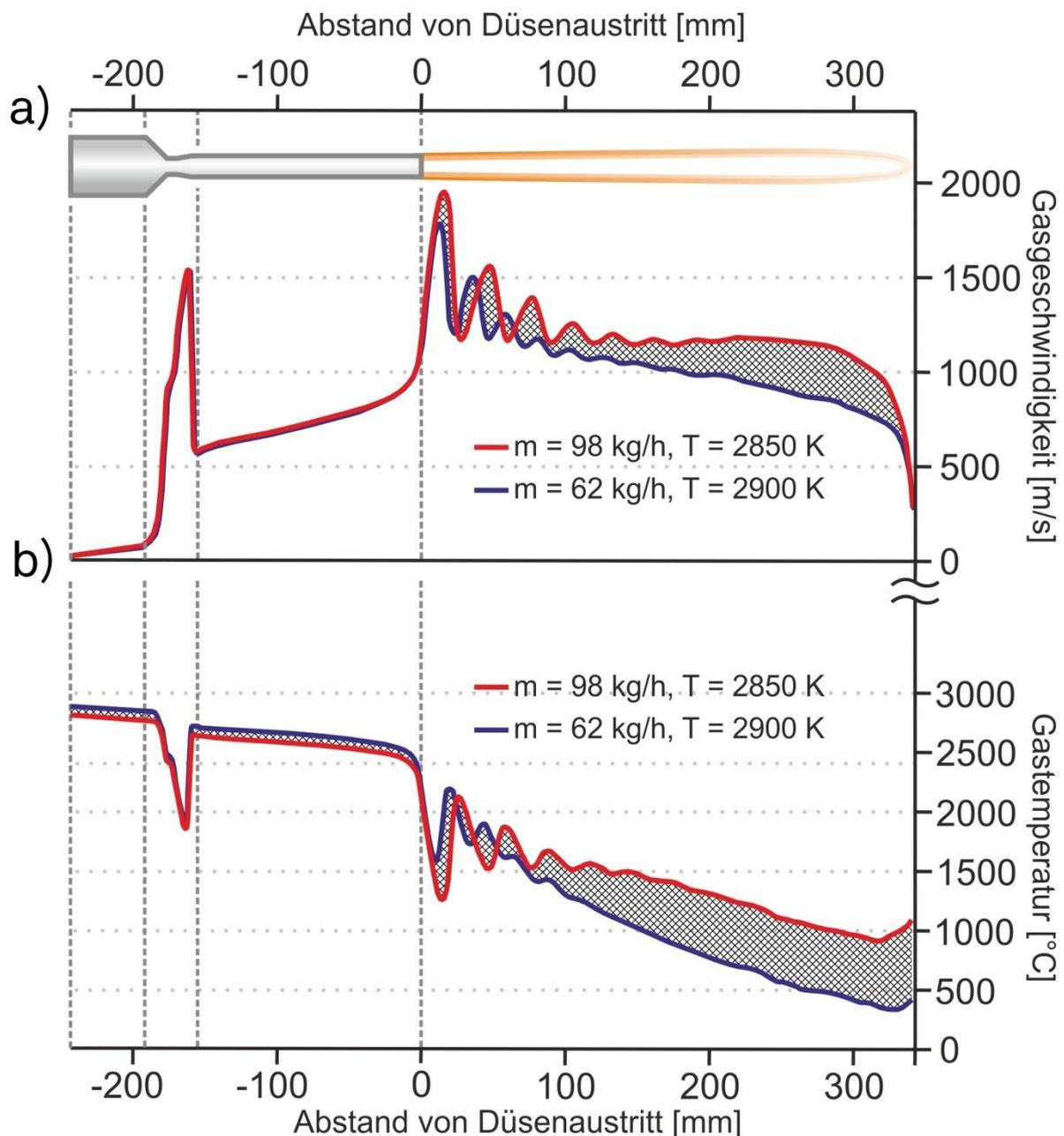


Abbildung 4.8.2-2: Simulation der mittleren Gasgeschwindigkeiten (oben) und Gastemperaturen (unten) für zwei unterschiedlichen Kerosin- und  $\lambda$ -Werten. Die roten Kurven repräsentiert Spritzeinstellungen mit 22,5 l/h Kerosin und einem  $\lambda$ -Wert von 1,225. Die blauen Kurven wurden mit 15 l/h Kerosin und einem  $\lambda$ -Wert von 1,17 errechnet [Stud10].

Da im Rahmen dieser Arbeit für alle drei Werkstoffe Pulverfraktionen mit Durchmessern von 15 bis 45  $\mu\text{m}$  verwendet wurden, wurden drei Partikelgrößen (15, 30 und 45  $\mu\text{m}$ ) simuliert, um zu prüfen, wie hoch der Geschwindigkeits- und Temperaturunterschied aufgrund der Durchmesser ausfällt (Abbildung 4.8.2-3).

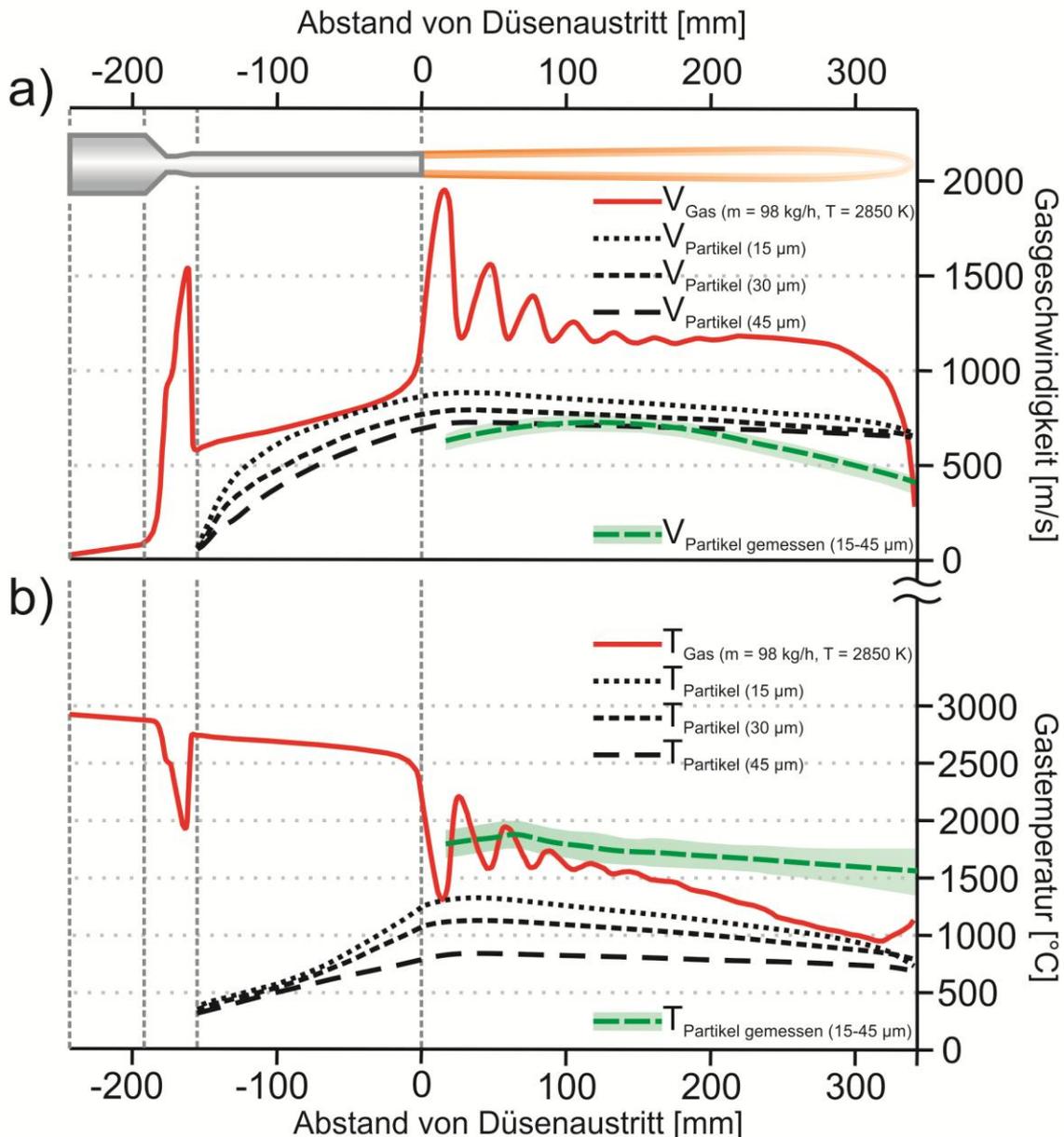


Abbildung 4.8.2-3: Simulierte Gas- und Partikelgeschwindigkeiten in Brenner und Freistrahle (a) sowie simulierte Gas- und Partikeltemperaturen im Brenner, sowie gemessene Partikeltemperaturen im Freistrahle (b) [Stud10].

Die simulierten Partikelgeschwindigkeiten verhalten sich deutlich konstanter über den Spritzabstand als die real gemessenen Werte. Die Anfangsgeschwindigkeiten der gemessenen Partikel (bei 40 mm Spritzabstand) und bei hohen Spritzabständen (ab ca. 250 mm) sind um etwas über 100 m/s langsamer, als die simulierten Geschwindigkeiten. Nur im Bereich zwischen 100 und 200 mm Abstand vom Düsenaustritt sind die gemessenen und simulierten Werte etwa gleich groß. Obwohl die Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen den simulierten Partikeln unterschiedlicher Durchmesser größer ist als die im realen Versuch festgestellten Messschwankungen, kann hier nicht gefolgert werden, dass die realen Differenzen geringer wären. Das verwendete Mess-

system (Accuraspray g3) lässt aufgrund der Messsystematik keinerlei Rückschlüsse auf den Zustand einzelner Partikel zu (siehe Kapitel 3.5.1). Da die Kurve eine stärkere Abhängigkeit der Partikelgeschwindigkeiten vom Spritzabstand vermuten lässt, wäre es durchaus möglich, dass die realen Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen Partikeln mit großen und geringen Durchmessern noch größer sind, als in der Simulation.

Aufgrund der großen Unterschiede zwischen den gemessenen und simulierten Partikeleigenschaften können an dieser Stelle nur eingeschränkt Rückschlüsse aus der Simulation gezogen werden. Dennoch zeigen die Graphen deutlich, dass sich die Partikeleigenschaften zwischen großen und kleinen Partikeln der verwendeten Pulverfraktionen möglicherweise um bis zu 200 m/s bzw. 500°C unterscheiden können. Im Verhältnis zu den Eigenschaftsänderungen der gemessenen Durchschnittswerte, die durch die Parametervariationen im Versuchsplan erzielt wurden, sind dies vergleichsweise große Werte. Das könnte auch die große Bandbreite an Splats unterschiedlicher Morphologien erklären, die in Kapitel 4.8.3 näher betrachtet werden. Dadurch bestätigt sich auch die Annahme, dass die Analyse einzelner Splats, die z.B. mit einem Lochmaskensystem aufgefangen wurden, nicht repräsentativ für die Gesamtheit der Partikel im Spritzstrahl sein kann, sondern nur die Analyse einer großen Anzahl von Splats in einem Versuch zielführend ist.

Ein Nebeneffekt der durchgeführten Simulationen ist die Erkenntnis, dass die Bauteilgeometrie im Inneren des Brenners strömungstechnisch noch optimiert werden könnte. Abbildung 4.8.2-4 zeigt die durch Turbulenzen erzeugte kinetische Dissipationsenergie im Bereich der Brennkammer bis zum Düsenaustritt.

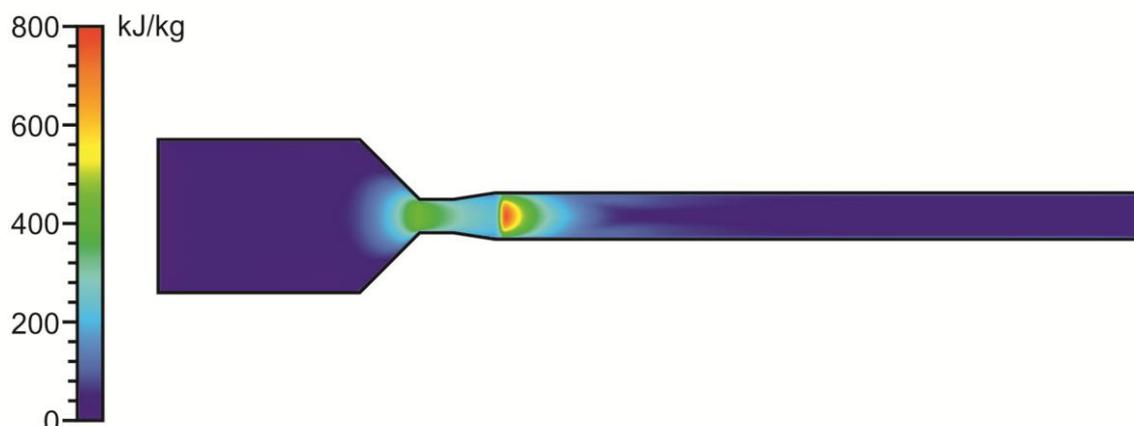


Abbildung 4.8.2-4: Darstellung der kinetischen Dissipationsenergie [kJ/kg] über den Brennerquerschnitt [Stud10].

Es ist deutlich sichtbar, dass direkt hinter der Laval-Düse eine sehr hohe Energiedissipationszone liegt, die sich auch im Geschwindigkeitsprofil auswirkt (siehe Abbildung 4.8.2-2a). Die hohen Gasgeschwindigkeiten, die durch die Laval-Düse erreicht werden, sinken beim Eintritt in den zylindrischen Teil der Beschleunigerdüse schlagartig ab. Eine optimierte Geometrie der Laval-Düse und deren Übergang in die zylindrische Beschleunigerdüse könnte den Wirkungsgrad des Brenners erhöhen und höhere Gasgeschwindigkeiten ermöglichen. Da diese Thematik jedoch nicht Teil der vorliegenden Arbeit ist, kann an dieser Stelle lediglich darauf hingewiesen werden, dass es in diesem Themengebiet sinnvoll sein könnte, weitere Experimente durchzuführen, die sich mit der Optimierung der Geometrie beschäftigen.

### **4.8.3 Einflüsse auf die Splatbildung**

Obwohl die Nutzung statistischer Modellierungsmethoden zur multikriteriellen Optimierung von Spritzschichten noch nicht Stand der Technik ist, wurden bereits ähnliche Untersuchungen an anderen Spritzsystemen vorgenommen [Bau2012, Kre2011, Til2010/1]. Obwohl diese Arbeiten neben der mathematischen Problemlösung auch einen tieferen Einblick in die Wirkzusammenhänge zwischen Spritzparametern und Schichtergebnissen liefern, stützen sich die Autoren meist auf die Korrelation der Prozessgrößen mit den metallographischen Schichteigenschaften. Da jedoch der Aufbau jeder einzelnen Schicht aus unzähligen erstarrten Spritzpartikeln (Splats) besteht, erscheint es sinnvoll, zusätzlich die Korrelationen zwischen Spritzparametern und Splatmorphologien sowie zwischen Splatmorphologien und Schichteigenschaften zu erforschen. Dadurch kann ein besseres Verständnis der Mikromechanismen erlangt werden, die den Auftragswirkungsgrad, die Bildung von Porosität und den Einfluss der Substrateigenschaften erklären. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Splat-Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden beschrieben und interpretiert werden. Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits auf Konferenzen und in Zeitschriften vorveröffentlicht [Til2013/1, Hus2013/1, Hus2013/2, Hus2013/3, Hus2014/1, Hus2014/2, Hus2014/3, Hus2015].

Zur generellen Untersuchung der Spritzparameter auf die Splateigenschaften und den resultierenden Schichteigenschaften wurde hier ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan entsprechend den Parametern des zentral zusammengesetzten Versuchsplans des WC-Co-Standardpulvers verwendet (Versuchsplan siehe Anhang I Tabelle 7.1, Kodierung siehe Tabelle 4.3.1-1). Da die Auswertung von Splatgrößen und Morphologien aufgrund der großen

Anzahl auszuwertender Splats äußerst aufwendig ist, kann ein vollständiger Versuchsplan nicht für alle 3 Werkstoffe innerhalb eines sinnvollen Zeitrahmens durchgeführt werden. Um die generellen Zusammenhänge und die resultierenden Morphologieveränderungen der Splats zu beobachten, wurde daher zunächst nur das WC-Co-Standardpulver (Woka 3102) verwendet und angenommen, dass sich die Ergebnisse aufgrund der großen Ähnlichkeit der 3 Pulver, auf die anderen 2 Werkstoffe übertragen lassen.

### Zusammenhänge zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften und dem Grad der Abflachung

Entsprechend dem von Steffens und Voggenreiter vorgestellten Modell [Ste1993, Vog1996] wird die Splatbildung hauptsächlich von der Temperatur und Geschwindigkeit der Partikel vor dem Aufprall auf das Substrat beeinflusst. Abbildung 4.8.3-1 verdeutlicht daher zunächst den während der Versuche gemessenen Einfluss des Kerosinflusses und des stöchiometrischen Verhältnisses  $\lambda$  auf die mittleren Geschwindigkeiten und Temperaturen der Partikel im Spritzstrahl.

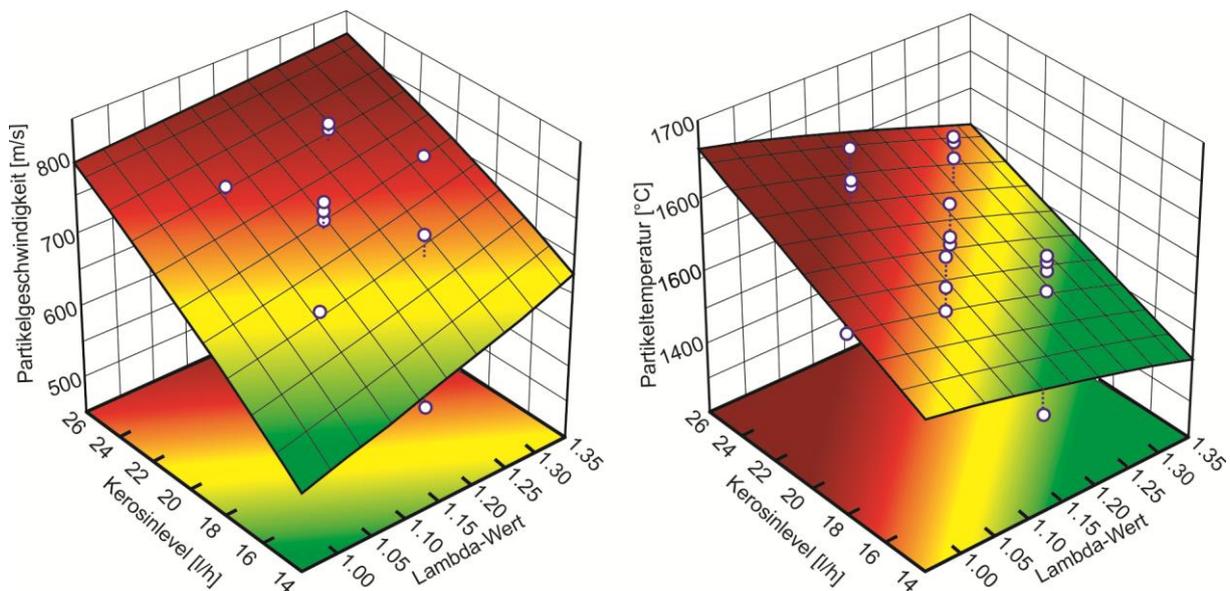


Abbildung 4.8.3-1: Einfluss des Kerosinflusses und des stöchiometrischen Verhältnisses  $\lambda$  auf die mittleren Geschwindigkeiten (links) und Temperaturen der Partikel im Spritzstrahl (rechts) [Hus2013/1].

Erwartungsgemäß bewirkt eine Steigerung des Kerosinflusses einen erheblichen Anstieg der Partikelgeschwindigkeiten. Grund dafür ist der steigende Brennkammerdruck, der zum einen von der erhöhten Verbrennungsgasmenge und zum anderen von der Erhöhung der Verbrennungsgastemperatur beein-

flusst wird. Die mit dem Kerosinfluss steigenden Partikeltemperaturen hingen werden allein von der erhöhten Verbrennungsgastemperatur verursacht.

Der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses, welches durch eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes realisiert wurde, ist im Rahmen der hier verwendeten Parametergrenzen geringer als der des Kerosinflusses. Die Partikelgeschwindigkeiten steigen hier nur um ca. 100 m/s an, während die Erhöhung des Kerosinwertes eine Steigerung um bis zu 350 m/s bewirkt. Zudem wird bei hohen Kerosinflüssen der Einfluss des stöchiometrischen Verhältnisses geringer. Bei mehr als 25 l/h bewirkt die Erhöhung des  $\lambda$ -Wertes nur noch eine Geschwindigkeitssteigerung von ca. 30 m/s. Es scheint mit steigender Verbrennungsgasmenge eine Sättigung der möglichen Geschwindigkeitserhöhung einzusetzen, die dafür sorgt, dass die Partikelgeschwindigkeiten nicht linear mit dem Brennkammerdruck ansteigen.

Bezüglich der Partikeltemperaturen bewirkt ein erhöhter  $\lambda$ -Wert eine Temperatursenkung von bis zu 100°C, unabhängig von der Höhe des Kerosinflusses. Ursache hierfür ist die kühlende Wirkung des im Verbrennungsgemisch überflüssigen Sauerstoffes, der nicht zur Verbrennungsreaktion beiträgt, sondern unverbrannt im Gasgemisch vorliegt und vom Verbrennungsgas erhitzt werden muss. Dadurch sinkt die Gesamttemperatur des Gasgemisches und somit auch die Wärmemenge, die auf die im Gasstrom befindlichen Partikel übertragen wird.

Eine zentrale Frage, die bei der Betrachtung von Splats in unterschiedlichen Spritzprozessen gestellt wird, ist die nach dem Ausbreitungsgrad der Partikel beim Aufprall auf das Substrat [Bob2010]. Dieser wird in der Regel als das Verhältnis des Splatdurchmessers zum Durchmesser des ursprünglichen kugelförmigen Partikels definiert. Da jedoch bei der hier durchgeführten Betrachtung einer großen Anzahl von Splats aus einem Pulver mit einer Korngrößenfraktion von  $-45+15 \mu\text{m}$  nicht nachvollziehbar ist, welcher Splat von einem Partikel eines bestimmten Durchmessers stammt, wird nicht der Verformungsgrad betrachtet, sondern nur der Durchmesser der Splats. Korreliert mit den Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten kann so eine relative Aussage über eine Veränderung des Verformungsverhaltens getroffen werden, auch wenn keine Absolutwerte des Verformungsgrades bestimmt werden können. Für diese Auswertung wurden die Splats, die in den Versuchen vermessen wurden in Kategorien unterteilt. Um zu überprüfen, ob sich der mittlere Durchmesser der Splats signifikant verändert, wurden alle Splats zunächst in große Splats ( $D > 40 \mu\text{m}$ ) und kleine Splats ( $D < 40 \mu\text{m}$ ) unterteilt. Als Schwellwert zur Unterscheidung großer und kleiner Splats wurde das arithmetische Mittel der

während der Untersuchung auftretenden Durchmesser (10 – 70  $\mu\text{m}$ ) gewählt. Abbildung 4.8.3-2 zeigt die Anteile der großen und kleinen Splats in % bei jedem Versuch als Plot über die durchschnittliche Partikelgeschwindigkeit und -temperatur. Wie anhand der Ausgleichsgeraden in beiden Graphen zu sehen ist, gibt es hier keinen belegbaren Einfluss der Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen auf die Entwicklung des Splatdurchmessers.

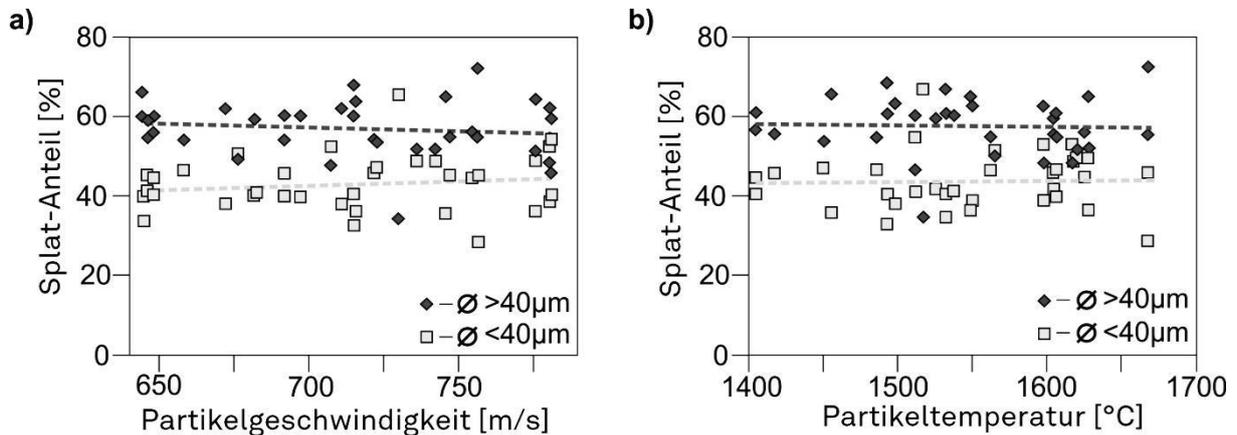


Abbildung 4.8.3-2: Anteile großer ( $>40 \mu\text{m}$ ) und kleiner Splats ( $<40 \mu\text{m}$ ) über die durchschnittliche Partikelgeschwindigkeit (a) und über die durchschnittliche Partikeltemperatur (b) bei einem zentral zusammengesetzten Versuchsplan entsprechend Tabelle 7.1 [Til2013/1].

Eine generelle Erhöhung des Umformgrades mit steigenden Partikelgeschwindigkeiten oder -temperaturen, die sich durch eine Erhöhung des mittleren Durchmessers äußern müsste, kann hier demnach ausgeschlossen werden. Löst man jedoch die Durchmesser in feinere Kategorien auf, ist eine Verschiebung der Durchmesser mit steigenden Partikelgeschwindigkeiten festzustellen (Abbildung 4.8.3-3). Während der Anteil der Splats über  $40 \mu\text{m}$  Durchmesser relativ konstant bleibt, nimmt die Anzahl der Splats zwischen  $30$  und  $40 \mu\text{m}$  mit steigender Partikelgeschwindigkeit ab. Der Anteil sehr kleiner Splats, zwischen  $10$  und  $20 \mu\text{m}$  Durchmesser nimmt dabei sukzessive zu. Da sich diese Verschiebung innerhalb der als klein eingeordneten Gruppe von Splats abspielt, ist sie in Abbildung 4.8.3-2 nicht erkennbar. Dieses Ergebnis ist jedoch keinesfalls mit einem erhöhten Verformungsgrad der Splats zu erklären. Die Ursache muss stattdessen in einem anderen Mechanismus liegen, der signifikant mit der Erhöhung der Partikelgeschwindigkeiten verbunden ist.

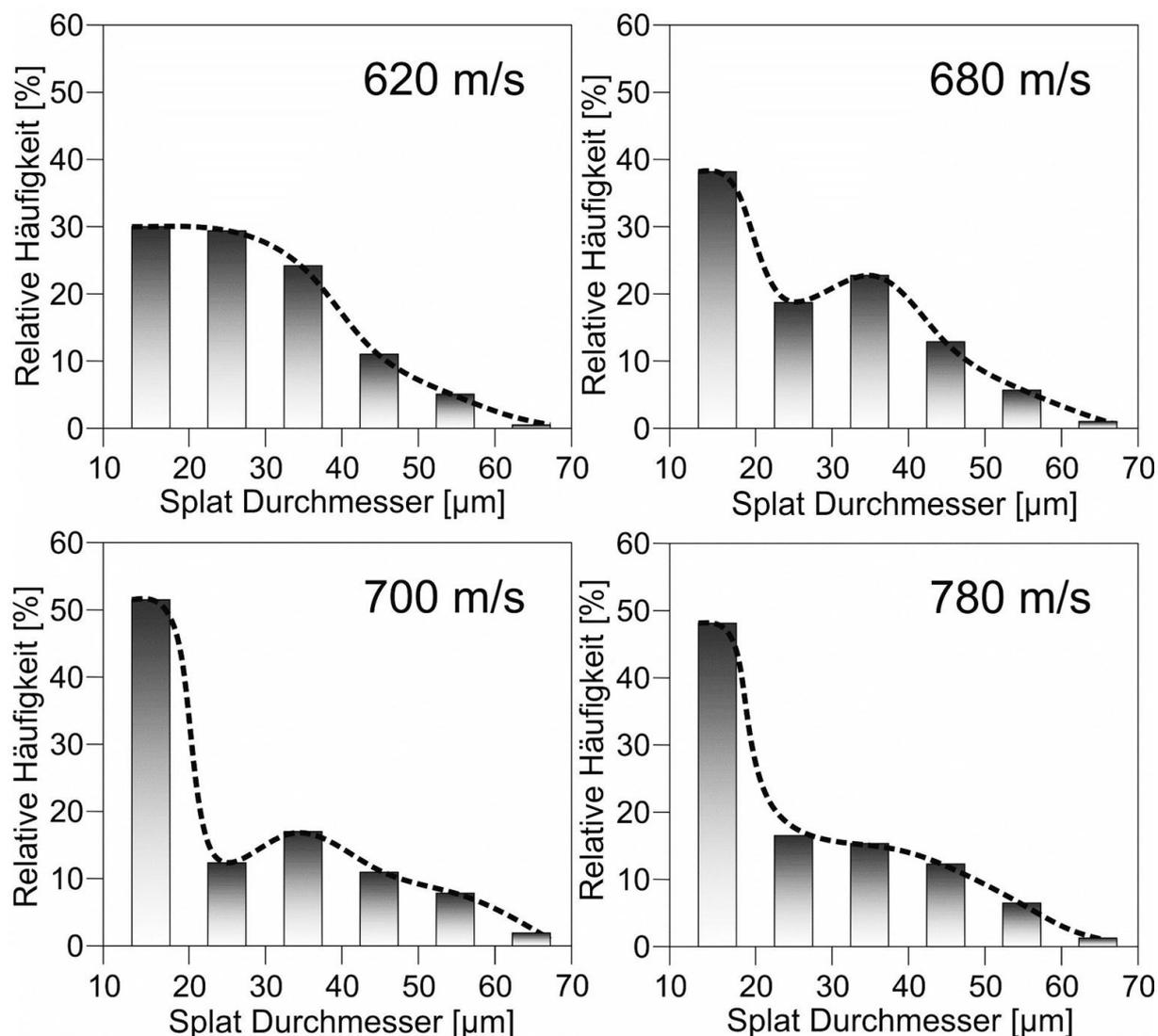


Abbildung 4.8.3-3: Durchmesserverteilung HVOF-gespritzter Splats aus WC-Co-Standardpulver (Woka 3102) bei unterschiedlichen Partikelgeschwindigkeiten [Til2013/1].

#### Splatform und Materialverlust beim Aufprall von Partikeln

Eine Größe, die praktisch direkt mit der Partikelgeschwindigkeit verbunden ist, und damit eine Erklärung für die Verschiebung der Splatdurchmesser liefern könnte, ist der Auftragswirkungsgrad. Abbildung 4.8.3-4 stellt den Zusammenhang zwischen dem Auftragswirkungsgrad und der Partikelgeschwindigkeit dar. Davon ausgehend, dass der Auftragswirkungsgrad von der Gesamtzahl der Partikel bestimmt wird, die nicht auf der Oberfläche haften bleibt, sondern von der Oberfläche abprallt, wäre zu erwarten gewesen, dass sich auf den Splat-Proben bei höheren Partikelgeschwindigkeiten, weniger Splats finden als auf Proben, die mit langsameren Partikeln beschichtet wurden.

