

Herstellung spannungsarmer lichtbogenge- spritzter Aluminium-Bronze-Schichten für Neu- bau und Reparatur schiffbaulicher Komponenten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von

Michél Hauer,
geboren am 26.09.1987 in Hagenow

Rostock, 2023

https://doi.org/10.18453/rosdok_id00004353



Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Knuth-Michael Henkel

Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik

Lehrstuhl Fügetechnik

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Klassen

Helmut-Schmidt-Universität, Fakultät für Maschinenbau

Institut für Werkstofftechnik

Datum der Einreichung: 01.09.2022

Datum der Verteidigung: 09.06.2023

I. Vorwort

„Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“

- Marie Curie

Es gibt kaum ein anderes Zitat, dass wissenschaftliches Arbeiten aus meiner Sicht so treffend beschreibt wie dieses – für mich ein idealer Ausgangspunkt, um einigen Leuten zu danken. Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Thermische Fügetechnik am Fraunhofer-Institut für Großstrukturen in der Produktionstechnik (Fh IGP) in Rostock.

Zunächst möchte ich Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Knuth-Michael Henkel – Inhaber des Lehrstuhls Fügetechnik der Universität Rostock und stellvertretender Leiter des Fh IGP – danken, der mich während der Entstehungsphase der Arbeit begleitete, stets wertvolle Hinweise gab und das Erstgutachten übernahm. Ich bedanke mich auch für das entgegengebrachte Vertrauen in fachlichen und zwischenmenschlichen Angelegenheiten und die Unterstützung bei der alltäglichen Arbeit, die diese Dissertation erst ermöglichte.

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Klassen, Dr. rer. nat. Frank Gärtner und Dr.-Ing. Sebastian Krebs danke ich für die langjährige enge, fruchtbare und freundschaftliche Zusammenarbeit, welche nicht nur die wesentlichen Inhalte dieser Arbeit, sondern auch meinen Werdegang im Fachbereich des thermischen Spritzens insgesamt nachdrücklich bestimmte und prägte. Des Weiteren möchte ich mich für die vielen konstruktiven Diskussionen und gemeinsamen Veröffentlichungen bedanken sowie natürlich für die Übernahme des Koreferats durch Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Klassen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Werner Krömmner, ohne dessen Fachwissen und außergewöhnliche Unterstützung diese Dissertation nicht hätte entstehen können.

Ein weiterer Dank gilt allen Kollegen und Studenten des Fh IGP, insbesondere aus der thermischen Fügetechnik, die zum Entstehen der Arbeit beigetragen haben. Allen voran möchte ich hier Herrn Dr.-Ing. Andreas Gericke sowie Herrn M.Sc. Benjamin Ripsch für die Diskussionen und praktischen Arbeiten danken.

Bei meiner Familie möchte ich mich ausdrücklich für die moralische Unterstützung und Motivation während der Entstehung der Arbeit und während meiner beruflichen Laufbahn insgesamt bedanken.

Nicht zuletzt gilt mein allergrößter Dank meiner Frau Anne für den Rückhalt, die Geduld und die bedingungslose Unterstützung während dieser langwierigen, arbeitsreichen Zeit und natürlich darüber hinaus.

II. Kurzfassung

Am Schiffsrumpf und insbesondere am Schiffsruder auftretende Kavitationserscheinungen setzen Wirkungsgrad, Sicherheit und Effizienz von schnell fahrenden Seeschiffen herab. Auftretende dynamische Druckschwankungen durch Ruderbewegungen bei Kursänderungen oder achterlicher See lassen sich auch unter der Optimierung hydrodynamischer Eigenschaften nicht verhindern und führen zu Kavitation, d.h. der Bildung und Implosion von Dampfblasen. Diese zyklische Belastung resultiert langfristig in Materialermüdung und lokalem Abtrag aus der Oberfläche, der Kavitationserosion. Vorbeiströmende Sedimente bewirken zusätzlichen Abrieb, während die auftretende Seewasserkorrosion eine weitere Schädigung der Schiffshülle bedingt.

Die Beseitigung der Folgen dieses komplexen tribologischen Systems an maritimen Antriebskomponenten stellt einen erheblichen Kostenfaktor dar. In der Praxis werden Schiffe alle 6 - 8 Jahre gedockt, um die aufgetretenen Schäden aufwendig durch Auftragsschweißen und Schleifarbeiten zu beseitigen. Bei großvolumigen Bereichen im Schiffbau bzw. im Achterschiffsbereich wird das thermische Spritzen, wenngleich vielversprechend, bisher nur vereinzelt eingesetzt. Dies liegt zum einen in nicht hinreichenden Eigenschaften bzgl. Schichtadhäsion und -kohäsion durch intrinsische Schichtdefekte der überwiegend noch nicht optimierten Schichtsysteme. Zum anderen ist das fehlende Wissen über die Höhe und Art der Schichteigenspannungen und deren Einfluss auf die Funktionseigenschaften und die Schichthaftung in maritimen Umgebungen problematisch.

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit bestand daher in der Herstellung möglichst kavitationserosionsbeständiger Aluminium-Bronze-Beschichtungen mittels des hocheffektiven Lichtbogenspritzens für die Anwendung an maritimen Antriebskomponenten wie Rudern oder Propellern. Gemäß abgeleiteten Konzepten wurden Versuchsreihen mit verschiedenen Schwerpunkten unter Variation des Zerstäubergases, des Substratwerkstoffs und der Wärmeführung des Spritzprozesses durchgeführt. In Hinblick auf die Zielstellung wurden die Ergebnisse dann mit dem Fokus auf Zusammenhängen zwischen Eigenspannungen und Schichteigenschaften beschrieben und diskutiert. Aus den wesentlichen Erkenntnissen ließen sich allgemeine Richtlinien für die fertigungstechnische Gestaltung ableiten. Zusätzlich erfolgte ein technologischer Vergleich mit anderen Spritzverfahren. Es kann festgehalten werden, dass sich das Lichtbogenspritzen neben dem kostenintensiveren und komplexeren HVOF-Spritzen als Kompromiss zwischen guten Beschichtungseigenschaften und robustem wirtschaftlichen Betrieb für die maritime Industrie eignet.

III. Anmerkungen

Die vorgelegte Dissertation entstand im Rahmen von zwei Forschungsprojekten, welche über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) e.V. in Kooperation mit Forschungsvereinigung Schiffbau und Meerestechnik (FSM) e.V. im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie unter den Förderkennzeichen 17135 BG und 18449 N auf Grund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags gefördert wurden.

Beide Forschungsprojekte wurden in enger Zusammenarbeit mit Dr.-Ing. Sebastian Krebs und Dr. rer. nat. Frank Gärtner von der Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr (HSU) in Hamburg durchgeführt. So wurden die Messungen zu den E-Moduln der Schichten, siehe Kapitel 3.9, sowie zur Röntgenbeugung, siehe Kapitel 3.5.3, an der HSU durchgeführt. Des Weiteren wurden die Messdaten in Kapitel 8 zur vergleichenden Auswertung mit anderen Spritzverfahren seitens der HSU zur Verfügung gestellt.

Alle Spritzexperimente zum Lichtbogenspritzen wurden bei der Linde AG in Unterschleißheim in Kooperation mit Herrn Werner Krömmer ausgeführt.

Darüber hinaus haben Ergebnisse der folgenden studentischen Arbeiten teilweise Eingang in die Dissertation gefunden:

Schober, André: Einfluss der Prozess-Kinematik auf Eigenspannungen, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften lichtbogengespritzter Ni-Al-Bronze-Schichten. Masterarbeit, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl Fügetechnik, 2015.

Homburg, Carl-Philip: Einfluss der Prozess-Kinematik auf Eigenspannungen, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften lichtbogengespritzter Mn-Al-Bronze-Schichten. Studienarbeit, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl Fügetechnik, 2015.

IV. Veröffentlichungen

Teile der vorgelegten Arbeit wurden bereits in Präsentationen, Konferenzbeiträgen und begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriftenartikeln veröffentlicht, welche im Folgenden aufgelistet sind. Gegebenenfalls leicht abweichende Werte sind mit einer erneuten, einheitlichen Auswertung aller experimentellen Daten in Vorbereitung für diese Arbeit zu erklären.

Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Effect of Traverse Speed on Residual Stress Distribution and Cavitation Erosion Behavior of Arc Sprayed Aluminum Bronze Coatings. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2016, 11.05.2016, Shanghai, Volksrepublik China.

Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Effect of Traverse Speed on Residual Stress Distribution and Cavitation Erosion Behavior of Arc Sprayed Aluminum Bronze Coatings. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2016 / DVS-Berichte Volume 324, 10.-12. Mai, Shanghai, Volksrepublik China 2016, DVS-Media 2016, S. 509-515.

Hauer, M.; Henkel, K.-M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.: Study of Traverse Speed Effects on Residual Stress State and Cavitation Erosion Behavior of Arc-Sprayed Aluminum Bronze Coatings. In: Journal of Thermal Spray Technology 26 (2017) 1-2, S. 217-228.
<https://doi.org/10.1007/s11666-016-0446-0>

Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Improvements of Coating Properties and Residual Stress States in Arc Sprayed Aluminium Bronze Coatings by Using an Alternative Gas Mixture. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2017, 07.06.2017, Düsseldorf, Deutschland.

Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Improvements of Coating Properties and Residual Stress States in Arc Sprayed Aluminium Bronze Coatings by Using an Alternative Gas Mixture. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2017 / DVS-Berichte Volume 336, 07.-09. Juni, Düsseldorf, Deutschland 2017, DVS-Media 2017, S. 114-120.

Hauer, M.; Henkel, K.-M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.: Alternative Gas Mixtures in Arc Spraying: A Chance to Improve Coating Properties and Residual Stress States. In: Journal of Thermal Spray Technology 27 (2018) 1-2, S. 106-118.
<https://doi.org/10.1007/s11666-017-0650-6>

Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Influence of Spray Pattern on Residual Stresses and Coating Properties of Arc-Sprayed Aluminum Bronzes Sprayed with Different Gas Mixtures. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2018, 08.05.2018, Orlando, USA.

Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Influence of Spray Pattern on Residual Stresses and Coating Properties of Arc-Sprayed Aluminum Bronzes Sprayed with Different Gas Mixtures. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2018, 07.-10. Mai, Orlando, USA 2018 (F. Azarmi, K. Balani, T. Eden, T. Hussain, Y.-C. Lau, H. Li, K. Shinoda, editors), ASM International 2018, S. 736-743

Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Variation of Heat Input and Its Influence on Residual Stresses and Coating Properties in Arc Spraying with Different Gas Mixtures. In: Journal of Thermal Spray Technology 28 (2019) 1-2, S. 40-52.
<https://doi.org/10.1007/s11666-018-0806-z>

Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Correlation of Residual Stresses and Coating Properties in Arc-Sprayed Coatings on Different Substrates for Maritime Applications. In: Journal of Thermal Spray Technology 29 (2020) 6, S. 1289-1299.
<https://doi.org/10.1007/s11666-020-01020-x>

Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Fabrication of cavitation erosion resistant bronze coatings for maritime applications by thermal and kinetic spraying. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 27.05.2021, Virtual Event.

Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Fabrication of cavitation erosion resistant bronze coatings for maritime applications by thermal and kinetic spraying. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 24. – 28. Mai, Virtual Event, 2021 (F. Azarmi, X. Chen, J. Cizek, C. Cojocaru, B. Jodoin, H. Koivuluoto, Y. Lau, R. Fernandez, O. Ozdemir, H. Salami Jazi, and F. Toma, editors), ASM International 2021, S. 553-560.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2021p0553>

Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Process Selection for the Fabrication of Cavitation Erosion-Resistant Bronze Coatings by Thermal and Kinetic Spraying in Maritime Applications. In: Journal of Thermal Spray Technology 30 (2021) 5, S. 1310-1328.
<https://doi.org/10.1007/s11666-021-01206-x>

V. Inhaltsverzeichnis

I.	Vorwort.....	II
II.	Kurzfassung	IV
III.	Anmerkungen.....	V
IV.	Veröffentlichungen	VI
V.	Inhaltsverzeichnis.....	VIII
VI.	Abbildungsverzeichnis	XII
VII.	Formelverzeichnis	XIX
VIII.	Tabellenverzeichnis	XX
IX.	Abkürzungsverzeichnis	XXII
1	Einleitung.....	1
1.1	Motivation und Problemstellung	1
1.2	Zielstellung, Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit.....	3
2	Stand der Technik.....	5
2.1	Kavitation und Kavitationserosion	5
2.1.1	Entstehung von Kavitation	5
2.1.2	Wirkmechanismen der Kavitationserosion	6
2.1.3	Gegenwärtige Schutzmaßnahmen und kavitationserosionsbeständige Materialien	6
2.2	Thermisches Spritzen	9
2.2.1	Grundlagen und Anwendbarkeit.....	9
2.2.2	Das Lichtbogenspritzen: Prinzip und Weiterentwicklungen	13
2.2.3	Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten.....	16
2.2.4	Konzepte für kavitationserosionsbeständige und eigenspannungsoptimierte Schichten	20
3	Materialien und experimentelle Durchführung.....	22
3.1	Verwendete Substrat- und Beschichtungswerkstoffe	22
3.2	Lichtbogenspritzexperimente	23
3.2.1	Konstante Prozess- und Kinematikparameter.....	23
3.2.2	Varierte Prozess- und Kinematikparameter.....	24
3.2.2.1	Variation 1: Effekt verschiedener Zerstäubergase	24
3.2.2.2	Variation 2: Einfluss des Substratwerkstoffs	26
3.2.2.3	Variation 3: Anpassung der Wärmeleitung durch das Spritzmuster.....	27

3.3	Oberflächenrauheit.....	29
3.4	Adhäsion und Schichthärte	30
3.5	Mikrostruktur und Phasenanalysen	30
3.5.1	Bestimmung repräsentativer Schichtmerkmale	30
3.5.2	Quantitative Analyse der Schichtqualität.....	31
3.5.3	Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	31
3.6	Chemische Analysen	31
3.7	Elektrische Leitfähigkeit	32
3.8	Thermografie.....	33
3.9	Bestimmung der E-Moduln.....	34
3.10	Eigenspannungsanalysen	34
3.10.1	Prinzip und Versuchsaufbau	34
3.10.2	Verwendete Parameter	36
3.11	Kavitationserosionsverhalten	37
3.11.1	Kavitationserosionsprüfung nach ASTM G32-16	37
3.11.2	Analyse der geprüften Probenoberflächen.....	38
4	Eigenschaften der Substrat- und Beschichtungswerkstoffe	40
4.1	Substrateigenschaften	40
4.2	Eigenschaften der Beschichtungswerkstoffe.....	42
5	Variation 1: Effekt verschiedener Zerstäubergase	45
5.1	Ergebnisse	45
5.1.1	Oberflächen und Adhäsion.....	45
5.1.2	Schichthärte	47
5.1.3	Repräsentative Mikrostrukturen	48
5.1.4	Quantitative Schichtanalysen	50
5.1.5	Phasenanalyse.....	51
5.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	53
5.1.7	Chemische Zusammensetzung.....	54
5.1.8	Temperaturregime.....	56
5.1.9	Moduln und Eigenspannungen.....	61
5.1.10	Kavitationserosionsverhalten	65
5.2	Diskussion.....	69
5.2.1	Druckluft: Einfluss des Werkstoffs.....	70
5.2.2	Druckluft: Einfluss der Prozesskinematik	72

5.2.3	N ₂ +H ₂ : Auswirkungen auf Spritzprozess, Adhäsion und primäre Schichteigenschaften	73
5.2.4	N ₂ +H ₂ : Effekt auf kohäsive Beschichtungseigenschaften	74
5.3	Zwischenfazit	76
6	Variation 2: Änderung des Substratwerkstoffs	78
6.1.1	Schichthärte	78
6.1.2	Repräsentative Mikrostrukturen	78
6.1.3	Quantitative Schichtanalysen	79
6.1.4	Elektrische Leitfähigkeit	80
6.1.5	Moduln und Eigenspannungen.....	81
6.1.6	Kavitationserosionsverhalten	83
6.2	Diskussion.....	86
6.2.1	Wechselwirkungen mit dem Spritzprozess und grundlegende Beschichtungseigenschaften	86
6.2.2	Korrelation von Eigenspannungen, kohäsiven Eigenschaften und Mikrostruktur	87
6.3	Zwischenfazit	88
7	Variation 3: Anpassung der Wärmeführung im Spritzprozess.....	90
7.1	Ergebnisse	90
7.1.1	Oberflächen	90
7.1.2	Schichthärte	91
7.1.3	Repräsentative Mikrostrukturen	91
7.1.4	Quantitative Schichtanalysen	93
7.1.5	Phasenanalyse.....	94
7.1.6	Elektrische Leitfähigkeit	95
7.1.7	Chemische Zusammensetzung.....	95
7.1.8	Temperaturregime.....	97
7.1.9	Moduln und Eigenspannungen.....	102
7.1.10	Kavitationserosionsverhalten	106
7.2	Diskussion.....	111
7.2.1	Vorteilhafte Effekte durch die geänderte Wärmeführung	111
7.2.2	Nachteilige Auswirkungen auf die Beschichtungseigenschaften.....	115
7.3	Zwischenfazit	116
8	Vergleich zu anderen Spritzverfahren	118

8.1	Experimentelle Durchführung.....	118
8.2	Ergebnisse und Bewertung.....	119
9	Zusammenfassung	121
10	Ausblick.....	124
X.	Literaturangaben	XXII
XI.	Anhang A	XXXII
XII.	Anhang B	XXXV
XIII.	Anhang C	XXXVII