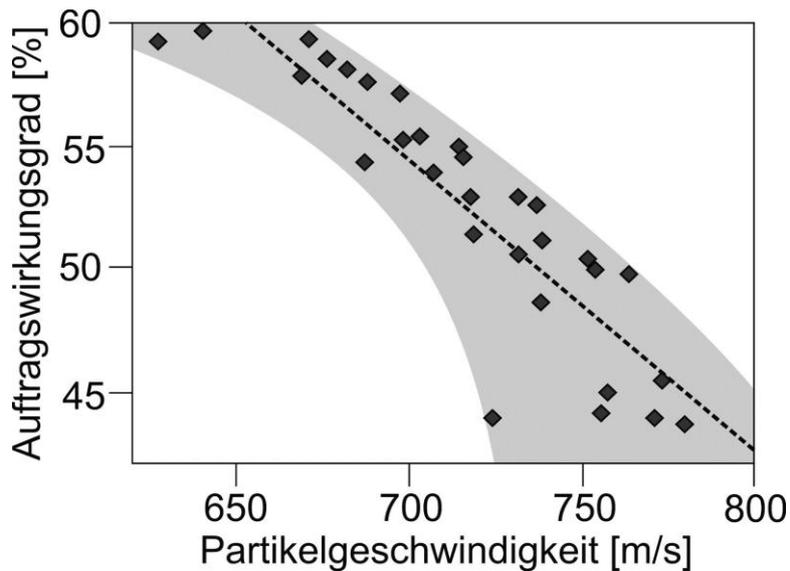


Abbildung 4.8.3-4: Abnahme des Auftragswirkungsgrades im HVOF-Prozess über der durchschnittlichen Partikelgeschwindigkeit, ermittelt anhand eines zentral zusammengesetzten Versuchsplans mit 30 Versuchen [Til2013/1].

Diese Vermutung lässt sich jedoch in den hier durchgeführten Experimenten nicht bestätigen. Die Anzahl der Splats, bezogen auf die im Versuch eingestellten Pulverfördereraten, bleibt über alle Versuche in etwa konstant. Vor diesem Hintergrund erscheint es denkbar, dass mit steigender Aufprallgeschwindigkeit ein größerer Teil des Materials jedes Splats verloren geht. Dadurch wäre ein erhöhter Umformgrad der Partikel möglich, ohne dass sich der mittlere Durchmesser der Splats merklich vergrößert. Ein möglicher Mechanismus, der einen Teilverlust des Materials eines Partikels beschreibt, ist im Modell von VOGGENREITER und STEFFENS zu finden [Ste1990, Vog1996]. Dabei prallt der unaufgeschmolzene Kern eines mit hoher Geschwindigkeit auftreffenden Partikels an der Oberfläche ab, und nur das geschmolzene äußere Material des Partikels verbleibt auf der Substratoberfläche. Der zugehörige Splattyp, der hier beschrieben wird ist der so genannte „Blumen-Typ“. Abbildung 4.8.3-5 zeigt die typische Erscheinungsform dieser Splatart als Modellskizze und REM-Aufnahme [Vog1996, Tra2009]. Der hier gezeigte Mechanismus, der den Materialverlust herbeiführt, wurde jedoch für den Plasma-Spritzprozess und die dort beobachteten Splatformen entwickelt. Vergleicht man diesen Splattyp mit den Splat-Formen, die in den vorliegenden Untersuchungen an HVOF-gespritzten Cermets gefunden wurden, kann festgestellt werden, dass die in Abbildung 4.8.3-5 gezeigte Splatmorphologie hier praktisch nicht vorkommt. Abbildung 4.8.3-6 zeigt die typischen Splatformen, die während des HVOF-spritzens von WC-Co Standardpulver auf poliertem Stahlsubstrat entstehen.

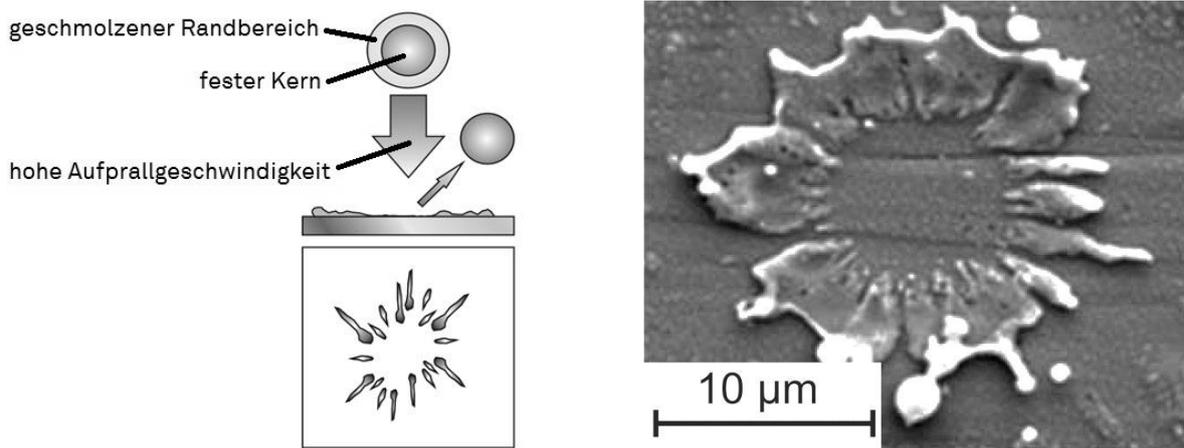


Abbildung 4.8.3-5: Schematischer Mechanismus zur Entstehung von Splats des Blumen-Typs (links) nach VOGGENREITER [Vog1996] und REM-Aufnahme eines typischen Blumen-Typ-Splats aus plasmagespritztem Oerlicon Metco 43VF-NS Pulver [Tra2009]

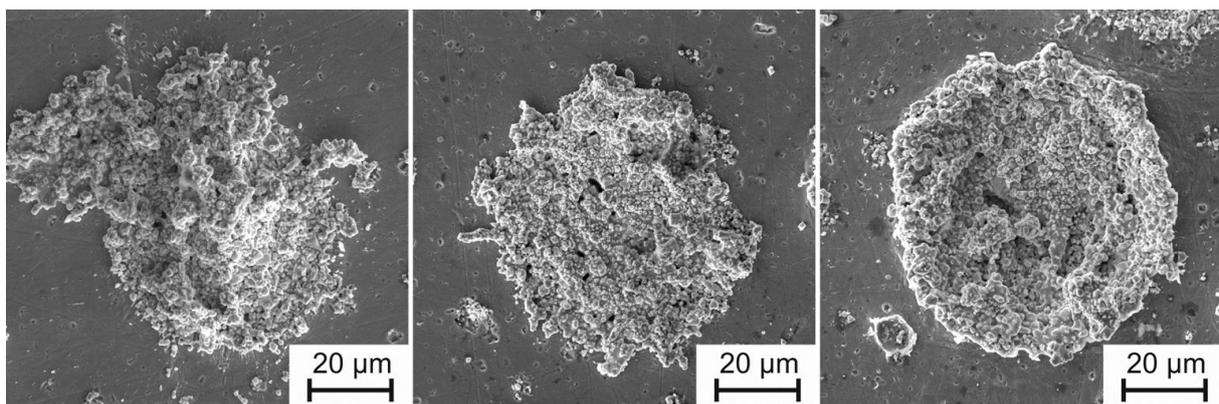


Abbildung 4.8.3-6: Charakteristische Splat-Typen beim HVOF-spritzen von WC-Co-Standardpulver auf poliertem Stahlsubstrat [Stud01].

Die Splat-Typen können hier in eine bergige Form, eine sehr flache Form und eine schüssel- bzw. talartige Form eingeteilt werden. Alle drei Splat-Typen konnten auf sämtlichen Proben in unterschiedlicher Anzahl gefunden werden. Keine der Formen zeigt jedoch große Ähnlichkeiten mit dem beim Plasmaspritzen beschriebenen Blumen-Typ. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Mechanismus, der zum Materialverlust während des Abscheidens führt, nicht zwangsläufig der gleiche ist wie der beim Plasmaspritzen.

Um den Zusammenhang zwischen Spritzparametern, Partikeleigenschaften und Materialverlust bzw. Auftragswirkungsgrad weiter nachzugehen, wird zunächst der Anteil der unterschiedlichen Splatformen (bergig, flach und talförmig) mit den Spritzparametern korreliert. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich bei den drei Splatformen um unterschiedliche Verformungsgrade

handelt, wobei der bergförmige Typ den geringsten Umformgrad aufweist, während der talförmige Typ den höchsten Umformgrad zeigt. Da die flache Form einen Übergangszustand von der bergigen in die talartige Form darstellt, wird sie der Übersichtlichkeit halber hier nicht berücksichtigt. Abbildung 4.8.3-7 stellt die prozentualen Anteile bergiger und talförmiger Splats über den Kerosinwert, das Lambda-Verhältnis und den resultierenden Sauerstoff-Strom im Prozess dar.

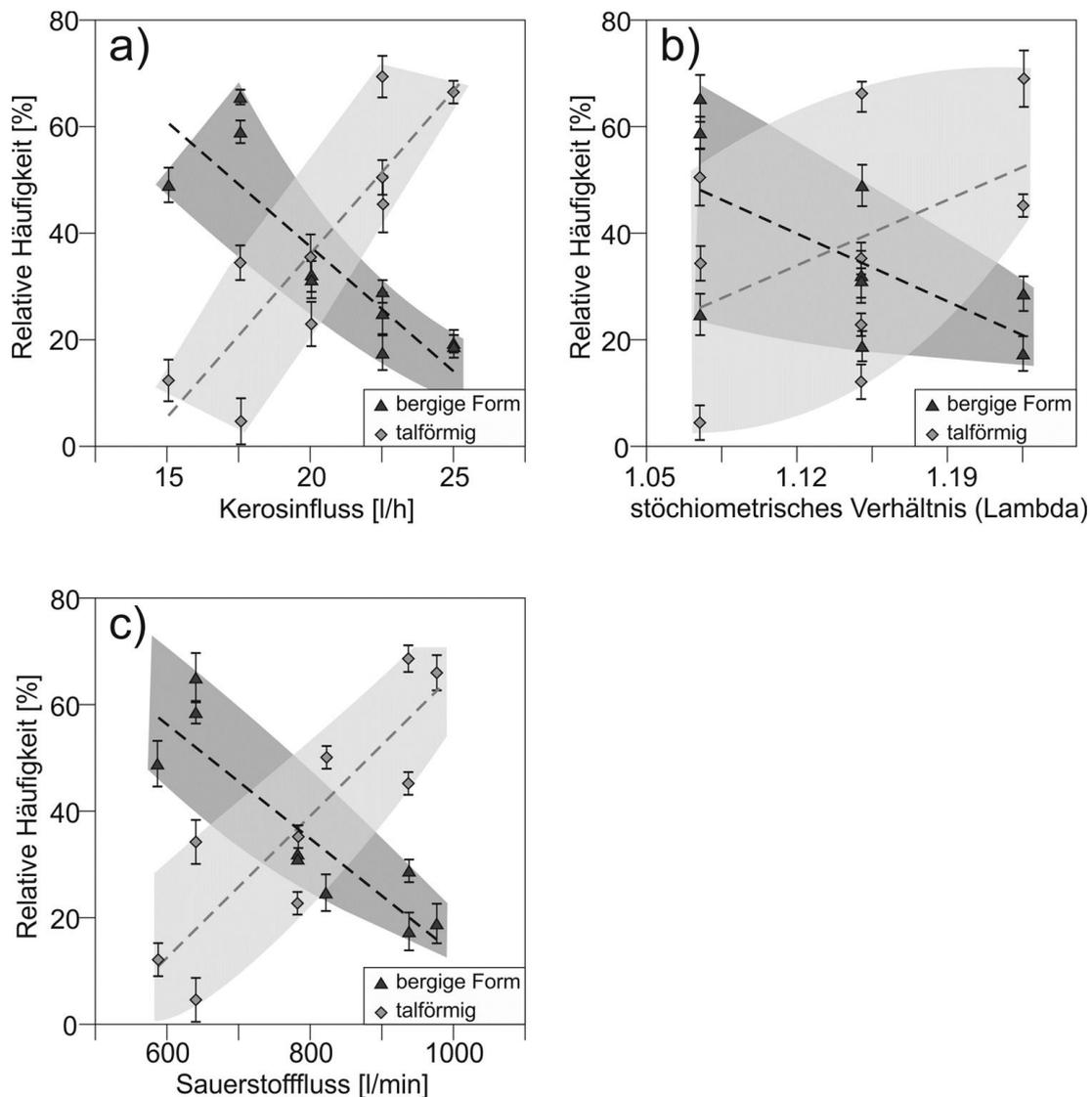


Abbildung 4.8.3-7: Anteile bergiger und talförmiger Splats über den Kerosinfluss (a), das stöchiometrische Verhältnis Lambda (b) und den Sauerstofffluss (c) [Til2013/1].

Während beim Lambda-Wert sehr hohe Streuungen auftreten, die keine eindeutige Interpretation bezüglich der Verteilung der Splatformen zulässt, besteht zwischen dem Verhältnis von bergigen zu talförmigen Splats und dem Kerosin- und Sauerstofffluss ein deutlicher linearer Zusammenhang. Höhere

Kerosin- und Sauerstoffwerte führen offenbar zu einer deutlichen Reduktion der Anzahl bergförmiger Splats und zu einer Erhöhung der Anzahl talförmiger Splats. Davon ausgehend, dass sich die Splat-Typen durch ihren Umformgrad unterscheiden, entspricht dieses Ergebnis den Erwartungen. Dennoch ist unklar, ob der höhere Umformgrad durch eine Erhöhung der Partikeltemperaturen oder durch eine Erhöhung der Aufprallgeschwindigkeit erzeugt wird. Abbildung 4.8.3-8 zeigt die Entwicklung der Partikelgeschwindigkeiten und -temperaturen als Diagramme über die gleichen Spritzparameter wie in Abbildung 4.8.3-7 (Kerosinfluss, Lambda-Wert und Sauerstofffluss). Auch in dieser Darstellung sind nur in den Diagrammen a und c (Kerosin- und Sauerstofffluss) eindeutige Zusammenhänge zu erkennen. Während die Partikelgeschwindigkeiten in beiden Diagrammen mit geringer Streuung linear ansteigen, ist der Anstieg der Partikeltemperaturen mit einer deutlich höheren Streuung verbunden, die bis zu 50 % der gemessenen Wertsteigerung ausmacht.

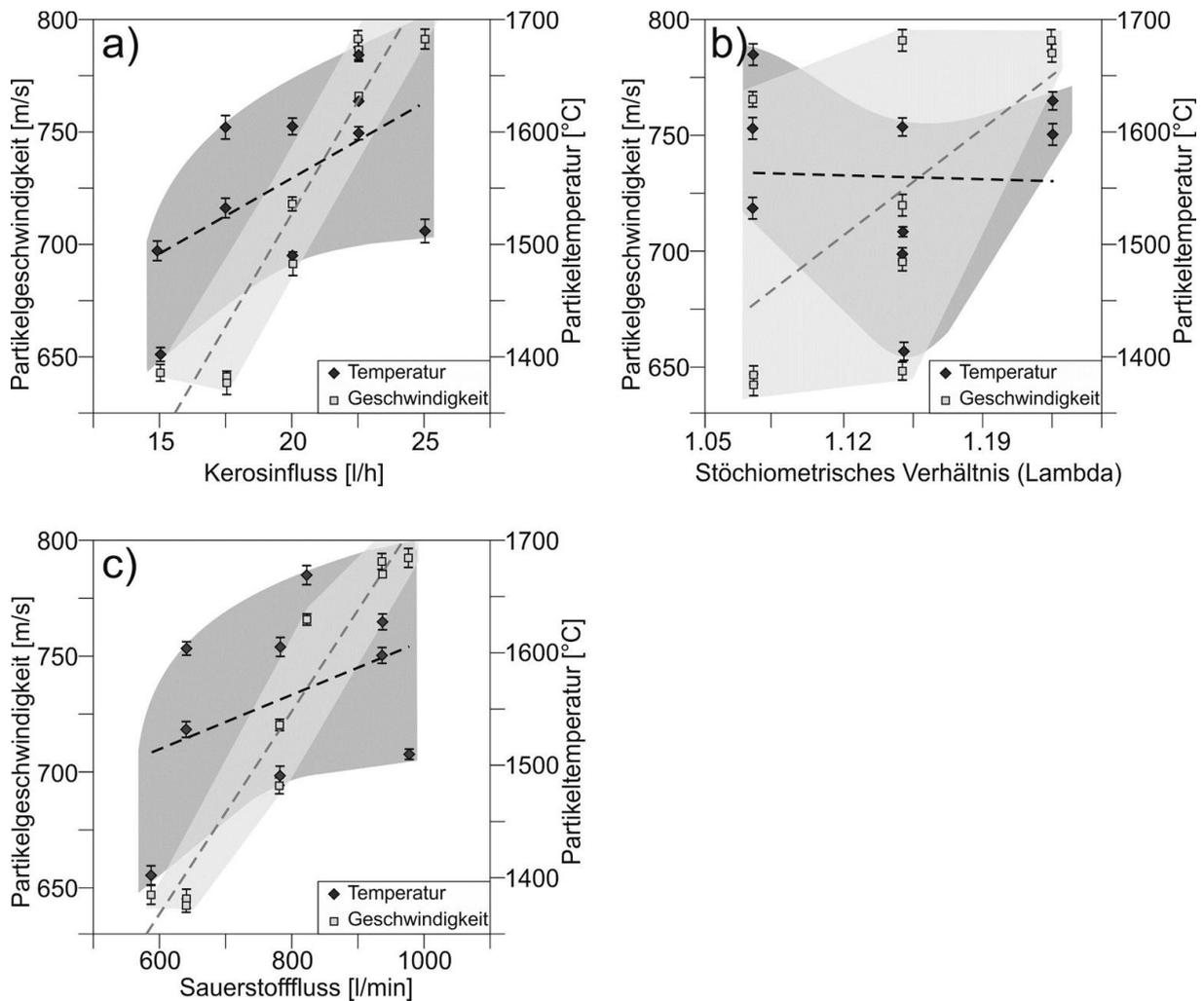


Abbildung 4.8.3-8: Darstellung der Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten über den Kerosinfluss, den Lambda-Wert und den Sauerstofffluss [Til2013/1].

Da die Reduktion bergförmiger Splatanteile bzw. die Steigerung talförmiger Splatanteile in Abbildung 4.8.3-7 jedoch nur eine sehr schmale Streuung aufweist, liegt hier die Vermutung nahe, dass die physikalische Größe, welche die Splatform bestimmt, hauptsächlich die Partikelgeschwindigkeit ist. Die Partikeltemperatur scheint hier nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Diese Annahme bestätigt sich, wenn man die Anteile beider Splat-Typen über die durchschnittliche Partikeltemperatur und -geschwindigkeit graphisch darstellt. Abbildung 4.8.3-8 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

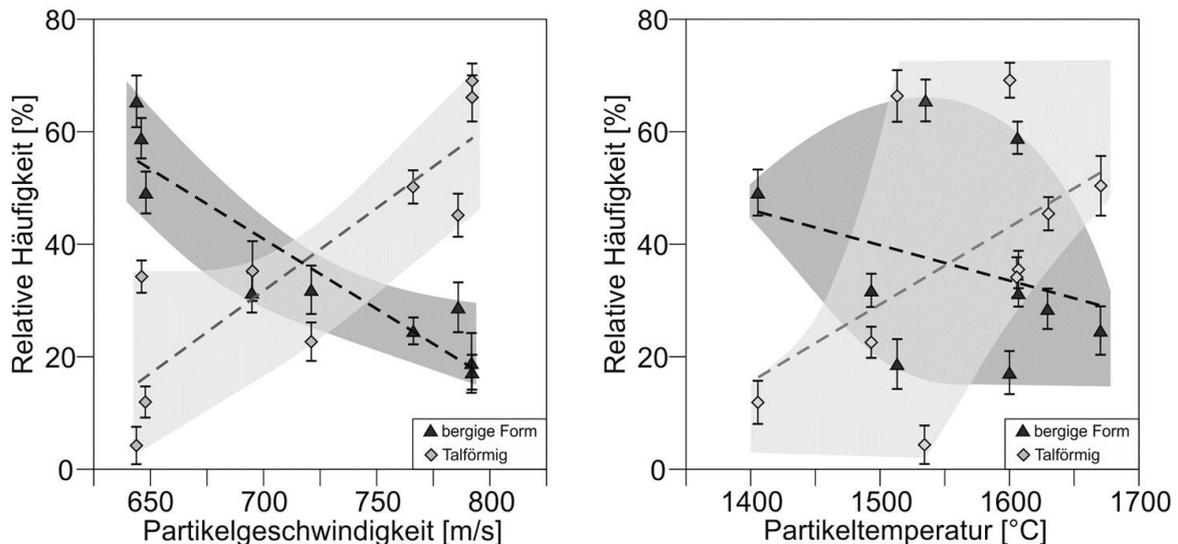


Abbildung 4.8.3-8: Darstellung der Anteile charakteristischer Splatformen über Partikelgeschwindigkeit (links) und Partikeltemperatur (rechts) [Til2013/1].

Demnach besteht sowohl eine Korrelation zwischen dem Auftragswirkungsgrad und der Partikelgeschwindigkeit (Abbildung 4.8.3-4) als auch zwischen der Splatform und der Partikelgeschwindigkeit. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch ein Zusammenhang zwischen der Bildung talförmiger Splats und einem erhöhten Materialverlust während des Partikelaufralls besteht. Betrachtet man die Morphologie talförmiger Partikel genauer, kommen zwei unterschiedliche Mechanismen in Frage, die einen Materialverlust beim Aufprall erklären könnten. Zum einen könnte die Vertiefung in der Mitte der Splats darauf hindeuten, dass ein Partikel zunächst eine signifikante Verformung der Substratoberfläche in Form einer Mulde bewirkt. Dabei könnte ein Teil besonders flüssigen Materials durch die hohe kinetische Energie beim Aufprall in diese Mulde fließen, während ein fester Anteil des Materials aus der Mitte der Mulde abprallt. Zum anderen könnte ein Partikel in vollständig geschmolzenem Zustand auf die Oberfläche treffen und trotzdem durch die hohe kinetische Energie eine Mulde in der Substratoberfläche erzeugen. Das flüssige Material würde sich beim Aufprall kreisförmig ausbreiten und die kinetische

Energie dabei in eine zum Muldenrand gerichtete Fließbewegung umwandeln. Während ein Großteil des Materials während dieser Fließbewegung erstarrt könnte ein Teil des Materials bis über den Rand der Mulde fließen und vom restlichen Material abreißen. Das Material könnte auf diese Weise förmlich zur Seite wegspritzen, wie bei einem Wassertropfen, der auf eine Glasplatte trifft. Abbildung 4.8.3-9 verdeutlicht den beschriebenen Mechanismus.

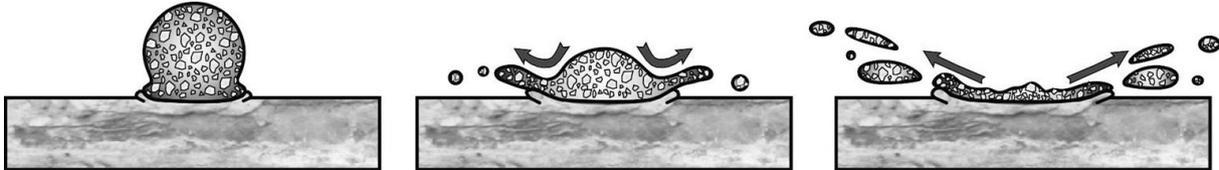


Abbildung 4.8.3-9: Schematischer Mechanismus des Materialverlustes durch seitliches Wegspritzen stark aufgeschmolzenen Materials bei hohen Aufprallgeschwindigkeiten [Hus2013/2, Hus2013/3].

Obwohl sich die beiden möglichen Mechanismen systematisch stark unterscheiden, könnten sie beide den sinkenden Auftragswirkungsgrad bei steigenden Partikelgeschwindigkeiten erklären. Aufgrund der Systematik beider Theorien wäre jedoch zu erwarten, dass sich das abprallende Material in seiner Erscheinung deutlich von dem seitlich wegspritzenden Material unterscheidet. Während beim Abprallen fester Partikelkerne grobe Partikel mit ähnlicher Struktur wie bei fragmentierten Pulverpartikeln zu erwarten ist, sollte Material, welches im geschmolzenen Zustand mit hoher Geschwindigkeit zur Seite hin wegspritzt, aus kleinen Partikeln mit hohem Aufschmelzgrad bestehen. Bei letzteren erscheint eine kugelähnliche Form, wie bei gasverdünnten Pulvern, wahrscheinlich, da das Material erst nach dem Lösen von der Oberfläche erstarrten kann.

Abbildung 4.8.3-10 zeigt REM-Aufnahmen von Partikeln, die während eines Beschichtungsvorgangs nahe einer Probe, mit Hilfe des in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Versuchsaufbaus, gesammelt wurden. Die Partikel mehrerer Proben wurden mit Hilfe digitaler Bildauswertung in Partikel mit stark umgeschmolzener runder Form und Partikel mit unebener fragmentierter Oberfläche unterteilt und ihrer mittleren Durchmesser entsprechend kategorisiert. Die Gesamtgrößenverteilung und der nach Größe sortierte Anteil fragmentierter und umgeschmolzener Partikel ist in den Graphen in Abbildung 4.8.3-11a und b zu sehen.

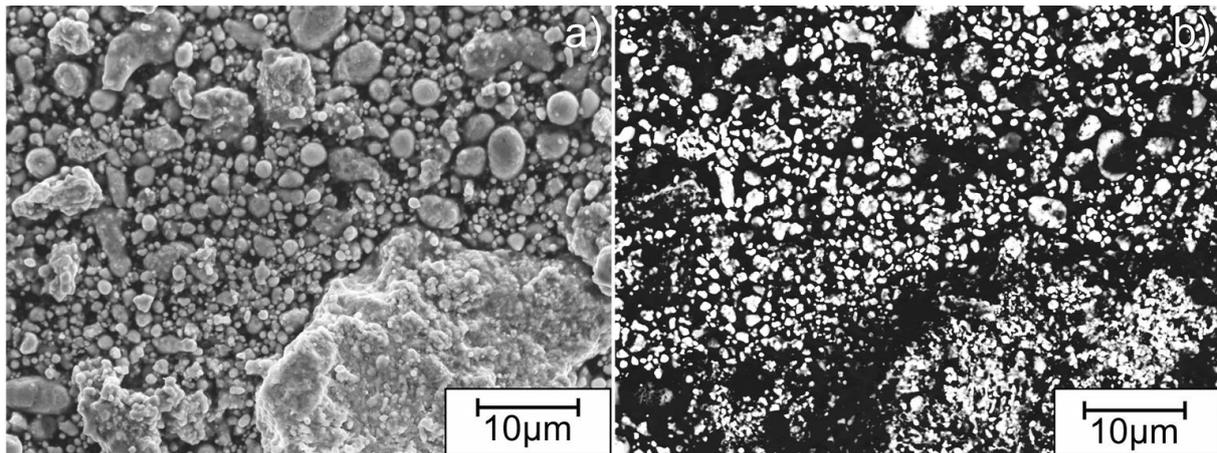
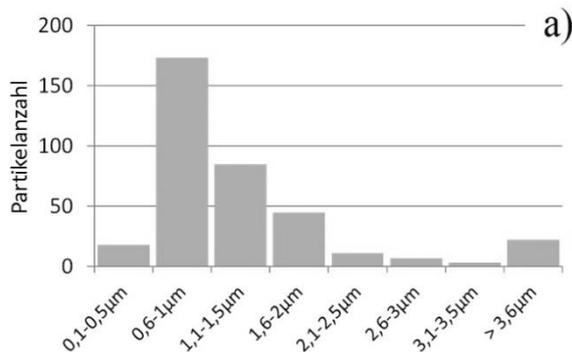


Abbildung 4.8.3-10: REM-Aufnahme der während des Spritzprozesses im 90°-Winkel neben der Probe aufgefangenen Partikel im Sekundärelektronenmodus (a) und Rückstreuelektronenmodus (b) [Hus2013/2, Hus2013/3].

#### Größenverteilung

- Sehr viele sehr kleine Partikel
- Wenige große Partikel (3,7µm bis 25µm)



#### Verteilung nach Erscheinungsbild

- Sehr kleine Partikel umgeschmolzen
- Sehr große Partikel fragmentiert

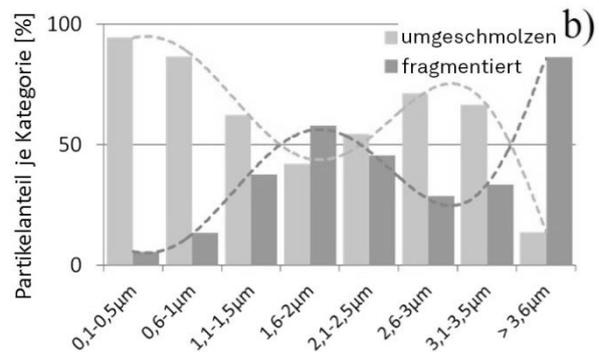


Abbildung 4.8.3-11: Partikelgrößenverteilung der aufgefangenen Partikel (a) und Größenverteilung nach Unterscheidung umgeschmolzener und fragmentierter Partikel (b) [Hus2013/2, Hus2013/3].

Es ist zu erkennen, dass die Anzahl sehr kleiner stark umgeschmolzener runder Partikel überwiegt. Die Auszählung der Gesamtgrößenverteilung bestätigt diesen Eindruck (Abbildung 4.8.3-11a). Kleine Partikel mit Durchmessern  $< 1,5\mu\text{m}$  bestehen überwiegend aus stark umgeschmolzenem Material. Die Aufnahme im Rückstreuelektronen-Modus zeigt, dass es sich hierbei vermutlich sogar um einzelne Karbide handelt, die ohne oder mit nur sehr wenig Matrixmaterial vorliegen. Im Bereich zwischen 2 - 3,5 µm existiert noch ein relevanter Anteil von stark umgeschmolzenen Partikeln, die jedoch größtenteils aus Matrixmaterial ohne erkennbare Karbide bestehen. Die hellen Anteile dieser Partikel im Rückstreu-Elektronen-Modus lassen vermuten, dass hier lokal

hohe Wolframanteile enthalten sind. Diese Partikel müssen daher durchaus Karbide enthalten haben, die sich jedoch durch thermische Degradation im Matrixmaterial gelöst haben. Nahezu alle Partikel mit Durchmessern  $>3,6 \mu\text{m}$  bestehen aus fragmentiertem Material. Die Durchmesser in dieser Kategorie reichen von  $3,6 \mu\text{m}$  bis zu  $15 \mu\text{m}$ . Vergleicht man anschließend die Volumina der großen und der kleinen Partikel miteinander und trägt die Gesamtvolumina der Partikel über alle Größenkategorien auf, wird sichtbar, dass der Großteil des Volumens an aufgefangenem Material von den wenigen großen Partikeln bestimmt wird. Abbildung 4.8.3-12 verdeutlicht, dass ca. 73 % des aufgefangenen Materials aus großen fragmentierten Partikeln besteht.

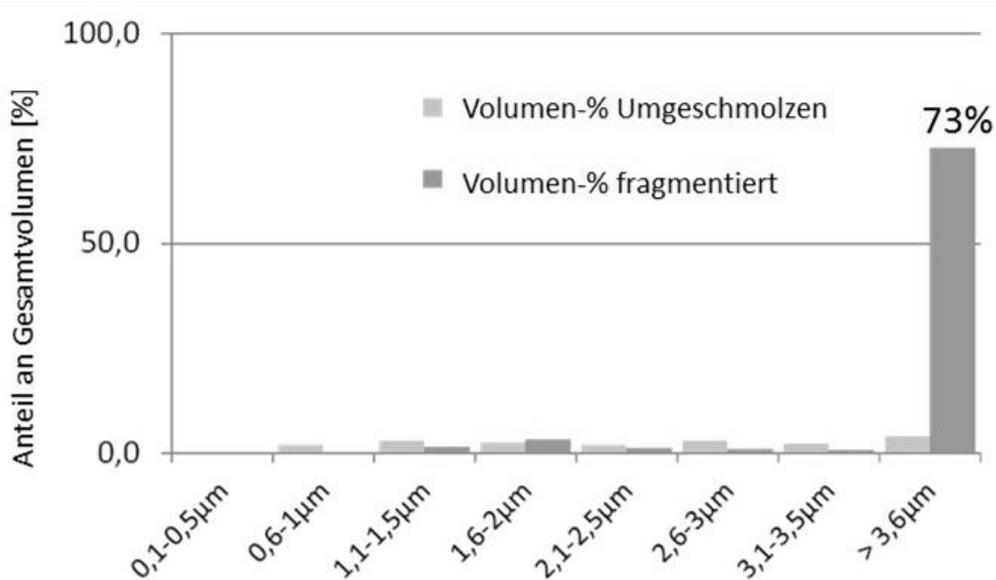


Abbildung 4.8.3-12: Nach Partikelgrößen unterteilte Volumenanteile umgeschmolzener und fragmentierter Partikel auf Klebepads [Hus2013/2, Hus2013/3].

Dieses Ergebnis muss jedoch mit Vorsicht interpretiert werden, da die großen und kleinen Partikel für die Untersuchung mit der in Abbildung 3.5.1-1 gezeigten Vorrichtung aufgefangen wurden, und nicht zwangsläufig genau im dargestellten Verhältnis zueinander vorliegen. Die Ungenauigkeit der Untersuchungsmethodik liegt darin begründet, dass die Partikel aufgrund der starken Gasströmung mit Hilfe von Klebepads gesammelt werden müssen. Der Gasstrom spült Partikel, die nicht auf den Pads anhaften aus den Fangtöpfen, in denen die Pads liegen, heraus. Auch die Verwendung tieferer Röhrchen zum Sammeln der Partikel führte nicht zur Lösung des Problems. Die Schwierigkeit bei den Pads besteht darin, dass die Oberfläche, sobald diese einmal von einer dünnen Lage feiner Partikel bedeckt ist, das Anhaften weiterer kleiner Partikel verhindert. Während sehr große Partikel durch ihr geringes Ober-

fläche-Volumen Verhältnis einen beträchtlichen Volumenanteil in der Statistik ausmachen, werden die feinen Partikel nur durch eine sehr dünne Schicht mit entsprechend geringem Volumen repräsentiert. Um eine genaue Aussage darüber treffen zu können, wie das Volumenverhältnis zwischen zurückprallenden fragmentierten Partikeln und beim Aufprall wegspritzenden Tröpfchen ist, müsste eine andere Methode zum Auffangen der Partikel genutzt werden. Der Anteil der kleinen wegspritzenden Tröpfchen am Gesamtvolumen des verlorenen Materials könnte dadurch eventuell erheblich höher ausfallen. Dennoch kann aufgrund der Ergebnisse eindeutig gesagt werden, dass ein relevanter Anteil des Overspray von mindestens 27 % Volumenprozent aus dem zuvor genannten Mechanismus des seitlichen Wegspritzens flüssigen Materials stammt, der im bislang bekannten Modell zur Splatbildung nicht enthalten ist.

### Einfluss der Substrathärte auf die Splatbildung

Neben dem Einfluss der Spritzparameter und der resultierenden Partikeleigenschaften auf die Splatformen, haben auch die Eigenschaften des Substrates einen Einfluss auf den Materialfluss während der Verformung aufprallender Partikel. Eine wesentliche Eigenschaft ist hierbei die Härte des Substrates. Im Gegensatz zu vorangegangenen Untersuchungen konnten hier, aufgrund der geringen Anzahl der Versuche, alle drei Werkstoffe getestet werden. Es wurden Substrate aus Vergütungsstahl des Typs 42CrMo4 (1.7225) mit unterschiedlichen Wärmebehandlungen verwendet. Die Wärmebehandlungsstufen und resultierenden Oberflächenhärten sind Tabelle 4.8.3-1 zu entnehmen. Aufgrund inhomogener Temperaturverteilungen im Wärmebehandlungsofen unterscheiden sich die Härtewerte einiger Substrate trotz gleicher Wärmebehandlungsparameter deutlich voneinander. Dadurch ist die Vergleichbarkeit der Werkstoffe bei unterschiedlichen Härtestufen nur bedingt möglich, die Veränderungen innerhalb jedes Werkstoffes sind davon jedoch unberührt.

Tabelle 4.8.3-1: Härtewerte für Substrate zum Abscheiden von Splats nach Abschreckung von 850°C in Wasser ohne Anlassen und Anlassen bei 200 bzw. 600°C für 1 Stunde.

Anlasstemperatur [°C]	Substrathärte [HV30]		
	WC-Co Standard	WC-FeCrAl	Feinkarbid. WC-Co
/	640 +/- 13	658 +/- 15	593 +/- 10
200	492 +/- 10	473 +/- 12	464 +/- 11
600	359 +/- 16	300 +/- 9	325 +/- 7

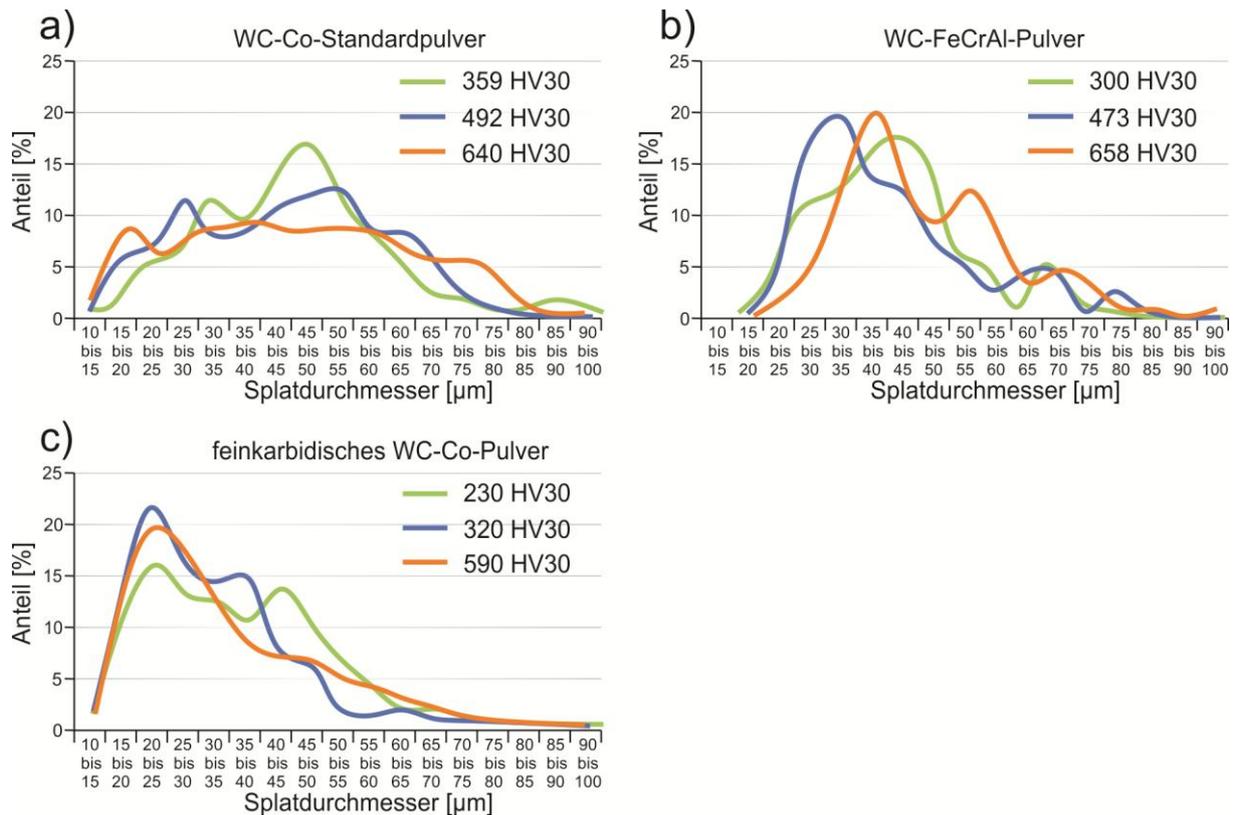


Abbildung 4.8.3-13: Verteilung der Splatdurchmesser auf Proben mit unterschiedlicher Härte für WC-Co Standardpulver (a), WC-FeCrAl Pulver (b) und feinkarbidisches WC-Co-Pulver (c) [Stud05, Stud08].

Abbildung 4.8.3-13 zeigt den Verlauf der Splatdurchmesser beim Abscheiden auf Stahlsubstraten unterschiedlicher Härte. Es ist zu erkennen, dass sich die mittleren Durchmesser der drei Pulver nicht wesentlich verändern. Dennoch ist bei genauer Betrachtung der durchschnittlichen Erscheinungsformen der Splats eine starke Veränderung der Splatmorphologie zu verzeichnen. Abbildung 4.8.3-14 zeigt, typische Morphologien der abgeschiedenen Splats auf den 3 Stahlsubstraten sowie 3-dimensionale Topographie-Aufnahmen in Falschfarbendarstellung. Die hier gezeigten Splats wurden mit den Spritzeinstellungen der Zentralpunkte im CCD Versuchsplan des jeweiligen Werkstoffes gespritzt.

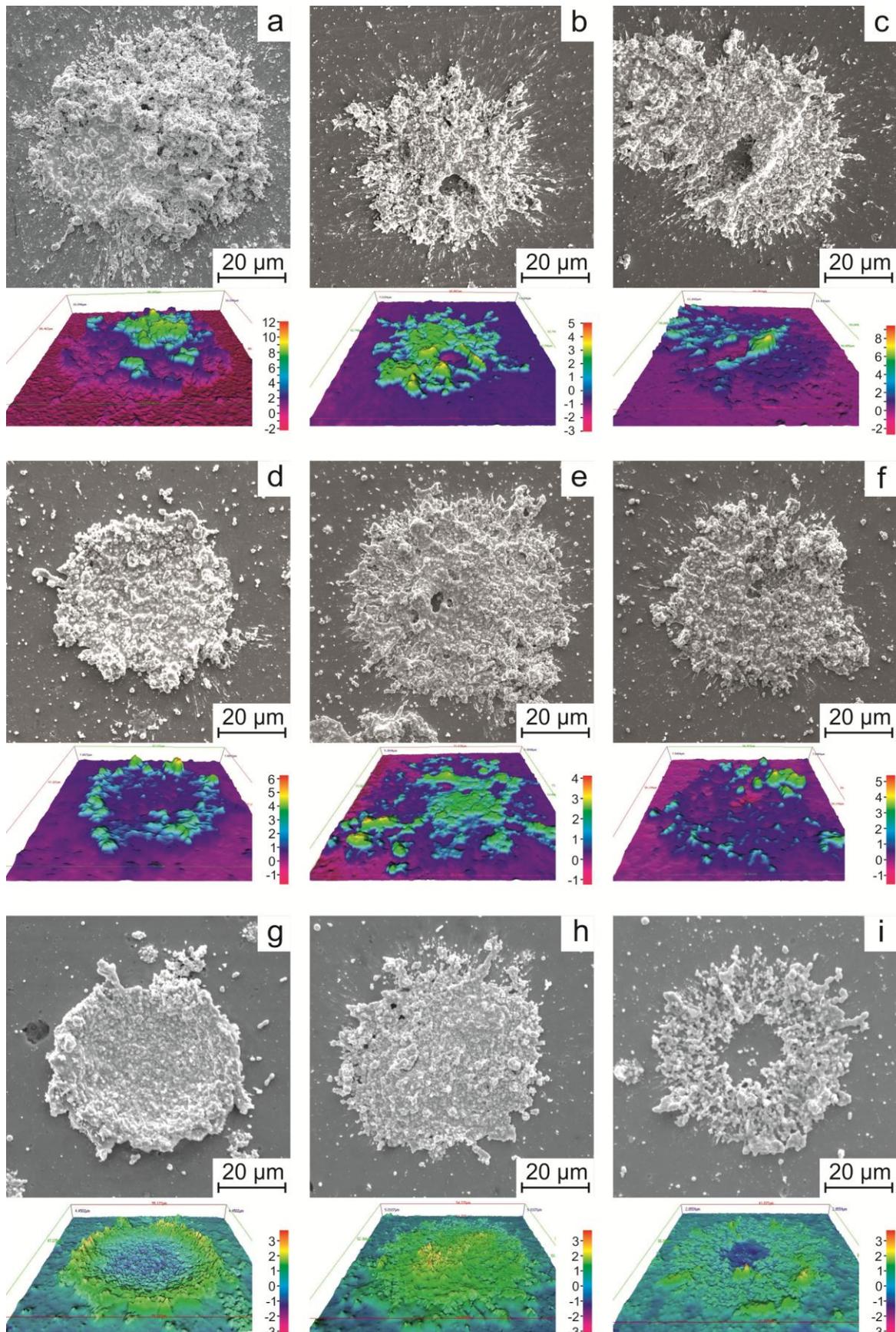


Abbildung 4.8.3-14: Typische Splatmorphologien der drei Spritzwerkstoffe beim Abscheiden auf unterschiedlich harten Substraten jeweils als REM-Aufnahme und als dreidimensionale Falschfarbendarstellung [Hus2014/1, Hus2014/2, Stud05, Stud08]

Es ist zu erkennen, dass sich die Erscheinungsform beim WC-Co-Standardpulver mit steigender Substrathärte nicht sehr stark verändert. Die Form verändert sich nur von einer bergförmigen hin zu einer flachen Topographie. Die Größe der beobachteten Splats bestimmt dabei die Höhe der Rauheitsspitzen, die zwischen 12  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  liegen (Abbildung 4.8.3-14a bis c). Im Gegensatz dazu weisen die meisten WC-FeCrAl-Splats auf dem weichsten der getesteten Substrate eine Talform auf. Diese verändert sich mit steigender Substrathärte hin zu einer flachen Form, die der des WC-Co-Standardpulvers auf hartem Substrat sehr ähnelt (Abbildung 4.8.3-14d bis f). Das feinkarbidische WC-Co weist bei Substraten mit nur 325HV30 ebenso wie das WC-FeCrAl-Pulver eine deutliche Talform auf. Bei steigender Härte durchläuft es die größte Formänderung der drei Pulver, da es bei Substrathärten von 464HV30 eine flache Bergform annimmt, bei Werten um 593HV30 jedoch mehrheitlich Splats des Blumentyps, ähnlich den beim Plasmaspritzen beschriebenen Blumen-Splats [Vog1996], zu finden sind. Die veränderten Morphologien, besonders an den Rändern der Splats, lassen bei allen drei Pulvern den Schluss zu, dass das Material beim Auftreffen auf einer härteren Oberfläche stärker zur Seite beschleunigt wird. Die zerfranste spritzerförmige Struktur der Ränder lässt darauf schließen, dass Teile des Materials seitlich weggeschleudert wurden. Des Weiteren erscheinen bei steigender Substrathärte vermehrt Hohlstrukturen in der Nähe des Zentrums der Splats und ringförmige Splats, in deren Mitte das Substrat zu erkennen ist. Dieses Erscheinungsbild äußert sich beim feinkarbidischen WC-Co-Pulver besonders stark, indem sogar große Bereiche im Zentrum der Splats frei vom Spritzwerkstoff sind. Das ringförmig haften gebliebene Material weist eine Struktur mit weichen Kanten und wenig scharfkantigen Karbiden auf. Dies legt nahe, dass die Fließfähigkeit während der Entstehung dieser Splats besonders hoch gewesen ist. Die scharfkantigen Vertiefungen im mittleren Bereich der Splats aus WC-Co-Standardpulver und WC-FeCrAl-Pulver weisen hingegen eine ähnliche Oberflächenstruktur auf, wie sie bei fragmentierten Partikeln zu finden ist. Dies spricht für einen geringen Aufschmelzgrad und eine geringe Fließfähigkeit des Materials in diesem Bereich. Die verminderte Fließfähigkeit der Substratoberfläche scheint daher einen unterschiedlichen Einfluss auf den Materialfluss beim Aufprall der Splats aus WC-Co-Standardpulver, WC-FeCrAl und feinkarbidischem WC-Co zu haben.

Abbildung 4.8.3-15 zeigt beispielhaft mittels Ionenpolitur hergestellte Querschliffe von WC-FeCrAl-Splats auf Substrat mit einer Härte von 300HV30 (oben) und Substrat mit einer Härte von 658HV30 (unten). Während der einschlagende Partikel im weichen Substrat eine Vertiefung von mehr als 4 $\mu\text{m}$  erzeugt, liegt die Verformung des gehärteten Substrates bei weniger als 1 $\mu\text{m}$ . Zudem sind am Rand des Splats auf weichem Substrat starke plastische Aufwerfungen des Substratwerkstoffes zu sehen. Die Anbindung des Splatmaterials an den Grundwerkstoff erscheint bei allen Tests auf weichen Stahlsubstraten weitgehend fehlerfrei. Bei Proben auf gehärtetem Stahl treten bei vielen Mittelgroßen bis großen Splats hingegen Anbindungsfehler oder gar höhlenartige Gebilde nahe der Splatmitte auf.

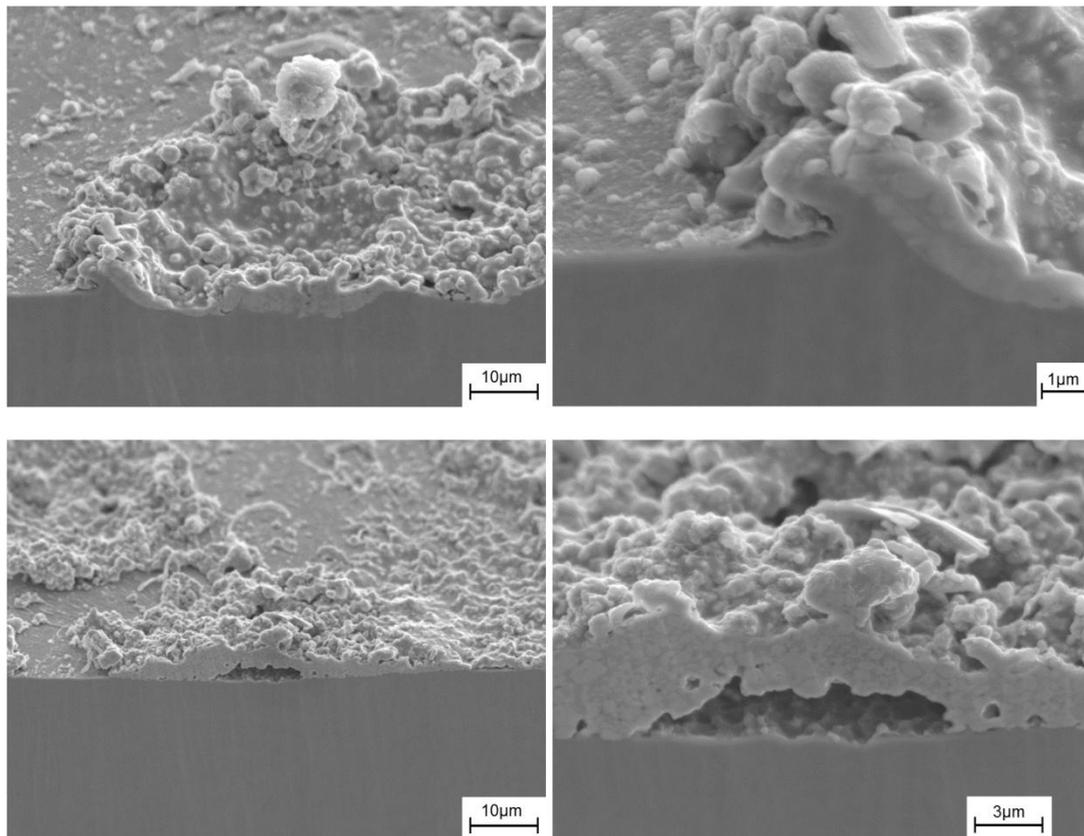


Abbildung 4.8.3-15: Ionenpolierte Querschliffe eines WC-FeCrAl Splats auf weichem Substrat mit 359 HV30 (oben) und auf gehärtetem Substrat mit 640 HV30(unten) [Hus2014/2].

Obwohl dieser Effekt nicht bei allen Splats auftritt kann gesagt werden, dass die Dichte der Anbindungsfehler auf hartem Substrat wesentlich höher liegt als auf weichem Substrat. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich die hohe kinetische Energie beim Aufprall der Partikel auf weichem Stahl zum Teil in Verformungsenergie des Substrates umwandeln kann. Die Folge ist ein gedämpfter Stoß, der mit hohen Flächenpressungen verbunden ist und die mechanische Verklammerung durch die Deformation der Oberflächen fördert. Bei harten Substraten wird weniger kinetische Energie in Verformungsenergie des Substrates umgewandelt. Die Energie muss entweder durch eine stärkere und schnellere Verformung des Partikelmaterials absorbiert werden (daher die spratzigen Ränder) oder führt zu einem elastischen Stoß, der ein teilweises Abprallen des Partikelmaterials zur Folge hat. Wenn ein Rückprallen im Zentrum eines Splats stattfindet, das Material aber währenddessen erstarrt, können sich die oben gezeigten Hohlräume bilden. Allein das feinkarbidische Pulver weist keine vergleichbaren hohlen Strukturen auf. Das Splatmaterial kann offenbar viel leichter fließen und erstarrt daher nicht in Zuständen, die die Bildung dieser Strukturen zulässt.

### Einfluss der Substrattemperatur auf die Splatbildung

Zur genaueren Auswertung wurden die Splats zunächst in 3 Größenkategorien aufgeteilt. Splats mit einem Durchmesser zwischen 10 und 40µm wurden dabei als kleine, zwischen 40 und 70µm als mittelgroße und zwischen 70 und 100µm als große Splats bezeichnet. Die Einteilung ergibt sich aus einer gleichmäßigen Dreiteilung der beobachteten Splatdurchmesser, die generell zwischen 10 und 100µm liegen. Abbildung 4.8.3-16 zeigt die Verläufe der Häufigkeiten der Splats in den drei Kategorien mit steigender Substrattemperatur.

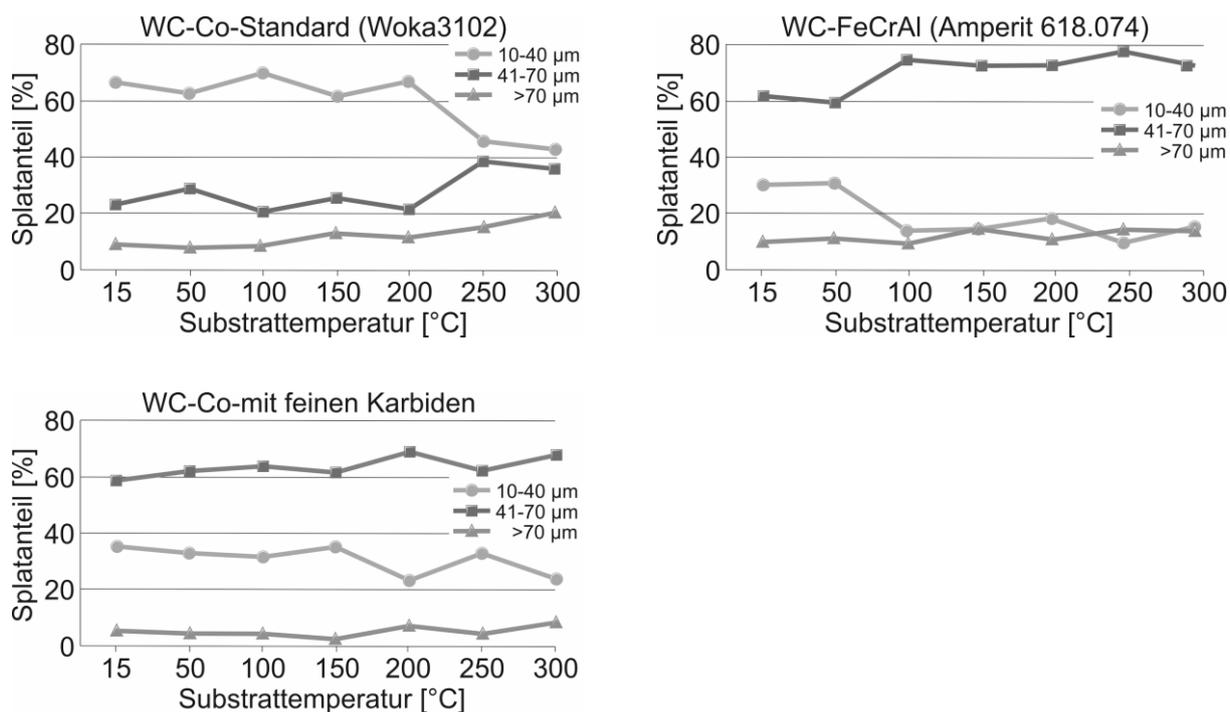


Abbildung 4.8.3-16: Verlauf der Häufigkeiten für kleine, mittelgroße und große Splats bei steigenden Substrattemperaturen für WC-Co Standardpulver (a), WC-FeCrAl Pulver (b) und feinkarbidisches WC-Co-Pulver (c). Die Auswertung wurde durch digitale Bilderkennung der im Messbereich vorhandenen Splats durchgeführt [Hus2014/2, Stud08, Stud09].

Es kann festgestellt werden, dass mit steigenden Substrattemperaturen der Anteil der kleinen Splats sinkt und der Anteil mittelgroßer Splats steigt. Der Anstieg des Anteils großer Splats ist im Vergleich sehr viel schwächer bzw. nicht vorhanden. Der Anstieg der Häufigkeit mittelgroßer Splats erfolgt nicht kontinuierlich sondern sprunghaft für das WC-Co-Standardpulver und das WC-FeCrAl-Pulver. Beim Standardpulver liegt dieser Anstieg in einem Bereich zwischen 200 und 250°C, wobei die Temperaturen bei WC-FeCrAl Pulvers mit 50 bis 100°C deutlich niedriger liegen.

Der genaue Grund für diesen plötzlichen Anstieg ist bislang nicht vollständig geklärt. Es kann angenommen werden, dass die geringere Temperaturdifferenz zwischen Splatmaterial und Substrat zu einer langsameren Abkühlung des Spritzwerkstoffes führt und so das E-Modul, die Härte oder die Viskosität des Partikelmaterials einen kurzen Moment länger für eine verbesserte Fließfähigkeit bei der Verformung während des Aufpralls sorgt. Da mit Hilfe der verwendeten Vorrichtung nur Substrattemperaturen bis maximal 300°C getestet werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass der Effekt nicht von einer temperaturbedingten Aufweichung des Substratmaterials hervorgerufen wird. Spannungsabbau oder das Ausheilen von Versetzungen, welche die mechanischen Eigenschaften der Substrate beeinflussen, beginnen erst bei höheren Temperaturen. Eine Analyse der Splatmorphologien unterstützt die Annahme, dass es sich um eine verbesserte Fließfähigkeit des Partikelmaterials handelt. Abbildung 4.8.3-17 zeigt eine Veränderung der Splatmorphologie mit zunehmender Substrattemperatur. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied in der Splatmorphologie der drei Pulver zu beobachten. Beim WC-Co-Standardpulver verändert sich die Splatform von einer bergförmigen (bei 50°C) über eine flache (bei 150°C) hin zu einer talförmigen Struktur (bei 300°C). Beim WC-FeCrAl-Pulver verläuft die Entwicklung der Splatformen sehr ähnlich, jedoch sind bei 300°C viele talförmige Splats zu erkennen, die eine ringförmige Struktur aufweisen, also einen Bereich im Zentrum haben, der frei von Spritzzusatzmaterial ist. Dieser Effekt ist beim feinkarbidischen WC-Co-Pulver noch um einiges stärker als beim WC-FeCrAl-Pulver. Die ringförmigen Splats treten bereits bei 150°C auf und nehmen bei 300°C häufig extreme Formen an, wie z.B. in Abbildung 4.8.3-17i. Zusätzlich ist zu bemerken, dass beim feinkarbidischen WC-Co-Pulver bereits bei Raumtemperatur die meisten Splats keine bergförmige sondern eine talförmige Struktur aufweisen.

Bei einer quantitativen Analyse des durchschnittlichen Anteils an bergförmigen, konkaven und ringförmigen Splats fällt auf, dass ebenso wie bei der Analyse der Splatgrößen, ein sprunghafter Verlauf der Kurven zu sehen ist. Auch hier tritt dieser Sprung beim WC-FeCrAl Pulver bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf als beim WC-Co-Standardpulver. Abbildung 4.8.3-18 zeigt die Entwicklung der Anteile bergförmiger, talförmiger und ringförmiger Splats mit steigender Substrattemperatur.