VI. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Schäden durch tribochemisches Kollektiv aus Korrosion, Abrasion und Kavitation an schiffbaulichen Antriebskomponenten (zur Verfügung gestellt durch [1]). Links: Ruder eines Containerschiffes. Rechts: Kante eines Propellerflügels.	1
Abbildung 2	Kollaps einer Dampfblase in der Nähe einer festen Wand in der Phase der Strahlbildung in Richtung auf die Wand: Experiment (links) und berechnete Blasenkontur (rechts) [20].....	5
Abbildung 3	Druckverteilung und Stromlinien an Schiffsrudern aus [21].....	7
Abbildung 4	Zusammenhang zwischen Dauerfestigkeit und Widerstand gegenüber plastischem Fließen als Maß für die Kavitationserosionsbeständigkeit verschiedener Materialien aus [18] als Ashby Diagramm.	9
Abbildung 5	Verfahrensprinzip des thermischen Spritzens nach [6].....	10
Abbildung 6	Schema der Entstehung einer Spritzschicht im Eckschnitt (nach G. Tybus) aus [57].	10
Abbildung 7	Übliche Arbeitsbereiche für Flammtemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten verschiedener thermischer Spritzverfahren („APS, VPS, LPPS“: atmosphärisches, Vakuum und Low-Pressure Plasmaspritzen; „Wire Arc“: Lichtbogenspritzen; „Combustion flame spray“: Flamm-spritzen; „HVOF“: Hochgeschwindigkeitsflammspritzen; „D-Gun“: Detonationsspritzen; „CGS“: Kaltgasspritzen) und deren Auswirkungen auf die Schichtqualität nach [6, 58]	11
Abbildung 8	a) Allgemeine schematische Darstellung des Lichtbogenspritzens b) Innere Regelung beim Lichtbogenspritzen nach [5]	14
Abbildung 9	Vergleich der Brennerkonzepte beim Lichtbogenspritzen. Neuartige, offene Variante mit Laval-Kontur (Hochgeschwindigkeits-Variante; links). Geschlossenes System mit Diffusordüse (Standardvariante; rechts) [nach [69, 71, 73].	15
Abbildung 10	Schematische Darstellung der resultierenden Eigenspannungen durch Überlagerung von Abschreck- und Abkühlspannungen [16].	17
Abbildung 11	Vergleichende Darstellung der Spannungstiefenprofile für (links) flamm- (FS) und plasmagespritzte (HPS) sowie (rechts) HVOF-gespritzte selbstfließende Nickelbasislegierung auf Baustahlsubstraten, bestimmt	

	mittels sukzessiver Schichtentfernung („Layer-Removal-Methode“). In Abhängigkeit der Brennkammerdrücke verändert sich der Eigenspannungszustand beim HVOF-Spritzen (nach [86]).	18
Abbildung 12	Spannungstiefenprofile von plasma- („plasma“) und lichtbogengespritzten („wire arc“) Ni-5% Al-Schichten (rechts) und Stahl-Substrat (links) bestimmt mittels Neutronenbeugung [nach [16]].	19
Abbildung 13	Versuchsaufbau beim Lichtbogenspritzen. Die Proben werden im Halter geklemmt und verschraubt. Bei Bedarf werden Haftzugproben mitbeschichtet.	23
Abbildung 14	Mäanderförmiges Spritzmuster (schematisch) für die Experimente in den Kapiteln 5 und 6.	24
Abbildung 15	Spiralförmiges Spritzmuster (schematisch) für die Experimente im Kapitel 7.	27
Abbildung 16	Prinzip der Vier-Leiter-Messmethode. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ wird vom Korrekturfaktor (bzgl. Geometrie und Messposition) RCF sowie der Dicke t beeinflusst [98].	32
Abbildung 17	Thermogramm (exemplarisch). Es ist sichtbar, dass im Probenbereich eine gewisse Spanne an Temperaturen vorliegt.	33
Abbildung 18	Schema zur Eigenspannungsmessung über die modifizierte Bohrlochmethode mittels Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI)	35
Abbildung 19	Speckle-Muster als Überlagerung von Referenz- und Objektstrahl nach a) 50 μm und b) 450 μm Bohrtiefe. Oberflächenverschiebungen als Basis für Spannungsberechnungen nach c) 50 μm sowie d) 450 μm . Der ringförmige Bereich in c und d wird zur Auswertung herangezogen, um Verfälschungen auf Grund des Bohrlochs zu vermeiden.	36
Abbildung 20	a) Kavitationserosionsprüfung in Anlehnung an ASTM G32-16 (indirekte Methode). Alle Testparameter sind Nennwerte; die Toleranzen sind in der Norm aufgeführt. b) Schematische Phasen im Erosions-Zeit-Verlauf und charakteristische Parameter im Testverfahren [46].	38
Abbildung 21	Mikrostrukturen der verwendeten Substratwerkstoffe (500-fache Vergrößerung) gemäß der Präparation in Kapitel 3.5 für a) Stahl VL A / S235 JR und b) Ni-Al-Bronze	41

Abbildung 22	Oberfläche der verwendeten Substratwerkstoffe im Mikroschliff (500-fache Vergrößerung) gemäß Präparation in Kapitel 3.5 für a) Stahl VL A / S235 JR und b) Ni-Al-Bronze. Die Verformungen der Körner sind beim unbeschichteten Stahl deutlich zu erkennen, während nichts dergleichen für die bereits beschichtete Ni-Al-Bronze zu beobachten ist.	42
Abbildung 23	Mikrostrukturen der Drähte (500-fache Vergrößerung) gemäß der Präparation in Kapitel 3.5 für a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze. Beide Drähte bestehen aus leicht geätzten, hellen Bereichen (entsprechend α -Phase, kfz). Die dunklen geätzten Bereiche (voraussichtlich verschiedene β -Phasen-Modifikationen, krz) sind v.a. bei Mn-Al-Bronze zu finden. Nur Ni-Al-Bronze-Draht enthält kleine Ausscheidungen.....	43
Abbildung 24	Repräsentative Oberfläche der a) Schichten aus Variation 1a und b) Schichten aus Variation 1b (beide Ni-Al-Bronze, 333 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit).....	45
Abbildung 25	Arithmetischer Mittenrauwert Ra in μm von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	46
Abbildung 26	Durchschnittliche Haftzugfestigkeit in MPa von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	47
Abbildung 27	Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	48
Abbildung 28	Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt..	49
Abbildung 29	Sauerstoffgehalt in Ma% von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	51
Abbildung 30	Röntgendiffraktogramme mit zugeordneten Phasen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.....	52
Abbildung 31	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	53
Abbildung 32	Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 1a). Neben der mittleren Temperatur (MW) ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.....	57

Abbildung 33	Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsvorgangs (Variation 1a).	58
Abbildung 34	Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 1b). Neben der mittleren Temperatur (MW) ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.	59
Abbildung 35	Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsvorgangs (Variation 1b). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1a an.	60
Abbildung 36	E-Moduln in GPa von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	61
Abbildung 37	Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.	63
Abbildung 38	Kumulative Zugspannung in N/mm von a) Variation 1a und b) Variation 1b. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF).	64
Abbildung 39	Mittlere Erosionstiefe (MDE) in μm von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.	66
Abbildung 40	Finale Erosionsrate (TER) in $\mu\text{m/h}$ von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	67
Abbildung 41	Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 1a. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.	68
Abbildung 42	Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest (Variation 1b). Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.	69
Abbildung 43	Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.	78
Abbildung 44	Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt. .	79

Abbildung 45	Sauerstoffgehalt in Ma% von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.	80
Abbildung 46	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b	80
Abbildung 47	E-Moduln in GPa von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.....	81
Abbildung 48	Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von Variation 2. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von Variation 1b.....	82
Abbildung 49	Kumulative Zugspannung in N/mm von Variation 2. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF). Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.....	83
Abbildung 50	Mittlere Erosionstiefe (MDE) in μm von Variante 2. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von Variation 1b.....	83
Abbildung 51	Finale Erosionsrate (TER) in $\mu\text{m/h}$ von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.....	84
Abbildung 52	Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 2. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.	85
Abbildung 53	Arithmetischer Mittenrauwert Ra in μm von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	90
Abbildung 54	Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	91
Abbildung 55	Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt. .	92
Abbildung 56	Sauerstoffgehalt in Ma% von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	94
Abbildung 57	Röntgendiffraktogramme mit zugeordneten Phasen von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die gestrichelten hellgrauen Linien im	

	Hintergrund entsprechen den Ergebnissen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.....	94
Abbildung 58	Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.....	95
Abbildung 59	Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 3a). Neben der mittleren Temperatur ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.	98
Abbildung 60	Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsprozesses (Variation 3a). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1a an.	99
Abbildung 61	Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 3b). Neben der mittleren Temperatur ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.	100
Abbildung 62	Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsprozesses (Variation 3b). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1b an.	101
Abbildung 63	E-Moduln in GPa von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	103
Abbildung 64	Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b an.....	104
Abbildung 65	Kumulative Zugspannung in N/mm von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF). Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	105
Abbildung 66	Mittlere Erosionstiefe (MDE) in μm von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b an. Im Vergleich zu a) und b) ist die veränderte Skalierung der Erosionstiefe für eine verbesserte Lesbarkeit in c) und d) zu beachten.	107

Abbildung 67	Finale Erosionsrate (TER) für a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.	108
Abbildung 68	Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 3a. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.	109
Abbildung 69	EDS-Analysen der verschiedenen Oxide aus Abbildung 68d. Der untersuchte Bereich ist in a) abgebildet, während b) die chemischen Strukturen überlagert darstellt.	110
Abbildung 70	Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 3b. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.	110
Abbildung 71	Finale Erosionsraten (TER) der optimierten Spritzverfahren für Ni-Al-Bronze sowie für gegossene Ni-Al-Bronze (CS = Kaltgasspritzen, HVOF = HVOF-Spritzen, WS = Warmspritzen, AS = Lichtbogenspritzen). Die lichtbogengespritzten Schichten entsprechen Var. 3b und Var. 2 mit geringstem Vorschub und Lagenzahl.	119

VII. Formelverzeichnis

Formel 1	Gleichung von Bernoulli.....	5
----------	------------------------------	---

VIII. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Kennwerte verwendeter Bronzen als Massivmaterial sowie von Schiffbaustahl [92] S235JR / entspricht Grade VL A [17], [93, 94]......	22
Tabelle 2	Spritzparameter für Experimente in Kapitel 5 (Variation 1a).	25
Tabelle 3	Spritzparameter für Experimente in Kapitel 5 (Variation 1b). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (\uparrow), einen Rückgang (\downarrow) oder eine Stagnation (\sim) im Vergleich zu Variation 1a.	26
Tabelle 4	Spritzparameter für Experimente in Kapitel 6 (Variation 2). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (\uparrow), einen Rückgang (\downarrow) oder eine Stagnation (\sim) im Vergleich zu Variation 1b.	27
Tabelle 5	Spritzparameter für Experimente in Kapitel 7 (Variation 3a). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (\uparrow), einen Rückgang (\downarrow) oder eine Stagnation (\sim) im Vergleich zu Variation 1a.	28
Tabelle 6	Spritzparameter für Experimente in Kapitel 7 (Variation 3b). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (\uparrow), einen Rückgang (\downarrow) oder eine Stagnation (\sim) im Vergleich zu Variation 1b.	29
Tabelle 7	Chemische Zusammensetzungen und Standardabweichungen der Substrate in Ma% (ermittelt über OES). Mit „n.m.“ gekennzeichnet Elemente werden im Rahmen des korrekten Messprogramms nicht angegeben. ...	40
Tabelle 8	Ausgewählte Eigenschaften der Substrate. Härte, elektrische Leitfähigkeit und Kavitationserosionseigenschaften wurden gemäß den Kapiteln 3.4, 3.7 und 3.11.1 bestimmt.	40
Tabelle 9	Chemische Zusammensetzungen und Standardabweichungen der Drähte in Ma% (ermittelt über OES). Zum Vergleich sind außerdem die jeweiligen Herstellerangaben (siehe Anhang C) angegeben. Mit „n.m.“ gekennzeichnet Elemente wurden dort nicht angegeben.	43
Tabelle 10	Chemische Zusammensetzung von Variation 1a im Vergleich mit den Drähten in Ma%.	55
Tabelle 11	Chemische Zusammensetzung von Variation 1b im Vergleich mit den Drähten in Ma%. Die Symbole zeigen einen Anstieg (\uparrow), einen Rückgang (\downarrow) oder eine Stagnation (\sim) im Vergleich zu den Werten der Variation 1a an.	56

Tabelle 12	Chemische Zusammensetzung von Variation 3a im Vergleich mit den Drähten in Ma%. Die Symbole zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu den Werten der Variation 1a an.....	96
Tabelle 13	Chemische Zusammensetzung von Variation 3b im Vergleich mit den Drähten in Ma%. Die Symbole zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu den Werten der Variation 1b an.....	97
Tabelle 14	Vergleichende Darstellung der erreichbaren Schichteigenschaften. Die Schichteigenschaften für CS beziehen sich auf vorab für 7 h bei 600 °C getemperte Pulver.....	120

IX. Abkürzungsverzeichnis

AiF	AiF Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
APS / HPS	atmosphärisches Plasmaspritzen (auch Hochdruck Plasmaspritzen)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil ("charge-coupled device")
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGS / CS	Kaltgasspritzen
Combustion	Flammspritzen
flame spray / FS	
Cu	Kupfer
d.h.	das heißt
DE	Auftragswirkungsgrad
D-Gun	Detonationsspritzen
DVS	Deutscher Verband für Schweißen und verwandte Verfahren e. V.
EDS	Energiedispersive Röntgenspektrometrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
ESPI	Elektronische Speckle-Muster-Interferometrie ("electronic speckle pattern interferometry")
Fe	Eisen
Fh IGP	Fraunhofer-Institut für Großstrukturen in der Produktionstechnik
FSM	Forschungsvereinigung Schiffbau und Meerestechnik e.V.
GTS	Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V.
H ₂	Wasserstoff
HSU	Helmut-Schmidt-Universität / Universität der Bundeswehr Hamburg
HVOF-Spritzen	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ("High-Velocity Oxy-Fuel")
i.A.	im Allgemeinen
i.d.R.	in der Regel
IGF	Industrielle Gemeinschaftsforschung
kfz	kubisch-flächenzentriert, Kristallgitteranordnung

krz	kubisch-raumzentriert, Kristallgitteranordnung
LPPS	Niederdruck Plasmaspritzen ("Low-Pressure")
MDE	Erosionstiefe („Mean Depth of Erosion; MDE“)
MER	Maximale Erosionsrate („Maximum Erosion Rate“)
Mn	Mangan
Mn-Al-Bronze	Mangan-Aluminium-Bronze
Mo	Molybdän
MSG	Metall-Schutzgas-Schweißen
n.m.	nicht möglich
N ₂	Stickstoff
Ni	Nickel
Ni-Al-Bronze / NAB	Nickel-Aluminium-Bronze
NIMS	National Institute for Materials Science, Japan
o.g.	oben genannt
OES	Optische Emissionsspektrometrie
PE	Polyethylen
PU	Polyurethan
RCF	Widerstands-Korrekturfaktor ("Resistivity Correction Factor")
REM	Rasterlektronenmikroskop
SOD	Spritzabstand ("Stand-Off-Distance")
TER	Finale Erosionsrate („Terminal Erosion Rate“)
TiN	Titannitrid
ÜF	Überfahrten
v.a.	vor allem
Var.	Variation
vgl.	vergleiche
VPS	Vakuum Plasmaspritzen
vsl.	voraussichtlich
WAK	Wärmeausdehnungskoeffizient
Warm Spray / WS	Warm-Spritzen
WIG	Wolfram-Inertgas
Wire Arc Spray / AS	Lichtbogendrahtspritzen
XRD	Röntgendiffraktometrie

z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
Zn	Zink
α	Alpha, Phasenbezeichnung
β	Beta, Phasenbezeichnung
κ	Kappa, Phasenbezeichnung
σ	Spannung

1 Einleitung

1.1 Motivation und Problemstellung

Am Schiffsrumpf und insbesondere an den Antriebskomponenten auftretende Kavitationserscheinungen setzen den Wirkungsgrad, die Sicherheit und die Effizienz von schnell fahrenden Seeschiffen herab. Unvermeidbar auftretende dynamische Druckschwankungen durch Ruderbewegungen bei Kursänderungen oder achterlicher See lassen sich auch mittels Optimierung hydrodynamischer Eigenschaften durch Simulationen nicht gänzlich vermeiden. So können lokale Druckschwankungen groß genug sein, um Kavitation, d.h. die Bildung und Implosion von Dampfblasen auszulösen. Diese zyklische Belastung führt langfristig zu Materialermüdung und lokalem Abtrag aus der Oberfläche. In Folge einer Überlagerung mit Seewasserkorrosion durch aggressives Meerwasser und Abrasion durch gelöste Sedimente kommt es zur weiteren Schädigung der exponierten Oberflächen und damit zu schweren Schäden an Antriebskomponenten von Schiffen wie Rudern und Propellern. Die Beseitigung solcher Schäden stellt einen enormen Zeit- und Kostenfaktor für betroffene Reedereien und Werften dar. In der Praxis müssen Schiffe alle 6-8 Jahre gedockt werden, um die aufgetretenen Schäden im Ruderbereich zeit- und kostenintensiv, meist durch manuelles bzw. teilmechanisiertes Auftragsschweißen und anschließende Schleifarbeiten, zu beseitigen. Diese Maßnahmen dienen neben dem reinen Schutz vor Erosion gerade im Propellerbereich der Wiederherstellung der hydrodynamisch optimierten Kontur.

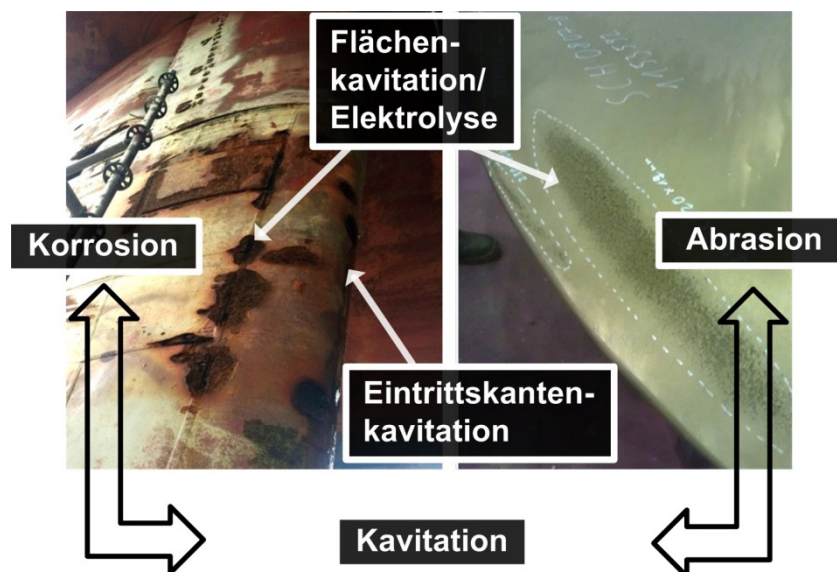


Abbildung 1 Schäden durch tribochemisches Kollektiv aus Korrosion, Abrasion und Kavitation an schiffbaulichen Antriebskomponenten (zur Verfügung gestellt durch [1]). Links: Ruder eines Containerschiffes. Rechts: Kante eines Propellerflügels.