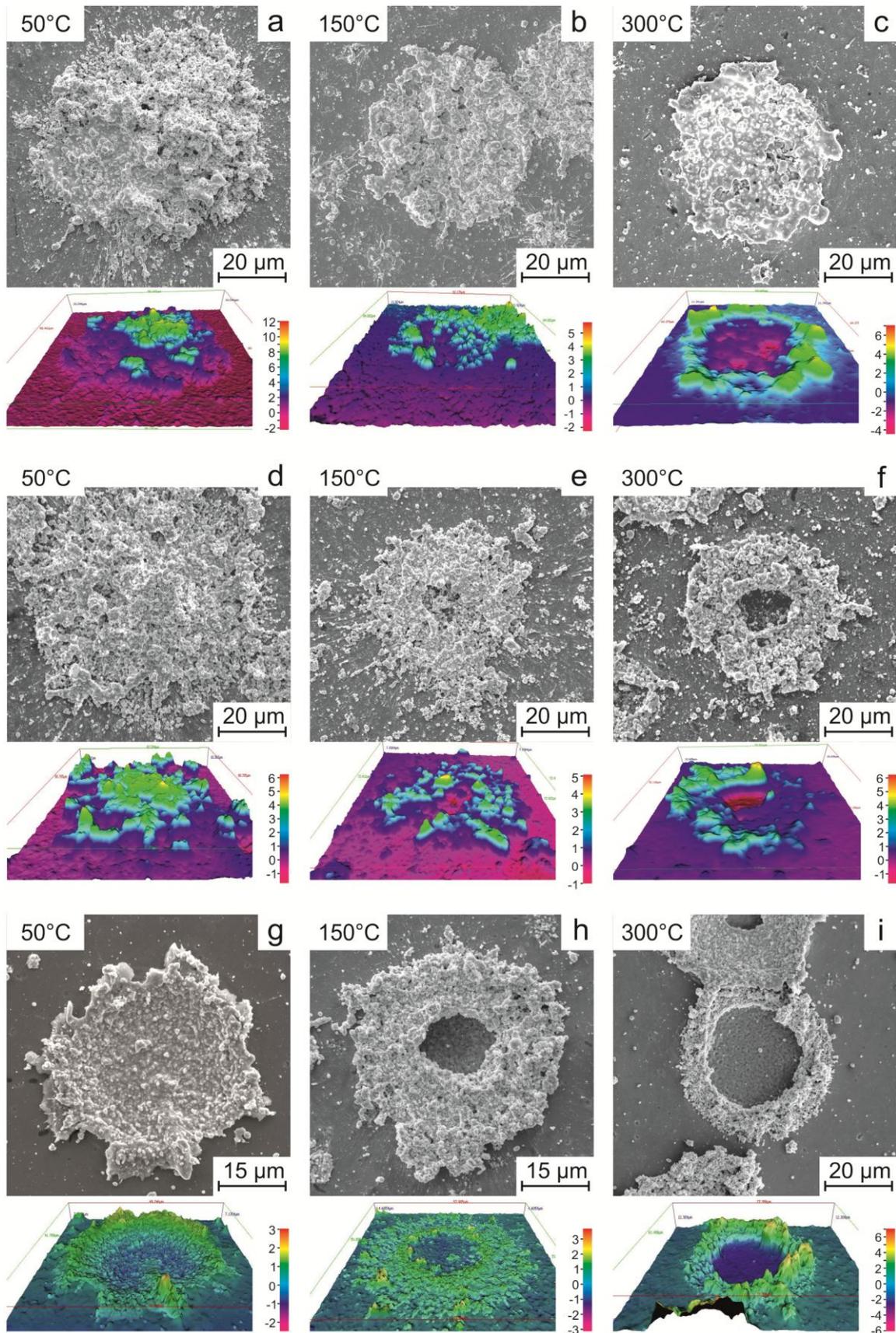


Abbildung 4.8.3-17: REM-Aufnahmen und dreidimensionale Falschfarbendarstellung der Topographie typischer WC-Co-Splats bei 50°C (links), 150°C (mittig) und 300°C (rechts) [Hus2014/1, Hus2014/2, Hus2014/3, Stud08, Stud09]

## Ergebnisse und Diskussion

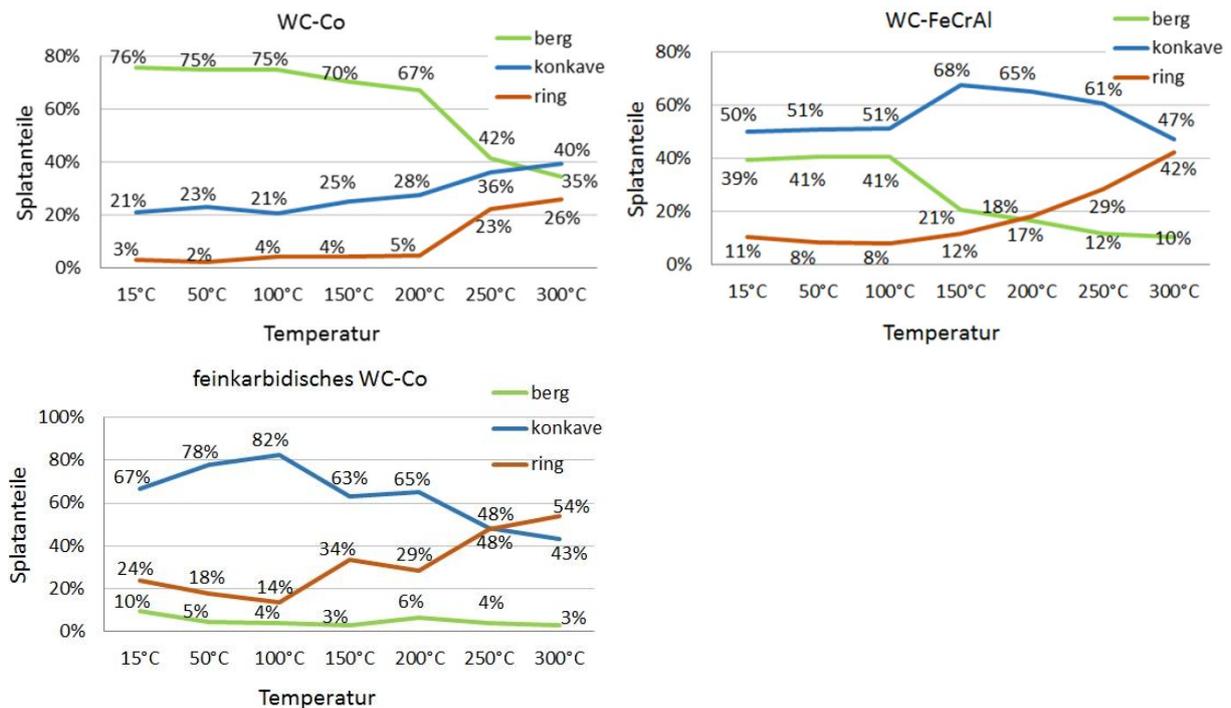


Abbildung 4.8.3-18: Durchschnittliche Anteile bergförmiger, konkaver und ringförmiger Splats bei Temperaturen zwischen 15°C und 300°C für WC-Co Standardpulver (links) und WC-FeCrAl Pulver (rechts) [Hus2014/2, Hus2014/3, Stud08, Stud09]

Entsprechend der Splatformen kann angenommen werden, dass sich der Verformungsgrad der Splats mit zunehmender Substrattemperatur vergrößert. Bemerkenswert ist, dass das feinkarbidische WC-Co-Pulver bereits bei Raumtemperatur hauptsächlich Splatformen aufweist, die einen höheren Umformgrad aufweisen als die der beiden anderen Pulver. Das WC-FeCrAl-Pulver hingegen weist gegenüber dem WC-Co-Standardpulver einen früheren Umschlag der Splatformen auf, der zu Splats mit hohem Umformgraden führt (Abbildung 4.8.3-18b). Da jedoch die Partikelfraktionen aller drei Materialien gleichermaßen im Bereich von  $-45+15 \mu\text{m}$  liegen, ist davon auszugehen, dass hier die Karbidgröße eine entscheidende Rolle spielt. Diese ist beim WC-Co-Standardpulver etwa doppelt so groß als beim WC-FeCrAl-Pulver und beim feinkarbidischen Pulver sogar um eine Größenordnung geringer als bei den anderen Pulvern (Abbildung 3.2). Es wäre möglich, dass sich die in den Untersuchungen gezeigten Splatformen und damit die Verformungsgrade aus einer Überlagerung der Substrattemperatur und der Karbidgrößen in den Pulverpartikeln ergeben. Der Effekt, dass bei gleichem Feststoffgehalt zweier Suspensionen, große Partikel die Viskosität des Fluids stärker erhöhen als feine Partikel, ist aus der Strömungstechnik bekannt [Ngu2007, Mah2012]. GUILMANY et al. beschreiben auch eine direkte Verbindung zwischen der

Karbidgröße und der Fließfähigkeit von Spritzpulvern [Gui2006]. Eine weitere Theorie, wie die Karbidgröße die Fließeigenschaften des Splatmaterials beeinflussen könnte, ist das Reiben/Abstützen der Karbide aufeinander. Ein solcher Mechanismus könnte mehrere Auswirkungen auf das Fließverhalten des Materials haben. In Abbildung 4.8.3-19 wird schematisch dargestellt, wie Karbide, die sich im Bereich der Zone hoher Kontaktdrücke aufeinander abstützen, die Verformung eines Partikels während des Aufpralls beeinflussen könnten.

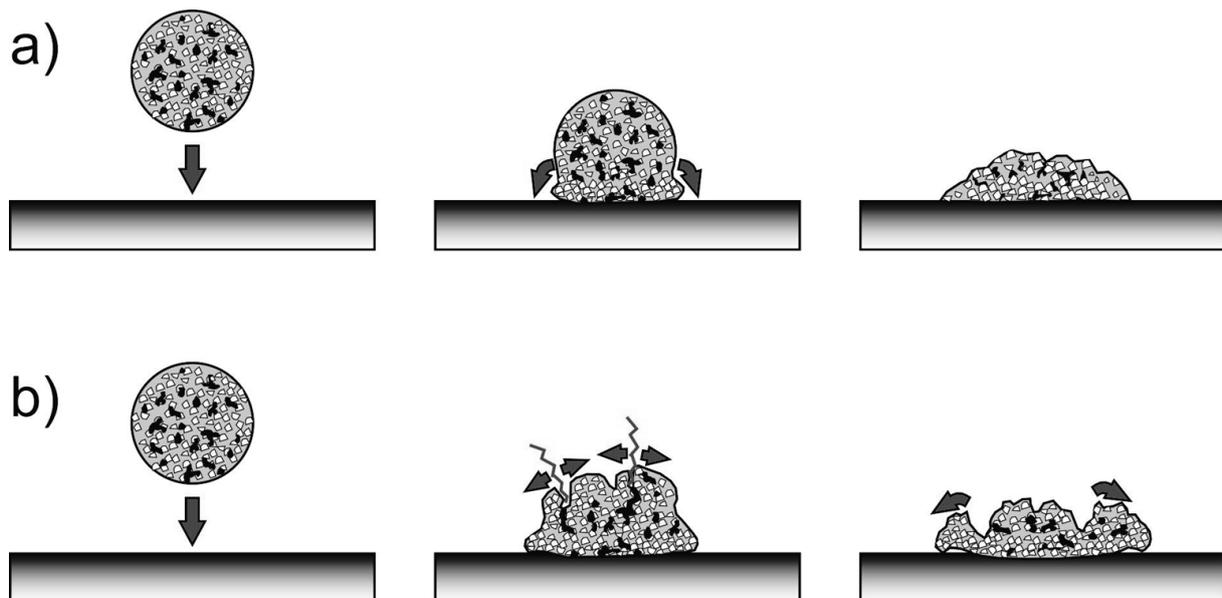


Abbildung 4.8.3-19a: Mechanismus gleichförmiger plastischer Verformung des Partikelmaterials beim Aufprall (a) und Mechanismus des Aufbrechens von nicht vollständig aufgeschmolzenen Partikeln während der plastischen Deformation beim Aufprall (b) [Til2013/1].

Der in Abbildung 4.8.3-19a dargestellte Mechanismus beruht darauf, dass sich im Zentrum der Kontaktzone zwischen Partikel und Substrat ein Bereich hoher Viskosität bildet, da sich die Karbide aufeinander abstützen. Daher fließt das Material oberhalb dieses Bereiches an den Partikelrändern entlang bis zur Substratoberfläche und es bildet sich ein bergförmiger Splat. Die zu erwartende Oberflächenstruktur eines Splats, der sich auf diese Weise gebildet hat, wäre eine bergige Form mit einer matrixreichen Oberfläche mit runden Formen, die auf Fließbewegungen hindeuten.

Bei dem in Abbildung 4.8.3-19b gezeigten Mechanismus bildet sich ebenfalls eine Zone geringer Fließfähigkeit in der zentralen Kontaktzone des Splats. Das Material oberhalb dieser Zone fließt jedoch nicht in Richtung des Substrates, sondern wird durch die verbleibende kinetische Energie auseinandergerissen. Dies könnte z.B. durch im Partikel eingeschlossene Poren oder Bereiche mit hoher Karbidichte begünstigt werden. Das aufgebrochene Material

verformt sich dann seitwärts in Richtung des Substrates. Die zu erwartende Oberfläche ist ein bergiger Splat mit sehr schlechter Anbindung des randnahen Materials an das Substrat und einer scharfkantigen Oberfläche, wie sie bei fragmentierten Partikeln vorkommt. Abbildung 4.8.3-20a und b zeigen eine Splatform, die beim Abscheiden von WC-Co-Standardpulver mit vergleichsweise niedrigen durchschnittlichen Temperaturen (1530°C - 1570°C) und Geschwindigkeiten (630 - 697 m/s) beobachtet wurde. Sowohl die oberflächliche Struktur, als auch der Querschliff dieser Splat-Typen entspricht eher dem Erscheinungsbild, das bei dem in Abbildung 4.8.3-19b beschriebenen Verformungsmechanismus erwartet wird. Zusätzlich zeigt der in Abbildung 4.8.3-20c dargestellte, auf der gleichen Probe haftende Partikel, einen niedrigen Aufschmelzgrad und Risse auf der Oberseite, welche die Theorie des Materialaufreißens bei niedrigen Aufschmelzgraden unterstützt.

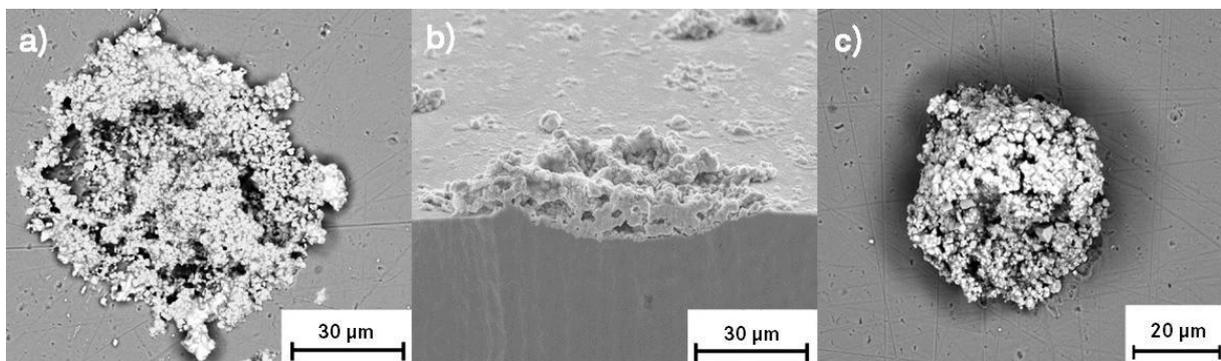


Abbildung 4.8.3-20: REM-Aufnahmen von Splats aus WC-Co-Standardpulver, die bei niedrigen Temperaturen und Geschwindigkeiten (1530 - 1570°C und 630 - 697 m/s) verspritzt wurden. Draufsicht im RE-Modus (a), ionenpolierter Querschliff im SE-Modus (b) und ein nahezu unverformter Splat als Draufsicht im RE-Modus (c) [Til2013/1, Hus2015].

Die in Abbildung 4.8.3-20 abgebildeten Splatformen wurde jedoch fast ausschließlich auf Proben gefunden, die mit Partikeln aus WC-Co-Standardpulver bei geringen Geschwindigkeiten und Temperaturen beschichtet wurden. Bei Proben, deren Splats mit höheren Geschwindigkeiten und Temperaturen aufgebracht wurden, kommen Splats mit der hier dargestellten hohen Porosität nur selten vor. Die vorherrschenden Splatformen entsprechen überwiegend der flachen bis talförmigen Struktur (siehe Abbildung 4.8.3-18). Splats, die sehr typische Merkmale des in Abbildung 4.8.3-19a dargestellten Abflachungsmechanismus aufweisen konnten jedoch auf keiner der Proben eindeutig identifiziert werden. Es kann daher festgehalten werden, dass es durchaus bergförmige Partikel gibt, die sich nach dem in Abbildung 4.8.3-19b beschriebenen Mechanismus verformen. Bei höheren Aufprallgeschwindigkeiten und

Aufschmelzgraden verlieren sich jedoch die für den Mechanismus typischen Merkmale, sodass davon auszugehen ist, dass sich die Fließfähigkeit des Materials erhöht, und sich ein anderer Mechanismus durchsetzt, der zu flachen bis tafelförmigen Splats mit einem dichteren Gefüge führt. Die Fließfähigkeit des Partikelmaterials verbessert sich jedoch eindeutig mit feiner werdenden Karbiden, was anhand des deutlich höheren Verformungsgrades der Splats bei gleichen Substrattemperaturen zu erkennen ist. Die in Abbildung 4.8.3-17f, h und i sichtbaren Ringformen der Splats sind daher am besten dadurch zu erklären, dass das Material während der Verformung so fließfähig ist, dass die Oberflächenspannung nicht ausreicht, um den Partikel zusammenzuhalten. Das Material fließt daher weiter radial aus der Mitte der vom Aufprall verursachten Vertiefung im Substrat heraus bis die Mitte aufreißt und sich eine Ringform bildet. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln kann jedoch nicht geklärt werden, ob die Karbidgröße lediglich die allgemeine Viskosität der Materialien beeinflusst, oder ob die Theorie des Abstützens der Karbide in der Kontaktzone die unterschiedlichen Verformungsgrade der Pulver verursachen. Die gezeigten Ergebnisse unterstützen zwar die vorgeschlagenen Theorien, dürfen an dieser Stelle jedoch nicht als eindeutige Beweise missverstanden werden. Mehr Aufschluss über das tatsächliche Fließverhalten des Partikelmaterials unter verschiedenen Spritzbedingungen und den Einfluss, den die Karbidgröße auf das Fließverhalten hat, könnten beispielsweise aufwendige Simulationen liefern, welche das Vorhandensein fester Bestandteile im Partikelmaterial berücksichtigen.

### Überlagerung von Splats

Die Beobachtung der unterschiedlichen Ausprägungen einzelner Splats allein sorgt nur bedingt für ein besseres Verständnis des Schichtaufbaus. Obwohl dadurch beispielsweise die Mechanismen der Materialverformung und des Materialverlustes untersucht werden können, sind die Erkenntnisse nicht zwangsläufig auf die Interaktion mehrerer Splats übertragbar. Einer der wichtigsten Parameter, der bei der Beurteilung von HVOF-gespritzten Schichten in der Industrie herangezogen wird, ist die Porosität. Diese hängt systematisch bedingt von der Morphologie der sich überlagernden Splats ab. Die in Kapitel 2.6 genannten theoretischen und experimentellen Arbeiten beschäftigen sich jedoch in der Regel nur mit einzelnen Splats. Aufgrund der geringen Größe und hohen Geschwindigkeiten der Partikel sowie der schnell ablaufenden Deformations- und Erstarrungsprozesse ist eine direkte Beobachtung des Prozesses der Schichtbildung experimentell kaum realisierbar. Neueste numeri-

sche Ansätze vereinfachen das System oft stark, um in überschaubarer Rechenzeit die Interaktion einer ausreichend großen Anzahl von Splats realisieren zu können. Die Modelle rechnen dabei in der Regel mit homogen aufgebauten Partikeln ohne innere Poren und Feststoffanteile. Die Porosität, die sich aus diesen Partikelmodellen ergibt basiert daher allein auf der unvollständigen Füllung von Spalten und Kanten [Wie2014]. Poröse Strukturen, wie sie bei langsamen Partikeln im Inneren (Abbildung 4.8.3-20b) oder im Randbereich zu finden sind, werden hier nicht berücksichtigt. Die Frage, ob diese morphologischen Eigenheiten auch die Porosität von HVOF-gespritzten Cermet-Schichten mitbeeinflusst, wird im Folgenden anhand der Ergebnisse der Versuche zur Überlagerung mehrerer Splats erörtert.

### Korrelation der Porosität mit der Splatform

Zunächst kann eine klare Korrelation zwischen Splatformen und der metallographisch ermittelten Porosität gefunden werden. Abbildung 4.8.3-21 zeigt den nahezu linearen Zusammenhang zwischen einer zunehmenden Anzahl talförmiger Splats und einer sinkenden Porosität für das WC-Co-Standardpulver.

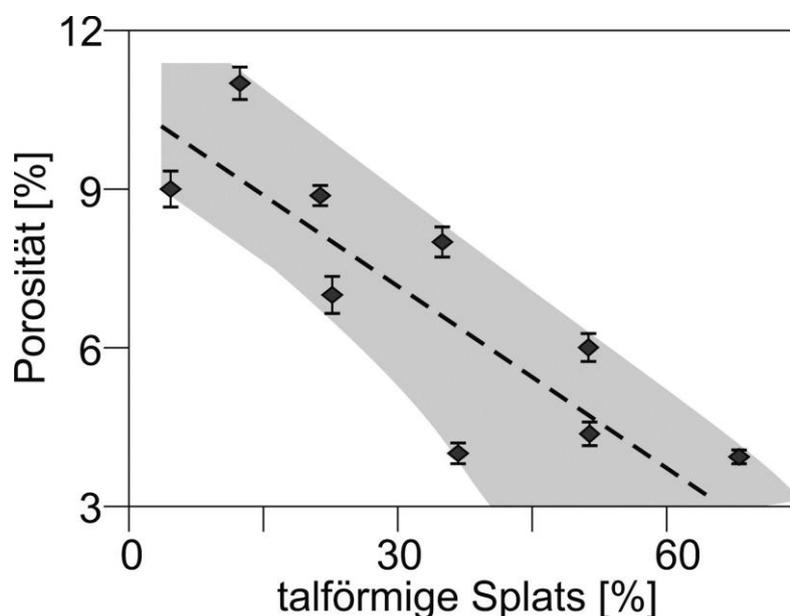


Abbildung 4.8.3-21: Metallographisch ermittelte Schichtporosität über den relativen Anteil talförmiger Splats beim HVOF-Spritzen von WC-Co-Standardpulver (Woka 3102) in 9 Versuchen mit steigenden Kerosin- und Sauerstoffflüssen [Til2013/1].

Es ist jedoch unklar, ob der Rückgang der Porosität eine direkte Folge der sich verändernden Fließeigenschaften der Splats ist, oder ob Mechanismen, wie

die Kompaktierung, durch das Auftreffen schneller Partikel auf bestehende poröse Strukturen, das Sinken der Porosität bewirken. XUE et al. beschreiben auch die Entstehung von Poren durch das unvollständige Auffüllen von Oberflächenunebenheiten beim Plasmaspritzen von Zirkon [Xue2007]. Es ist jedoch zu vermuten, dass sich die bestimmenden Mechanismen beim HVOF-Spritzen, durch die hohe kinetische Energie und den hohen Anteil fester Karbide in den Cermet-Partikeln, von denen beim Plasmaspritz unterscheiden. Zur Klärung, welcher Mechanismus hier vorherrscht, wurden Querschliffe von sich überlagernden Splats angefertigt. Um möglichst ähnliche Bedingungen wie während des Beschichtungsvorgangs zu gewährleisten und eventuelle Adsorbate auf der Substratoberfläche zu verdampfen, wurden die Proben während der Versuche beheizt. Die Temperatur wurde auf Basis thermographischer Messungen der Durchschnittstemperatur beim Beschichten rohrförmiger Substrate mit Spritzparametern nach Tabelle 4.8.3-2 auf 220°C festgelegt.

Eine wichtige Voraussetzung für die Identifikation der Mechanismen, die das Gefüge in den überlagernden Zonen beeinflussen, ist die Feststellung der Reihenfolge, in der die Partikel auf die Oberfläche treffen. Dazu wurden die untersuchten Proben in jeweils 3 Schritten mit Splats beschichtet. Nach jedem Schritt wurde die Oberfläche im REM dokumentiert, die Reihenfolge der identifizierbaren Splats festgestellt und Bereiche für einen Querschliff ausgesucht. Abbildung 4.8.3-22 zeigt die schrittweise Zunahme der Splatdichte auf einer der Proben, die im Folgenden genauer beschrieben wird. Die hierfür verwendeten Spritzparameter sind in Tabelle 4.8.3-1 aufgeführt.

Tabelle 4.8.3-2: Spritzparameter zum Abscheiden sich überlagernder Splats in 3 Durchgängen und zum Abscheiden einer 300 µm dicken Schicht für thermographische Analysen der Substrattemperatur sowie der Porenstruktur

Kerosinfluss [l/h]	Sauerstofffluss [l/min]	Spritzabstand [mm]	Pulverförderrate [g/min]	Substratvor- wärmung [°C]
20.0	780.0	325	64	220

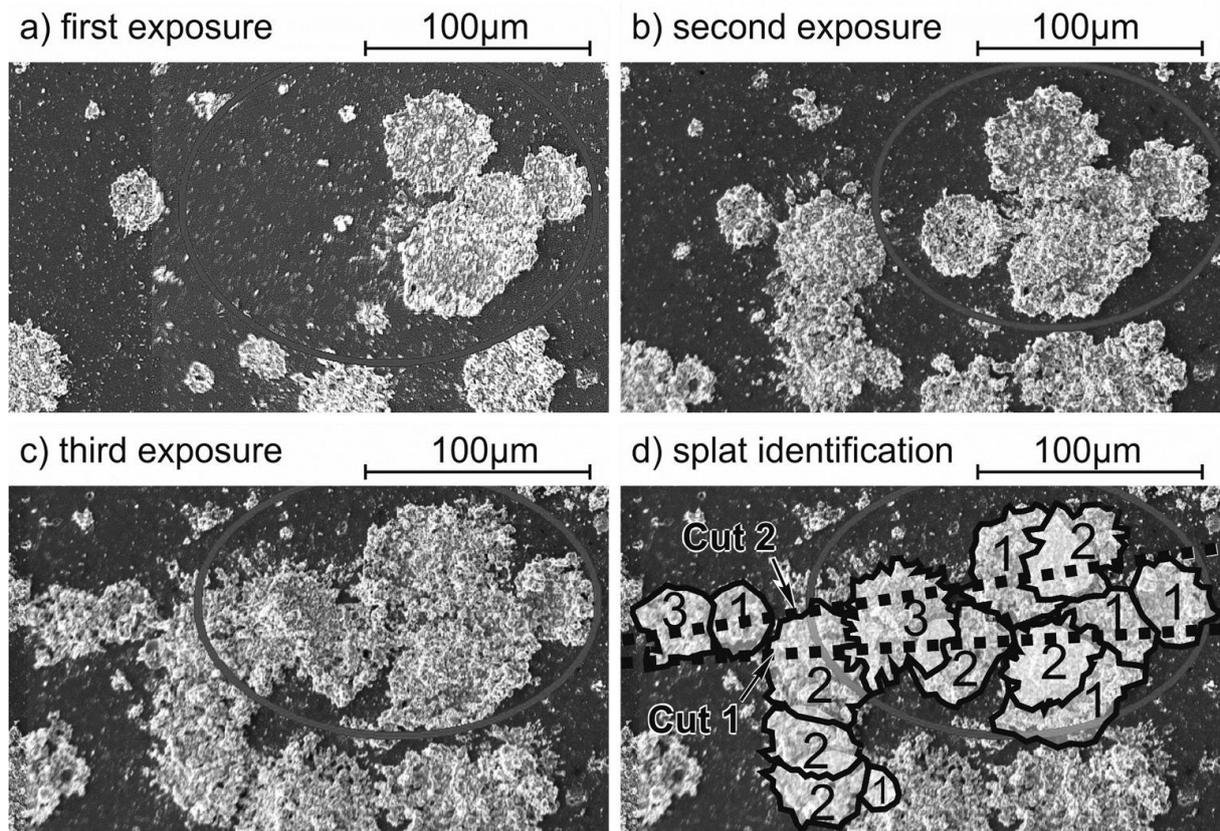


Abbildung 4.8.3-22: REM-Aufnahmen einer ausgewählten Stelle mit stark überlagerten Splats. Die Bilder a, b und c zeigen die Zunahme der Splatdichte nach jedem Abscheidvorgang bei 200x Vergrößerung. Abbildung d beziffert für jeden Splat den Spritzdurchgang in dem die Splats erzeugt wurden sowie die Schnittlage für die Querschliffe (Cut 1 und Cut 2) [Hus2015, Stud14].

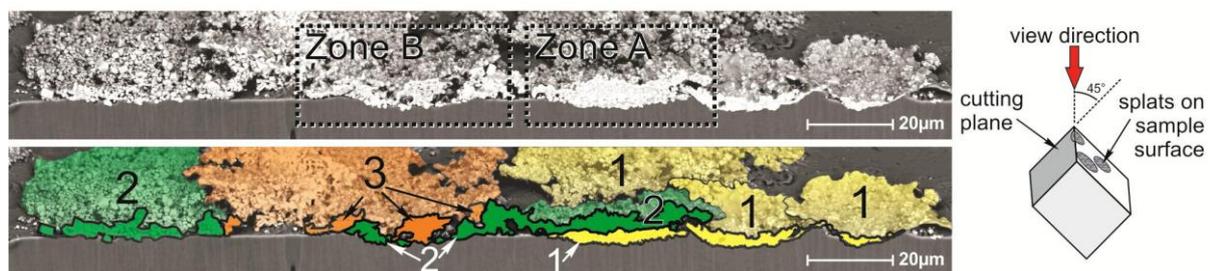


Abbildung 4.8.3-23: Querschliff des untersuchten Bereiches im RE-Modus (oben) und mit überlagerten Nummern, die den Spritzdurchgang anzeigen, in dem die Splats aufgebracht wurden (unten) [Hus2015, Stud14]

Der Querschliff des mit Cut 1 bezeichneten Schnittes ist in Abbildung 4.8.3-23 dargestellt. Die Aufnahme zeigt die komplette Breite des zu untersuchenden Bereiches einmal im reinen Rückstreuelektronenmodus (oberes Bild) und mit Markierungen, die jedem Splat den Spritzdurchgang zuordnen, in dem er ab-

geschieden wurde. Im oberen Bild sind die Zonen A und B markiert, die als repräsentativ für die beiden in der Untersuchung gefundenen Überlagerungsmechanismen angesehen werden und im Folgenden näher beschrieben werden.

Zone A zeigt zwei Splats, die nahezu mittig aufeinander liegen. In der vergrößerten Darstellung (Abbildung 4.8.3-24) sieht man, dass auf dem gestrichelt gekennzeichneten Interface zwischen den Splats nahezu keine Poren zu sehen sind. Lediglich in den äußeren 10  $\mu\text{m}$  an den Rändern der Splats bildet das Material des oberen Splat Fließstrukturen, die zeigen, dass das Material hier noch eine kurze Zeit parallel zur Oberfläche geflossen ist, bevor es erstarrte. Unterhalb dieser Randzonen finden sich Hohlräume, die im Querschliff ca. 2 bis 15  $\mu\text{m}^2$  ausmachen. Am rechten Bildrand ist ebenfalls die Interaktion mit einem benachbarten Splat aus dem ersten Spritzdurchgang zu sehen. Der Materialfluss des überlagernden Splat fließt hier ohne feste Anbindung an den benachbarten Splat über dessen Rand hinweg. Darunter bildet sich ebenfalls ein Hohlraum.

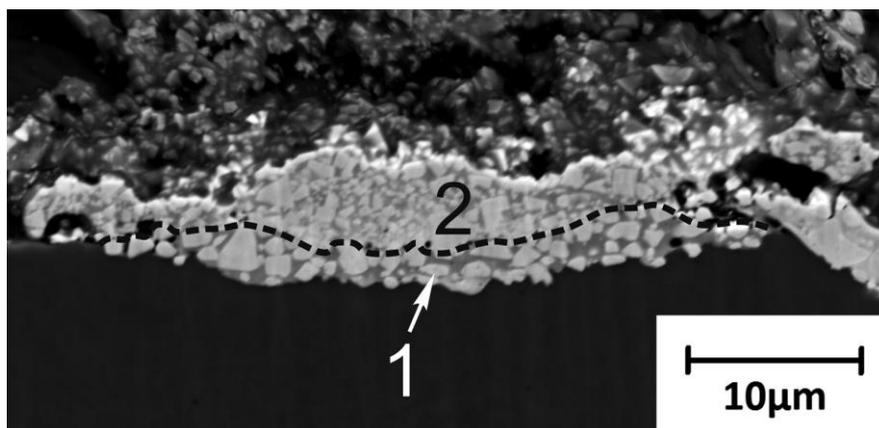


Abbildung 4.8.3-24: Nahaufnahme der Zone A. Das Interface ist durch die sehr unterschiedliche Karbidgröße der beiden Splats zu erkennen und durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet [Hus2015, Stud14].

Das nahezu defektfreie Interface im mittleren Bereich der aufeinander liegenden Splats ist auf die hohe Flächenpressung im Zentrum unter dem zuletzt auftreffenden Splat zurückzuführen. FAUCHAIS et al. fasst die Ergebnisse theoretischer Berechnungen mehrerer Forschergruppen zusammen, die den Kontaktdruck unter aufschlagenden Flüssigkeitstropfen berechneten [Fau2004]. Darin wird klar, dass der Druck in der Mitte der Kontaktzone am höchsten ist und zum Rand hin rapide abnimmt. Die vergleichsweise porösen Bereiche in den Randzonen des Splat-Interface resultieren demnach aus dem vergleichsweise geringen Kontaktdruck zwischen den Splats. Im äußeren rechten Bild-

bereich, wo der obere Splat aus Spritzvorgang 2 einen benachbarten Splat überlagert, kommt hinzu, dass das seitlich fließende Material dort über den erhöhten Rand des zuvor abgeschiedenen Splat hinweg fließt und dabei leicht nach oben umgelenkt wird. Dadurch verliert das Material die Anbindung an das darunter liegende Substrat und bildet beim Erstarren einen Überhang, unter dem sich ein vergleichsweise großer Hohlraum von ca.  $10 \mu\text{m}^2$  bildet.

Abbildung 4.8.3-25 zeigt den als Zone B gekennzeichneten Bereich von Abbildung 4.8.3-23. Der Querschliff schneidet einen Bereich in dem sich zwei nahe beieinander abgeschiedene Splats am Rand überlagern. Der obere Splat stammt aus dem dritten, der untere aus dem zweiten Abscheidevorgang.

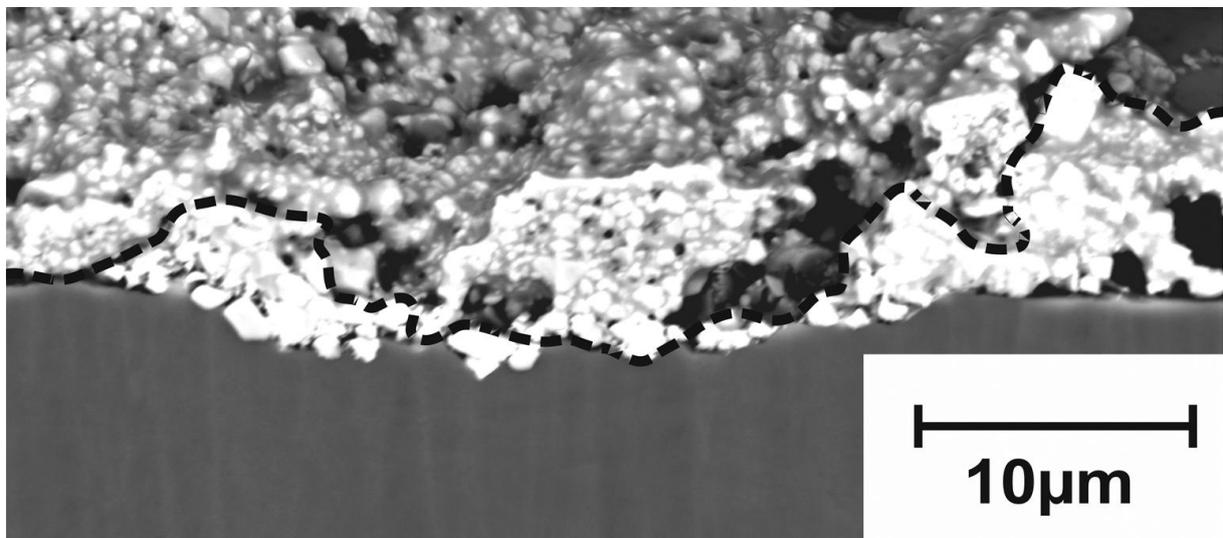


Abbildung 4.8.3-25: Zerklüftetes Interface im Randbereich zweier sich nur wenig überlagernder Splats aus dem zweiten (unterer Splat) und dritten Spritzdurchgang (oberer Splat) [Hus2015, Stud14].

Das Bild zeigt eine sehr zerklüftete Struktur mit großen komplex geformten Hohlräumen. Die Anbindung des Materials an das Substrat sowie der Splats zueinander ist durchgehend unvollständig und von porösen Strukturen dominiert. Das Material, welches hier ineinander geflossen ist, wurde offenbar durch wenig bzw. keinen Druck miteinander verbunden. Die locker ineinandergreifenden Fließstrukturen bilden Hohlräume von mehr als  $10 \mu\text{m}^2$  im Querschliff. Diese Beobachtung konnte auf sämtlichen Proben mit überlagerten Splats in unterschiedlich starker Ausprägung gemacht werden. Die Größe und Form dieser Hohlräume entspricht in hohem Maße den Porenstrukturen, die in dicken (mehrere hundert  $\mu\text{m}$  starken) HVOF-gespritzten Cermet-Schichten zu finden sind. Daher ist zu vermuten, dass der Ursprung der Porosität in HVOF-gespritzten Schichten auf die Hohlräume zurückzuführen ist, die in Bereichen zu finden sind, in denen sich benachbarte Splats nur am Rand überlagern. Be-

reiche unterhalb des Zentrums eindeutig identifizierbarer Splats hingegen zeigen in allen Versuchen nur wenige, sehr kleine Poren ( $<1 \mu\text{m}^2$ ). Erstaunlicherweise ist die Anzahl und Größe von Poren in Bereichen, in denen das Zentrum eines Splats auf dem Rand eines zuvor abgeschiedenen Splats liegt, ebenfalls sehr gering. Abbildung 4.8.3-26 zeigt einen solchen Bereich. In der Nahaufnahme (rechts) wird deutlich, dass im Randbereich des als Nummer 2 gekennzeichneten Splats ein Teil des Materials über die Kante des stark verformten Substrates hinweggeflossen ist. An dieser Stelle wäre ein Überhang oder ein Hohlraum unterhalb dieses Bereiches zu erwarten. Der mit der Nummer 3 gekennzeichnete Splat überlagert diesen Bereich jedoch relativ mittig. Der starke Knick des in der Vergrößerung dargestellten Randbereiches des unteren Splats, lässt vermuten, dass es einen Überhang gegeben hat, der durch das Auftreffen des folgenden Splats im dritten Spritzdurchgang zum Substrat hin verformt wurde. Der Hohlraum unter dem Überhang könnte so geschlossen worden sein.

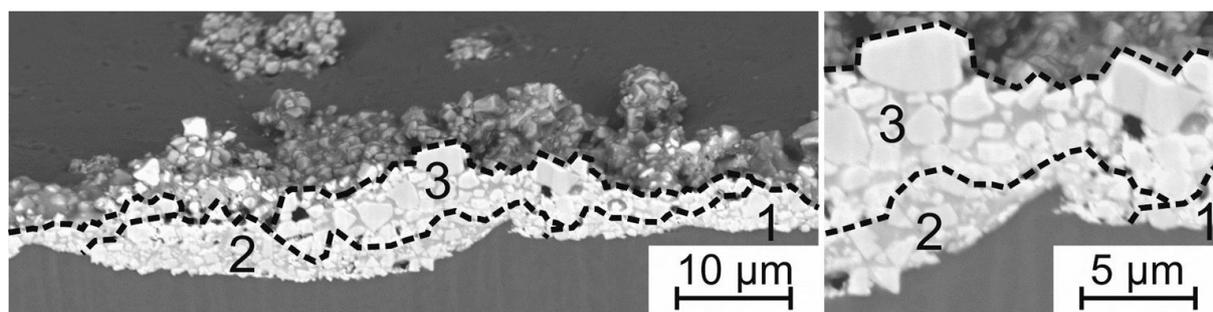


Abbildung 4.8.3-26: Übersichtsaufnahme (links) und Vergrößerung (rechts) eines Bereiches in dem der Randbereich eines talförmigen Splats mittig von einem danach aufgetroffenen Splat überlagert wird [Hus2015, Stud14].

Diese Beobachtung zeigt, dass die Annahme, Poren hätten ihren Ursprung in der unvollständigen Überlagerung von Randbereichen zwischen Splats, zwar zulässig ist, jedoch nicht alle dieser Ereignisse zwangsläufig zu groben Poren führen. Einige dieser Strukturen können durch später auftreffende Partikel geschlossen werden, sofern diese relativ mittig auf die poröse Stelle auftreffen. Der hohe Kontaktdruck am Interface verformt die feingliedrige poröse Struktur des unteren Splats und schließt die Poren teilweise oder sogar vollständig.

Abbildung 4.8.3-27 zeigt den mit einem Cross-Section-Polisher hergestellten Querschliff einer Schicht, die mit den gleichen Spritzparametern hergestellt wurde wie die Splats aus Abbildung 4.8.3-23 bis 4.8.3-26. Die quantitative Analyse der Porenanzahl und Porengrößen im rechten Graphen zeigt, dass der Großteil der Poren sich in der Größenordnung  $<1 \mu\text{m}^2$  befindet.

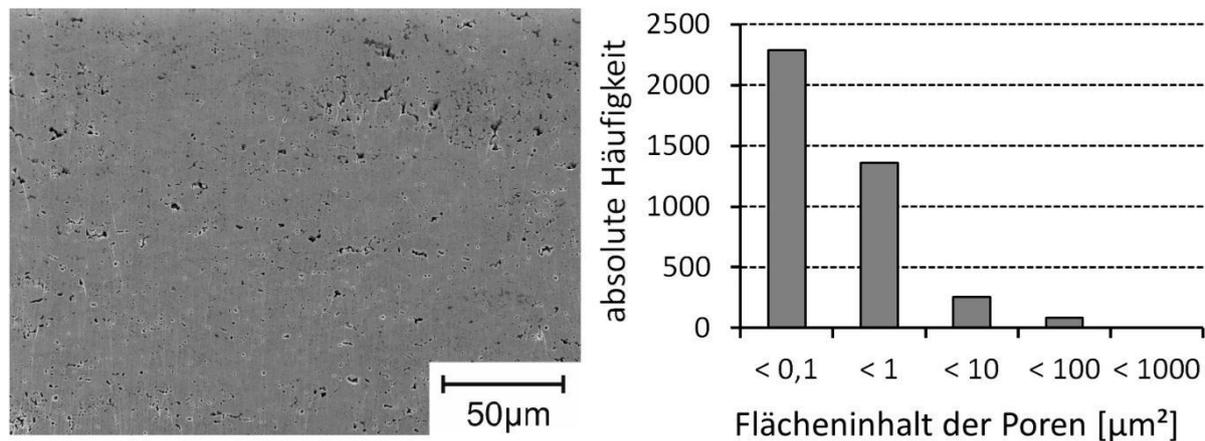


Abbildung 4.8.3-27: REM-Aufnahme eines ionenpolierten Querschliffs einer 300 µm dicken Schicht, die mit den Parametern aus Tabelle 4.8.3-2 abgeschieden wurde (links) und die Größenverteilung der im Querschliff enthaltenen Poren (rechts) [Hus2015, Stud14].

Diese Poren stammen entsprechend den zuvor gezeigten Ergebnissen entweder aus Bereichen direkt aufeinander abgeschiedener Splats oder aus Bereichen in denen Porenstrukturen durch nachfolgende Splats geschlossen wurden. Die dennoch vorhandenen größeren Poren sind vergleichsweise selten. Sie sind z.B. durch zufällige Stapelung der zuvor beschriebenen Überlagerung von Randbereichen einzelner Splats zu erklären. Sammeln sich Hohlräume mehrerer Randüberlagerungen übereinander an bevor ein folgender Splat diese zentral trifft, dann kann der Druck, den der zentral auftreffende Splat ausübt die Hohlräume nicht mehr vollständig schließen.

Dieser Mechanismus für die Entstehung der Poren in HVOF-gespritzten Cermet-Schichten erscheint angesichts der experimentellen Ergebnisse schlüssig, erhebt jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Erst In-Situ-Beobachtungen, die den Vorgang in Zeitlupe zeigen, könnten diese Theorie letztendlich verifizieren. Die nötige Aufnahmetechnik für ausreichend schnelle Bilder mit geeigneter Auflösung steht jedoch bislang nicht zur Verfügung, weshalb hier erneut darauf hingewiesen wird, dass ein tieferer Einblick in diese Vorgänge in Form zukünftiger Forschungsprojekte mit fortschrittlicherem Kamera-Equipment vielversprechend erscheint, um die Entstehung der Porosität besser zu verstehen. Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse ist jedoch davon auszugehen, dass die Höhe der kinetischen Energie, mit der die Partikel auf-treffen, für das Schließen von Porenstrukturen verantwortlich sind und nicht die Frage welche Splatform die Partikel nach dem Auftreffen annehmen. Die Splatform selbst bestimmt nicht die Porosität, sondern korreliert nur mit dieser, dadurch dass die Aufprallenergie das Fließverhalten des Materials beeinflusst.

Unter diesen Voraussetzungen erscheint die maximal mögliche Steigerung der Partikelgeschwindigkeiten als probates Mittel zur Verbesserung der Schichtqualität im Bezug auf die Minimierung der Porosität. Wie jedoch bereits während der Modellierung gezeigt werden konnte, korrelieren nicht alle wichtigen Schichteigenschaften positiv miteinander. Die Härte beispielsweise ist einerseits positiv mit einer sinkenden Porosität verknüpft, jedoch verhält sich diese Beziehung nicht gänzlich linear. Abbildung 4.8.3-28 zeigt den Zusammenhang zwischen Härte und Splatform sowie Härte und Porosität am Beispiel des WC-Co-Standardpulvers.

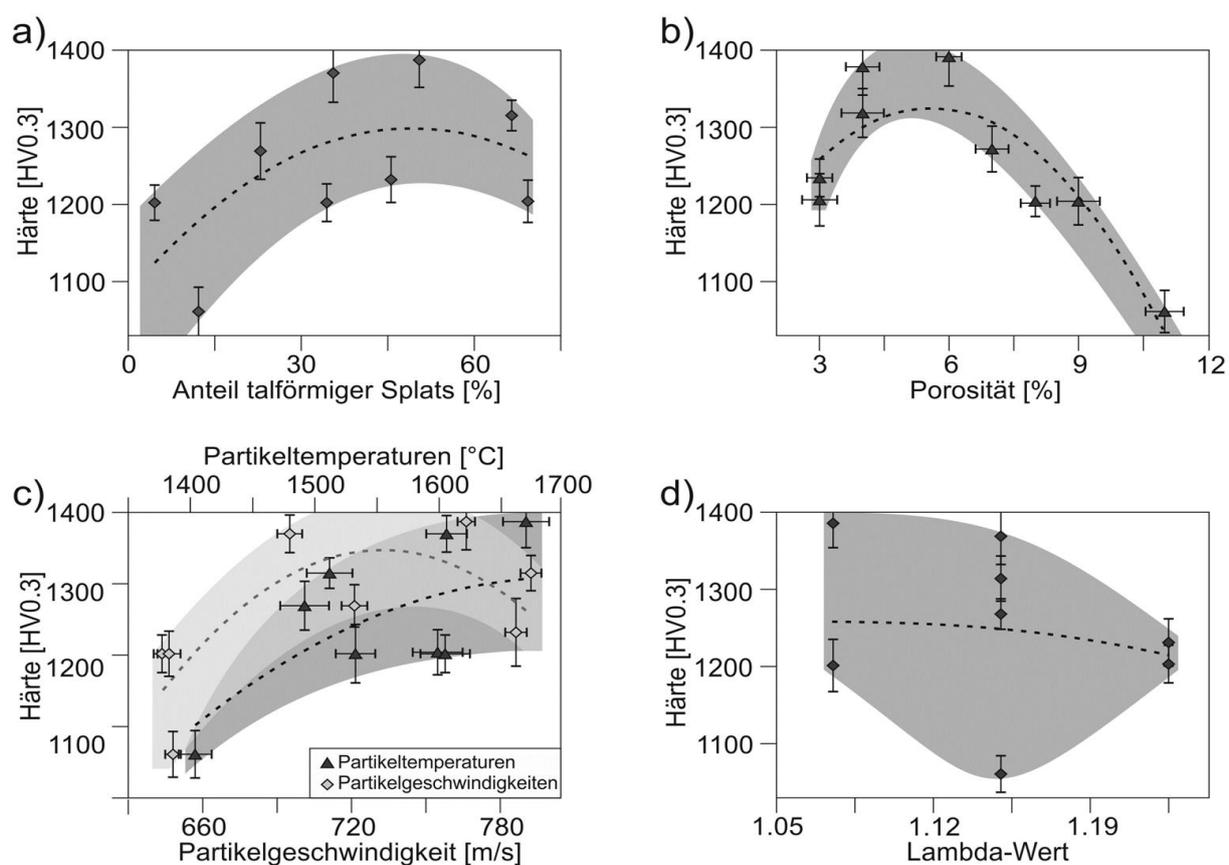


Abbildung 4.8.3-28: Härtewerte einiger Schichten aus einem CCD-Versuchsplan entsprechend Tabelle 7.1 aufgetragen gegen die Anzahl der bei gleichen Parametern abgeschiedenen talfförmigen Splats (a), gegen die Porosität der jeweiligen Schichten (b), gegen die durchschnittliche Partikeltemperatur und -geschwindigkeit (c) sowie gegen das stöchiometrische Verhältnis Lambda (d). Ausgewählt wurden die Proben nach jeweils hohen und niedrigen Kerosinflüssen (17,5 – 22,5 l/h) bei niedrigen, mittleren und hohen Lambda-Werten (1,075, 1,15 und 1,225) bei konstantem Spritzabstand und konstanter Pulverfördertrate (325 mm und 64 g/min) [Til2013/1].

Es ist zu sehen, dass die Härte zunächst steigt, wenn die Porosität sinkt, bei Porositäten unterhalb 4 % jedoch wieder abfällt. Grund für den Anstieg der Härte ist zunächst, dass ein dichteres Gefüge dem Eindringen des Indenters mehr Widerstand entgegensetzt. In diesem Fall steigt die Härte mit der steigenden Dichte des Gefüges. Bei hohen Partikelgeschwindigkeiten steigt jedoch auch die Partikeltemperatur im Spritzstrahl. Dadurch werden die Wolframkarbide, welche die Schichthärte bestimmen, teilweise aufgelöst.

Abbildung 4.8.3-29 zeigt beispielhaft REM-Aufnahmen zweier bei sehr unterschiedlichen Partikeltemperaturen abgeschiedener Splats im Rückstreuerelektronenmodus. Die Helligkeit des offenbar stark verflüssigten Matrixmaterials im Splat, der bei hohen Temperaturen verspritzt wurde, zeigt, dass ein hoher Anteil Wolfram im Matrixmaterial gelöst vorliegt. Die feine Struktur des bei niedriger Temperatur abgeschiedenen Splats lässt noch eine Unterscheidung jedes einzelnen Karbides zu. Hier ist eine Auflösung von Karbiden in der Matrix nicht zu erkennen.

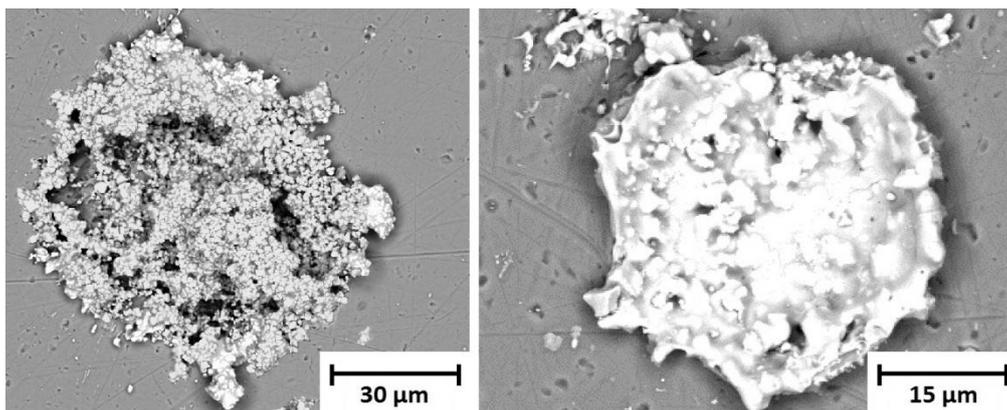


Abbildung 4.8.3-29: REM-Aufnahmen (RE-Modus) von Splats, die bei niedrigen Partikeltemperaturen (links) und bei hohen Partikeltemperaturen (rechts) abgeschieden wurden [Til2013/1].

Die Auflösung der WC-Körner im Gefüge ist daher die wahrscheinlichste Erklärung für den Abfall der Härte bei Porositätswerten  $< 4\%$ . Die Verdichtung des Gefüges und Degradation der Karbide wirken hier als gegenläufige Mechanismen, die die Härte der Schicht beeinflussen. Erstaunlicherweise sind diese Unterschiede beim WC-Co-Standardpulver nicht im Röntgendiffraktogramm zu erkennen, auch wenn der Effekt offenbar groß genug ist, um Härteunterschiede von bis zu 200 HV<sub>0,3</sub> zu bewirken. Abbildung 4.8.3-30 zeigt eine Wasserfalldarstellung der Röntgendiffraktogramme dreier Schichten, die in den Graphen von Abbildung 4.8.3-28 ausgewertet wurden. Die unterste Kurve stammt von einer Schicht, die mit Partikeltemperaturen von ca. 1400°C abgeschieden wurde, die mittlere Kurve stammt von der Schicht, die die höchste

Härte erreichte. Die oberste Kurve stammt von der Schicht, die mit den höchsten Partikeltemperaturen abgeschieden wurde und demnach den höchsten Grad der Karbidersetzung aufweisen sollte.

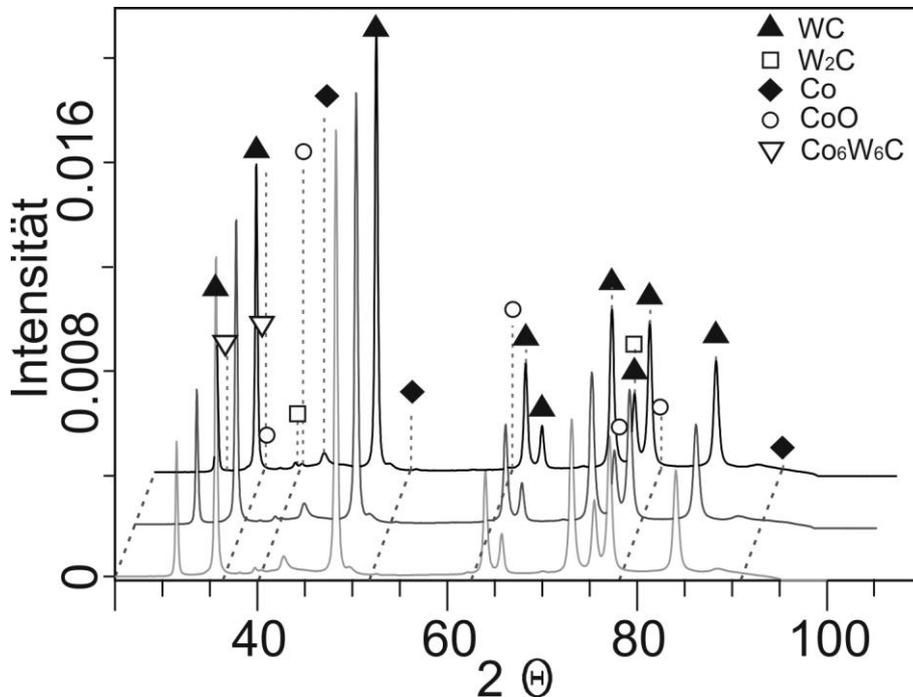


Abbildung 4.8.3-30: Röntgendiffraktogramme dreier Schichten aus WC-Co-Standardpulver. Die Schichten wurden mit Partikeltemperaturen von ca. 1400°C (untere Kurve), 1550°C (mittlere Kurve) und 1650°C (obere Kurve) abgeschieden. [Til2013/1].

Ein signifikanter Unterschied der für die Degradation typischen Phasen, wie beispielsweise W<sub>2</sub>C, ist nicht feststellbar. Da die Auflösung der Karbide jedoch unbestreitbar anhand des Härteverlaufes und des in den Splats beobachteten Wolframgehaltes der Co-Matrix nachzuweisen ist, legt dies den Schluss nahe, dass die Phasen, die sich aus der Auflösung der Karbide ergeben, in amorpher Form vorliegen. Dadurch entstehen bei der Röntgenbeugung keine identifizierbaren Reflexe.

### 5 Zusammenfassung

Die Erkenntnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen gliedern sich in zwei Hauptthemen: Zum einen die Beschreibung der systematischen Zusammenhänge zwischen den Spritzparametern, den Partikeleigenschaften und den resultierenden Schichtmerkmalen und zum anderen die Mechanismen des Schichtaufbaus selbst. Während sich die Beschreibung der systematischen Zusammenhänge hauptsächlich auf die Auswertung statistischer Versuchspläne stützt, beruht die Identifikation unterschiedlicher Schichtbildungsmechanismen auf Versuchsreihen mit jeweils nur einer veränderlichen Prozessgröße. Grund dafür ist, dass die Interpretation der mikromechanischen Vorgänge auf Beobachtungen an einzelnen und interagierenden Splats beruht. Die Versuche sind sehr aufwendig in der Durchführung und Auswertung und die Auswirkungen unterschiedlicher Prozessparameter führen zu Überlagerungen von Effekten, die anschließend nur schwer voneinander getrennt werden können. Im Folgenden werden die wichtigsten Erkenntnisse aus Kapitel 4 noch einmal zusammengefasst. Die Einteilung der Ergebnisse in Kapitel erfolgt entsprechend den Versuchsreihen, die zum jeweiligen Erkenntnisgewinn geführt haben. Eine abschließende Bewertung des Erkenntnisgewinns stellt den wissenschaftlichen Fortschritt heraus, der durch die vorliegende Arbeit erlangt wurde, und gibt Anregungen für weiterführende Untersuchungen.

#### 5.1 Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung

Durch den Einsatz einer mehrstufigen statistischen Versuchsplanung (Screening, Signifikanzanalyse, Modellierung und Optimierung) konnte zunächst eine Auswahl der wichtigsten prozessbestimmenden Eingangsgrößen identifiziert werden. Diese sind der Kerosinfluss, das stöchiometrische Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis  $\lambda$ , der Spritzabstand und die Pulverfördertrate. Im Laufe der Versuche wurde festgestellt, dass sich Parameter wie die Überlaufgeschwindigkeit und die Rührergeschwindigkeit nicht merklich auf die Schichteigenschaften auswirken. Lediglich die Überlaufgeschwindigkeit spielt für die Schichtdicke eine wesentliche Rolle. Da diese aber rein auf dem linearen Zusammenhang zwischen der Verweilzeit des Spritzstrahls auf der Oberfläche und der Menge des abgeschiedenen Pulvers beruht, und sich in den gewählten Grenzen nicht auf die Mikrostruktur auswirkt, wurde die Überlaufgeschwindigkeit nicht als Eingangsgröße mit aufgenommen. Bei näherer der Betrachtung der Fördergasmenge wurde festgestellt, dass dieser Parameter ebenfalls keine sinnvolle Eingangsgröße darstellt. Stattdessen wurde für jede im Versuchsplan enthaltenen Kerosin- und Sauerstofffluss ein optimaler Fördergas-

fluss ermittelt, der zu einem gleichmäßig kreisförmigen Footprint führt. Bezüglich der Zielgrößen, die im Screening verwendet wurden, zeigte sich der Verschleißwiderstand der Schichten im Pin-on-Disc-Versuch als ungeeignet. Hier konnten auch bei extrem hohen Versuchsdauern keine verwertbar hohen Verschleißraten erzielt werden, um einen quantitativen Vergleich zwischen unterschiedlichen Proben anzustellen. Für die zentral zusammengesetzten Versuchspläne und die damit verbundene Modellierung wurde daher der Verschleißtest mittels Diamant-Schleifband ausgewählt.

Mit Hilfe der Pareto-Analysen wurden die signifikanten Eingangsgrößen von den nicht signifikanten getrennt. Auf diese Weise konnten Eingangsgrößen und Wechselwirkungen identifiziert werden, die bei der späteren Modellierung nicht wesentlich zur Vorhersagegenauigkeit der Modelle beitragen. Hier zeichnete sich bereits Zielgrößen ab, die anhand der geringen Signifikanzen der Eingangsgrößen, weniger gut abgebildet werden konnten als andere. Hier stachen besonders die Porosität, der Verschleiß im Bandschleifverfahren und die Peakhöhen der röntgendiffraktometrischen Messungen heraus. Diese wurden daher entweder von der Modellierung ausgeschlossen oder ohne Reduktion mathematischer Terme modelliert.

Die Modellbildung für die Zielgrößen sowie für die Online-Messgrößen Partikelgeschwindigkeit, Partikeltemperatur und Brennkammerdruck, führte überwiegend zu hohen Bestimmtheitsmaßen von 0,8 aufwärts. Nur die Zielgrößen, die bereits in der Pareto-Analyse nur geringe Signifikanzen aufweisen, zeigen Bestimmtheitsmaße zwischen 0,6 und 0,8. Insbesondere für die Modellierung der Porosität konnten anhand von Reihenuntersuchungen im Rahmen eines AiF-Projektes systematische Probleme bei der Messmethode identifiziert werden, die im Vergleich zu anderen Zielgrößen zu hohen Messchwankungen führen können. Es wird angenommen, dass diese Messunsicherheiten und die resultierenden hohen Schwankungen der Messwerte, die in das Modell eingehen, für die geringen Bestimmtheitsmaße verantwortlich sind. Obwohl ein Teil der systematischen Probleme, wie die Poliermethode, durch das Verwenden eines Ionenpolierers umgangen werden konnten, führte dies nicht zu höheren Signifikanzen oder höheren Bestimmtheitsmaßen. Eine Analyse der Messabweichungen zwischen beiden Präparationsmethoden legt jedoch nahe, dass die Kohäsion zwischen den einzelnen Splats in einer Spritzschicht einen relevanten Einfluss auf die Porosität mittels mechanischer Politur hat. Die Porositätswerte nach der industriell üblichen Präparations- und Messmethodik, wie Sie auch in den hier gezeigten CCD verwendet wurde, ist demnach zum Teil als Maß des Porenanteils in den Schichten und zum Teil als Maß der Kohäsi-

on zwischen den enthaltenen Splats zu verstehen. Ebenso zeigt sich für die Härtemessung, dass die hohen Härten der Schichten in Verbindung mit den unregelmäßig verteilten lokalen Inhomogenitäten zu hohen statistischen Schwankungen der Härtemessungen führen. Die Bestimmtheitsmaße der Modelle für die Schichthärten sind entsprechend niedrig.

Die Ergebnisse der Optimierungsversuche spiegelt größtenteils die Bestimmtheitsmaße der Modelle wieder. Zielgrößen deren Modelle hohe Bestimmtheitsmaße aufweisen lassen sich entsprechend gut optimieren, während Zielgrößen, wie die Porosität und Härte zum Teil große Abweichungen von den Vorhersagen aufweisen. Eine nähere Analyse der Abweichungsverteilungen über die Höhe der jeweiligen Parameterlevel zeigt bei der Porositätsmessung einen Zusammenhang zwischen der Höhe der Abweichungen und der Höhe der Parameterlevel für Kerosin und Lambda. Für die Härte und die Schichtrauheit, die ebenfalls hohe Abweichungen von den Vorhersagen aufweisen, kann kein eindeutiger Zusammenhang mit den Parameterleveln identifiziert werden. Anhand der teils großen Abweichungen zwischen vorhersagewerten und Messwerten bei den Schichtzielgrößen, kann festgehalten werden, dass die Verwendung der so genannten Tageseffekt-Schätzer, die bei der Bestimmung der optimierten Parameter eingesetzt wurden, zu keiner erkennbaren Verbesserung der Vorhersagegüte geführt haben. Die zufälligen und systematischen Schwankungen, denen die Modelle unterliegen, sind bei den meisten Zielgrößen so hoch, dass ein Feintuning der Modelle mit Tageseffekt-Schätzer nicht sinnvoll erscheint.