Für Schiffe der amerikanischen Marine belaufen sich die Beschichtungskosten für beschädigte Ruder in Abhängigkeit des Schiffstyps auf 25.000 bis 100.000 US \$ pro Schiff, wobei die Kosten für Trockendock und Bauteilaufarbeitung nicht inbegriffen sind [2]. Die aufgetragenen Beschichtungen auf Polymerbasis versagen dabei meist innerhalb von 2 Jahren [3]. Die üblichen Gegenmaßnahmen liefern demnach bislang keine nachhaltige und kostengünstige Lösung für die Reparatur stark belasteter Bauteile im maritimen Sektor. Der im Rahmen dieser Arbeit diskutierte Ansatz, um diese Probleme zu lösen, besteht in der Nutzung von thermischen Spritztechnologien zur Herstellung möglichst dichter und kavitationserosionsbeständiger Schichten. Der wesentliche Vorteil thermischer Spritzverfahren besteht darin, dass der Grundwerkstoff nicht auf- oder angeschmolzen wird, weshalb keine Einschränkung bei der Materialauswahl hinsichtlich einer Flüssigphasendurchmischung vorliegt. Thermische Spritzverfahren sind in vielfältigen Anwendungsbereichen etabliert und darüber hinaus durch einen hohen Automatisierungsgrad gekennzeichnet [4], [5], [6]. Speziell das Lichtbogenspritzen ist eine einfache und kostengünstige thermische Spritztechnologie, die durch einige wenige Schlüsselfaktoren bestimmt wird [7], [8] und bereits für den Korrosionsschutz großer Bauwerke und Reparaturen vor Ort etabliert ist [9], [10]. Auf Grund der ähnlichen Anlagentechnik gegenüber den bereits in Werften genutzten Lichtbogenschweißverfahren und einfacher Handhabbarkeit bietet sich das Verfahren daher potenziell zur Wiederherstellung erodierter Schiffsruder bzw. Propeller bzw. zum Schutz im Neubau an [7], [11]. Obwohl vielversprechend, werden thermische Spritzverfahren bislang nur vereinzelt zur Beschichtung großer Strukturen in der Schifffahrt bzw. im Offshore-Bereich eingesetzt [2], [7], [9], [12]. Dies ist zum einen auf unzureichende Eigenschaften in maritimen Umgebungen wie schlechte Schichtkohäsion der meist noch nicht optimierten Schichtsysteme zurückzuführen. Ein Grund dafür ist z.B. die Rissinitiierung und -ausbreitung an Phasengrenzen oder Defekten wie Oxiden oder Porositäten, die in thermisch gespritzten Schutzschichten auftreten und die Schichtqualität nachhaltig negativ beeinflussen können [13], [14], [15]. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist das fehlende Wissen über die Höhe und Art der Schichteigenspannungen und deren Einfluss auf die Funktionseigenschaften und die Schichthaftung in maritimen Umgebungen. Eigenspannungen beim thermischen Spritzen resultieren aus komplexer Überlagerung von Abschreck-, Abkühl- und anderen Spannungen, die während des Spritzvorgangs und danach entstehen. Wenngleich bekannt ist, dass thermische Beschichtungen tendenziell zu vorzeitigen Schichtablösungen und somit deutlich

reduzierten Lebensdauern neigen, insofern extern aufgebrachte Spannungen durch Schichteigenspannungen überlagert werden, [16], so herrscht doch über tiefergehende Zusammenhänge bislang Unklarheit.

1.2 Zielstellung, Vorgehensweise und Aufbau der Arbeit

Um die Vorteile des thermischen Spritzens in Form freier Materialwahl, hoher Auftragsraten sowie kurzer Prozesszeiten für die Anwendung nutzen zu können, müssen die bereits genannten Hindernisse überwunden werden. Im Hinblick auf hinreichend gute mechanische Eigenschaften und auch Kavitationserosionsbeständigkeit sind damit zum einen Defekte in den Schichten zu minimieren und die Eigenspannungen zu reduzieren respektive deren Einfluss auf die Funktionseigenschaften zu klären. Aus den dargelegten Ausführungen ergibt sich, dass der Schwerpunkt dieser Arbeit daher auf den Wechselwirkungen zwischen auftretenden Schichteigenspannungen und mikrostrukturellen, chemischen, mechanischen und weiteren, funktionellen Beschichtungseigenschaften (z.B. Kavitationserosionsbeständigkeit) liegt. Unter Berücksichtigung der Seewasserbeständigkeit und der Randbedingungen zur Verarbeitung durch thermische Spritzverfahren sind hohe Kavitationserosionsbeständigkeiten voraussichtlich durch die im Schiffpropellerbau verwendeten hochfesten Nickel-Aluminium- und Mangan-Aluminium-Bronzen zu erwarten [17] [18]. Die Zielstellung der Arbeit soll schließlich in allgemeinen Richtlinien für die fertigungstechnische Gestaltung hinsichtlich hochwertiger und eigenspannungsoptimierter Beschichtungen münden.

Um einen umfassenden Blick auf die Thematik zu ermöglichen, ist die Arbeit strukturiert wie nachfolgend beschrieben. Genauere Informationen zu Entstehung, Wirkmechanismus von Kavitation und Kavitationserosion und entsprechende Gegenmaßnahmen sind in Kapitel 2.1 zu finden. Daraufhin werden in Kapitel 2.2 die Grundlagen des thermischen Spritzens, des Lichtbogenspritzens im Detail sowie die Entstehung und potenziellen Auswirkungen von Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten beschrieben. Hieraus wird ein Konzept zur Herstellung möglichst kavitationserosionsbeständiger Beschichtungen abgeleitet, welche die Grundlage für die nachfolgenden Versuchsreihen bilden. Bevor diese erläutert werden, folgen jedoch die Darstellung der experimentellen Methoden in Kapitel 3 sowie der Eigenschaften der Substrat- und Beschichtungswerkstoffe in Kapitel 4. Letzteres dient v.a. der Bewertung der Nutzbarkeit der Ergebnisse des Lichtbogenspritzens für die vorgesehene Anwendung und auch zum Vergleich mit anderen thermischen Spritzverfahren. Gemäß der Zielvorstellungen dieser Arbeit werden die Ergebnisse der jeweiligen Versuchsreihen innerhalb der Kapitel 5 bis einschließlich 7 mit dem Fokus auf den Zusammenhängen zwischen

Eigenspannungen und Schichteigenschaften jeweils separat beschrieben und diskutiert. In Kapitel 5 werden zunächst die Schichteigenschaften der Variation 1a erläutert, in welcher Druckluft als Zerstäubergas genutzt wird. Diese Schichten entsprechen dem aktuellen Stand der Technik und stellen zugleich die Vergleichswerte für die weiteren Versuchsreihen dar. Weiterhin wird in Kapitel 5 in Anlehnung an jüngere Entwicklungen für die weiteren Experimente ein Gemisch aus Stickstoff und Wasserstoff als Zerstäubergas verwendet. Die Ergebnisse dieser Variation 1b werden mit den Ergebnissen der Variation 1a verglichen, um den Effekt des Zerstäubergases auf die Schichteigenschaften detailliert zu untersuchen. Variation 2, in welcher der Substratwerkstoff verändert wird, wird in Kapitel 6 behandelt und auf Grund der identischen Spritzparameter und -kinematik Variation 1b gegenübergestellt. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der Auswirkungen des Substratwerkstoffs auf die Schichteigenschaften. Demgegenüber entsprechen die Variationen 3 in Kapitel 7 sowohl den Parametern aus Variation 1a und 1b, jedoch mit geändertem Spritzmuster, und werden daher jeweils mit diesen verglichen. Daraufhin erfolgt ein Vergleich zu anderen Spritzverfahren zur besseren Einordnung der erzielten Ergebnisse in einem größeren Kontext. Abschließend werden die Inhalte der Arbeit mit dem Schwerpunkt auf wesentlichen Erkenntnissen und abgeleiteten fertigungstechnischen Richtlinien zusammengefasst sowie Ausblicke zu weiteren technischen und organisatorischen Möglichkeiten gegeben.

2 Stand der Technik

2.1 Kavitation und Kavitationserosion

2.1.1 Entstehung von Kavitation

Kavitation tritt in Flüssigkeitsströmungen bei hohen Geschwindigkeiten auf, wenn das Umfließen beispielsweise eines Ruders höhere Fließgeschwindigkeiten bedingt und der statische Druck auf Grund des konstanten Gesamtdrucks lokal auf einen Wert unterhalb des thermischen Sättigungsdampfdrucks des Fluids abfällt [19], [20]. Der geodätische Druck kann dabei vernachlässigt werden. Der Zusammenhang ist nachfolgend anhand der Gleichung von Bernoulli [19] veranschaulicht.

$$(1) \quad p_{ges} = p_{stat} + p_{dyn} + p_{geod} = p \frac{\rho}{2} v^2 + \rho gh = konst.$$

Unter den o.g. Bedingungen entstehen Kavitationsblasen, die implodieren, sobald der statische Druck den Sättigungsdruck wieder übersteigt. Die schlagartige Kondensation beginnt dabei an im Wasser vorhandenen Kavitationskeimen (feste Schwebstoffe oder Gaseinschlüsse) [19], [20]. Die konzentrische Implosionsphase resultiert in der Flüssigkeit in Form einer Schockwelle. Beim Kollabieren in der Nähe einer Wand, siehe Abbildung 2, kommt es zu einer asymmetrischen Implosion, welche einen Flüssigkeitsstrahl (englisch: „microjet“) durch die Blase in Richtung der Bauteilwand hervorruft.

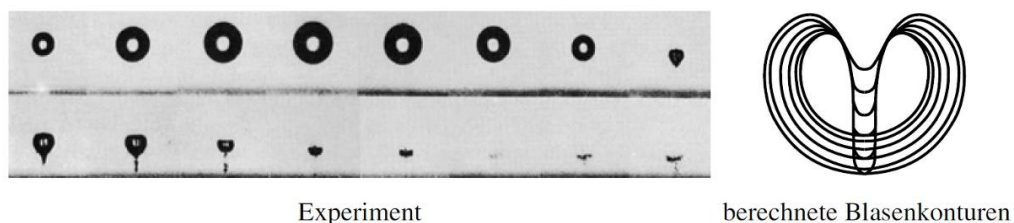


Abbildung 2 Kollaps einer Dampfblase in der Nähe einer festen Wand in der Phase der Strahlbildung in Richtung auf die Wand: Experiment (links) und berechnete Blasenkontur (rechts) [20]

Die Anströmung von maritimen Antriebskomponenten durch Ablöseströmungen auf der Saugseite der angestrahnten Profile entspricht somit im Wesentlichen der sogenannten Blasen kavitation [20, 21].

2.1.2 Wirkmechanismen der Kavitationserosion

Materialschädigungen durch Kavitation treten im tribologischen System Werkstoff und Flüssigkeit auf [22] [23]. Ursache ist eine wiederholte Beanspruchung in Folge des sich bildenden Hochgeschwindigkeits-Flüssigkeitsstrahls und der hochfrequent auftretenden Druckwellen [22] [23]. Die Schädigung ist dabei als nichtlinear und werkstoffabhängig zu betrachten [20], [22], [24], [25], [26]. Jeder Druckimpuls erzeugt potenziell mikroskopisch kleine kraterförmige Vertiefungen. Die Vielzahl solcher räumlichen, statistisch verteilten Impulse führt zu einer zunehmenden Aufrauung der beanspruchten Bauteilwandung [22] [23], der Oberflächenzerrüttung. Durch eine Kraftübertragung an Mikrokontaktstellen, erfolgt die Erzeugung zeitlich bzw. örtlich wechselnder Spannungen an oberflächennahen Werkstoffschichten, welche die Ablösung von Partikeln nach Überschreiten der lokalen Wechselfestigkeit und anschließender Rissinitiierung innerhalb des Werkstoffs zu Folge haben [22]. Der Vorgang ähnelt demzufolge Ermüdungsmechanismen für Massivmaterialien [22, 23], wobei ein nennenswerter Materialabtrag erst nach einer Inkubationsphase einsetzt. Der Gefügezustand bzw. die Struktur des Werkstoffs und auch im speziellen seine Duktilität spielen eine entscheidende Rolle [22]. Bei vergleichsweise weichen Metallen werden während der Inkubationszeit oberflächennahe Bereiche zunehmend plastisch verformt, was typische Oberflächentopographien mit zum Teil extrusionsartigen Materialansammlungen z.B. an Korngrenzen oder verfestigten Bereichen zur Folge hat [25]. Mehrphasige Werkstoffe weisen in der Regel zunächst Abträge im duktileren Gefügeanteil auf, woraufhin anschließend der Abtrag durch Ermüdungsbruch beschleunigt wird. Mit fortschreitender Beanspruchung bilden sich anwachsende lochfraßähnliche Aushöhlungen und später schwammartige, z.T. großflächig auftretende Zerstörungen [22].

2.1.3 Gegenwärtige Schutzmaßnahmen und kavitationserosionsbeständige Materialien

Um Schädigungen zu minimieren, werden optimale Geometrien sowie Interaktionen zwischen Propeller und Ruder bereits in der Schiffsentwurfsphase durch hydrodynamische Berechnungen (CFD) und Modellversuche im und Kavitationstunnel ermittelt [21] [27]. Demnach sind insbesondere die Eintrittskante als auch dickere Stellen am Profil des Ruders als kritische Bereiche für Kavitationsgefährdung anzusehen, siehe Abbildung 3 [21, 28, 29].

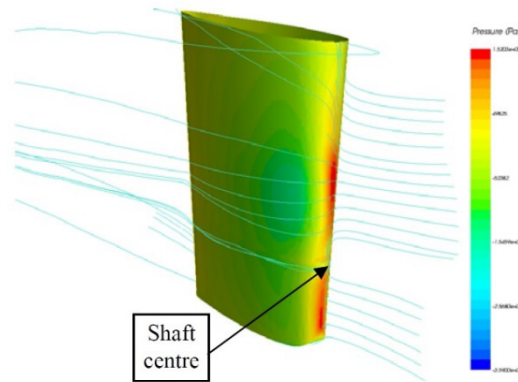


Abbildung 3 Druckverteilung und Stromlinien an Schiffsrudern aus [21]

Präventive Maßnahmen zur Vermeidung von Kavitationserosion umfassen u.a. konstruktive Änderungen von Propellern (z.B. Profilform), der Schiffsform (z.B. Heckwulstvarianten) oder des Ruders (z.B. twistiertes Ruder) sowie den Anbau von Costa-Birnen oder Staukeilen, um das Auftreten von Verwirbelungen und damit Kavitation gezielt zu beeinflussen [12, 21, 27, 28] [30] [31, 32] [33]. Hochbeständige, metallische Werkstoffe als Beschichtung in Neubau und Reparatur an maritimen Komponenten werden wenig berücksichtigt [7]. Dagegen werden Beschichtungen auf Basis von PU-/ PE-basierten Polymeren, Polymermetallen, Synthesekautschuk sowie Faserverbundwerkstoffen und Kunstharzen von verschiedenen Herstellern angeboten und als besonders erosionsbeständig bezeichnet [34 bis 37]. Umfassende, wissenschaftliche Untersuchungen zu diesen Materialien liegen jedoch nicht vor.

Der Einsatz des Auftragsschweißens in der maritimen Industrie zielt im Wesentlichen dabei darauf ab, die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verschleiß und Korrosion zu erhöhen oder Konturen maritimer Antriebskomponenten wiederherzustellen [12, 21, 27, 28]. Die möglichen Beschichtungswerkstoffe werden primär durch die Verträglichkeit mit den jeweiligen Grundwerkstoffen bei stattfindender Aufmischung bestimmt [38, 39]. Mit partiell hohen Abschmelzleistungen können relativ hohe Schichtdicken aufgetragen werden, welche darüber hinaus stoß- und schlagsicher sind und nur geringe Anfälligkeiten gegenüber punkt- oder linienförmigen Belastungen aufweisen. Als nachteilig erweisen sich hingegen insbesondere die Wärmeeinbringung in das Grundmaterial und sowie die prozessimmanente Durchmischung von Beschichtungs- und Bauteilwerkstoff [38, 39]. Beides beeinflusst die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Bauteils signifikant. Verfahrensbedingt müssen die Schichten nach Prozessende zudem aufwendig auf Maß bzw. Form geschliffen werden, welches die Nutzung von Hochleistungsschweißverfahren (z.B. Unterpulverschweißen) im Werftbetrieb ineffektiv und teuer macht. Dies ist auch der Hauptgrund für die überwiegende

Nutzung des teilmechanisierten Metall-Schutzgas-Schweißens (MSG) im Neubau oder zur Reparatur von z.B. Schiffspropellern oder Rudern [12], [32]. Der Aufmischungsgrad des MSG-Verfahrens liegt bei ca. 15 bis 30 % und damit vergleichsweise hoch. Im maritimen Bereich findet weiterhin das Laser-Pulver-Auftragsschweißen Anwendung u.a. an Zylinderkolben von Schiffsdieselmotoren sowie zur Verbesserung des Verschleiß- bzw. Korrosionsschutzes mittels Nickel-Basis-Legierungen bzw. Kompositwerkstoffen [40 bis 43]. Während die geringe Aufmischung als positiv anzusehen ist, verhindert die begrenzte Auftragsleistung aus wirtschaftlicher Sicht den Einsatz an großflächigen Bereichen wie Rudern oder Propellern. Gegenteilig hierzu können durch Plasma-Pulver-Auftragschweißen hoch verschleißfeste Beschichtungen bei gleichzeitig hohen Abschmelzleistungen von bis zu 10 kg/h sowie relativ niedrigen Aufmischungsgraden von ca. 5 % hergestellt werden. Ein Konzept zur Nutzung in kavitationserosionsgefährdeten Bereichen im Schiffbau ist jedoch nicht bekannt. Alternative Schweißverfahren wie das Laser-Pulver- oder Plasma-Pulver-Auftragsschweißen sind somit auf Grund der vergleichsweise hohen Prozesszeiten, insbesondere bei der Nachbearbeitung sowie der eingeschränkten Werfttauglichkeit in Folge komplexer Anlagentechnik nicht optimal geeignet, um Kavitationserosion im maritimen stahlbaulichen Neubau oder Reparatur vorzubeugen.

Als eine Kenngröße für die Beständigkeit eines Materials gegen Kavitationserosion wird vielfach die Werkstoffhärte, d.h. der Widerstand gegenüber plastischer Verformung, genannt [25, 44 bis 46]. Da aber, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, ein Materialabtrag eher über Risswachstum erfolgt, müssen auch Charakteristika zur Ermüdung berücksichtigt werden [47, 48]. Für eine Reihe von Materialien konnte gezeigt werden, dass eine höhere Dauerfestigkeit längere Inkubationszeiten und niedrigere Kavitationserosionsraten bedingt [47]. Die Betrachtung der Kavitationserosionsbeständigkeit sollte zudem auch in Abhängigkeit der lokalen Fehlerdichte erfolgen [49]. Daher eignet sich eine Korrelation dieser Kriterien maßgeblich für die Materialauswahl in Hinblick auf Kavitationserosionsbeständigkeit, siehe Abbildung 4. Potenziell geeignete Werkstoffe finden sich somit im oberen rechten Bereich des Diagramms, welches dann im Wesentlichen auf Aluminium-Bronzen und Stellite, d.h. Co-Basislegierungen zutrifft [18].

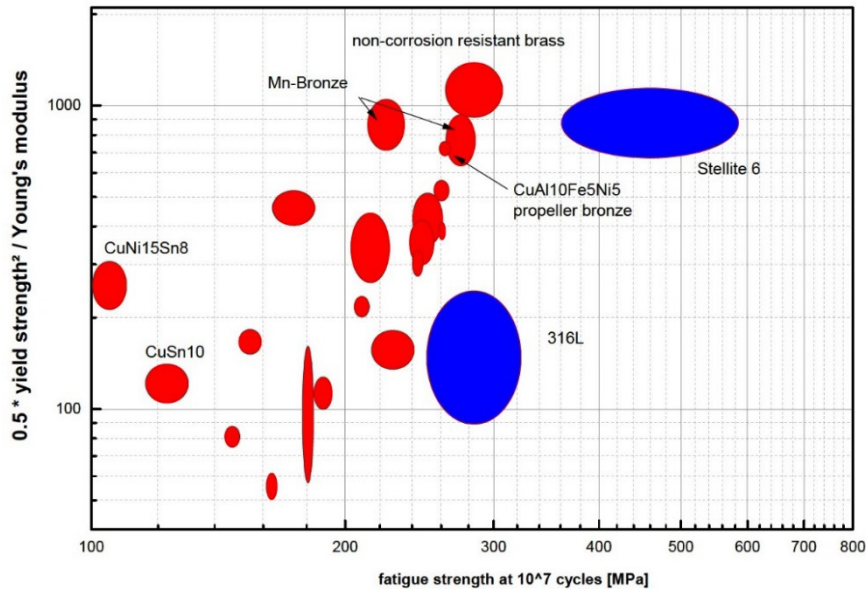


Abbildung 4 Zusammenhang zwischen Dauerfestigkeit und Widerstand gegenüber plastischem Fließen als Maß für die Kavitationserosionsbeständigkeit verschiedener Materialien aus [18] als Ashby Diagramm.

Gemäß der Literatur sowie den gegebenen Randbedingungen bezüglich zu erwartender hoher Kavitationserosionsbeständigkeit, aber auch notwendiger Beständigkeit gegenüber Seewasserkorrosion [18, 50, 51] sowie der Materialkosten sind hochfeste Aluminium-Bronzen [17, 19, 23, 47, 52] die beste Alternative für den Anwendungsfall. Des Weiteren sind entsprechende Werkstoffe wie Ni-Al-Bronze und Mn-Al-Bronze kommerziell verfügbar und als Spritz- bzw. Schweißdraht durch verschiedene Hersteller in den ausgewählten Durchmessern oder auch als Pulver beziehbar.

2.2 Thermisches Spritzen

2.2.1 Grundlagen und Anwendbarkeit

Thermisches Spritzen zeichnet sich durch eine hohe Vielfalt an einsetzbaren Spritzwerkstoffen ausgehend von Metallen über Komposite bis hin zu Keramiken aus [4 bis 6, 53]. Da sich zudem Spritzwerkstoff und Bauteil nicht oder nur sehr geringfügig durchmischen, sind nahezu beliebige Materialkombinationen realisierbar. Dies ermöglicht durch die Vielzahl von Parametern und Werkstoffen die individuelle Adaption der Produkteigenschaften [4, 5, 54 bis 56]. Eine Anwendung im Bereich des Neubaus oder der Reparatur maritimer Antriebskomponenten ist daher nicht nur denkbar, sondern durchaus vielversprechend.

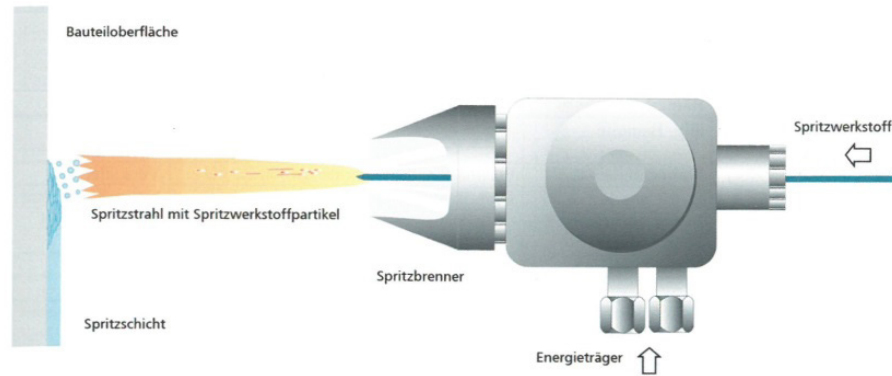


Abbildung 5 Verfahrensprinzip des thermischen Spritzens nach [6]

Der verwendete Spritzwerkstoff, in Form von Pulvern, Drähten, Stäben oder auch Schnüren, wird innerhalb oder außerhalb der Spritzpistole zugeführt, mittels eines Energieträgers bis zum plastischen oder geschmolzenen Zustand aufgeheizt und anschließend mittels eines Gasstroms auf die vorbereitete Oberfläche (Substrat) geschleudert, siehe Abbildung 5 [4 bis 6, 53]. Die Partikel formen primär durch mechanisches Verklammern und anschließende Erstarrung in verschiedenen abgeflachter Form i.d.R. eine lamellar aufgebaute Schicht mit verfahrensabhängig unterschiedlich stark ausgeprägter Porosität, Oxid-, Mikrorissbildung und Inhomogenität, siehe Abbildung 6 [4 bis 6, 56, 57].

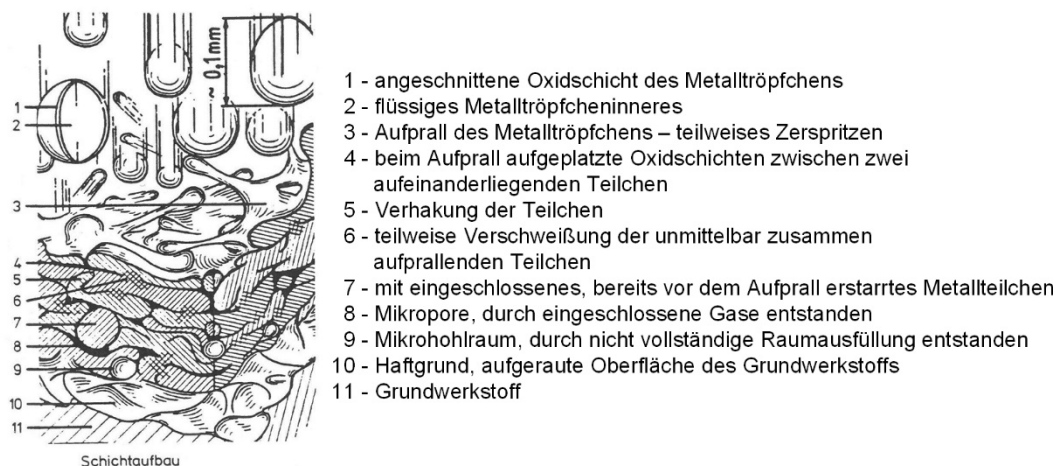


Abbildung 6 Schema der Entstehung einer Spritzschicht im Eckschnitt (nach G. Tybus) aus [57].

Eine große Rolle hierbei spielen im Speziellen die Anteile der kinetischen Energie, in Form von Partikelgeschwindigkeit sowie thermischer Energie in Form der Flamm- bzw. anschließend Partikeltemperatur. Beides beeinflusst die Phasenzusammensetzung sowie die Temperaturverteilung innerhalb der Partikel und damit indirekt die Partikelverformung sowie den Schichtaufbau [4 bis 6]. Verfahrensabhängig erreichen die Partikel in bestimmten Abständen

vom Düsenaustritt ihre maximale Geschwindigkeit, welche darüber hinaus wieder abnimmt. Während des Flugs und anschließend in der Zeit bis zum Auftreffen des nächsten Partikels, oxidieren sie durch Kontakt mit der Atmosphäre in Folge turbulenter Strömungen unterschiedlich stark [4 bis 6]. Übliche Partikeltemperaturen- und geschwindigkeiten sowie deren grob abschätzbare Auswirkung auf die Schicht sind in Abbildung 7 dargestellt.

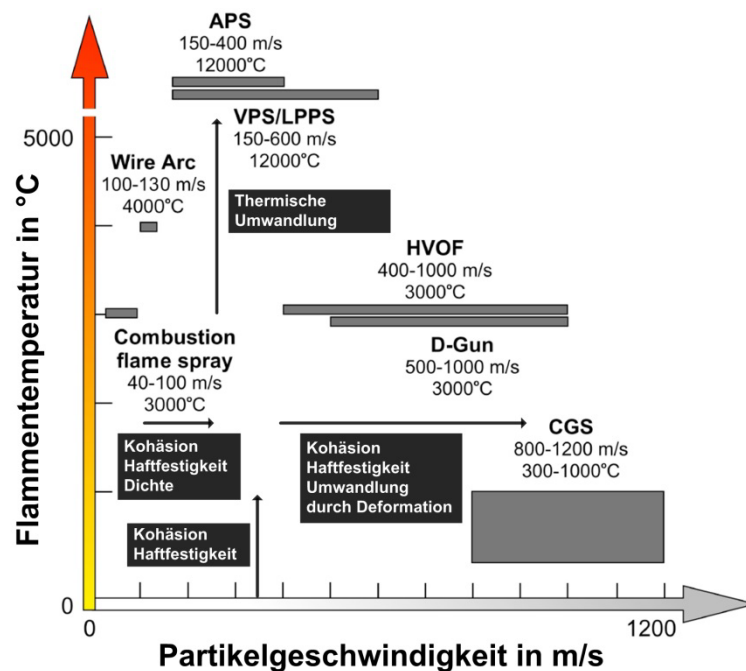


Abbildung 7 Übliche Arbeitsbereiche für Flammentemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten verschiedener thermischer Spritzverfahren („APS, VPS, LPPS“: atmosphärisches, Vakuum und Low-Pressure Plasmaspritzen; „Wire Arc“: Lichtbogenspritzen; „Combustion flame spray“: Flamspritzen; „HVOF“: Hochgeschwindigkeitsflamspritzen; „D-Gun“: Detonationsspritzen; „CGS“: Kaltgasspritzen) und deren Auswirkung auf die Schichtqualität nach [6, 58]

Erreichbare Auftragsraten betragen beim Flamspritzen etwa bis 9 kg/h, beim Plasmaspritzen mit erhöhter Leistungsaufnahme bis zu 23 kg/h, und materialabhängig über 15 kg/h beim Lichtbogenspritzen [6, 53]. Für viele Anwendungen sind thermische Spritzverfahren damit Alternativen zum Auftragsschweißen. In der Industrie sind Verfahren wie das Lichtbogen-, Plasma-, Flamm- oder HVOF seit einigen Jahrzehnten in verschiedensten Anwendungsbereichen von Fahrzeugbau, Flugzeugbau bis hin zum Anlagenbau etabliert, um z.B. korrosions- oder verschleißbeständige Schichten aufzutragen [4 bis 6, 53, 56]. Kontinuierliche Weiterentwicklungen zielen darauf ab, Schichtqualitäten besser auf die jeweiligen und

z.T. neuartigen Anforderungen anzupassen, um so beispielsweise höhere Dauerfestigkeiten oder geringere Oxidation zu gewährleisten [8, 55] [56, 59, 60].

In Hinblick auf die Zielstellung der Arbeit hinsichtlich Kavitations- bzw. Erosionsschutz werden thermisch gespritzte Schichten bisher im Bereich von Wasserkraftturbinen oder auch Pumpen eingesetzt (primär hochfeste Metalllegierungen oder Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe) [61, 62]. HVOF - gespritzte Aluminium-Bronzen zeigten sich im Wasserstrahl-Aufpralltest beständig bei geringer Beanspruchung, versagten jedoch tendenziell unter höherer Belastung. Die Schädigung erfolgte hier meist über Rissinitiierung an unzureichend gebundenen Grenzflächen wie Poren und an Oxiden sowie durch Abrasion infolge kleiner Partikel [14, 31, 52]. Vergleichende Untersuchungen zu lichtbogengespritzten Schichten bezüglich der Reparatur von Kavitationserosions- und Abrasionsschäden an maritimen Stahlstrukturen zeigen, dass Metallschichten deutlich beständiger sind als konventionelle organische Beschichtungen [7]. Weiterhin weisen hochlegierte Stahl- (z.B. AISI 316L) oder Aluminium-Bronze-Schichten eine bessere Beständigkeit auf als Schichten auf Basis von Al- oder Zn-Legierungen. Allerdings zeigte diese Studie auch, dass durch Lichtbogenspritzen nicht die Qualitäten des Massivmaterials eingestellt werden konnten [7]. Obwohl metallische Schutzschichten somit prinzipiell einen um einige Größenordnungen besseren Schutz gegen Kavitation bieten als konventionelle organische Korrosionsbeschichtungen, werden thermische Spritzverfahren im Schiffbau, auch für besonders beanspruchte Bereiche, bisher nicht oder nur experimentell eingesetzt [7] [15]. In Bezug auf maritime Großstrukturen im Allgemeinen (Stahl- / Offshorebau) werden flammgespritzte und vermehrt lichtbogengespritzte Zink-Aluminium, Aluminium- oder hochlegierte HVOF-gespritzte Stahlschichten derzeit v.a. als Korrosionsschutz von Monopiles für Offshore-Windenergieanlagen im Neubau verwendet und auch als prinzipiell geeignet für den Schutz von Spritzwasserbereichen befunden [9, 63 bis 65]. Um das industrielle Potenzial des thermischen Spritzens auch für den Schutz maritimer Antriebskomponenten nutzen zu können, bedarf es demzufolge einer Optimierung der Schichtqualität, insbesondere wenn hochfeste Aluminium-Bronzen zum Einsatz kommen sollen. Auf Grund seiner hervorragenden Wirtschaftlichkeit und vergleichbarer Anlagentechnik im Vergleich zum Lichtbogenschweißen soll nachfolgend insbesondere das Lichtbogenspritzen detailliert betrachtet werden.

2.2.2 Das Lichtbogenspritzen: Prinzip und Weiterentwicklungen

Das Lichtbogenspritzen gehört zur Gruppe des thermischen Spritzens durch elektrischen Lichtbogen oder Gasentladung [4, 5, 54, 55, 66]. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Lichtbogen zwischen zwei drahtförmigen Spritzzusätzen gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung benutzt wird, um die Drahtspitzen abzuschmelzen, siehe Abbildung 8a. Diese werden über eine geregelte Drahtzuführung aufeinander zugeführt, während die Stromübertragung über meist aus Kupfer gefertigte Kontaktierungen erfolgt. Beim Aufeinandertreffen der Drahtenden liegt dort der entsprechend niedrigste Widerstand im Stromkreis vor, was zu einem hohen Kurzschlussstrom und schließlich zur starken Erwärmung und Verdampfung des Metalls sowie Entzündung des Lichtbogens führt [4 bis 6, 53]. Übliche Temperaturen im Lichtbogen können zwischen ca. 4000 °C bis zu 6500 °C liegen [5, 6, 58]. In Folge dessen erfolgt der Schmelzvorgang des Werkstoffs durch die Ablösung der Tropfen, welche daraufhin durch einen Zerstäubergasstrahl beschleunigt und auf das Substrat geschleudert werden. Ein Nachteil der vergleichsweise hohen Prozesstemperaturen liegt dabei im z.T. hohen Abbrand von Legierungselementen [4 bis 6, 53]. Typische Partikelgeschwindigkeiten liegen in Bereichen zwischen etwa 100 m/s und 150 m/s [4, 6, 53, 58].

Prozesstechnisch kommen als Stromquellen meist Gleichstromquellen mit Konstantspannungscharakteristik zum Einsatz, welche für einen stabilen Lichtbogen und damit Prozess sorgen. Dies wird durch die so genannte innere Regelung der Stromquelle realisiert, siehe Abbildung 8b. Trotz der Ähnlichkeit mit Lichtbogenschweißverfahren unterliegt der Lichtbogen einigen Störungen, z.B. durch den Zerstäubergasstrahl, elastische Vorgänge am Draht oder das Abschmelzen und die Spritzpartikel selbst, und muss daher als diskontinuierlicher brennender Gleichstromlichtbogen betrachtet werden [5, 6]. Aus diesem Grund sowie der gleichmäßigeren Erwärmung und Ablösung des Werkstoffs sollte der Lichtbogen für einen stabilen Prozess möglichst kurz gehalten werden. Moderne Stromquellen sind beispielsweise als sekundär getaktete Inverter ausgelegt oder bieten darüber hinaus eine geregelte Kontrolle des Drahtvorschubs, um Prozessinstabilitäten zu vermeiden [67], [68]. Das Lichtbogenspritzen hat sich dank seiner sehr hohen Abschmelzleistungen, Wirtschaftlichkeit und mobiler Anlagentechnik in der Praxis durchgesetzt [4, 5, 55]. Der Einsatz ist prozessbedingt auf elektrisch leitfähige Materialien begrenzt, während die Verwendung nichtleitender Werkstoffe aber in Form eines Fülldrahts möglich ist. [5], (Ref 6), (Ref 71).