Der Einsatz thermographischer Videoanalysen der Substrattemperaturen zeigt, dass die Überlaufstrategie bei variierenden Probendurchmessern die maximalen Substrattemperaturen stark beeinflusst. Innengekühlte Proben mit hohen Durchmessern erreichen dabei höhere Maximaltemperaturen, weil der Einfluss der Innenkühlung hier geringer ist als bei kleinen Durchmessern, wo der Abstand zwischen Kühldüsen und Innenwand der Probe sehr gering ist. Da bei unterschiedlichen Durchmessern aber die Verweilzeiten auf den Oberflächen unterschiedlich ist, sinken mit steigendem Durchmesser die Schichtdicken. Wenn die Beschichtungsstrategie so angepasst wird, dass die Verweilzeit der Flamme auf den unterschiedlich großen Probenoberflächen durch die Überlaufgeschwindigkeit kompensiert wird, gleichen sich die Temperaturverläufe aller Proben aus. Passt man lediglich die Anzahl der Überläufe an, bleiben die Maximaltemperaturen der kleineren Proben deutlich geringer als die der Proben mit höheren Durchmessern. Die Schichtdicken lassen sich jedoch mit beiden Beschichtungsstrategien gut angleichen. Die Temperaturverläufe

von Proben mit unterschiedlichen Wandstärken unterscheiden sich nur zu Beginn der Beschichtungsdauer. Dünne Wandstärken sorgen für eine schnellere Aufheizung der Proben. Die Maximaltemperaturen hingegen sind bei allen Proben annähernd gleich. Der Hauptteil der Wärme, die in die Probe geleitet wird, kommt vom heißen Verbrennungsgasstrahl, nicht von den heißen auf der Probe abgeschiedenen Partikeln. Es kann ein schwacher Einfluss der unterschiedlichen Durchmesser auf die Schichtporositäten identifiziert werden. Die Porositätswerte sinken leicht mit steigenden Probendurchmessern. Dies kann einerseits eine Folge der geringeren Aufprallwinkel der Partikel bei geringen Probendurchmessern sein, oder andererseits eine Folge der höheren Substrattemperaturen sein, die bei den Proben mit hohen Durchmessern entstehen.

## 5.2 Simulationsergebnisse

Da die Simulation im Rahmen dieser Arbeit auf starken Vereinfachungen der Gaszusammensetzung beruht und mit der kommerziell erhältlichen Software „Autodesk Simulation CFD“ durchgeführt wurde, werden die Ergebnisse nur für quantitative Vergleiche der Gas- und Partikelzustände im Inneren des Brenners und im Freistrahls herangezogen. Dennoch ist zu bemerken, dass die simulierten Partikelzustände den im realen Prozess gemessenen Werten, trotz der vereinfachenden Annahmen in Ausgangs- und Randbedingungen, sehr ähneln. Die wichtigste Erkenntnis hierbei ist, dass die Partikelgeschwindigkeit im Wesentlichen durch den Gesamtmassefluss des Verbrennungsgasgemisches bestimmt wird. Hohe Gasdurchsätze führen aber nicht nur zu hohen Austrittsgeschwindigkeiten des Gasstrahls, sondern auch zu deutlich erhöhten Gasgeschwindigkeiten bei hohen Spritzabständen bis zu 500 mm Entfernung. Hierfür ist die Trägheit der Gase verantwortlich. Die Gastemperaturen folgen ähnlichen Zusammenhängen, werden aber hauptsächlich von der Höhe des Kerosindurchsatzes bestimmt. Hohe Lambda-Werte führen hingegen zu einer leichten Abkühlung des Gasgemisches. Bei hohen Spritzabständen spielt wiederum die Gesamtmenge des Verbrennungsgases die entscheidende Rolle. Auch hier bewirken hohe Verbrennungsgasströme, dass die Temperatur des Gasstrahls länger erhalten bleibt.

Obwohl die Gasgeschwindigkeiten und -temperaturen durch die Mach'schen Knoten stark beeinflusst werden, wirkt sich dies nicht wesentlich auf die Temperaturen und Geschwindigkeiten der getesteten Partikelgrößen zwischen 15 und 45  $\mu\text{m}$  aus. Die kinetische und thermische Trägheit auch der nur 15  $\mu\text{m}$  großen Partikel ist offenbar zu groß, um dem Temperatur- und Geschwindigkeitsprofil des Gasstroms merklich zu folgen. Hier sei jedoch einschränkend

darauf hingewiesen, dass die im verwendeten Programm simulierten Partikel nur als ideale Kugeln darstellbar sind, was der wahren Oberflächenbeschaffenheit agglomeriert gesinteter Partikel nicht entspricht. Es wäre daher durchaus möglich, dass die realen Partikel stärker von den Geschwindigkeits- und Temperaturschwankungen beim Durchlaufen der Mach'schen Knoten beeinflusst werden als die Simulation zeigt.

Die Analyse der Geschwindigkeitsprofile zeigt, dass sich bei der vorliegenden Brennergeometrie ein Verdichtungsstoß im Bereich kurz hinter der Laval-Düse befindet. Ein Schaubild der Dissipationsenergie bestätigt diese Annahme. Daher kann festgehalten werden, dass bei der Formgebung des Übergangs von der Laval-Düse zur Beschleunigerdüse eine strömungstechnische Optimierung zu einem verbesserten Strömungsverhalten führen würde.

### **5.3 Ergebnisse der Splat-Untersuchungen**

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Apparatur zum Abscheiden einzeln identifizierbarer Splats auf flachen Substraten, wurde erfolgreich zum Generieren mehrerer Hundert Splats je Probe eingesetzt. Die Vorzüge der Apparatur sind zum einen die Möglichkeit beliebige Spritzparameter verwenden zu können, und durch Anpassung der Schlitzbreite in einer Blende eine beliebige Splatdichte auf dem Substrat einzustellen, und zum anderen die Möglichkeit zwischen Splats zu unterscheiden, die aus dem Zentrum oder aus dem Randbereich des Spritzstrahls stammen. Durch eine zusätzliche Heizvorrichtung konnten auch Splats auf vorgeheizte Substrate abgeschieden werden, sodass die Bedingungen beim Aufprall der Partikel der Realität im Spritzprozess besonders nahe kommen.

Mit dieser Apparatur konnten klare Zusammenhänge zwischen den Spritzparametern, den Partikeleigenschaften im Flug und den entstehenden Splatformen und Splatdurchmessern identifiziert werden. Splatformen, die in anerkannten Splatbildungs-Theorien für hohe Partikelgeschwindigkeiten angenommen werden, konnten in den vorliegenden Versuchen nur selten beobachtet werden. Auf Grundlage der beobachteten Splatformen und den unterschiedlichen Erscheinungsformen bei agglomeriert gesinterten Partikeln mit groben (bis zu 4  $\mu\text{m}$  großen) und feinen (bis zu 0,1  $\mu\text{m}$  großen) Karbiden, wurde festgestellt, dass das Fließverhalten des Partikelmaterials beim Aufprall auf das Substrat stark von der Karbidgröße abhängig ist. Je größer die Karbide desto geringer die Fließfähigkeit des Materials während der Deformation beim Aufprall. Ein Verformungsmodell wurde entwickelt, das die auffälligen Formen vieler Splats beim WC-Co Standardpulver erklärt, die von etablierten Theorien nicht berücksichtigt werden. Ebenso weisen die Formen vieler Splats

darauf hin, dass die etablierten Modelle den Vorgang des Materialverlustes bei Spritzen nicht ausreichend beschreiben. Quantitative Untersuchungen der Partikel, die während des Spritzens in verschiedenen Winkeln von der Substratoberfläche aufgefangen wurden, zeigen, dass mindestens 27 Vol.-% des aufgefangenen Materials von Spritzern stammt, die beim Aufprall der Partikel auf die Oberfläche entstehen. Das bisherige Modell für den Materialverlust beim Partikelaufrall wurde entsprechend um diesen Mechanismus erweitert. Systematisch bedingt muss jedoch davon ausgegangen werden, dass der hier ermittelte Wert von 27 Vol.-% nicht dem tatsächlichen Volumenanteil entspricht, der durch diesen Mechanismus verursacht wird, sondern dass möglicherweise ein sehr viel größerer Anteil des Overspray diesem Mechanismus folgt. Für eine genauere quantitative Analyse müsste ein besseres Auffanggerät entwickelt werden, das kleine und große Partikel gleichermaßen zuverlässig auffangen kann.

Die Substrathärte beeinflusst die Ausbildung der Splatformen je nach Pulvertyp unterschiedlich. Während das WC-Co-Standardpulver mit steigender Härte von bergigen Splats zu flachen Splats mit leichten Spritzspuren am Rand wechselt, zeigt das feinkarbidische Pulver einen Übergang von einem talförmigen Pfannkuchen-Typ hin zu einem ringförmigen Blumen-Typ. In letzterem Fall bleibt offenbar nur sehr wenig des ursprünglichen Materials auf der Oberfläche haften. Die Erscheinungsformen des WC-FeCrAl-Pulvers entsprechen bei jeder Härtestufe einem Zwischenstadium zwischen der Erscheinung den Splats des WC-Co-Standardpulvers und des feinkarbidischen WC-Co-Pulvers. Ein klarer Blumen-Typ kommt jedoch allein beim feinkarbidischen Pulver vor. Aufgrund der Abstufung der Karbidgrößen in den drei Pulvern und der damit verbundenen besseren Fließfähigkeit der Partikel mit feineren Karbiden, wird angenommen, dass dieser Effekt auf die unterschiedlichen Karbidgrößen zurückzuführen ist. Dadurch dass die gröberen Karbide die Fließfähigkeit des Materials behindern, sind das WC-Co-Standardpulver und das WC-FeCrAl-Pulver nicht in der Lage Blumen-Typ Splats zu bilden. Die Veränderungen der Splatformen bei unterschiedlich harten Substraten resultieren daraus, dass mit steigender Substrathärte weniger kinetische Energie der Partikel in Verformungsarbeit des Substratmaterials umgewandelt wird. Die kinetische Energie wird stattdessen in zusätzliche Verformungsarbeit des Partikelmaterials umgewandelt, was zur Folge hat, dass diese Splats höhere Ausbreitungsgeschwindigkeiten aufweisen. Dieser Ansatz erklärt zum einen das Auftreten von Spritzspuren am Rand der Splats auf harten Substraten und zum anderen, dass sich der Verformungsgrad der Splats mit steigender Substrathärte erhöht.

Ähnlich wie bei der Substrathärte steigert auch eine Erhöhung der Substrattemperaturen den Verformungsgrad der Splats. Das WC-Co-Standardpulver zeigt hier einen Übergang von einem bergförmigen zu einem talförmigen Pfannkuchen-Typ, während der Verformungsgrad beim WC-FeCrAl- und dem feinkarbidischen WC-Co-Pulver in jeder Temperaturstufe bereits etwas höher ist als der des Standardpulvers. Hier treten bei WC-FeCrAl-Splats bereits bei Substrattemperaturen von 250°C vermehrt ringförmige Splats auf und beim feinkarbidischen WC-Co-Pulver bereits bei 150°C. Die Übergänge beim Auftreten talförmiger und ringförmiger Splats sind bei unterschiedlichen Temperaturen meist recht plötzlich, weshalb vermutet wird, dass es sich um Übergangstemperaturen handelt, die einen abrupten Anstieg der Fließfähigkeiten der Pulver verursachen. Je feiner die enthaltenen Karbide, desto niedriger die Übergangstemperaturen von bergiger zu talförmiger Pfannkuchen-Form und von talförmiger zur Ringform. Die hier gezeigte Ringform ist im Gegensatz zum ringförmigen Blumen-Typ, der bei steigender Substrathärte gefunden wird, nicht mit Spritzspuren oder anderen Merkmalen seitlich wegspritzenden Materials verbunden. Es ist anzunehmen, dass das Material zwar durch eine langsamere Abkühlgeschwindigkeit bei steigenden Substrattemperaturen länger fließfähig bleibt, aber nicht seitlich wegspritzt. Grund dafür ist die starke Substratdeformation, die beim Einschlag und beim Ausbreiten der Splats eine starke Talform auf der Substratoberfläche erzeugt, sodass das Material bei seiner seitlichen Verformung viel Energie in Verformungsarbeit des Substrates umwandelt. Dadurch entstehen ringförmige Splats, deren Material jedoch überwiegend auf der Substratoberfläche erhalten bleibt.

Während bisherige Untersuchungen in der Regel nur die Interaktion zwischen Substrat und Splats in Abhängigkeit der Spritzparameter betrachten, ist zum Verständnis des Schichtaufbaus jedoch die Interaktion zwischen mehreren aufeinander treffenden Splats von Bedeutung. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es zwei Arten von Poren in HVOF-gespritzten Cermet-Schichten gibt. Zum einen kleine runde Poren  $<2\ \mu\text{m}$  auf den Grenzflächen zwischen zwei Splats, die vermutlich durch die Oberflächenspannung des flüssigen Materials und die begrenzte Benetzbarkeit entstehen, und gröbere Poren  $>2\ \mu\text{m}$  die durch die Überlagerung von Splats im Randbereich entstehen. Bei der Überlagerung von Randbereichen ist der Kontaktdruck durch den Aufprall der Partikel gering sodass Material, welches über Oberflächenunebenheiten fließt, oft ohne Kontakt zum Substrat (freistehend) erstarrt. Auf diese Weise können kleine Überhänge von 2 – 10  $\mu\text{m}$  entstehen. Fließt an dieser Stelle Randmaterial eines benachbart auftreffenden Splats entgegen

wird aus einem Überhang ein Hohlraum, der jedoch noch immer von einem zentralen Treffer eines nachfolgenden Partikels zugedrückt werden kann. Überlagern sich mehrere Hohlräume an einer Stelle bevor ein nachfolgender Splat den Bereich mittig trifft, reicht die kinetische Energie des letzten Splats nicht aus, um die darunter entstandenen Poren vollständig zu schließen. Entsprechend dieser Erkenntnisse wurde ein Modell dieser mikromechanischen Vorgänge entwickelt, welches die bisherigen Splatbildungs-Theorien ergänzt, die sich meist nur mit einzelnen Splats und deren Erscheinungsformen beschäftigen.

Zusätzlich konnte anhand von Ionenpolituren gezeigt werden, dass Splats, die bei niedrigen Partikelgeschwindigkeiten abgeschieden werden, oft kein dichtes Gefüge in ihrem Inneren aufweisen. Die Porenstrukturen, die im ursprünglichen agglomeriert gesinterten Partikel enthalten sind, werden beim Aufprall offenbar nicht vollständig geschlossen. Diese Beobachtung konnte jedoch nur beim WC-Co-Standardpulver gemacht werden. Beim WC-FeCrAl- und feinkarbidischen WC-Co Pulver treten keine relevanten Poren innerhalb eines Splats auf. Bei hohen durchschnittlichen Partikelgeschwindigkeiten ( $>700$  m/s) sind auch in den Splats aus WC-Co-Standardpulver keine Poren im Inneren der Splats mehr zu erkennen.

Unabhängig davon, ob Proben mit unterschiedlichen Härten oder Temperaturen getestet wurden, zeigen die Graphen der unterschiedlichen Splatformen, dass auf jeder Probe praktisch jede mögliche Splatform identifiziert werden kann. Eine sinnvolle Auswertung dieser Proben ist nur durch die Erfassung mehrerer hundert Splats je Probe möglich, sodass die Veränderungen der Verteilung unterschiedlicher Splattypen analysiert werden kann. Gründe dafür sind zum einen Geschwindigkeits- und Temperaturunterschiede einzelner Splats, sowie auch unterschiedliche Karbidgrößen innerhalb der Pulverpartikel. Das Abscheiden und Interpretieren einzelner Splats, wie es bei der Lochmasken-Methode üblich ist, erscheint angesichts der Ergebnisse im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht sinnvoll. Daher wird an dieser Stelle empfohlen zukünftige Arbeiten, die sich mit der Splatbildung beim thermischen Verspritzen von Cermet-Materialien beschäftigen, mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in Anhang II detailliert dargestellten Abscheidevorrichtung durchzuführen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [Ahm2001] A.M. Ahmed, R.H. Rangel, V.V. Sobolev, J.M. Guilemany: In-Flight Oxidation of Composite Powder Particles During Thermal Spraying, *International Journal on Heat and Mass Transfer* 44, 2001, S. 4667-4677
- [AiF2012] Abschlussbericht AiF-Projekt Nr. 16.411 N, „Qualifikation der Poren- und Eindruckhärtemessung an thermisch gespritzten Schichten, W. Tillmann, H.J. Maier, B. Hussong, M. Erne, Dortmund, 2012
- [All1975] R.F. Allen: The Role of Surface Tension in Splashing, *Journal of Colloid and Interface Science* 51, 1975, S. 350-351.
- [Ano1913] (Autor Unbekannt): Metallzerstäubung und Metallspritzverfahren, *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes* 1913, S. 7 bis 23, veröffentlicht in: *Polytechnische Rundschau*, 1913, Band 328, S. 362-366
- [Arc2008] A. Arcondéguy, G. Gasgnier, G. Montavon, B. Pateyron, A. Denoirjean, A. Grimaud, C. Huguet: Effects of spraying parameters onto flame-sprayed glaze coating structures, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 4444-4448
- [Ari2010] M. Aristizabal, N. Rodriguez, F. Ibarreta, R. Martinez, J.M. Sanchez: Liquid phase sintering and oxidation resistance of WC–Ni–Co–Cr cemented carbides, *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 28, 2010, S. 516–522
- [Arm2002] S.Q. Armster, J.-P. Delplanque, M. Rein, and E.J. Lavernia: Thermo-Fluid Mechanisms Controlling Droplet Based Materials Processes, *Int. Mater. Rev.* 7(6), 2002, S. 265-301.
- [Ast1978] ASTM F, Standard Test Method for Measuring Abrasion Resistance of Metallic Thermal Spray Coatings by Using the Taber Abraser, 1978
- [Ast2010] ASTM G65 – 04, Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus, 2010

- [Azi2012] M.J. Azizpour, D. Sajedipour, H. Mohammadi Majd, M.R. Tahmasbi Birgani, M.Rabiae: Impact Temperature in Splat and Splat-Substrate Interface in HVOF Thermal Spraying, World Academy of Science, Engineering and Technology Vol 67, 2012, S. 482-484
- [Bac2004] Fr.-W. Bach, K. Möhwald, T. Rothardt, J. Prehm, L. Engl, K. Hartz, B. Drößler: Particle Image Velocimetry in Thermal Spraying, Materials Science and Engineering A383, 2004, S. 146-152
- [Bar2005] G. Barbezat: Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry, Surface & Coatings Technology 200, 2005, S. 1990 – 1993
- [Bar2010/1] J.G. La Barbera-Sosa, Y.Y. Santana, E. Moreno, N. Cuadrado, J. Caro, P.O. Renault, E. Le Bourhis, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera: Effect of spraying distance on the microstructure and mechanical properties of a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spraying, Surface and Coatings Technology 205, 2010, S. 1799–1806
- [Bar2010/2] J.G. La Barbera-Sosa, Y.Y. Santana, C. Villalobos-Gutiérrez, S. Cabello-Sequera, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera: Effect of spray distance on the corrosion-fatigue behavior of a medium-carbon steel coated with a Colmonoy 88 alloy deposited by HVOF thermal spray, Surface and Coatings Technology 205, 2010, S. 1137–1144
- [Bau2012] I. Baumann: Hochverschleißfeste und konturnahe Werkzeugoberflächen durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren, Dissertation, Technische Universität Dortmund, 2012
- [Ben2007] R. Bender, S. Lange: Was ist der p-Wert? In: Deutsche Medizinische Wochenschrift Nr. 132, 2007, S. 15–16
- [Ber2011] L.-M. Berger, K. Lipp, J. Spatzier, J. Bretschneider: Dependence of the rolling contact fatigue of HVOF-sprayed WC–17%Co hardmetal coatings on substrate hardness, Wear 271, 2011, S. 2080–2088

- [Bia1977] L. Bianchi, A. Denoirjean, F. Blein, and P. Fauchais: Microstructural Investigation of Plasma Sprayed Ceramic Splats, *Thin Solid Films* 299, 1977, S. 125-135
- [Bia1997] L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, and P. Fauchais: Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia, *Thin Solid Films* 305, 1997, S. 35-47
- [Bob2007] K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, G. Matthäus: Analyse von Partikeleigenschaften beim Thermischen Spritzen von Mikropulvern, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38(2), 2007, S. 149-154
- [Bob2010] K. Bobzin, N. Bagcivan, D. Parkot, I. Petković: Simulation of PYSZ particle impact and solidification in atmospheric plasma spraying coating process, *Surface and Coatings Technology* 204, 2010, S. 1211-1215
- [Bol2008] G. Bolelli, L. Lusvarghi, R. Giovanar: A comparison between the corrosion resistances of some HVOF-sprayed metal alloy coatings, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 4793-4809
- [Bol2009] G. Bolelli, L. Lusvarghi, M. Barletta: HVOF-sprayed WC–CoCr coatings on Al alloy: Effect of the coating thickness on the tribological properties, *Wear* 267, 2009, S. 944–953
- [Bol2012/1] G. Bolelli, B. Bonferroni, J. Laurila, Micromechanical Properties and Sliding Wear Behaviour of HVOF-Sprayed Fe-Based Alloy Coatings, *Wear*, 2012, 276-277, p 29-47
- [Bol2012/2] G. Bolelli, T. Börner, F. Bozza, V. Cannillo, G. Cirillo, L. Lusvarghi: Cermet coatings with Fe-based matrix as alternative to WC–CoCr: Mechanical and tribological behaviours, *Surface & Coatings Technology* Vol. 206 (19–20), 2012, P. 4079-4094
- [Bol2012/3] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, R. Rosa, A. Valarezo, W.B. Choi, R. Dey, C. Weyant, S. Sampath, Functionally graded WC–Co/NiAl HVOF coatings for damage tolerance, wear and corrosion protection, *Surface and Coatings Technology* 206, 2012, S. 2585-2601

- [Bra2009] M. Bray, A. Cockburn, W. O'Neill: The Laser-assisted Cold Spray process and deposit characterization, *Surface & Coatings Technology* 203, 2009, S. 2851–2857
- [Bro2010/1] S. Brossard, P. R. Munroe, M. M. Hyland: Study of the Splat Formation for HVOF Sprayed NiCr on Stainless Steel Substrates and the Effects of Heating and Boiling Pre-Treatments, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 19 (5), 2010, pp 990-1000
- [Bro2010/2] S. Brossard, P. R. Munroe, M. M. Hyland: Microstructural Study of Splat Formation for HVOF Sprayed NiCr on Pre-Treated Aluminum Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 19 (5), 2010, S. 1001-1012
- [Can2006] A. Candel, R. Gadow: Optimized multiaxis robot kinematic for HVOF spray coatings on complex shaped substrates, *Surface and Coatings Technology* 201(5), 2006, S. 2065-2071
- [Can2009] A. Candel and R. Gadow: Trajectory Generation and Coupled Numerical Simulation for Thermal Spraying Applications on Complex Geometries, *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 18(5-6), 2009, S. 981-987
- [Cel2006] E. Celik, O. Culha, B. Uyulgan, N.F. Ak Azem, I. Ozdemir, A. Turk: Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder, *Surface & Coatings Technology* 200, 2006, S. 4320-4328
- [Cha2009] S. Chandra, P. Fauchais: Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition, *Journal of Thermal Spray Technology* 18(2), 2009, S. 148-180
- [Cha1995/1] J.L. Chang, A. Ohmori, Y. Harada: Effect of WC Particle Size on the Formation of HVOF Sprayed WC-Co Coatings, *Proceedings of ITSC 1995*, Kobe, Japan, S. 869-875
- [Cha1995/2] J.L. Chang, A. Ohmori, Y. Harada: Experimental Investigation of the Morphology of Plasma Sprayed Copper Splats, *Proceedings of ITSC'95*, Kobe, Japan, 1995, S. 333–339
- [Chi2013] Y. Chivel: Optical monitoring of the thermal spraying, *Surface & Coatings Technology* 220, 2013, S. 209–213

- [Cos2005] S. Costil, H. Liao, A. Gammondi, and C. Coddet, Influence of Surface Laser Cleaning Combined with Substrate Preheating on Splat Morphology, *J. Therm. Spray Technol.*, 2005, 14(1), p 31–38
- [Dah1990] N.B. Dahotre, K. Mukherjee: Development of microstructure in laser surface alloying of steel with chromium, *Journal of Materials Science* 25, 1990, S. 445–454
- [Dav2004] J.R. Davis (Hrsg.): *Handbook of Thermal Spray Technology*, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2004
- [Dec1953] Dechema, E.Rabald, D. Behrens, H. Bretschneider, *Dechema-Werkstoff-Tabelle: Physikalische Eigenschaften der Werkstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim 1953
- [Deh1917] W. de Haas, M.U. Schoop: *Das Schoop'sche Metallspritzverfahren, seine Entwicklung und Anwendung, nebst einem Überblick über seine Stellung zu den übrigen Metallisierungsmethoden und einem Abriss seiner Patentgeschichte*, Stuttgart 1917
- [Dew1988] W.H. DeWitt: *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, D.P. Dewitt, G.D. Nutter (Hrsg.), John Wiley and Sons, New York, USA, 1988
- [Dhi2005] R. Dhiman and S. Chandra, Freezing-Induced Splashing During Impact of Molten Metal Droplets with High Weber Numbers, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 2005, 48, p 5625–5638
- [Din1975] DIN 32530: *Thermisches Spritzen; Begriffe*, Deutsche Fassung, 1975
- [Din1982] DIN 4760: *Gestaltabweichungen; Begriffe, Ordnungssystem*, Beuth Verlag, Berlin, 1982
- [Din1998] DIN EN ISO 3274: *Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten*, Beuth Verlag, Berlin, 1998
- [Din2002] DIN EN ISO 4516: *Metallische und andere anorganische Überzüge - Mikrohärteprüfungen nach Vickers und Knoop*, Beuth Verlag, Berlin, 2002
- [Din2005] DIN EN 657: *Thermisches Spritzen – Begriffe, Einteilung*, Deutsche Fassung, 2005

- [Din2006] DIN EN ISO 6507-1: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren, Beuth Verlag, Berlin, 2006
- [Din2010/1] DIN EN 1071-13:2010-07: Hochleistungskeramik - Verfahren zur Prüfung keramischer Schichten - Teil 13: Bestimmung der Verschleißrate mittels Stift-Scheibe-Prüfung, deutsche Fassung, Beuth Verlag, Berlin, 2010
- [Din2010/2] DIN EN ISO 4287: Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, Beuth Verlag, Berlin, 2010
- [Don2008] E. Dongmo, M. Wenzelburger, R. Gadow: Analysis and optimization of the HVOF process by combined experimental and numerical approaches, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 4470-4478
- [Dor2005] M.R. Dorfman: Handbook of Environmental Degradation of Materials, Edit. M. Kutz, William Andrews Publishing, Norwich, NY, USA, 2005, P. 405-422
- [Dou2010] M. Doubenskaia, D. Novichenko, A. Sova, D. Pervoushin: Particle-in-flight monitoring in thermal spray processes, *Surface & Coatings Technology* 205, 2010, S. 1092–1095
- [Dro1992] J. Drozak, H.-D. Steffens: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung von Grenzflächenbereichen in atmosphärisch plasmagespritzten Ni/Al-Schichtverbundwerkstoffen, Vortragsband zum DGM-Symposium „Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde“, Chemnitz, 1992
- [Drp1882] Deutsches Reichspatent (D.R.P. 24460) zur "Zerstäubung geschmolzener Metalle vermittlems hochgespannter Gase", Berlin, 1882
- [Drp1892] Deutsches Reichspatent (D.R.P. 86983) zur „Vorrichtung zur Herstellung von Metallstaub“, Berlin, 1892
- [Dud1012] D.V. Dudina, S.B. Zlobin, N.V. Bulina, A.L. Bychkov, V.N. Korolyuk, V.Yu. Ulianitsky, O.I. Lomovsky: Detonation spraying of TiO<sub>2</sub>-2.5 vol.% Ag powders in a reducing atmosphere, *Journal of the European Ceramic Society* 32, 2012, S. 815–821

- [Dur1976] F. Durst, A. Melling, J.H. Whitelaw: Principles and Practice of Laser Doppler Anemometry, Academic Press, New York, USA, 1976
- [Dyk1994] R.C. Dykhuizen: Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets, Journal of Thermal Spray Technology 3(4), 1994, S. 351-361
- [Epa 1998] New Regulation Controlling Air Emissions from Aerospace Manufacturing and Rework Facilities 40 CFR 63, Subpart GG, Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning & Standards (MD-13), USA, 1998
- [Esch 1980] H. Eschnauer, Hard material powders and hard alloy powders for plasma surface coating, Thin Solid Films, 1980, 73(1), p 1-17
- [Esc2001] C. Escure, M. Vardelle, A. Vardelle, and P. Fauchais: Visualization of the Impact of Drops on a Substrate in Plasma Spraying Deposition and Splashing Modes, in Thermal Spray 2001, New Surface for a New Millenium, C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider ed., ASM International, Materials Park, OH, 2001, S. 805-812.
- [Esc2003] C. Escure, M. Vardelle, and P. Fauchais: Experimental and Theoretical Study of the Impact of Alumina Droplet on Cold and Hot Substrates, Plasma Chemistry and Plasma Processing 3, 2003, S. 291-309.
- [Eud2000] EU-Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000, Official Journal of the European Union the Directive 2000/53/EC
- [Fan2009] W. Fang, T.Y. Cho, J.H. Yoon, K.O. Song, S.K. Hur, S.J. Youn, H.G. Chu: Processing optimization, surface properties and wear behavior of HVOF spraying WC–CrC–Ni coating, journal of materials processing technology 209, 2009, S. 3561–3567
- [Fas1993] M.M. Fasching, F.B. Prinz, L.E. Weiss: Planning Robotic Trajectories for Thermal Spray Shape Deposition, Journal of Thermal Spray Technology Vol. 2(1), 1993, S. 45-57
- [Fau1996] P.L. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, and A.C. Leger: Parameters Controlling the Generation and Proper-

- ties of Plasma Sprayed Zirconia Coatings, Plasma Chemistry and Plasma Processing 16(1), 1996, S. 99-125
- [Fau2001] P.L. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs: „Quo Vadis Thermal Spray“, Journal of Thermal Spray Technology Vol. 10(1), 2001, S. 44-66
- [Fau2004] P.L. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, Knowledge concerning Splat Formation, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 13(3), 2004, S. 337-360
- [Fau2014] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M. Boulos, Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part, Springer Science and Business Media, New York, USA, 2014
- [Fer2009] C.M. Fernandes, V. Popovich, M. Matos, A.M.R. Senos, M.T. Vieira: Carbide phases formed in WC–M (M = Fe/Ni/Cr) systems, Ceramics International Vol. 35(1), 2009, S. 369–372
- [Fuk1995] M. Fukumoto, S. Katoh, and I. Okane: Splat Behavior of Plasma Sprayed Particles on Flat Substrate Surface, in Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference Vol. 1, A. Ohmori, ed., High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan, 1995, S. 353-359.
- [Fuk1998] M. Fukumoto, Y. Huang, and M. Ohwatari: Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Particle Impinging on a Flat Surface, in Thermal Spray: Meeting the Challenge of the 21st Century, C. Coddet, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1998, S. 401-407
- [Fuk2000] M. Fukumoto, E. Nishioka, and T. Matsubara: Effect of Interface Wetting on Flattening of Freely Fallen Metal Droplet Onto a Flat Substrate Surface, in Thermal Spray: Surface Engineering Via Applied Research, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, 2000, S. 797-802
- [Fuk2001] M. Fukumoto, E. Nishioka, and T. Nishiyama: Proposal for New Criterion for Splashing of Thermal Sprayed Particle Onto a Flat Substrate, in Thermal Spray 2001, New Surface for a New Millennium, C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider, ed., ASM International, Materials Park, OH, 2001, S. 841-848.

- [Fuk2002] M. Fukumoto, T. Nishiyama, and E. Nishioka: Effect of Surface Morphology of Substrate on Flattening Behavior of Freely Fallen Metal Droplet, in Proceedings of International Thermal Spray Conference. Essen'02, E. Lugscheider ed., DVS, Düsseldorf, Germany, 2002, S. 37-41
- [Fuk2006] M. Fukumoto, H. Nagui, and T. Yasui, Influence of Surface Character Change of Substrate due to Heating on Flattening Behavior of Thermal Sprayed Particles, ITSC 2006, B. Marple et al., Ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 2006, e-proceedings
- [Gad2010] R. Gadow, A. Candel, M. Floristan: Optimized Robot Trajectory Generation for Thermal Spraying Operations and High Quality Coatings on Free-Form Surfaces, Surface and Coatings Technology 205(2), 2010, S. 1074-1079
- [Gao2008-1] P.-H. Gao, Y.-G. Li, C.-J. Li, G.-J. Yang, C.-X. Li: Influence of Powder Porous Structure on the Deposition Behavior of Cold-Sprayed WC-12Co Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 17(5-6), 2008, S. 742-749
- [Gao2008/2] M. Gaona, R.S. Lima, B.R. Marple: Influence of particle temperature and velocity on the microstructure and mechanical behavior of high velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed nanostructured titania coatings, journal of materials processing technology 198, 2008, S. 426-435
- [Gao2008/3] P.-H. Gao, C.-J. Li, G.-J. Yang, Y.-G. Li, C.-X. Li: Influence of substrate hardness on deposition behavior of single porous WC-12Co particle in cold spraying, Surface and Coatings Technology 203, 2008, S. 384–390
- [Ghe2014] R. Ghelichia, S. Bagherifard, D. MacDonald, I. Fernandez-Pariente, B. Jodoin, M. Guagliano: Experimental and numerical study of residual stress evolution in cold spray coating, Applied Surface Science 288, 2014, S. 26– 33
- [Gil2002] L. Gil, M. H. Staia: Influence of HVOF parameters on the corrosion resistance of NiWCrBSi coatings, Thin Solid Films 420-421, 2002, S. 446–454

- [Gou1997] P. Gougeon and C. Moreau: Simultaneous Independent Measurement of Splat Diameter and Cooling Time During Impact on a Substrate of Plasma Sprayed Molybdenum Particles, in Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1997, S. 619-626
- [Gou2001] P. Gougeon and C. Moreau: Simultaneous Independent Measurements of Splat Diameter and Cooling Time During Impact on A Substrate of Plasma Sprayed Molybdenum Particles, Journal of Thermal Spray Technology 10(1), 2001, S. 76-82
- [Gra2006] P.S. Grant, S.R. Duncan, A. Roche, and C.F. Johnson: Scientific, Technological, and Economic Aspects of Rapid Tooling by Electric Arc Spray Forming, Journal of Thermal Spray Technology 154, 2006, S. 796-801
- [Gri2013] B. Gries, S. Zimmermann: Corrosion Behavior of HVOF-sprayed Tungsten Carbide Coatings, Thermal Spray Bulletin 2/13, 2013, 92-97
- [Gue2002] S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet, On the neuronal network concept to describe the thermal spray deposition process: an introduction, conference proceedings of ITSC 2002, eds E. Lugscheider and C.C. Berndt, ASM Int., Materials Park, Ohio, USA, 57– 61.
- [Gue2005] S. Guessasma, G. Montavon, C. Coddet: Velocity and temperature distributions of alumina–titania in-flight particles in the atmospheric plasma spray process, Surface & Coatings Technology 192, 2005, S. 70–76
- [Gui2006] J.M. Guilemany: The Enhancement of the Properties of WC-Co HVOF Coatings Through the Use of Nanostructured and Microstructured Feedstock Powders, Surface and Coatings Technology 201, 2006, S. 1180-1190
- [Guo2014] X. Guo, M.-P. Planche, J. Chen, H. Liao, Relationships between in-flight particle characteristics and properties of HVOF Sprayed WC-CoCr coatings, Journal of Materials Processing Technology, 214, 2014, S. 456-461

- [Hac1995] C.M. Hackett and G.S. Settles: The Influence of Nozzle Design on HVOF Spray Particle Velocity and Temperature, Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Sept. 11-15 1995, Houston, Texas
- [Han2002] T.C. Hanson, C.M. Hackett, and G.S. Settles: Independent Control of HVOF Particle Velocity and Temperature, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 11(1), 2002, S. 75-85
- [Has2008] M. Hasan, J. Stokes, L. Looney, M.S.J. Hashmi: Effect of spray parameters on residual stress build-up of HVOF sprayed aluminium/tool-steel functionally graded coatings, Surface & Coatings Technology 202, 2008, S. 4006–4010
- [Her1981] H. Herman, H. Bhat: Plasma Spray Deposition of Materials, Preparation and Characterization of Materials, Edit. J. Honig, Academic Press, INC., 1981, S. 315–335,
- [Hir2001] H. Hiraga, T. Inoue, S. Kamado, Y. Kojima, A. Matsunawa, H. Shimura: Fabrication of NiTi intermetallic compound coating made by laser plasma hybrid spraying of mechanically alloyed powders, Surface and Coatings Technology 139, 2001, S. 93–100
- [Hon2014] S. Hong, Y. Wu, B. Wang, Yugui Zheng, W. Gao, G. Li: High-velocity oxygen-fuel spray parameter optimization of nanostructured WC–10Co–4Cr coatings and sliding wear behavior of the optimized coating, Materials and Design 55, 2014, S. 286–291
- [Hou2010] Š. Houdková, M. Kašparová, F. Zahálka: The Influence of Spraying Angle on Properties of HVOF Sprayed Hardmetal Coatings, Journal of Thermal Spray Technology Vol. 19(5), 2010, S. 893–901
- [Hsi2007] W. T. Hsiao, W. H. Liao, M. S. Leu and C. Y. Su: A Splats Obtaining System for Thermal Spray Deposits, Materials Science Forum Vol. 561 – 565, 2007, S. 1169-1172
- [Hug2007] M. Hugenschmidt: Lasermesstechnik, Diagnostik der Kurzzeitphysik, Springer Verlag, Berlin 2007

- [Hus2013/1] B. Hussong, J. Pfeiffer, B. Lehmert, L. Wojarski und W. Tillmann: Comparative Investigation of Standard WC-Co and a New WC-FeCrAl Feedstock Powder, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, ASM International, 2013, S. 8-15
- [Hus2013/2] B. Hussong und W. Tillmann: Splat Flattening and Particle Rebounding of HVOF Cermets, Proceedings of MS&T'13 Conference, Montreal, Kanada, 27.- 31.10.2013
- [Hus2013/3] B. Hussong und W. Tillmann: Auftragswirkungsgrad beim HVOF thermischen Spritzen von WC-Cermet-Pulver: Mikromechanische Vorgänge, Conference Proceedings zum 16. Werkstofftechnisches Kolloquium, Chemnitz, 05.-07.09.2013
- [Hus2014/1] B. Hussong, W. Luo, W. Tillmann: Untersuchung der Splatmorphologien eines WC-FeCrAl-Pulvers beim HVOF-Spritzen auf Substrate mit unterschiedlichen Temperaturen und Härten, Schriftenreihe Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen 52, 2014, S. 73-81
- [Hus2014/2] B. Hussong, W. Luo, W. Tillmann: Einfluss der Substrattemperatur und Substrathärte auf die Splatbildung WC-basierter Cermetpulver beim HVOF-Spritzen, Thermal Spray Bulletin 7, DVS Media GmbH, Düsseldorf, 2014, S. 148-153
- [Hus2014/3] B. Hussong, W. Luo und W. Tillmann: Influence of substrate temperature & carbide size on splat formation of WC-based HVOF powder, International Thermal Spraying Conference 2014, Barcelona, Spanien, 21.-23.05.2014
- [Hus2015] B. Hussong, V. Lünemann und W. Tillmann: Investigation of the interface of overlapping splats for a WC-based Cermet, Proceedings of International Thermal Spraying Conference, Long Beach, California, USA, 11.- 14.05.2015
- [Iri2008] E. Irissou, J.-G. Legoux, A. N. Ryabinin, B. Jodoin, C. Moreau: Review on Cold Spray Process and Technology: Part I- Intellectual Property, Journal of Thermal Spray Technology Vol. 17(4), 2008, S. 495-516
- [Ish2007] Y. Ishikawa, S. Kuroda, J. Kawakita, Y. Sakamoto, M. Takaya: Sliding wear properties of HVOF sprayed WC-20%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-7%Ni

- cermet coatings, *Surface & Coatings Technology* 201, 2007, S. 4718-4727
- [Ivo2006] M. Ivosevic, V. Gupta, R. A. Cairncross, T. E. Twardowski, R. Knight: Effect of Substrate Roughness on Splating Behavior of HVOF Sprayed Polymer Particles: Modeling and Experiments, International Thermal Spray Conference – ITSC-2006 Seattle, Washington, U.S.A., May 2006
- [Jac1998] L. Jacobs, M.M. Hyland, M. De Bonte: Comparative Study of WC-Cermet Coatings Sprayed Via the HVOF and the HVOF Process, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 7(2), 1998, S. 213-218
- [Jaf2013] M. Jafari, M.H. Enayati, M. Salehi, S.M. Nahvi, C.G. Park: Comparison between oxidation kinetics of HVOF sprayed WC-12Co and WC-10Co-4Cr coatings, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Material* 41, 2013, S. 78-84
- [Jeg2013] N. Jegadeeswaran, M.R. Ramesh, K. Udaya Bhat: Hot Corrosion Studies on As-received and HVOF Sprayed  $Al_2O_3+CoCrAlTaY$  on Ti-31 Alloy in Salt Environment, *Procedia Engineering* 64, 2013, S. 1013-1019
- [Jia2000] X. Jiang, J. Matejicek, A. Kulkarni, H. Herman, S. Sampath, R.L. Gilmore, R.A. Neiser: Process Maps for Plasma Spray Part II: Deposition and Properties, in *Thermal Spray: Surface Engineering Via Applied Research*, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, 2000, S. 157-163
- [Kam2009] R. Kamali, A.R. Binesh: The importance of sensitive parameters effect on the combustion in a high velocity oxygen-fuel spray system. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Department of Mechanical Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran, 2009
- [Kam2006] S. Kamnis, S. Gu: 3-D modelling of kerosene-fuelled HVOF thermal spray gun, *Chemical Engineering Science* 61, 2006, S. 5427-5439
- [Kam2006/2] S. Kamnis, S. Gu: Numerical modelling of propane combustion in a high velocity oxygen–fuel thermal spray gun, *Chemical Engineering and Processing*, 2006, S. 246–253

- [Kam2008] S. Kamnis, S. Gu, N. Zeoli: Mathematical modelling of Inconel 718 particles in HVOF thermal spraying, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 2715- 2724
- [Kan1998] M.P. Kanouff, R.A. Neiser, J. Roemer, T.J. Roemer: Surface Roughness of Thermal Spray Coatings Made with Off-Normal Spray Angles, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 7(2), 1998, S. 219–228
- [Kha2007] M.M. Khaled, B.S. Yilbas: Corrosion properties of HVOF-coated steel in simulated concrete pore electrolyte and concentrated chloride environments, *Surface & Coatings Technology* 202, 2007, S. 433-438
- [Kie1965] R. Kieffer, F. Benesovsky, *Hartmetalle*, Springer-Verlag, Wien, 1965
- [Kre2011] B. Krebs: Konturgenaue Bauteilbeschichtung für den Verschleißschutz mittels Atmosphärischen Plasmaspritzens und Lichtbogenspritzens, *Werkstofftechnologische Schriftenreihe 4*, Vulkan Verlag, Essen, 2011
- [Kul2008] M. Kulmala, P. Vuoristo: Influence of process conditions in laser-assisted low-pressure cold spraying, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 4503–4508
- [Kur2011] S. Kuroda, M. Watanabe, K.H. Kim, H. Katanoda: Current Status and Future Prospects of Warm Spray Technology, *Journal of thermal spray technology* 20(4), 2011, S. 653-676
- [Leg1996] A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Hermann: Plasma Sprayed Zirconia: Relationships Between Particle Parameters, Splat Formation and Deposit Generation Part 1: Impact and Solidification, in *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, 1996, S. 623-628
- [Li2003] M. Li, P.D. Christofides: Modeling and analysis of HVOF thermal spray process accounting for powder size distribution, *Chemical Engineering Science* 58, 2003, S. 849-857

- [Li2004] M. Li, D. Shi, P.D. Christofides: Model-based estimation and control of particle velocity and melting in HVOF thermal spray, *Chemical Engineering Science* 59, 2004, S. 5647-5656
- [Li2006/1] H. Li, S. Costil, H.-L. Liao, and C. Coddet, Role of the Laser Surface Preparation on the Adhesion of Ni-5 wt.% Al Coatings Deposited Using the PROTAL Process, *J. Therm. Spray Technol.*, 2006, 15(2), p 191-197
- [Li2006/2] H. Li, S. Costil, H.-L. Liao, C.-J. Li, M.P. Planche, and C. Coddet, Effect of Surface Conditions on the Flattening Behavior of Plasma Sprayed Cu Splats, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 200, p 5435-5446
- [Li2006/3] M. Li, D. Panagiotis, P.D. Christofides: Computational study of particle in-flight behavior in the. *Chemical Engineering Science*. 61, 2006, S. 6540-6552
- [Li2011] S. Li, Q.-L. Li, S.-L. Gong, C. Wang: Researching for Corrosion-Resistance Performance of Laser-Hybrid Plasma Spraying NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Coating, *Physics Procedia* 18, 2011, S. 211–215
- [Lih2000] W. Lih, S.H. Yang, C.Y. Su, S.C. Huang, I.C. Hsu, M.S. Leu: Effects of process parameters on molten particle speed and surface temperature and the properties of HVOF CrCrNiCr coatings, *Surface and Coatings Technology* 133-134, 2000, S. 54-60
- [Ma2006] Z. Ma, S. Cao, F. Wang, Y. Liu, X. Xiao: Effect of Substrate Surface Roughness on the Splat Formation in the HVOF Spraying of WC-Co, *Transactions of Beijing Institute of Technology* 2006-04
- [Mac2011] E. Macherauch, H.W. Zoch: *Praktikum in Werkstoffkunde*. 11. Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH Wiesbaden, 2011, ISBN 9783834803436
- [Mah2012] I.M. Mahbulul, R. Saidur, M.A. Amalina, Latest Developments on the Viscosity of Nanofluids, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 55(4), 2012, S. 874-885
- [Man2007] MAN 40857, *Accuraspray-g3 Produkthandbuch*, Sulzer Metco AG, Schweiz, 2007

- [Mar2008] O. Maranhó, D. Rodrigues, M. Boccalini Jr., A. Sinatora: Influence of parameters of the HVOF thermal spray process on the properties of multicomponent white cast iron coatings, *Surface and Coatings Technology* 202, 2008, S. 3494–3500
- [Mas1953] S.F. Mason: *Main Currents of Scientific Thought: A History of the Sciences*, H. Schuman Hrsg., New York, NY, Collier Books, 1953
- [Mas1962] S.F. Mason: *A History of the Sciences*, Hungry Minds Inc., New York, USA, 1962
- [Mcd2007] A. McDonald, C. Moreau, and S. Chandra, Effect of Substrate Oxidation on Spreading of Plasma-Sprayed Nickel on Stainless Steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 202, p 23-33
- [Men2011] X. Meng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Liang, Y. Zhang: Influence of Gas Temperature on Microstructure and Properties of Cold Spray 304SS Coating, *Journal of Materials Science and Technology* 27(9), 2011, S. 809-815
- [Mis2012] S.C. Mishra: *Analysis of Experimental Results of Plasma Spray Coatings Using Statistical Techniques*, in: *Advanced Plasma Spray Applications*, Edit. Hamidreza Salimi Jazi: ISBN 978-953-51-0349-3, 2012
- [Mon2009] D. C. Montgomery: *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons 2009, 7<sup>th</sup> Edition, ISBN 978-0-470-45687-3
- [Mor1990] C. Moreau, P. Cielo, M. Lamontagne, S. Dallaire, and M. Vardelle: Impacting Particle Temperature Monitoring During Plasma Spray Deposition, *Measurement Science and Technology* 1, 1990, S. 807-815
- [Mor1992] C. Moreau, P. Cielo, and M. Lamontagne: Flattening and Solidification of Thermally Sprayed Particles, *Journal of Thermal Spray Technology* 1(4), 1992, S. 317-23
- [Mor1995] C. Moreau, P. Gougeon, and M. Lamontagne: Influence of Substrate Preparation on the Flattening and Cooling of Plasma Sprayed Particles, *Journal of Thermal Spray Technology* 4(1), 1995, S. 25-36.

- [Mun1995] C. Mundo, M. Sommerfeld, and C. Tropea: Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Break-Up Process, *Int. J. Multiphase Flow* 21, 1995, S. 151-173.
- [Mur2014] K. Murugan, A. Ragupathy, V. Balasubramanian, K. Sridhar: Optimizing HVOF Spray Process Parameters to attain Minimum Porosity and Maximum hardness in WC-10Co-4Cr Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.022
- [Nak1992] M. Nakamori: High Temperature Corrosion Behavior of Air-Cooled Alloys in Combustion Gas and Protective Effect of MCrAlY-VPS Coatings, *High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings*, 1992, S. 285-290
- [Ngu2007] C.T. Nguyen, F. Desgranges, G. Roy, et al.: Temperature and Particle-Size Dependent Viscosity Data for Water-Based Nanofluids – Hysteresis Phenomenon, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 28(6), 2007, S. 1492-1506
- [Now2014] S. Nowotny, L.-M. Berger, J. Spatzier: Coatings by Laser Cladding, in: *Comprehensive Hard Materials* 1, 2014, S. 507-525
- [Oka2008] H. Okamoto: C-W (Carbon-Tungsten), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 29(6), 2008, S. 543
- [Ola2014] O.P. Oladijo, A.M. Venter, L.A. Cornish: Correlation between residual stress and abrasive wear of WC-17Co coatings, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 44, 2014, S. 68-76
- [Pat2012] J.R. Patel, D.H. Agrawal, C.P. Patel: Influence of sensitive Parameters and Flow Characteristics in HVOF Coating, *Procedia Engineering* 38, 2012, S. 1367-1373
- [Pas2002] S. Pasandideh-Fard, V. Pershin, S. Chandra, and J. Mostaghimi: Splat Shape in Thermal Spray Coating Process: Simulations and Experiments, *Journal of Thermal Spray Technology* 11(2), 2002, S. 206-217
- [Paw2008] L. Pawlowski: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons, England 2008

- [Pet1964] F.S Pettit, J.B Wagner: Oxidation of cobalt in CO-CO<sub>2</sub> mixtures in the temperature range 920°C–1200°C, *Acta Metallurgica* Vol. 12 (1), 1964, S. 41–47
- [Pic2006] J.A. Picas, A. Forn, G. Matthäus: HVOF coatings as an alternative to hard chrome for pistons and valves, *Wear* 261, 2006, S. 477-484
- [Pic2011] J.A. Picas, M. Punset, M.T. Baile, E. Martín, A. Forn: Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings, *Surface & Coatings Technology* 205, 2011, S. 364-368
- [Pie2008] C. Pierlot, L. Pawlowski, M. Bigan, P. Chagnon: Design of experiments in thermal spraying: A review, *Surface & Coatings Technology* 202, 2008, S. 4483-4490
- [Pla2002] M.P. Planche, B. Normand, H. Liao, G. Rannou, C. Coddet: Influence of HVOF spraying parameters on in-flight characteristics of Inconel 718 particles and correlation with the electrochemical behavior of the coating, *Surface and Coatings Technology* 157, 2002, S. 247–256
- [Rob1990] K.A. Roberts and T.W. Clyne: A Simple Procedure for the Characterization of Spray Deposition Processes. The Line-Scan Test, *Surface and Coatings Technology* 41, 1990, S. 105-115.
- [Rud1909] M. Rudeloff: Der Einfluss erhöhter Temperaturen auf die mechanischen Eigenschaften der Metalle, erschienen in *Dinglers Polytechnisches Journal* Band 324, Richard Dietze Verlagsbuchhandlung, Berlin 1909
- [Sar1999] B. D. Sartwell, K. Legg, B. Bodger: HVOF Thermal Spray Coatings as an Alternative to Hard Chrome Plating on Military and Commercial Aircraft, Naval Research Laboratory, Washington D.C., USA, 1999
- [Sar2000] B. D. Sartwell: Status of HCATJG-PP Program on replacement of hard chrome plating with HVOF thermal spray coatings on landing gear, *Proceedings of AESF Aerospace Plating and Metal Finishing Forum*, 2000, S. 131-139
- [Sar2004] B. D. Sartwell: High-Velocity Oxyfuel Thermal Spray Coatings as a Replacement for Hard Chrome Plating on Aircraft Landing

- Gear, Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, 2004, S. 179–181
- [Sch1997] A. Schöne (Editor): Messtechnik, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1997, S. 75-101
- [Ste1990] H.-D. Steffens, B. Wielage, J. Drozak: Grenzflächenphänomene und Haftung bei Thermisch Gespritzten Verbundwerkstoffen, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 21, 1990, S. 185-194
- [Ste1993] H.D. Steffens, J. Drozak, D. Haumann: Morphologie von Spritzteilchen bei verschiedenen Spritzverfahren am Beispiel von Molybdän, Tagungsband der thermischen Spritzkonferenz, DVS 152, 1993, S. 366-370
- [Ste2011] S.M. Stevens, A.R. Loiola, P. Cubillas, L.R.D. da Silva, O. Terasaki, M.W. Anderson, Hierarchical porous materials: Internal structure revealed by argon ion-beam cross-section polishing, HRSEM and AFM, Solid State Sciences 13, 2011, 745-749
- [Sto1981] C.D. Stow and M.G. Hadfield: An Experimental Investigation of Fluid Flow Resulting From the Impact of a Water Drop With an Underlying Dry Surface, Proc. R. Soc. London, 1981, S. 419-441
- [Sue2004] P.H. Suegama, C.S. Fugivara, A.V. Benedetti, J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado: The influence of gun transverse speed on electrochemical behavior of thermally sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coatings in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution, Electrochimica Acta 49, 2004, S. 627-634
- [Sun2000] D.W. Sun, J. Xu, H. Zang, Y.P. Wan, V. Prasad, and G.X. Wang: Effect of Contact Resistance and Substrate Melting on Thermal Spray Coating, in Thermal Spray: Surface Engineering Via Applied Research, C.C. Berndt, ed., ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, S. 195-201
- [Sye2005] A.A. Syed, A. Denoirjean, B. Hannoyer, P. Fauchais, P. Denoirjean, A.A. Khan, and J.C. Labbe, Influence of Substrate Surface Conditions on the Plasma Sprayed Ceramic and Metallic Particles Flattening, Surf. Coat. Technol., 2005, 200, p 2317-2331

- [Tab2009] H. Tabbara, S. Gu: Computational simulation of liquid-fuelled HVOF thermal spraying, *Surface & Coatings Technology* 204, 2009, S. 676-684
- [Tha2011] L. Thakur, N. Arora, R. Jayaganthan, R. Sood: An investigation on erosion behavior of HVOF sprayed WC–CoCr coatings, *Applied Surface Science* 258, 2011, S. 1225-1234
- [Tho1992] M.I. Thorpe, H.J. Richter: A Pragmatic Analysis and Comparison of HVOF Processes, *Journal of Thermal Spray Technology* 1(2), 1992, S. 161-170
- [Thu1902] U.S. Patent (US706701) "Method of Impacting One Metal Upon Another", erteilt an S.H. Thurston, New Jersey, USA, 1902
- [Til2008/1] W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann: Herstellung HVOF gespritzter, feinststrukturierter Cermetschichten unter Verwendung von feinen WC-12Co Pulvern (-8 +1 $\mu$ m), *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 39(12), 2008, S. 859-866
- [Til2008/2] W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann, G. Matthaeus, T. Ostrowski: Influence of the HVOF Gas Composition on the Thermal Spraying of WC-Co Submicron Powders (-8+1  $\mu$ m) to Produce Superfine Structured Cermet Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 17(5-6), 2008, S. 924-932
- [Til2010/1] W. Tillmann, E. Vogli, I. Baumann, G. Kopp, and C. Weihs: Desirability-Based Multi-Criteria Optimization of HVOF Spray Experiments to Manufacture Fine Structured Wear-Resistant 75Cr3C 2-25(NiCr20) Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol. 19(1-2), 2010, S. 392-408
- [Til 2012/1] W. Tillmann, B. Krebs: Influence of Handling Parameters on Coating Characteristics in Order to Produce Near-Net-Shape Wear Resistant Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 21(3), 2012, S. 644-650
- [Til2012-2] W. Tillmann, J. Nebel, W. Piotrowski: Vergleich feiner (-10 +2  $\mu$ m) und konventioneller (-45 +20  $\mu$ m) WC-CoCr-86-10-4-Ausgangspulver: Einfluss der HVOF-Spritzparameter auf die Partikel und Schichteigenschaften, *Thermal Spray Bulletin* 5, 2012, S. 148-156

- [Til2013/1] W. Tillmann, B. Hussong, T. Priggemeier, S. Kuhnt, N. Rudak, H. Weinert: Influence of Parameter Variations on WC-Co Splat Formation in an HVOF Process Using a New Beam-Cutter Device, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, Volume 22, Issue 2-3, pp. 250-262
- [Til2013/2] W. Tillmann, I. Baumann, P. Hollingsworth, I.-A. Laemmerhirt: Influence of the Spray Angle on the Properties of HVOF Sprayed WC-Co Coatings Using (-10+2 $\mu$ m) Fine Powders, *Journal of Thermal Spray Technology Vol. 22(2-3)*, 2013, S. 272-279
- [Til 2013/3] W. Tillmann, P.S. Hollingsworth, I. Baumann, S. Flossbach, H. Müller, T. Wiederkehr: Influence of the Substrate's Shape Complexity on the Coating Properties Produced by HVOF Spraying of Fine WC-12Co (2-10  $\mu$ m) Powders, *International Thermal Spray Conference, Korea, 13.-15. Mai 2013*, S. 707-711
- [Til2014/1] W. Tillmann, D. Stangier, P.S.Hollingsworth, I. Baumann: Untersuchung des Einflusses von Bahnplanung und Roboterdynamik auf konturnahe HVOF-Beschichtungen, *Thermal Spray Bulletin 7(1)*, 2014, S. 60-67
- [Til2014/2] W.Tillmann, I. Baumann, P.S. Hollingsworth, L. Hagen: Sliding and Rolling Wear Behavior of HVOF-Sprayed Coatings Derived from Conventional, Fine and Nanostructured WC-12Co Powders, *Journal of Thermal Spray Technology 23(1)*, 2014, S. 262-280
- [Tra2009] A.T.T. Tran, M.M. Hyland: The Role of Substrate Surface Chemistry on Splat Formation During Plasma Spray Deposition by Experiments and Simulations, *Journal of Thermal Spray Technology 19(1-2)*, 2010, S. 11-23
- [Var1994] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, and C. Moreau: Pyrometer System for Monitoring the Particle Impact on a Substrate During Plasma Spray Process, *Measurement Science and Technology 5*, 1994, S. 205-213
- [Var1995] A. Vardelle, M. Vardelle, P. Fauchais, and D. Gobin: Monitoring Particle Impact on a Substrate During Plasma Spray Process, *NATO Series E: Applied Science 282*, 1995, S. 95-121.
- [Var2000] A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais: "Deposit Formation Dynamics", *Materials Science Bulletin*, 2000, S. 32-37

- [Vet2005] J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer, J. Avissar: Surface treatment selections for automotive applications, *Surface & Coatings Technology* 200, 2005, S. 1962–1968
- [Vog1996] H.F. Voggenreiter: Prozessoptimierung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens für die Herstellung lasttragender Strukturen der Legierungen 316L und Inconel718, Herbert Utz Verlag, München, 1996
- [Wan1998] S.P. Wang, G.X. Wang, and E.F. Matthys: Melting and Resolidification of a Substrate in Contact With a Molten Metal: Operational Maps, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41, 1998, S. 1177-1188
- [Wan2012/1] Q. Wang, Z. Chen, L. Li, G. Yang: The parameters optimization and abrasion wear mechanism of liquid fuel HVOF sprayed bimodal WC-12Co coating, *Surface & Coatings Technology* 206, 2012, S. 2233-2241
- [Wan2012/2] T.-G. Wang, Y. Liu, Q. Wang, J. Gong, C. Sun, K.H. Kim: Influence of residual stress on the adhesive behavior of detonation gun sprayed WC-Co coatings, *Current Applied Physics* 12, 2012, S. 59–62
- [Wan2013] Q. Wang, J. Xiang, G. Chen, Y. Cheng, X. Zhao, S. Zhang: Propylene flow, microstructure and performance of WC–12Co coatings using a gas-fuel HVOF spray process, *Journal of Materials Processing Technology*, 213, 2013, S. 1653-1660
- [Wan2014] A. Wank, B. Wielage, G. Reisel, M. Wözel, T. Grund: Tribologische Eigenschaften von thermisch gespritzten Verschleißschutzschichten, *Tagungsband der OWT/WTK 2003*, Chemnitz, Deutschland, 25.-26. September 2003, S. 61-66
- [Wat2013] M. Watanabe, C. Brauns, M. Komatsu, S. Kuroda, F. Gärtner, T. Klassen, H. Katanoda: Effect of nitrogen flow rate on microstructures and mechanical properties of metallic coatings by warm spray deposition
- [Wen2014] F. Weng, C. Chen, H. Yu: Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review, *Materials and Design* 58, 2014, S. 412-425

- [Wie2014] T. Wiederkehr, H. Müller: Efficient Large-Scale Coating Microstructure Formation Using Realistic CFD Models, *Journal of Thermal Spray Technology* 24(3), 2014, S. 283-295
- [Xia 2009] J.-H. Xiang, X.-H. Zhu, G. Chen et al., Oxidation Behavior of Fe40Al-xWC Composite Coatings Obtained by High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spray, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(6), p 1545-1550
- [Yin2011] S. Yin, X.-F. Wang, W.Y. Li, H.-E. Jie: Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying, *Applied Surface Science* Vol 257(17), 2011, S. 7560–7565
- [Iss1996] Y. Isshikia, S. Fujikia, S. Itohb, M. Kohgab, M. Hashimoto, Cladding of chromium onto mild steel by low-pressure laser spraying, *Thin Solid Films* 288(1-2), 1996, S. 45–49
- [Xue2007] M. Xue, S. Chandra, J. Mostaghimi, H.R. Salimijazi, Formation of Pores in Thermal Spray Coatings due to Incomplete Filling of Crevices in Patterned Surfaces, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27(5), 2007, S. 647-657
- [Yu 2013] M. Yu, W.-Y. Li, X.K. Suo, H.I. Liao: Effects of gas temperature and ceramic particle content on microstructure and microhardness of cold sprayed SiC<sub>p</sub>/Al 5056 composite coatings, *Surface & Coatings Technology* 220, 2013, S. 102–106
- [Zag2001] A.V. Zagorski, F. Stadelmaier: Full-scale modelling of a thermal spray process, *Surface and Coatings Technology* 146–147, 2001, S. 162–167
- [Zeo2008] N. Zeoli, S. Gu, S. Kamnis: Numerical simulation of in-flight particle oxidation during thermal spraying, *Computers and Chemical Engineering* 32, 2008, S. 1661–1668
- [Zho2010] S. Zhou, X. Dai: Microstructure evolution of Fe-based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding, *Applied Surface Science* 256, 2010, S. 7395–7399
- [Zim2004] S. Zimmermann, K. Landes: A particle image shape imaging (PSI) investigation of particles in a plasma jet, *Materials Science and Engineering A* 383, 2004, S. 153–157