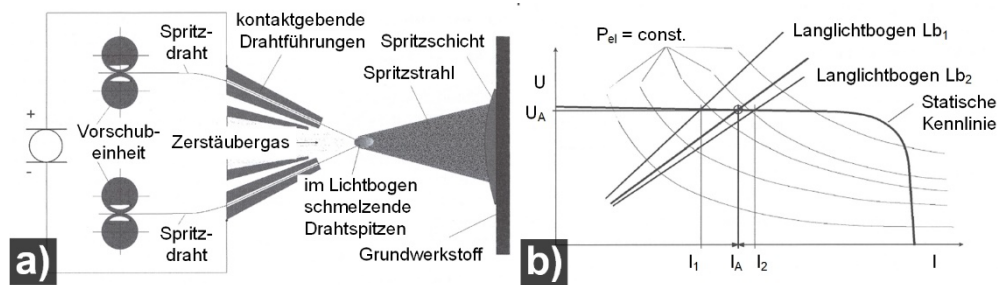


Abbildung 8 a) Allgemeine schematische Darstellung des Lichtbogenspritzens b) Innere Regelung beim Lichtbogenspritzen nach [5]

Zusätzlich zum Strom- und Spannungsverhalten und der Drahtversorgung spielt die Zerstäubung der Partikel eine große Rolle für die Schichtqualität. Abhängig von Hersteller und Brennerkonzept existieren verschiedene Düsenaufsätze (auch Luftkappen), welche z.B. eine besondere Fokussierung des Spritzstrahls oder eine möglichst laminare Strömung zum Ziel haben [5, 6].

In den letzten Jahren fanden einige Weiterentwicklungen im Bereich des Lichtbogenspritzens statt, welche die Schichtqualitäten z.T. deutlich verbessern. Ein Ansatz, welcher in Form neuartiger Brennerkonzepte bereits eingesetzt wird, ist der Trend zu höheren Partikelgeschwindigkeiten [5, 6, 8, 55, 69 bis 71]. Abbildung 9 stellt die typischen Brennervarianten beim Lichtbogenspritzen schematisch gegenüber. Konventionelle, geschlossene Brennersysteme neigen zur Beeinflussung des Partikelfreistrahls durch massive Turbulenzen, woraus sich eine hochdivergente Freistrahlförmigkeit mit negativen Auswirkungen auf die Partikel (Ablenkung, Overspray, Oxidationen und Geschwindigkeiten) ergibt [47, 55, 69, 70, 72]. Demgegenüber weisen offene Brennerkonzepte unter freier, direkter Anströmung der Drahtenden weniger divergente Partikelfreistrahlförmigkeiten auf, woraus höhere Partikelgeschwindigkeiten bis zu 360 m/s [71] und bessere Schichtqualitäten resultieren [55, 69 bis 71, 73].

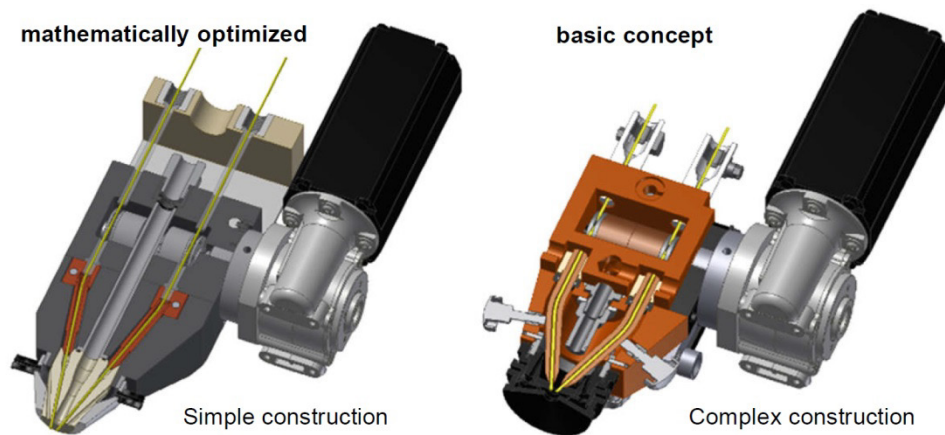


Abbildung 9 Vergleich der Brennerkonzepte beim Lichtbogenspritzen. Neuartige, offene Variante mit Laval-Kontur (Hochgeschwindigkeits-Variante; links). Geschlossenes System mit Difusordüse (Standardvariante; rechts) [nach [69, 71, 73].

So konnten durch Weiterentwicklungen zu einem eher offen ausgelegten Brenner mit einem konvergent-divergenten Düsensystem die Qualität lichtbogengespritzter Schichten z.B. aus hochlegiertem Stahl AISI 316L hinsichtlich Porosität, Oxiden und Homogenität signifikant gesteigert werden[55, 70, 73]. Derartige Systeme werden mittlerweile von mehreren Anlagenherstellern angeboten und vertrieben [6, 69, 71] und zeigten prinzipiell auch für zweiphasige Aluminium-Bronzen Ergebnisse mit vergleichsweise geringen Porositäten um ca. 4 % [71]. Ein weiterer, wenn gleich sehr experimenteller Ansatz zur Verbesserung der Schichtqualität ist die Überlagerung der üblichen Gleichstromcharakteristik mit modulierten Strompulsen geeigneter Frequenzen im kHz-Bereich, um die prozessimmanenten Fluktuationen des Lichtbogens zu vermindern, die Signalcharakteristika zu kontrollieren und einen möglichst kurzen Lichtbogen einzustellen. Diese Herangehensweise hat primär eine homogenere Partikelgrößenverteilung zum Ziel, welche zu feinere, oxidreduzierten Schicht führt [74].

Eine eher prozessbedingte und vergleichsweise einfach umzusetzende Änderung ist hingegen der Wechsel des Zerstäubergases von Druckluft zu alternativen Gasgemischen mit reduzierender bzw. partiell reaktiver Wirkung [6, 8, 75]. Auf diese Weise kann prinzipiell positiv Einfluss genommen werden auf Schichtqualität, Effizienz der Technologie sowie Belastung durch Feinstaub [75]. Grundgedanke hierbei ist, die unterschiedlichen Enthalpieniveaus der Gasgemische auszunutzen, welche einen höheren Wärmeinhalt für den Prozess zur Verfügung stellen und darüber hinaus gleichzeitig die Reaktion mit der Atmosphäre zu unterbinden. Es zeigte sich, dass Gasgemische von Stickstoff mit Wasserstoff (bis zu 4 %) für Stähle so eine Reduktion des Sauerstoffgehalts auf Werte um 1,1 bis 1,3 % ermöglichen, welches

in Reichweite typischer HVOF-gespritzter Schichten liegt [75]. Während der Stickstoff hier durch eine weitgehende Abschirmung von der Atmosphäre reaktionsvermindernd wirkt, kommt weiterhin die reduzierende Wirkung des Wasserstoffs zum Tragen [75]. In Folge verschiebt sich durch den reduzierten Abbrand die Partikelgrößenverteilung in Richtung größerer Partikel, so dass eine geringere spezifische Oberfläche vorliegt, welches neben der verringerten Viskosität der primäre Grund für die verringerte Reaktionsfähigkeit der Partikel und meist auch eine Erhöhung des Auftragswirkungsgrads ist [75]. Weitere Untersuchungen für verschiedene Werkstoffe auf Mo-, Ni-, Al- sowie Cu-Basis bestätigten diese Ergebnisse als allgemein übertragbar [8]. Mischungen von Stickstoff mit Brenngasen wie Ethen oder Acetylen zeigten demgegenüber sogar vergleichsweise noch stärker desoxidierende und z.T. aufkohlende Wirkung [75], sind jedoch aus Kosten- und v.a. Sicherheitsgründen nicht praktikabel. Darüber hinaus herrschen am Lichtbogen durch Veränderung der Gase andere Enthalpieregime vor, welche sich möglicherweise vorteilhaft in Hinblick auf die Schichteigenstresspannungen auswirken können. Die Kehrseite dessen ist in einer etwas reduzierten Haftzugfestigkeit – primär bei Verwendung reinen Stickstoffs – zu sehen. Bei Hinzugabe von Aktivgasen hingegen kann dieser Verlust ausgeglichen werden in Folge des gesteigerten Wärmeinhalts [8].

2.2.3 Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über relevante Literatur zum Thema Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten gegeben werden. Dabei werden sowohl generelle Mechanismen zur Entstehung, als auch spezielle Aspekte für verschiedene Spritzverfahren betrachtet. Auf Grund seiner teilweisen Ähnlichkeit bezüglich des Energieeintrags und der umfangreichen Literatur soll neben dem Lichtbogenspritzen selbst auch das Plasmaspritzen für ein besseres Verständnis berücksichtigt werden.

Eigenspannungen beim thermischen Spritzen können in Kombination mit Lastspannungen zur vorzeitigen Schichtablösung führen und beeinflussen somit die Lebensdauer beschichteter Bauteile signifikant [4, 16, 76 bis 78]. Sie entstehen i.A. in Folge der Superposition von Spannungen verschiedenen Ursprungs, siehe Abbildung 10 [16, 77, 79 bis 81].

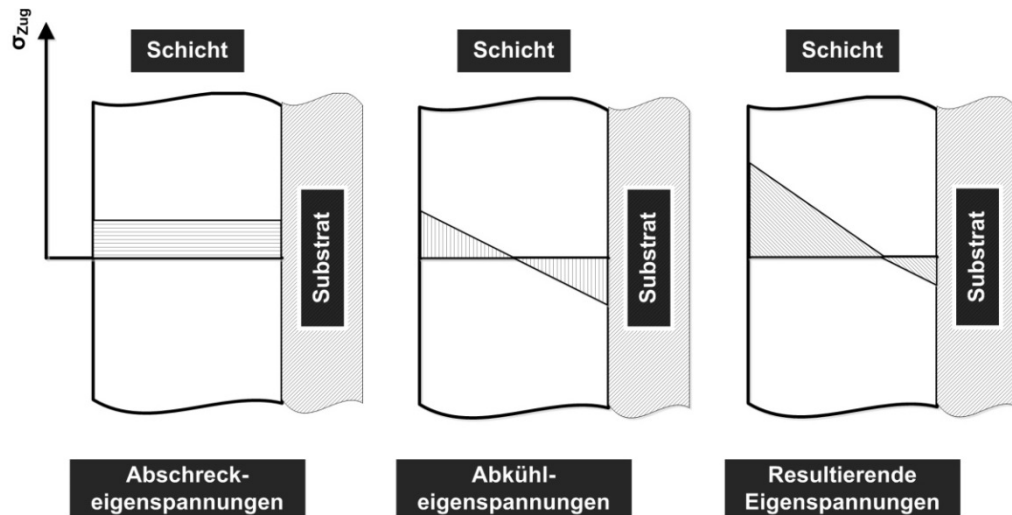


Abbildung 10 Schematische Darstellung der resultierenden Eigenspannungen durch Überlagerung von Abschreck- und Abkühlspannungen [16].

Bei Annahme eines elastischen Spannungsaufbaus ist eine ursächliche Quelle in intrinsischen Spannungen als Folge des Partikelaufralls während des Spritzprozesses zu sehen [4, 77]. Diese entstehen durch die Behinderung der Kontraktionen individueller Partikel während des schnellen Erstarrens auf die Temperatur des Substrats, weshalb sie in Analogie zur Wärmebehandlung auch als Abschreckspannungen („quenching stresses“) bezeichnet werden. Der vom Spritzverfahren abhängige Betrag dieser stets als Zugeigenspannungen auftretenden Abschreckeigenspannungen überschreitet selten einen Wert von 100 MPa [4, 77, 82, 83]. Die Ursache hierfür ist vermutlich in Mechanismen des lokalen Spannungsaufbaus durch z.B. plastisches Fließen und der Bildung von Mikrorissen zu sehen [4, 77].

Als eine weitere Quelle von Eigenspannungen ist die unterschiedliche thermische Kontraktion von Substrat und Schicht nach dem Spritzprozess zu sehen, welche in so genannten Abkühlspannungen („cooling stresses“ bzw. „thermal mismatch stresses“) resultiert [16, 77, 79 bis 81]. Diese sind, unter der Voraussetzung eines elastischen Gesamtverhaltens, anhand der Wärmeausdehnungskoeffizienten abschätzbar. In Abhängigkeit der Werkstoffkombination können sie im Zug- oder Druckbereich liegen und selbst bei geringen Temperaturveränderungen z.T. hohe Beträge erreichen [16, 77].

Des Weiteren können sich Eigenspannungen in thermisch gespritzten Schichten auch allgemein durch besonders große Temperaturgradienten während des Spritzprozesses in Form lokaler thermischer Kontraktionen sowie nicht elastische Prozesse wie plastisches Fließen (z.B. „peening stresses“) oder Phasentransformationen ausbilden [4, 16, 76, 77, 80, 81, 84, 85].

Beim konventionellen atmosphärischen Plasmaspritzen resultiert die Superposition der beschriebenen Spannungsanteile bei hinreichend schneller Erstarrung und Abkühlung in der Praxis häufig in hohen Zugeigenspannungen verglichen mit anderen Spritzprozessen, siehe Abbildung 11 [79, 80, 83, 86]. Hierbei wird die prozessimmanente thermische Energie in Form der hohen Temperaturdifferenzen während des Spritzprozesses als ursächlich angesehen [79].

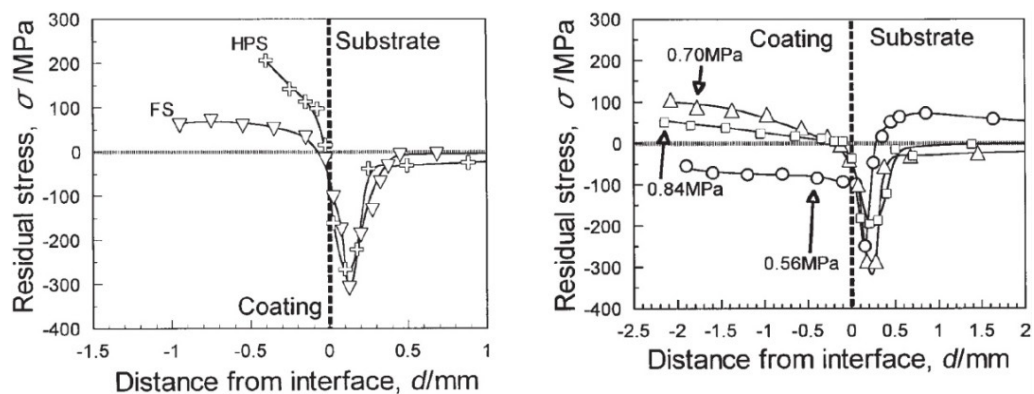


Abbildung 11 Vergleichende Darstellung der Spannungstiefenprofile für (links) flamm- (FS) und plasmaspritzte (HPS) sowie (rechts) HVOF-gespritzte selbstfließende Nickelbasislegierung auf Baustahlsubstraten, bestimmt mittels sukzessiver Schichtentfernung („Layer-Removal-Methode“). In Abhängigkeit der Brennkammerdrücke verändert sich der Eigenspannungszustand beim HVOF-Spritzen (nach [86]).

Die Wahl des Substratmaterials hat beim Plasmaspritzen keinen erkennbaren, systematischen Einfluss auf die Größe der Abschreckeigenspannungen [81, 82]. Neben dem relevanten Einfluss von Pulvermaterial und Spritzparametern (z.B. Spritzabstand) wird jedoch häufig über Änderungen von Betrag und Vorzeichen der resultierenden Spannungen sowie der Partikelaufrallmorphologie in Abhängigkeit der Oberflächenvorbehandlung (z.B. Einfluss des Strahldrucks oder der Substrattemperatur) berichtet [78 bis 80, 82, 83, 87]. Eine erhöhte Substrattemperatur führt tendenziell eher zu Druckeigenspannungen in der Schicht [80, 82, 88].

Eingetragene Eigenspannungen durch den Lichtbogenspritzprozess fallen insbesondere im Substrat meist geringer aus als beim Plasmaspritzen, weisen z.T. aber höhere Gradienten in der Schicht auf, siehe Abbildung 12. In [16] schreiben die Autoren dies einem geringeren E-Modul durch eine im Vergleich zu anderen Spritzverfahren erhöhte Porosität sowie eine

höhere Schichtdicke zu. Hierdurch erfährt das Substrat eine geringere Durchbiegung, welches wiederum eine erhöhte Beeinflussung des Spannungszustands bereits aufgetragener Lagen durch neue Lagen nach sich zieht [16].

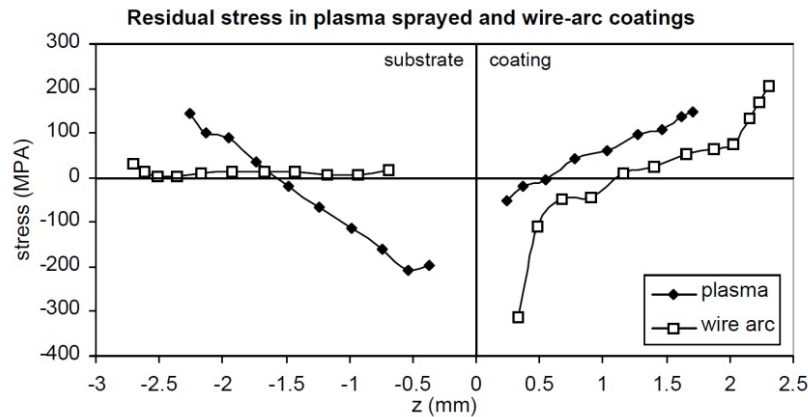


Abbildung 12 Spannungstiefenprofile von plasma- („plasma“) und lichtbogengespritzten („wire arc“) Ni-5% Al-Schichten (rechts) und Stahl-Substrat (links) bestimmt mittels Neutronenbeugung [nach [16]].

Beim Lichtbogenspritzen werden die im Prozess entstehenden Abschreckeigenspannungen als dominierender Anteil angesehen, welches sich allerdings durch Phasenumwandlungen verändern kann [16, 84]. Die Adhäsion der Spritzpartikel und der Eigenspannungszustand werden ebenfalls von Ausgangsmaterial (z.B. Phasenumwandlung), Spritzparametern (z.B. Stromstärke) inklusive der Kinematik sowie Vor- und Nachbehandlung beeinflusst. Eine weitere, möglicherweise markante Einflussgröße ist im Zerstäubergasgemisch zu sehen. Im Vergleich zum Spritzprozess mit Druckluft unterbleiben bei Nutzung alternativer Gasgemische stark exotherme Reaktionen in Folge übermäßiger Oxidation auf dem Weg zum Substrat weitestgehend [8] und senken damit die Partikeltemperatur, welches i.A. zu geringeren Temperaturen und Gradienten während des Beschichtungsaufbaus führen sollte. Des Weiteren steht mehr Energie für den Schmelzprozess an den Elektroden zur Verfügung, welches eine geringere Viskosität nach sich zieht [8]. Beide Faktoren wirken sich auf die elastische Energie der Partikel aus und sollten somit auch eine wesentliche Rolle bei der Entstehung der Schichteigenspannungen spielen.

Weitere Veröffentlichungen zeigten außerdem, dass eine Anpassung des Wärmeeintrags in Folge einer Änderung des Spritzbildes oder auch der Spritzrichtung die Eigenspannungen und damit auch die Beschichtungseigenschaften positiv beeinflussen kann [84, 89, 89 bis

91]. Der Einsatz eines spiralförmigen Spritzmusters von außen nach innen hat die Schichteigenspannungen dabei am deutlichsten reduziert, während das klassische mäanderförmige Verfahren des Spritzbrenners in den höchsten gemessenen Spannungen resultiert [84, 89 bis 91]. Ebenso wurde eine Verringerung der Eigenspannungen bei geringerer Stromstärke, größerem Spritzabstand und höherer Traversengeschwindigkeit festgestellt [89].

2.2.4 Konzepte für kavitationserosionsbeständige und eigenspannungsoptimierte Schichten

Die vorangegangenen Kapitel zeigen zum einen die Nachteile konventioneller Beschichtungen und Gegenmaßnahmen bezüglich Kavitationserosion im Bereich maritimer Antriebskomponenten auf. Zum anderen wurden die derzeitigen Limitierungen in Bezug auf das thermische Spritzen allgemein sowie das Lichtbogenspritzen im speziellen dargelegt. Neben noch unzureichender Beständigkeit gegenüber Kavitationserosion in Folge von Oxidation sowie ungenügend angebundener Grenzflächen ist v.a. die Unklarheit über die kausalen Zusammenhänge zwischen den Schichteigenspannungen und den Funktionseigenschaften der Schichten problematisch. Zugleich wurden mögliche Anpassungen der Technologie und potenziell verarbeitbare Werkstoffe aufgezeigt. Das Lichtbogenspritzen sticht insbesondere durch die einfache, auch im Werftbetrieb handhabbare Anlagentechnik hervor und kann durch Modifikationen durchaus zur Herstellung hochwertiger Schichten genutzt werden. Auf Grund der Randbedingungen werden ausschließlich Aluminium-Bronzen verwendet. Im Folgenden sind die Konzepte zur Lösung der o.g. Herausforderungen aufgelistet, welche als Basis für die nachfolgenden Versuchsreihen dienen:

1. Ergebnisse aus der Literatur zu lichtbogengespritzten Aluminium-Bronze-Schichten sind meist nur auf einen unveröffentlichten Parametersatz beschränkt, darüber hinaus mit sehr hoher Porosität behaftet und mit anderem Equipment geprüft worden [7]. Sie sind daher nur bedingt zu Vergleichszwecken geeignet. Als Referenz für alle nachfolgenden Versuche sollen demnach zunächst druckluftgespritzte Schichten aus Ni-Al-Bronze sowie Mn-Al-Bronze auf normalfestem Schiffbaustahl als Variation 1a hergestellt werden. Um die Wärmeübertragung und damit den Spannungszustand direkt zu beeinflussen, wird die Robotervorschubgeschwindigkeit in Probenbreitenrichtung variiert. Ebenso wird ein mäanderförmiges Spritzbild, siehe Abbildung 14, verwendet, welches aus ökonomischen Gründen häufig in der Praxis vorkommt.

2. Die Verwendung anderer Zerstäubergasgemische als Druckluft verbessert die Qualität lichtbogengespritzter Schichten signifikant. Dies vermindert die Oxidation der Partikel während des Spritzprozesses erheblich und senkt somit den Sauerstoffgehalt der Schichten. Entsprechend ist eine bessere Beständigkeit der Schichten, v.a. gegenüber Kavitationserosion und Korrosion zu erwarten. Darüber hinaus könnten auch positive Nebenwirkungen hinsichtlich der Schichteigenspannungen zu erwarten sein. Abseits der sonst identischen Spritzparameter und Prozesskinematik soll für Variation 1b an Stelle von Druckluft daher ein Gemisch aus Stickstoff und 2 % Wasserstoff als Zerstäubergas verwendet werden.
3. Gegenüber Variation 1b soll sich diese Versuchsreihe, d.h. Variation 2, im Wesentlichen durch den verwendeten Substratwerkstoff unterscheiden. Statt Schiffbaustahl Grade VL A soll nun Ni-Al-Bronze zum Einsatz kommen, welches den Fall der endkonturnahen Propellerreparatur abdeckt. Auf Grund des im Vergleich zu Schiffbaustahl unterschiedlichen, aber zu den Schichten vergleichbaren, Abkühlverhaltens sollten die resultierenden Eigenspannungen anders ausfallen als für die Schichten in Variation 1b. Weiterhin dürften eventuell auftretende Korrosionseffekte während des Kavitationserosionstests in Folge des reduzierten Potenzialunterschieds geringer ausfallen.
4. Für Variation 3 werden analog zu den vorherigen Varianten dieselben Beschichtungswerkstoffe verwendet. Ebenso werden Substrate, Substratvorbereitung als auch Spritzparameter gegenüber Variation 1a und 1b gleich belassen. Des Weiteren kommen wie zuvor sowohl Druckluft als auch ein Gemisch aus Stickstoff und 2 % Wasserstoff als Zerstäubergase zum Einsatz. Statt eines mäanderförmigen Musters soll nun jedoch ein spiralförmiges Spritzmuster genutzt werden, siehe Abbildung 15. Die geänderte Wärmeführung im Prozess sollte durch gleichmäßigere Erwärmung und Abkühlung reduzierte Eigenspannungen zur Folge haben.

3 Materialien und experimentelle Durchführung

3.1 Verwendete Substrat- und Beschichtungswerkstoffe

Für alle Spritzversuche wurden die kavitationserosionsbeständigen Werkstoffe Ni-Al-Bronze CuAl9Fe5Ni4Mn (Lincoln Electric LNM CuAl8Ni6, Ø 1,6 mm, Ratingen, Deutschland) und Mn-Al-Bronze CuMn13Al8Fe3Ni2 (Bedra Berroweld A300, Ø 1,6 mm, Heuchelheim, Deutschland) verwendet. Übliche mechanisch-technologische und physikalische Kennwerte der entsprechend gegossenen Massivmaterialien gemäß Literatur [12, 17] sind in Tabelle 1 für beide Werkstoffe aufgelistet.

Tabelle 1 Kennwerte verwendeter Bronzen als Massivmaterial sowie von Schiffbaustahl [92] S235JR / entspricht Grade VL A [17], [93, 94].

Werkstoffspezifikation	Ni-Al-Bronze	Mn-Al-Bronze	Schiffbaustahl
	CuAl9Ni5Fe4Mn	CuMn13Al8Fe3Ni2	S235JR / VL-A
Schmelzintervall in °C	1050 - 1080	950 - 990	> 1536
Zugfestigkeit in MPa	620 - 740	650 - 730	> 360
Bruchdehnung in %	10 - 22	> 18	> 21
E-Modul in GPa	116 - 124	117	212
Querkontraktionszahl	0,30	0,34	0,30
Dauerfestigkeit in MPa	190 - 220	230 - 250	140
Dichte in g/cm ³	7,6	7,4	7,8
WAK in 10 ⁻⁶ K (0 to 100 °C)	16,3	17,7	11,1
Therm. Leitfähigkeit in J/s m K	38 - 42	12	54
Elektr. Leitfähigkeit in MS/m	4,4	1,7	6,7

Als Substrate für die Variationen 1 und 3 wurde Schiffbaustahl Grade VL A [93] mit einer Länge von je ca. 65 mm, einer Breite von ca. 50 mm und einer Höhe von ca. 5 mm gewählt (entspricht im Wesentlichen S235JR nach [94]). Typische mechanisch-technologische und physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt. Übliche Grenzwerte zu Kohlenstoff und Verunreinigungen sind der chemischen Zusammensetzung des Substrats in [94] zu entnehmen. Insofern vorhanden, wurden Substrate des gleichen Werkstoffs als Rundmaterial mit einem Durchmesser von 25 mm für die Prüfung der Haftzugfestigkeit gemäß Kapitel 3.4 verwendet. Das entsprechende Prüfzeugnis befindet sich in Anhang A.

Zur Abdeckung des Falles einer Propellerreparatur wurden darüber hinaus in begrenzter Menge Substrate vom Typ Ni-Al-Bronze durch einen Industriepartner zur Verfügung gestellt und im Rahmen der Variation 2 verarbeitet. Der Werkstoff entspricht laut Aussage des Zulieferers ebenfalls CuAl10Fe5Ni5 / CuAl9Fe5Ni4Mn, so dass die Eigenschaften daher den in Tabelle 1 gelisteten Werten entsprechen sollten. Da die Substrate aus einer Spitze eines

bereits gegossenen Propellers herausgetrennt wurden, unterscheiden sich die Abmessungen und liegen für die Breite bei etwa 34 bis 36 mm sowie für die Höhe bei etwa 70 bis 74 mm sowie für ein Substrat bei ca. 48 mm. Die Dicke der Ni-Al-Bronze-Substrate lag bei ca. 4 bis 7 mm.

3.2 Lichtbogenspritzexperimente

Um den Anforderungen der Anwendung gerecht zu werden, ist für alle nachfolgenden Experimente eine durchgängige Schichtdicke von mindestens 300 μm notwendig; daher musste die Anzahl der Schichten für einige Parametersätze erhöht werden, vgl. Tabelle 2 und Tabelle 3. Im Folgenden sollen zunächst die Parameter dargestellt werden, welche für alle Versuchsreihen identisch waren, bevor dann im Detail auf die Unterschiede zwischen den Variationen eingegangen wird.

3.2.1 Konstante Prozess- und Kinematikparameter

Alle Substrate wurden unmittelbar vor dem Lichtbogenspritzen mit Al_2O_3 (Handelsbezeichnung Elektrokorund, Größe F 24: Korngröße 600 - 850 μm) gestrahlt, um die Oberfläche zu aktivieren. Alle Spritzversuche wurden mittels einer Sulzer Metco Smart Arc durchgeführt, welche mit einem PPG-Brenner ausgestattet war (beides Oerlikon Metco Europe GmbH, Kelsterbach, Deutschland). Die Flachsubstrate wurden in der Halterung vor der Spritzpistole eingespannt und von hinten mit Schrauben befestigt. Somit wurde nur eine kleine Fläche nicht beschichtet. Haftzugproben, insofern vorhanden, wurden direkt am Halter verschraubt. Die Thermografiekamera (Details hierzu in Kapitel 3.8) zur Aufnahme der Temperaturen während des Schichtaufbaus konnte prozessbedingt nur seitwärts hinter dem Roboter positioniert werden. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 13 dargestellt.

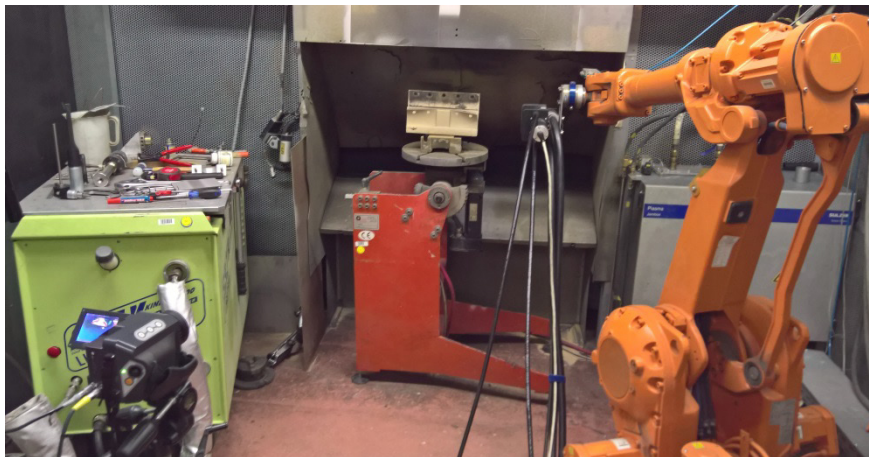


Abbildung 13 Versuchsaufbau beim Lichtbogenspritzen. Die Proben werden im Halter geklemmt und verschraubt. Bei Bedarf werden Haftzugproben mitbeschichtet.

Die Spritzparameter wurden bei einer Lichtbogen­spannung von 28 V, einem Strom von 180 A (entspricht Drahtvorschüben von 3,8 - 3,9 m/min für Ni-Al-Bronze bzw. 4,4 m/min für Mn-Al-Bronze), einem Primärluftdruck von 4 bar und einem Spritzabstand von 100 mm konstant gehalten. Weiterhin wurde die Verfahrensgeschwindigkeit des Brenners / Traversengeschwindigkeit bei allen Versuchsreihen in Probenbreitenrichtung von 333 mm/s bis 500 mm/s und 666 mm/s variiert. Der Auftragswirkungsgrad (DE) aller Beschichtungen wurde [95] berechnet, wobei sich die Beschichtungszeit durch die Kinematik (Roboterweg und -geschwindigkeit) ergab. Die Schichtdicke wurde zur Orientierung zunächst während der Spritzexperimente mittels Schiebelehre an jeweils drei Messstellen bestimmt. Die genaue Schichtdicke hingegen wurde später in den Querschliffen mit 5 Messungen für jede Probe ermittelt. Die exakte Probenvorbereitung hierfür ist in Kapitel 3.5 beschrieben.

3.2.2 Variierte Prozess- und Kinematikparameter

3.2.2.1 Variation 1: Effekt verschiedener Zerstäubergase

Für die Experimente mittels verschiedener Zerstäubergase, deren Ergebnisse in Kapitel 5 im Detail beschrieben und diskutiert werden, wurde ein in der Industrie übliches mäanderförmiges bzw. alternierendes Spritzbild verwendet, siehe Abbildung 14.

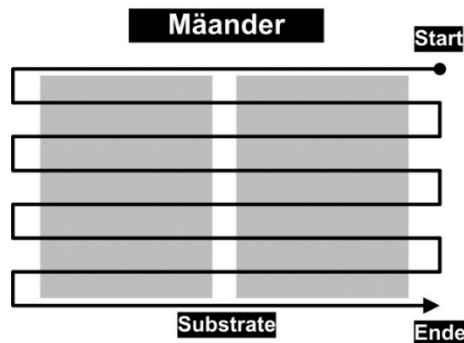


Abbildung 14 Mäanderförmiges Spritzmuster (schematisch) für die Experimente in den Kapiteln 5 und 6.

Variation 1a: Einsatz von Druckluft

Die Spritzparameter für Variation 1a sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Eine minimale Schichtdicke von 300 µm wurde für beide Werkstoffe und alle Variationen erreicht.

Tabelle 2 Spritzparameter für Experimente in Kapitel 5 (Variation 1a).

Werkstoffe						
Beschichtungswerkstoff	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	Grade VL A			Grade VL A		
Parameter und Zerstäubung						
Brenner		PPG			PPG	
Luftkappe	High Velocity			High Velocity		
Drahtvorschub in m/min		3,8			4,4	
Lichtbogenspannung in V		28			28	
Stromstärke in A		180			180	
Zerstäubergas		Druckluft			Druckluft	
Zerstäubergasdruck in bar		4			4	
Kinematik						
Spritzmuster	Mäander (alternierend)			Mäander (alternierend)		
Spritzabstand (SOD) in mm		100			100	
Zeilenabstand in mm		10			10	
Robotervorschub in mm/s	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	5	10	10	8	10	15
Primäre Schichteigenschaften						
Schichtdicke in µm	301	418	318	477	427	485
Standardabweichung in µm	10	21	33	24	17	44
Auftragswirkungsgrad in %	84.7	86.2	87.6	71.8	81.8	84.5
Standardabweichung in %	1.1	2.8	2.2	0.9	1.1	1.9

Der Auftragswirkungsgrad (DE) stieg für beide Bronzen mit zunehmender Traversengeschwindigkeit, wobei der Anstieg bei Mn-Al-Bronze noch deutlicher ausfiel. Insgesamt liegen die Werte beim Lichtbogenspritzen von Mn-Al-Bronze tendenziell leicht unterhalb derer von Ni-Al-Bronze.

Variation 1b: Auswirkungen eines Gemisches aus N_2+H_2

Für die durchgeführten Versuche der Variation 1b wurden die gleichen Materialien wie in Variation 1a verwendet. Ebenso wurde die Roboterkinematik so belassen wie oben beschrieben. Zur Vergleichbarkeit mit Variation 1a wurde ebenso ein mäanderförmiges Spritzbild verwendet, siehe Abbildung 14. Statt Druckluft wurde nun allerdings ein Gasgemisch aus Stickstoff (N_2) und 2 % Wasserstoff (H_2) als Zerstäubergas genutzt. Die vollständigen Parameter sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3 Spritzparameter für Experimente in Kapitel 5 (Variation 1b). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu Variation 1a.