## 6.1 Literaturverzeichnis der vom Autor betreuten Studienarbeiten

- [Stud01] T. Priggemeier, Einfluss der Spritzparameter auf die Splatbildung beim HVOF thermischen Spritzen von WC-12Co, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2011, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud02] C. Wieczorek, Einfluss von Spritzparametern auf die Schichteigenschaften von HVOF-gespritzten WC-FeCrAl Verschleißschutzschichten, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2012, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud03] T. Henning und P. Dybowski, Einfluss der Spritzparameter auf die Splatmorphologie und die Haftzugfestigkeit beim HVOF thermischen Spritzen von WC-12Co, fachwissenschaftliche Projektarbeit, Technische Universität Dortmund, 2012, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud04] C. Ülker, Untersuchung der Splatmorphologie bei Veränderung der Prozessparameter beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, Fachlabor, Technische Universität Dortmund, 2012, Betreuer: Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud05] A. Goly und M. Tilger, Einfluss der Substrathärte auf die Splat-abflachung beim HVOF-Spritzen von WC-Co, Fachlabor, Technische Universität Dortmund, 2013, Betreuer: Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud06] S. Nahari, Modellierung der Schichteigenschaften beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung, Studienarbeit, Technische Universität Dortmund, 2013, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud07] A. Kuscu, Partikelverteilung im expandierenden Gasstrahl einer HVOF-Spritzanlage, Studienarbeit, Technische Universität Dortmund, 2013, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud08] E. Kilinc, Splatbildung in Abhängigkeit von Substrathärte und Substrattemperatur bei WC-Co Partikeln mit feinen Karbiden, Ba-

- chelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2014, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud09] M. Sögüt, HVOF-Splattbildung in Abhängigkeit von Substrattemperatur und Karbidgröße, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2014, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud10] C. Ülker, CFD-Simulation der Gas- und Partikeldynamik beim HVOF-thermischen Spritzen, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2014, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud11] S. Nahari, Thermographische Analyse der Substrataufheizung bei HVOF-gespritzten WC-FeCrAl-Verschleisschutzschichten, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2014, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud12] Y. Shen, Transplantation thermisch gespritzter Cermet-Schichten für Kugellager-Außenringe - E-Modul, Korrosionswiderstand und Transplantationsfähigkeit, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2014, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud13] A. Goly, Einfluss unterschiedlicher Substrathärten auf die Haftzugfestigkeit von HVOF-gespritzten Beschichtungen, Fachlabor, Technische Universität Dortmund, 2012, Betreuer: Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud14] V. Lünemann, Untersuchung des Interface bei sich überlappenden, HVOF-gespritzten, WC-basierten Splats, Bachelorarbeit, Technische Universität Dortmund, 2015, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud15] S.A. Yonan, Qualifizierung eines Verschleißversuches für hoch abrasiv beständige HVOF Spritzschichten, Diplomarbeit, Technische Universität Dortmund, 2015, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong
- [Stud16] I.B. Soltana, Einfluss der Probengeometrie auf die Beschichtungsqualität beim HVOF-thermischen Spritzen – Thermographie, Studienarbeit, Technische Universität Dortmund, 2015, Betreuer: Prof. Dr.-Ing. W. Tillmann und Dipl.-Ing. B. Hussong

**7 Anhang I**  
(Ergebnistabellen der CCD-Versuchspläne)

Tabelle 7-1: Messergebnisse des randomisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans (CCD) mit WC-Co Standardpulver (Woka3102)

Versuch Nr.	Eingangsgroößen					Schichtmessungen							Prozessmessungen				
	λ	Ke	SOD	PFR	Härte [HV0,3]	Porosität [%]	Porosität (CSP) [%]	Sch.-dicke [µm]	AWG [%]	E-Modul [Gpa]	VR [g/5min]	Rz [µm]	T <sub>Partikel</sub> [°C]	V <sub>Partikel</sub> [m/s]	P <sub>Brennkammer</sub> [bar]	T <sub>Substrat</sub> [°C]	
1	1	-1	1	-1	1385	4.7	1.7	353	57	208	1.22	23.0	1575	697	6.8	135	
2	1	1	1	1	1371	2.9	1.8	484	50	300	1.11	21.8	1648	763	8.2	166	
3	-1	-1	1	-1	1289	4.5	2.7	373	59	220	1.25	24.8	1588	671	6.5	149	
4	-1	-1	-1	1	1379	5.0	4.4	592	58	256	1.31	23.4	1629	682	6.5	199	
5	0	0	0	0	1382	3.2	3.1	415	53	290	1.18	22.5	1646	737	7.3	177	
6	0	0	0	0	1371	3.5	3.1	431	53	298	1.30	22.6	1637	732	7.3	177	
7	-1	1	1	-1	1424	2.8	3.1	294	50	299	1.21	21.7	1646	752	7.7	176	
8	-1	1	-1	1	1583	2.8	3.5	461	45	324	1.16	22.7	1681	757	7.7	240	
9	1	1	-1	1	1456	2.5	2.8	455	45	336	1.19	20.7	1667	773	8.2	213	
10	1	-1	-1	-1	1183	4.5	3.2	335	55	283	1.26	22.7	1593	703	6.9	174	
11	0	0	0	0	1301	4.1	2.1	422	53	299	1.40	21.8	1621	718	7.3	177	
12	-1	1	-1	-1	1352	3.0	2.4	284	44	337	1.22	21.7	1664	756	7.7	228	
13	1	1	-1	-1	1397	2.9	2.1	277	44	336	1.42	20.7	1645	771	8.2	212	
14	-1	1	1	1	1351	3.8	2.6	443	44	308	1.24	21.7	1630	724	7.7	176	
15	1	-1	1	1	1117	6.4	3.3	591	58	206	1.34	24.8	1572	669	6.8	143	
16	-1	-1	1	1	1130	6.8	3.3	600	60	198	1.11	24.2	1572	641	6.5	155	
17	-1	-1	-1	-1	1462	5.7	3.1	361	59	269	1.22	24.3	1607	676	6.5	190	
18	1	1	1	-1	1480	3.0	1.5	286	50	312	1.32	22.2	1619	754	8.2	157	
19	0	0	0	0	1440	3.7	1.5	429	55	289	1.30	22.9	1622	716	7.3	172	
20	1	-1	-1	1	1197	1.5	1.9	589	58	262	1.26	22.8	1601	688	6.9	180	
21	0	0	0	0	1422	2.5	2.0	437	55	303	1.24	21.9	1619	715	7.3	172	
22	0	0	-2	0	1344	2.0	2.0	406	49	333	1.19	21.3	1656	738	7.3	254	
23	-2	0	0	0	1369	2.8	2.6	452	55	262	1.32	22.9	1621	698	6.9	198	
24	2	0	0	0	1458	2.2	2.8	420	51	293	1.35	23.5	1602	739	7.7	165	
25	0	0	0	0	1375	2.2	2.0	410	51	294	1.40	21.3	1608	719	7.3	166	
26	0	0	0	-2	1515	5.1	1.7	206	51	309	1.19	21.2	1610	732	7.3	166	
27	0	0	2	0	1391	2.5	1.8	449	54	237	1.44	22.7	1567	687	7.3	144	
28	0	2	0	0	1582	1.3	1.2	355	44	337	1.35	20.6	1656	780	8.6	195	
29	0	0	0	2	1398	2.1	2.2	642	54	323	1.25	22.1	1613	707	7.3	175	
30	0	-2	0	0	1121	5.7	3.3	512	59	204	1.33	25.2	1529	628	6.1	145	

Tabelle 7-2: Messergebnisse des randomisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans (CCD) mit WC-FeCrAl Pulver (Amperit 618.074)

Versuch Nr.	Eingangsgrößen						Schichtmessungen										Prozessmessungen			
	$\lambda$	Ke	SOD	PFR	Härte [HV0,3]	Porosität [%]	Sch.-dicke [ $\mu\text{m}$ ]	AWG [%]	E-Modul [Gpa]	VR [ $\mu\text{g}/5\text{min}$ ]	Rz [ $\mu\text{m}$ ]	W <sub>2</sub> C-Peak	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Peak	T <sub>Partikel</sub> [°C]	V <sub>Partikel</sub> [m/s]	P <sub>Brennkammer</sub> [bar]	T <sub>Substrat</sub> [°C]			
1	1	-1	1	-1	1070	4.3	189	51	199	1.13	23.3	7.0	5.8	1663	652	6.6	135			
2	1	1	1	1	1280	3.2	329	46	308	0.95	23.2	7.4	6.8	1709	701	7.5	166			
3	-1	-1	1	-1	1077	2.7	209	55	216	1.10	24.4	7.8	5.5	1647	626	6.2	149			
4	-1	-1	-1	1	1182	1.2	403	53	253	1.18	24.0	7.1	5.8	1713	685	6.2	199			
5	0	0	0	0	1156	2.6	271	50	289	1.18	22.0	7.9	7.1	1713	698	6.8	177			
6	0	0	0	0	1243	1.4	271	50	298	1.00	22.0	6.7	5.8	1709	695	6.8	177			
7	-1	1	1	-1	1250	1.2	183	50	297	1.09	22.8	7.7	5.9	1692	699	6.9	176			
8	-1	1	-1	1	1369	1.6	310	42	323	1.23	22.4	7.1	6.7	1721	739	7	240			
9	1	1	-1	1	1425	1.8	290	41	341	1.25	20.9	6.5	7.4	1739	780	7.5	213			
10	1	-1	-1	-1	1239	2.8	186	49	281	1.23	21.0	6.4	6.2	1710	727	6.6	174			
11	0	0	0	0	1395	2.6	266	49	295	1.20	21.0	9.6	8.2	1702	697	6.8	177			
12	-1	1	-1	-1	1291	1.2	156	45	337	0.99	21.3	7.2	7.4	1728	771	6.9	228			
13	1	1	-1	-1	1552	0.8	146	41	339	0.98	21.0	6.8	7.9	1749	805	7.5	212			
14	-1	1	1	1	1163	1.1	364	50	318	0.94	22.8	7.5	5.9	1686	671	7	176			
15	1	-1	1	1	1194	4.4	390	51	207	1.08	25.8	6.2	5.1	1660	627	6.7	143			
16	-1	-1	1	1	1169	4.7	416	54	191	0.89	25.5	7.3	5.0	1633	582	6.2	155			
17	-1	-1	-1	-1	1302	2.4	187	53	265	1.19	21.4	6.7	5.6	1687	690	6.2	190			
18	1	1	1	-1	1332	1.8	162	45	314	1.10	22.1	7.6	6.7	1708	726	7.5	157			
19	0	0	0	0	1149	1.4	262	48	292	0.90	23.4	6.6	6.2	1699	705	6.7	172			
20	1	-1	-1	1	1207	2.0	359	48	258	0.94	23.6	5.9	5.6	1697	700	6.1	180			
21	0	0	0	0	1168	1.1	272	49	300	1.02	22.4	6.3	5.5	1688	702	6.8	172			
22	0	0	-2	0	1410	0.9	241	45	340	1.11	20.9	6.1	6.8	1726	767	6.8	254			
23	-2	0	0	0	1296	2.1	275	50	259	1.10	21.8	6.7	5.0	1641	666	6.4	198			
24	2	0	0	0	1188	0.8	243	45	293	1.18	23.4	6.2	5.9	1689	721	7.3	165			
25	0	0	0	0	1232	2.8	270	49	293	1.16	21.8	6.9	6.0	1691	702	6.8	166			
26	0	0	0	-2	1107	1.9	87	50	316	1.14	21.9	7.3	6.3	1665	697	6.8	166			
27	0	0	2	0	1039	1.9	294	51	227	1.18	23.6	7.0	5.3	1634	614	6.8	144			
28	0	2	0	0	1280	0.2	236	44	338	0.94	20.9	7.5	7.3	1726	763	7.6	195			
29	0	0	0	2	1326	1.2	448	50	335	0.92	22.9	6.8	5.9	1696	687	6.9	175			
30	0	-2	0	0	1083	2.0	303	54	192	1.02	24.8	6.5	5.1	1638	615	6.1	145			

Tabelle 7-3: Messergebnisse des randomisierten zentral zusammengesetzten Versuchsplans (CCD) mit feinkarbidischem WC-Co Pulver

Versuch Nr.	Eingangsgroßen				Schichtmessungen							Prozessmessungen			
	$\lambda$	ke	SOD	PER	Härte [HV0,3]	Porosität [%]	Sch.-dicke [ $\mu\text{m}$ ]	AWG [%]	E-Modul [Gpa]	VR [g/5min]	Rz [ $\mu\text{m}$ ]	$T_{\text{Partikel}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$V_{\text{Partikel}}$ [m/s]	$P_{\text{Brennkammer}}$ [bar]	$T_{\text{Substrat}}$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]
1	1	-1	1	-1	1240	4.6	156	43	242	1.06	23.6	1392	689	6.6	135
2	1	1	1	1	1454	2.1	315	43	309	1.18	24.7	1519	740	7.5	166
3	-1	-1	1	-1	1399	5.4	197	54	245	1.06	24.0	1425	656	6.2	149
4	-1	-1	-1	1	1583	3.2	327	45	281	1.10	24.6	1561	702	6.25	199
5	0	0	0	0	1415	3.1	235	43	311	1.29	21.4	1537	737	6.85	177
6	0	0	0	0	1373	3.2	241	44	318	1.30	21.3	1534	738	6.8	177
7	-1	1	1	-1	1457	6.0	170	47	322	1.20	24.0	1489	735	6.9	176
8	-1	1	-1	1	1570	3.8	265	36	346	1.07	22.1	1585	764	7	240
9	1	1	-1	1	1471	9.6	278	38	349	1.02	21.1	1592	783	7.5	213
10	1	-1	-1	-1	1335	5.1	165	45	305	1.20	19.3	1533	753	6.6	174
11	0	0	0	0	1386	3.0	232	43	324	1.23	20.2	1511	731	6.8	177
12	-1	1	-1	-1	1462	1.9	130	36	357	1.24	20.8	1565	780	6.9	228
13	1	1	-1	-1	1563	1.6	129	35	353	1.19	21.2	1564	798	7.5	212
14	-1	1	1	1	1455	3.4	314	43	314	1.15	23.9	1482	709	7	176
15	1	-1	1	1	1226	5.5	342	47	224	1.16	26.8	1412	665	6.7	143
16	-1	-1	1	1	1311	7.2	357	49	227	1.33	26.9	1405	637	6.23	155
17	-1	-1	-1	-1	1480	5.3	161	44	295	1.27	18.5	1502	717	6.2	190
18	1	1	1	-1	1523	3.5	157	43	329	1.24	22.0	1434	744	7.5	157
19	0	0	0	0	1388	4.0	241	44	305	1.28	24.0	1480	722	6.7	172
20	1	-1	-1	1	1367	5.4	312	43	287	1.29	24.4	1514	734	6.1	180
21	0	0	0	0	1398	4.8	252	46	328	1.12	22.8	1494	735	6.8	172
22	0	0	-2	0	1459	2.5	204	37	343	1.31	20.4	1580	782	6.8	254
23	-2	0	0	0	1347	3.2	266	49	286	1.29	20.8	1468	696	6.4	198
24	2	0	0	0	1393	1.8	228	42	313	1.25	23.4	1477	763	7.3	165
25	0	0	0	0	1371	0.6	243	45	317	1.30	22.4	1486	739	6.8	166
26	0	0	0	-2	1427	0.6	81	45	318	1.26	22.5	1437	756	6.8	166
27	0	0	2	0	1420	3.9	247	45	271	1.29	24.4	1373	677	6.82	144
28	0	2	0	0	1423	3.1	199	36	357	1.29	21.3	1541	797	7.6	195
29	0	0	0	2	1414	4.5	391	43	325	1.31	23.8	1511	730	6.9	175
30	0	-2	0	0	1349	8.7	252	46	242	1.24	24.3	1420	656	6.1	145

## **8 Anhang II**

(technische Zeichnung der „Beam-Shutter“-Vorrichtung)

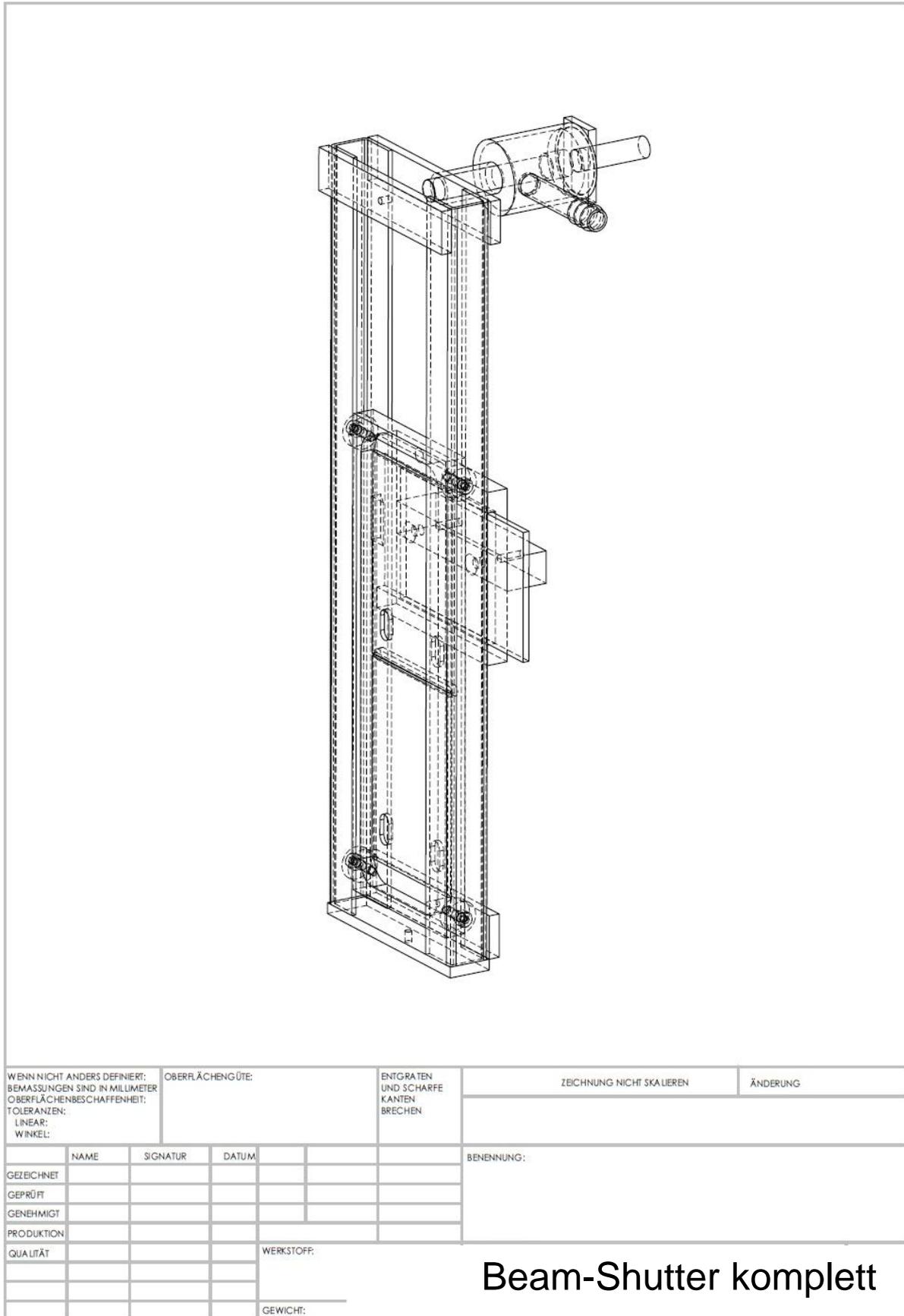


Abbildung 8-1: Beam-Shutter komplett in perspektivischer Ansicht

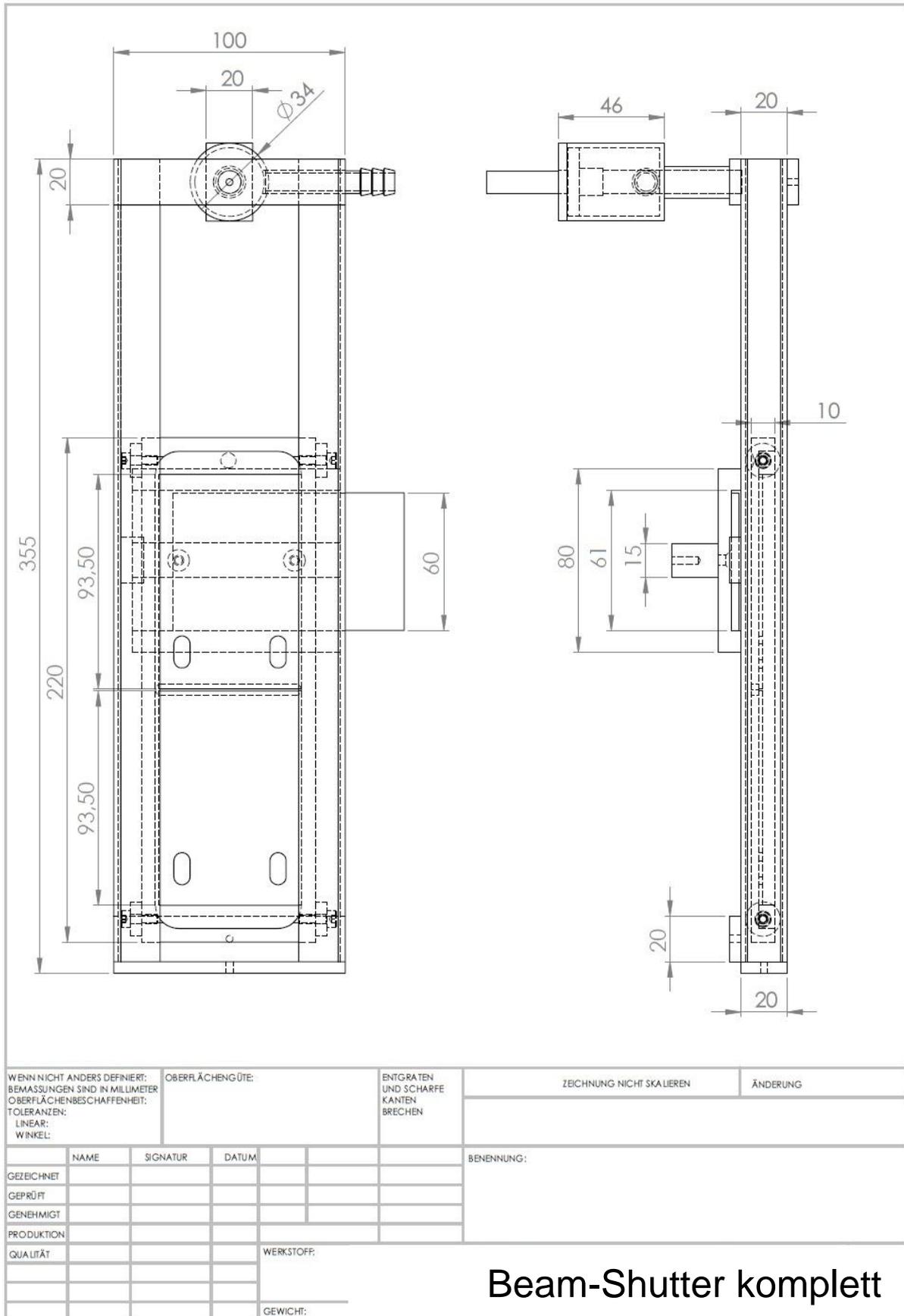


Abbildung 8-2: Beam-Shutter komplett in isometrischer Ansicht



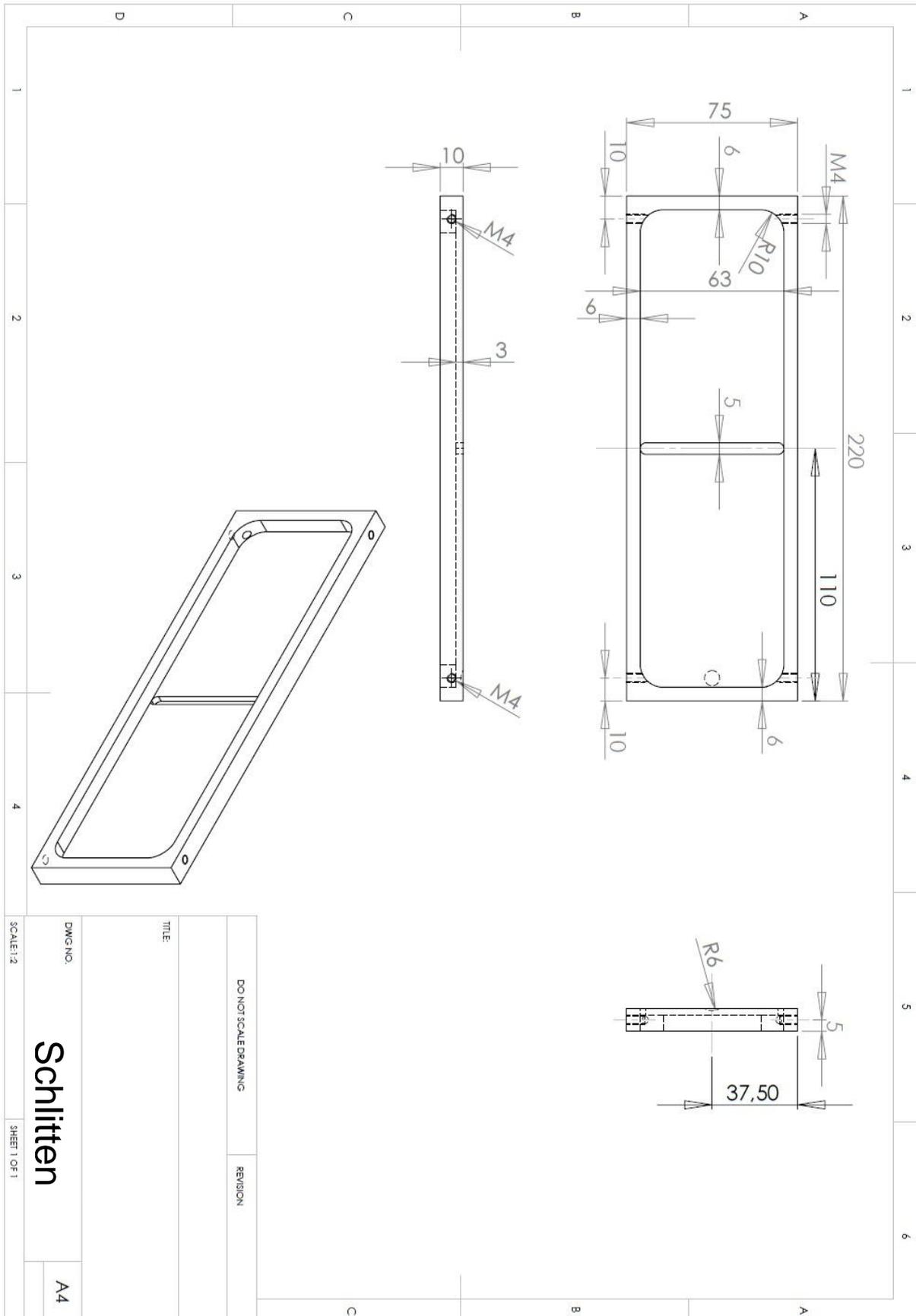


Abbildung 8-4: Schlitten des Beam-Shutters im Detail

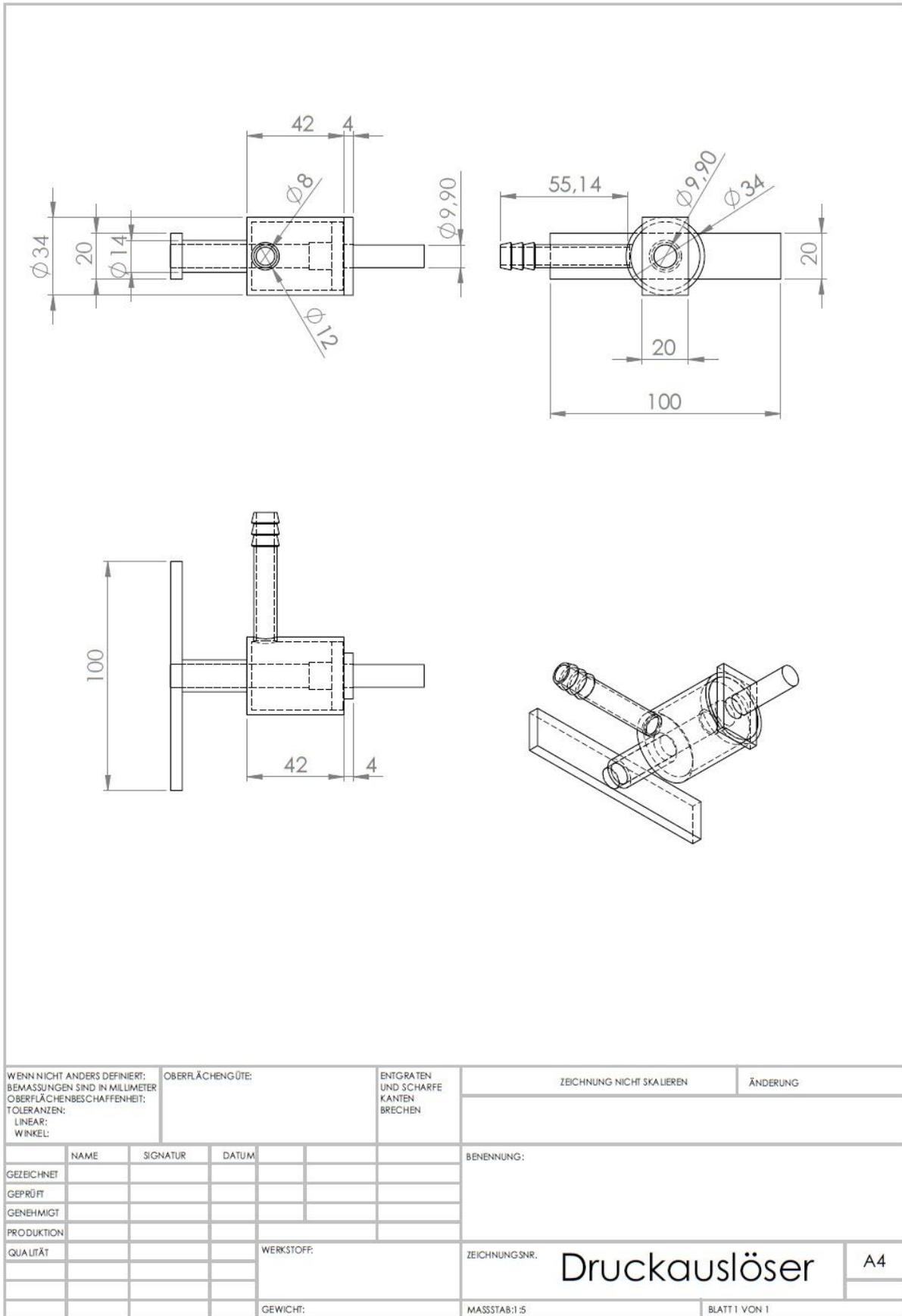


Abbildung 8-5: Luftdruck-Auslöser des Beam-Shutters im Detail