Werkstoffe						
Beschichtungswerkstoff	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	Grade VL A			Grade VL A		
Parameter und Zerstäubung						
Brenner		PPG			PPG	
Luftkappe	High Velocity			High Velocity		
Drahtvorschub in m/min		3,8			4,4	
Lichtbogenspannung in V		28			28	
Stromstärke in A		180			180	
Zerstäubergas	N2 + 2% H2			N2 + 2% H2		
Zerstäubergasdruck in bar		4			4	
Kinematik						
Spritzmuster	Mäander (alternierend)			Mäander (alternierend)		
Spritzabstand (SOD) in mm		100			100	
Zeilenabstand in mm		10			10	
Robotervorschub in mm/s	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	9 (↑)	10 (~)	20 (↑)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Primäre Schichteigenschaften						
Schichtdicke in µm	547 (↑)	398 (~)	594 (↑)	572 (↑)	446 (~)	531 (↑)
Standardabweichung in µm	4	9	14	15	17	16
Auftragswirkungsgrad in %	90,6 (↑)	86,3 (~)	89,8 (↑)	85,1 (↑)	83,8 (↑)	82,0 (↓)
Standardabweichung in %	17.1	2.0	1.1	2.4	3.5	1.3

Auf Grund des geänderten Auftragsverhaltens musste die Anzahl der Lagen für Ni-Al-Bronze angepasst werden, siehe Tabelle 3. Die Schichtdicken liegen bis auf die mittleren Roboter-vorschübe oberhalb der in Variation 1a erzielten Werte. Insgesamt stieg der Auftragswirkungsgrad für beide Bronzen. Lediglich für einen Parametersatz sank dieser durch den Wechsel des Zerstäubergases.

3.2.2.2 Variation 2: Einfluss des Substratwerkstoffs

Im Rahmen der Variation 2, deren Ergebnisse in Kapitel 6 erläutert werden, wurden die Substratwerkstoffe verändert. Alle anderen Parameter entsprechen Variation 1b und sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4 Spritzparameter für Experimente in Kapitel 6 (Variation 2). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu Variation 1b.

Werkstoffe						
Beschichtungswerkstoff	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	Ni-Al-Bronze			Ni-Al-Bronze		
Parameter und Zerstäubung						
Brenner		PPG			PPG	
Luftkappe	High Velocity			High Velocity		
Drahtvorschub in m/min		3,8			4,4	
Lichtbogenspannung in V		28			28	
Stromstärke in A		180			180	
Zerstäubergas	N2 + 2% H2			N2 + 2% H2		
Zerstäubergasdruck in bar		4			4	
Kinematik						
Spritzmuster	Mäander (alternierend)			Mäander (alternierend)		
Spritzabstand (SOD) in mm		100			100	
Zeilenabstand in mm		10			10	
Robotervorschub in mm/s	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	9 (~)	10 (~)	20 (~)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Primäre Schichteigenschaften						
Schichtdicke in µm	513 (↓)	365 (↓)	580 (~)	491 (↓)	433 (~)	470 (↓)
Standardabweichung in µm	14	8	23	35	21	13
Auftragswirkungsgrad in %	91,0 (~)	86,6 (~)	96,6 (↑)	98,2 (↑)	91,9 (↑)	83,4 (~)
Standardabweichung in %	-	-	-	-	-	-

Die Schichtdicken fallen für beide Werkstoffe tendenziell geringer aus, wobei die Unterschiede für Mn-Al-Bronze deutlicher sind als für Ni-Al-Bronze. Im Gegensatz hierzu blieb der Auftragswirkungsgrad für beide Bronzen ähnlich bzw. fiel leicht höher aus.

3.2.2.3 Variation 3: Anpassung der Wärmeführung durch das Spritzmuster

Während der Experimente zur Änderung der Wärmeführung, deren Ergebnisse in Kapitel 7 im Detail beschrieben werden, wurde ein spiralförmiges Spritzmuster verwendet, siehe Abbildung 15.

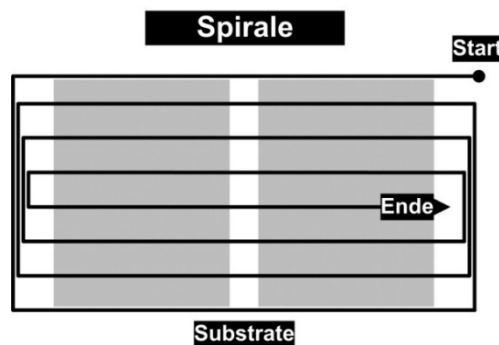


Abbildung 15 Spiralförmiges Spritzmuster (schematisch) für die Experimente im Kapitel 7.

Analog zu den vorherigen Varianten wurden dieselben Werkstoffe und Substrate (nur Stahl VL A) verwendet sowie Substratvorbereitung als auch Parameter gleich belassen. Des Weiteren wurden sowohl Druckluft als auch ein Gemisch aus Stickstoff und 2 % Wasserstoff als Zerstäubergase verwendet. Die Vergleichsangaben in den nachfolgenden Tabellen beziehen sich daher immer auf die korrespondierende Variation mit mäanderförmigem Spritzmuster.

Variation 3a: Anpassung der Wärmeleitung unter Nutzung von Druckluft

Die vollständigen Parameter für Variation 3a sind in Tabelle 5 dargestellt. Die Werte werden gemäß der Vergleichbarkeit in Relation zu Variation 1a dargestellt. Die Schichtdicken sind überwiegend unverändert durch den Wechsel des Spritzbilds.

Tabelle 5 Spritzparameter für Experimente in Kapitel 7 (Variation 3a). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu Variation 1a.

Werkstoffe						
Beschichtungswerkstoff	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	Grade VL A			Grade VL A		
Parameter und Zerstäubung						
Brenner		PPG			PPG	
Luftkappe	High Velocity			High Velocity		
Drahtvorschub in m/min		3,9			4,4	
Lichtbogenspannung in V		28			28	
Stromstärke in A		180			180	
Zerstäubergas		Druckluft			Druckluft	
Zerstäubergasdruck in bar		4			4	
Kinematik						
Spritzmuster	Spirale (außen ⇒ innen)			Spirale (außen ⇒ innen)		
Spritzabstand (SOD) in mm		100			100	
Zeilenabstand in mm		10			10	
Robotervorschub in mm/s	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	5 (~)	10 (~)	10 (~)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Primäre Schichteigenschaften						
Schichtdicke in µm	293 (~)	401 (~)	310 (~)	490 (~)	388 (↓)	472 (~)
Standardabweichung in µm	19	13	13	14	17	18
Auftragswirkungsgrad in %	76,5 (↓)	76,0 (↓)	75,4 (↓)	71,8 (~)	70,6 (↓)	73,4 (↓)
Standardabweichung in %	0.8	0.8	0.4	0.8	0.6	0.6

Im Gegensatz dazu sinkt der Auftragswirkungsgrad im Vergleich zu Variation 1a, wobei die Standardabweichungen geringer ausfallen.

Variation 3b: Anpassung der Wärmeführung unter Verwendung von N₂ + 2 % H₂

Die vollständigen Parameter für Variation 3b sind in Tabelle 5 dargestellt. Diese Werte werden nun in Relation zu Variation 1b dargestellt. Die Schichtdicken für Ni-Al-Bronze sind unverändert durch den Wechsel des Spritzbilds, während diese für Mn-Al-Bronze niedriger ausfallen.

Tabelle 6 Spritzparameter für Experimente in Kapitel 7 (Variation 3b). Die Symbole in Klammern zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu Variation 1b.

Werkstoffe						
Beschichtungswerkstoff	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	Grade VL A			Grade VL A		
Parameter und Zerstäubung						
Brenner		PPG			PPG	
Luftkappe	High Velocity			High Velocity		
Drahtvorschub in m/min		3,8			4,4	
Lichtbogenspannung in V		28			28	
Stromstärke in A		180			180	
Zerstäubergas	N2 + 2% H2			N2 + 2% H2		
Zerstäubergasdruck in bar		4			4	
Kinematik						
Spritzmuster	Spirale (außen ⇌ innen)			Spirale (außen ⇌ innen)		
Spritzabstand (SOD) in mm		100			100	
Zeilenabstand in mm		10			10	
Robotervorschub in mm/s	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	9 (~)	10 (~)	20 (~)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Primäre Schichteigenschaften						
Schichtdicke in µm	538 (~)	406 (~)	581 (~)	522 (↓)	422 (↓)	462 (↓)
Standardabweichung in µm	17	10	18	14	16	18
Auftragswirkungsgrad in %	77,3 (↓)	76,3 (↓)	78,5 (↓)	78,2 (↓)	70,7 (↓)	73,4 (↓)
Standardabweichung in %	0.0	1.0	0.0	1.1	0.5	0.8

Wie in Variation 3a sinkt auch hier der Auftragswirkungsgrad im direkten Vergleich zu Variation 1b, wobei die Standardabweichungen wieder geringer ausfallen.

3.3 Oberflächenrauheit

Zur Bestimmung der Oberflächenrauheit der Variationen 1 und 3 im gespritzten Zustand wurden der taktile Hommel-Etamic T8000 und die Software EVOVIS (beide JENOPTIK AG, Jena, Deutschland) verwendet. Als Grenzwellenlänge λ_c wurde 0,8 ausgewählt. Die Vermessung der Oberflächen erfolgte sowohl in Probenbreiten-, als auch Probenlängenrichtung. Die Kennwerte des arithmetischen Mittenrauwerts R_a , sowie der mittleren Rautiefe R_z ergeben sich jeweils als Mittelwerte aus beiden Richtungen.

3.4 Adhäsion und Schichthärte

Die beschichteten Rundproben sowie mittels Korundstrahlen aufgerauten Gegenkörper (alle $\varnothing 25 \times 25 \text{ mm}$) wurden mit dem Klebstoff HTK Ultrabond 100 (HTK Hamburg GmbH, Hamburg, Deutschland) miteinander verklebt und anschließend mindestens 50 Minuten lang bei 180°C ausgehärtet. Nach Abschluss des Klebprozesses wurde der Durchmesser der Proben im geklebten Bereich für die spätere Berechnung der Haftzugfestigkeit ermittelt und vermerkt. Die Haftzugfestigkeitsprüfungen nach [96] wurden danach mit einer statischen einachsigen Prüfmaschine (Zwick Roell Z50, Ulm, Deutschland) mit je drei Proben durchgeführt. Unter Verwendung einer entsprechenden Einspannvorrichtung, welche Biegebeanspruchungen verhindert, wurden die verklebten Proben mit einer Wegzunahme von 1 mm/min geprüft. Die korrespondierende Zunahme der Prüfkraft erfüllt damit die Vorgabe [96], unterhalb von $1000 \text{ N} \pm 100 \text{ N}$ je Sekunde zu liegen.

Mikrohärtemessungen wurden an den schrittweise geschliffenen und polierten ($6 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ Suspensionen, final OPS) Oberflächen der Beschichtungen mit einer Wolpert 432 SVD Härteprüfmaschine (Wilson Wolpert Instruments, Aachen, Deutschland, Prüfkraft von $9,8 \text{ N}$) durchgeführt. Für jede Probe wurden 15 Messungen nach [97] durchgeführt. Anschließend wurde das Verhältnis der Diagonalen der Härteeindrücke überprüft. So wurden hiernach nur die sieben Härteeindrücke mit der geringsten Abweichung der Diagonalen voneinander gewählt. Schließlich wurden die Minimal- und Maximalwerte dieser sieben Messungen entfernt und somit nicht in die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung einbezogen, welches in insgesamt fünf validen Messwerten pro Probe resultierte. Die beschriebene Vorgehensweise entspricht der Literatur [6].

3.5 Mikrostruktur und Phasenanalysen

Vor den Analysen wurden alle Proben über die Warmeinbettpresse ATM Opal 410 (ATM GmbH, Mammelzen, Deutschland) warm eingebettet und schrittweise geschliffen und poliert ($6 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$ Suspensionen, final OPS). Die genauen Schichtdicken wurden in den Mikroschliffen mit jeweils fünf Messungen im ungeätzten Zustand ermittelt.

3.5.1 Bestimmung repräsentativer Schichtmerkmale

Die Beschichtungsmikrostruktur wurde repräsentativ zum einen mit einem Auflicht-Mikroskop (LM) Leica DM6000M (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Deutschland) sowie dem Softwaretool ImageAccess (Imagic Bildverarbeitung AG, Glattbrugg, Schweiz) und zum anderen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss Supra 25 (Carl Zeiss AG, Jena,

Deutschland; Beschleunigungsspannung 10 kV) untersucht. Zur Verbesserung der Kontraste in den Bildern wurde die Farbätzung nach Klemm (Stammlösung: Natriumthiosulfat in Wasser; Ätzlösung: Kaliumdisulfit) eingesetzt. Zusätzlich wurde die energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDS) an den gleichen Stellen innerhalb der Mikroschliffe mit einem Detektor des Typs Bruker QUANTAX (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. So wurde die lokale chemische Zusammensetzung der Beschichtungen korrelativ identifiziert.

3.5.2 Quantitative Analyse der Schichtqualität

Eine quantitative Bewertung der Schichtqualität wurde durch weitere REM-Analysen mittels eines JEOL JSM-IT100 (JEOL Germany GmbH, Freising, Deutschland; Beschleunigungsspannung 10 kV, Rückstreudetektor) bei 500-facher Vergrößerung in 3 Bereichen innerhalb jeder Probe durchgeführt. Zusätzlich wurde die energiedispersive Röntgenspektrometrie (EDS) an den gleichen drei Stellen innerhalb der Querschnitte der Schichten mit einem JEOL Dry SD25 (JEOL Germany GmbH, Freising, Deutschland; Beschleunigungsspannung 15 kV) durchgeführt. Die Auswahl der Beschleunigungsspannung von 15 kV ergibt sich als Kompromiss zwischen guter Detektierbarkeit leichter und schwerer Elemente gemäß den charakteristischen Röntgenstrahlen der erwarteten chemischen Zusammensetzung. Insbesondere konnte somit der Sauerstoffgehalt in den Schichten ermittelt werden, wenn gleich die Genauigkeit geringer ist als für andere Verfahren. Da zum einen jedoch die Parameter für alle untersuchten Proben konstant gehalten wurden und zum anderen die erwarteten Sauerstoff- bzw. Oxidgehalte nicht im Bereich von einigen ppm, sondern einigen Masseprozent liegen, konnten die Beschichtungen quantitativ miteinander verglichen werden.

3.5.3 Phasenanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Untersuchungen zur Phasenanalyse wurden über Röntgenbeugung (XRD) für Variation 1 und 3 unter Verwendung eines D8 Discover mit LYNXEYE-Detektor (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Deutschland; Beschleunigungsspannung von 40 kV und Probenstrom von 40 mA, Co-Röhre) mit Cu-K α -Strahlung bei einer Wellenlänge von 0,154 nm durchgeführt. Die Proben wurden hierfür vorab geschliffen und poliert. Die Experimente wurden mit einer primären Blende von 2,5° und einer Differentialblende von 0,34° ausgeführt.

3.6 Chemische Analysen

Um Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen, wurden die Ni-Al- und Mn-Al-Bronze-Beschichtungen mittels optischer Emissionsspektrometrie (OES) über

ein Spectromaxx (Spectro Analytical Instruments GmbH, Deutschland) mit drei Messungen für jede Beschichtung untersucht. Hierfür wurde jeweils ein herausgetrenntes Stück vor der Prüfung trocken angeschliffen, um möglichen Oxidationseffekten durch Lagerung entgegen zu wirken. Diese Ergebnisse werden der chemischen Zusammensetzung der Drähte gemäß den Herstellerspezifikationen gegenübergestellt.

Des Weiteren wurden auch die Substrate sowie Drähte mittels OES analysiert. Um für letztere eine ausreichende Prüffläche herzustellen, wurden kleine zugeschnittene Drahtstücke mittels WIG-Brenner unter Schutzgasatmosphäre umgeschmolzen und genauso angeschliffen wie die beschichteten Proben.

3.7 Elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde über die Vier-Leiter- bzw. Vier-Pol-Methode, siehe Abbildung 16, mit einem Loresta GX MCP-T700 System (Mitsubishi Chemical Analytech Co. LTD, Kanagawa, Japan) an herausgetrennten Probenbereichen mit verschiedenen Abmessungen, siehe Anhang B, ermittelt. Auf Grund der partiell geringen Probenabmessungen wurde der PSP-Messkopf für kleine Proben genutzt. Für jede Beschichtung wurden mindestens fünf Messwerte an je drei Messstellen aufgenommen. Die Proben wurden, bis auf Variation 2 (poliert), im gespritzten Zustand geprüft.

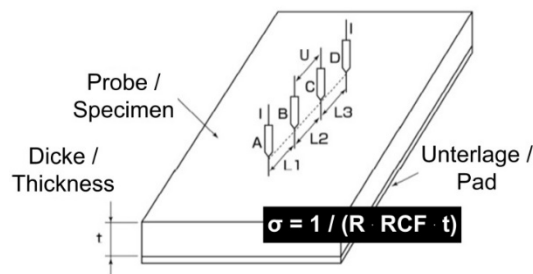


Abbildung 16 Prinzip der Vier-Leiter-Messmethode. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ wird vom Korrekturfaktor (bzgl. Geometrie und Messposition) RCF sowie der Dicke t beeinflusst [98].

Durch Entwicklung und Kompilierung einer eigenen Auswertesoftware mittels MATLAB war es möglich, die Datenlage valide zu gestalten. Mittels eines Orientierungsprogramms wurde für jede Variation zunächst der Probenstrom variiert, während die Messwerte anschließend automatisch ausgewertet und hinsichtlich der Mittelwerte und Standardabweichungen verglichen wurden. Der für die Variation passende Probenstrom für die Prüfung ergab sich dann anhand der geringsten Standardabweichung. Dieser stellte sich für alle Variationen als

1000 mA heraus, sodass im Folgenden alle Messungen mit diesem Strom mittels eines abgewandelten schnelleren Messprogramms durchgeführt wurden. Die Messwerte lagen im Rohformat als Ohm'sche Widerstände vor. Die notwendigen Korrekturfaktoren RCF (abhängig von Geometrie der Probe und Messposition) wurden separat mittels des Geräts bestimmt und sind in Anhang B zu finden.

3.8 Thermografie

Die Oberflächentemperaturen während des Spritzprozesses wurden mit einer Wärmebildkamera VarioCAM hr 675s und der Software IRBIS3 professional (beide InfraTec GmbH, Dresden, Deutschland) gemessen und weiterverarbeitet. Für die Aufzeichnung der Spritzvorgänge wurde eine Framerate von 5 fps und ein Emissionsgrad von 0,74 (entspricht einer rauen Kupferoberfläche, siehe [99] verwendet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 17 zu sehen. Im Weiteren wurden zum einen die erfassten Temperaturen direkt am Ende des Beschichtungsprozesses miteinander verglichen.

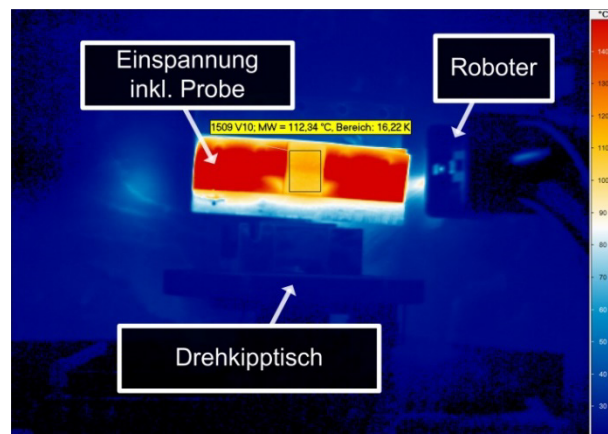


Abbildung 17 Thermogramm (exemplarisch). Es ist sichtbar, dass im Probenbereich eine gewisse Spanne an Temperaturen vorliegt.

Andererseits wurden auch die Temperaturen während des Beschichtungsprozesses zu Vergleichszwecken berücksichtigt. Bedingt durch den nicht anderweitig realisierbaren Versuchsaufbau (vergleiche Abbildung 13 in Kapitel 3.2.1), blockierte der Roboter regelmäßig die Aufzeichnung durch die Infrarotkamera, welches i.d.R. zu plötzlich abfallenden Temperaturen führte. Um diese schnell fallenden Temperaturwerte herauszufiltern, wurde eine eigene MATLAB-Routine verwendet. Mittels dieser werden die lokalen Temperaturmaxima für die entsprechende Probe während des Beschichtungsprozesses identifiziert und anschließend nur diese Werte für die weiteren Berechnungen verwendet. Abschließend werden die

Histogramme der Durchschnittstemperaturen der Proben während des Spritzvorgangs berechnet und miteinander verglichen.

3.9 Bestimmung der E-Moduln

Die für die Eigenspannungsberechnung erforderlichen E-Moduln wurden mittels eines Nanohärte-Testers NHT (CSM Instruments, Freiburg, Deutschland, maximale Belastung 50 mN) bestimmt. Auf Grund der inhomogenen Schichtstruktur waren für jede Beschichtung unterschiedlich viele Abdrücke notwendig, um eine repräsentative Analyse durchführen zu können. Um schließlich für jede Beschichtung eine identische Anzahl an Werten zu erhalten, welche den Mittelwert bilden und damit für Spannungsanalysen verwendet werden können, wurde ein dreistufiges, rein statistisches Verfahren angewandt. Hierbei wurden sukzessive nur die Werte zur jeweiligen Mittelwertbildung herangezogen, welche zu diesem Zeitpunkt die geringste relative Abweichung aufwiesen. Andere Werte wurden gestrichen und der Vorgang anschließend wiederholt. Als Ergebnis konnten für jeden finalen E-Modul einheitlich fünf Messwerte verwendet werden.

3.10 Eigenspannungsanalysen

Die Eigenspannungsbetrachtungen wurden mittels modifizierter Bohrlochmethode durchgeführt. Auf Grund der speziellen Messmethodik soll im Folgenden zunächst auf die Funktionsweise eingegangen werden, bevor anschließend die genutzten Parameter näher erläutert werden.

3.10.1 Prinzip und Versuchsaufbau

Die Eigenspannungsanalysen der Beschichtungen wurden mit einem Stresstech PRISM-System unter Verwendung der elektronischen Speckle-Muster-Interferometrie (ESPI) und der PrismS-Software (beide Stresstech GmbH, Rennerod, Deutschland) in Anlehnung an [100] durchgeführt. Das berührungslose Messverfahren vermeidet die zeitaufwändige Anbringung, Verkabelung und Kalibrierung von Dehnmessrosetten, welche sonst üblicherweise beim Bohrlochverfahren zum Einsatz kommen. Stattdessen werden die Oberflächenverformungen bzw. -verschiebungen optisch erfasst und anschließend ausgewertet [101, 102]. Ein typischer ESPI-Aufbau besteht zunächst aus einer Laserquelle, deren Licht durch einen Halbspiegel aufgeteilt wird, siehe Abbildung 18.

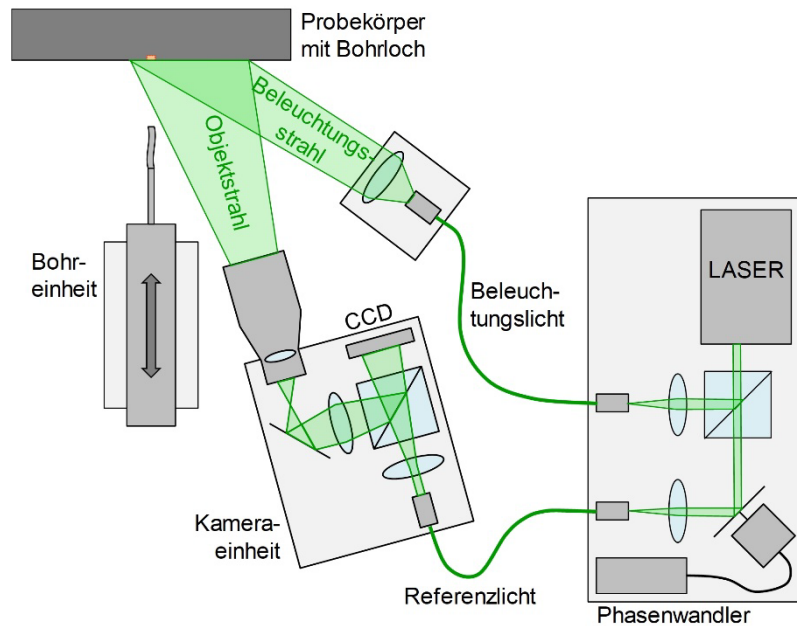


Abbildung 18 Schema zur Eigenspannungsmessung über die modifizierte Bohrlochmethode mittels Electronic Speckle Pattern Interferometry (ESPI)

Ein Teil des Laserstrahls liefert als Referenzstrahl direkt ein phasenversetztes Referenzlicht an die CCD-Kamera, das als Basis für die Analyse verwendet wird. Der andere Teil beleuchtet die Probe (Beleuchtungsstrahl) und wird anschließend ebenfalls auf dem CCD-Kamerachip in Form des Objektstrahls erfasst. Interferenzen von Objektstrahl und Referenzlicht führen zu den charakteristischen Speckle-Mustern wie in Abbildung 19a und b, die aufgrund der Oberflächenverschiebungen variieren. Durch den Vergleich verschiedener Sätze phasenversetzter Bilder vor und nach den durch den Bohrprozess verursachten Oberflächenverformungen ist es möglich, deren Vorzeichen und die Größe für jeden Pixel zu erfassen. Die anschließende Analyse mit einem Algorithmus beinhaltet alle Pixel in einem frei definierbaren ringförmigen Bereich um das Bohrloch herum.

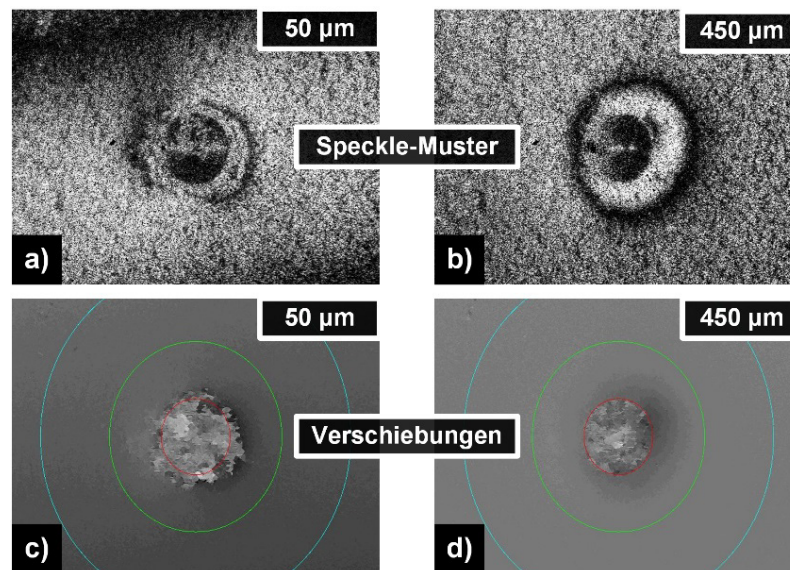


Abbildung 19 Speckle-Muster als Überlagerung von Referenz- und Objektstrahl nach a) 50 µm und b) 450 µm Bohrtiefe. Oberflächenverschiebungen als Basis für Spannungsberechnungen nach c) 50 µm sowie d) 450 µm. Der ringförmige Bereich in c und d wird zur Auswertung herangezogen, um Verfälschungen auf Grund des Bohrlochs zu vermeiden.

Dies resultiert in der Darstellung der experimentell bestimmten Verschiebungen auf der Oberfläche, siehe Abbildung 19c und d. Zusammen mit den elastischen Materialparametern (E-Modul, Querkontraktionszahl) können die Spannungswerte gemäß [100] von der Software berechnet werden [101, 102].

3.10.2 Verwendete Parameter

Aufgrund der kurzen Vorbereitungszeit kann der Eigenspannungszustand im gespritzten Zustand und mit hoher Genauigkeit detailliert untersucht werden. Die Beschichtungen wurden im gespritzten Zustand bei drei Messungen pro Probe ohne weitere mechanische Bearbeitung untersucht. Um Oberflächenreflexionen zu reduzieren, wurden die Proben zuvor jedoch mittels eines Kreidesprays mattiert. Die Bohrungen wurden anschließend in 50 µm-Schritten mit geeigneten Mini-Schaftfräsern (2-schneidig, TiN-beschichtet, Ø 0,8 mm und 1,6 mm) bis zu einer finalen Profiltiefe von 450 µm gebohrt. Bei jedem Tiefenprofilschritt erfolgte die Aufnahme von zwei Bildern, von denen bei der Auswertung das jeweils qualitativ bessere Bild (z.B. hinsichtlich der Belichtung) genutzt wurde. Der innere Integrationsradius betrug das 2,5-fache des Lochdurchmessers, während der äußere Integrationsradius dem 4,5-fachen des Lochdurchmessers entsprach. Die für die Berechnung verwendeten Querkontraktionszahlen betrugen 0,3 für Ni-Al-Bronze und 0,34 für Mn-Al-Bronze, siehe Tabelle 1. Demge-

genüber wurden die zuvor experimentell ermittelten E-Moduln für die jeweiligen Probenvariationen genutzt. Zur Reduktion des Signalrauschens wurde ein Tichonow-Regulierungsfaktor von 0,01 in der Spannungsberechnung verwendet.

Neben der vergleichenden Untersuchung der Spannungen im Tiefenprofil, wurde außerdem das Integral unterhalb des oberflächennahen Zugspannungsbereichs der mittleren Spannung der jeweiligen Beschichtung über numerische Integration mittels MATLAB in beide Spannungsrichtungen ermittelt und verglichen. Aufgrund seiner Charakteristik soll das Integral nachfolgend als kumulative Zugspannung bezeichnet werden.

3.11 Kavitationserosionsverhalten

Die Betrachtung des Kavitationserosionsverhaltens umfasst zum einen die Berechnung bestimmter charakteristischer Werte zu Vergleichszwecken, als auch die Analyse der geschädigten Probenoberflächen im Rasterelektronenmikroskop, um den Schädigungsmechanismus nachvollziehen zu können. Auf Grund der zentralen Bedeutung dieser Untersuchungen soll im Nachfolgenden auf beides genauer eingegangen werden.

3.11.1 Kavitationserosionsprüfung nach ASTM G32-16

Die Kavitationserosionsbeständigkeit der verschiedenen Schichten wurde im Labormaßstab in Anlehnung an [46] mittels UIP1000 (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Deutschland) an je drei Proben (Ausnahme: Variation 2 mit je einer Probe) ermittelt, siehe Abbildung 20a. In der indirekten Anordnung wird der Prüfkörper in einem Abstand von 0,5 mm gegenüber der mit einer Frequenz von 20 kHz und einer Amplitude von 25 μm schwingenden Ultraschallsonotrode der Kavitation ausgesetzt. Um Effekte lose gebundener Bestandteile zu vermeiden, wurden die Schichtoberflächen plan geschliffen und poliert (finale Politur 3 μm). Der in zunehmenden Zeitintervallen (erste Teststunde je 5 min, zweite Teststunde je 30 min) durch Wägung ermittelte Abtrag wird bezogen auf die erodierte Fläche und Materialdichte in die jeweilige Erosionstiefe („Mean Depth of Erosion; MDE“) umgerechnet. Neben dem Materialabtrag selbst werden üblicherweise verschiedene Charakteristika, wie etwa Anstiege in verschiedenen Bereichen des Erosions-Zeit-Verlaufs, zu Vergleichszwecken angegeben, siehe Abbildung 20b.

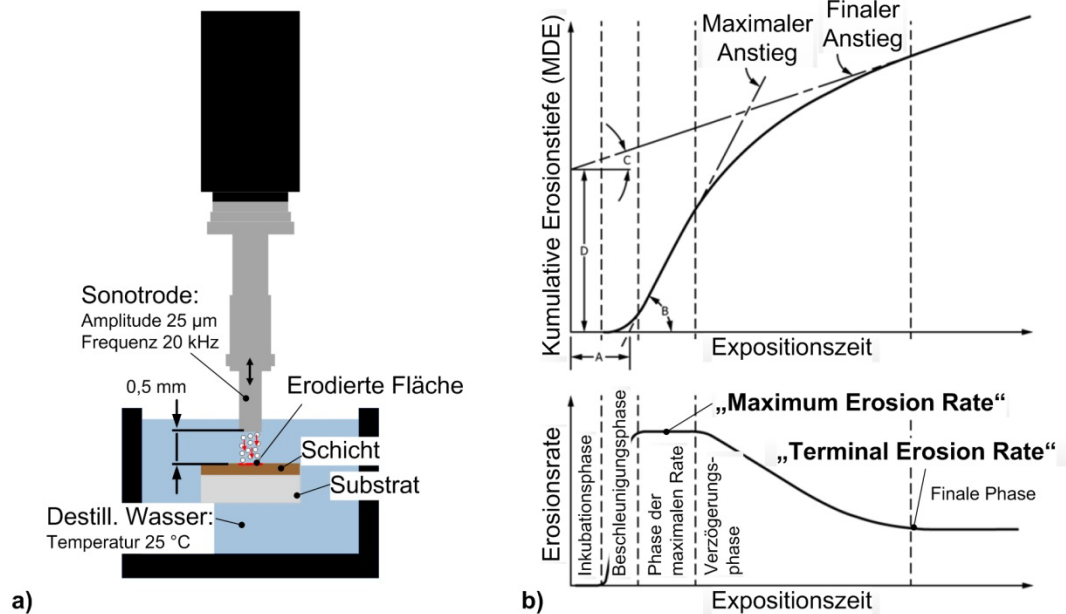


Abbildung 20 a) Kavitationserosionsprüfung in Anlehnung an ASTM G32-16 (indirekte Methode). Alle Testparameter sind Nennwerte; die Toleranzen sind in der Norm aufgeführt. b) Schematische Phasen im Erosions-Zeit-Verlauf und charakteristische Parameter im Testverfahren [46]

Neben der maximalen Erosionsrate („Maximum Erosion Rate; MER“), ist für die Langzeitbeständigkeit eines getesteten Materials v.a. die finale Erosionsrate („Terminal Erosion Rate; TER“) von großer Bedeutung. Während der Untersuchungen zeigte sich, dass thermisch und kinetisch gespritzte Schichten ausgeprägte Spitzenwerte zu Beginn der Expositionsdauer aufweisen, welche häufig ein Vielfaches über der sich schnell einstellenden finalen Erosionsrate liegen. Als Maß für die Beständigkeit der Beschichtungen ist die finale Erosionsrate somit geeigneter, da sie das Materialverhalten auf lange Sicht eher repräsentiert. Die finale Erosionsrate wurde für alle Variationen sowie für die verwendeten Substratmaterialien einheitlich mit Hilfe einer MATLAB-Routine in der zweiten Hälfte der Testdauer von 120 Minuten ermittelt.

3.11.2 Analyse der geprüften Probenoberflächen

Analysen der geschädigten Probenoberflächen nach Ablauf der 120 Minuten Expositionsdauer im Rasterelektronenmikroskop sollen Auskunft über den Schädigungsmechanismus der Proben der verschiedenen Variationen geben. Für aussagekräftige Ergebnisse wurden nur die Proben mit identischen kinematischen Parametern verwendet, d.h. mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von 500 mm/s und 10 Lagen. Analog zu Kapitel 3.5.2 wurden die REM-Analysen mittels eines JEOL JSM-IT100 (JEOL Germany GmbH, Freising, Deutschland;

Beschleunigungsspannung 10 kV, Rückstreudetektor) bei verschiedenen Vergrößerungen durchgeführt. Betrachtet wurden speziell die morphologischen Auswirkungen der Kavitationserosionsbelastung mittig in der Probe, da hier erwartungsgemäß die höchsten Schädigungen auftreten sollten. Zusätzlich wurden an denselben Stellen einiger Proben Untersuchungen mittels EDS mit einem JEOL Dry SD25 (JEOL Germany GmbH, Freising, Deutschland; Beschleunigungsspannung 15 kV) durchgeführt, um Unterschiede in der lokalen chemischen Struktur offenzulegen.

4 Eigenschaften der Substrat- und Beschichtungswerkstoffe

Im Folgenden sollen zunächst Informationen zur chemischen Zusammensetzung, einigen mechanisch-technologischen Kennwerten sowie der Kavitationserosionsbeständigkeit der Substrate erläutert werden. Darüber hinaus werden die Mikrostruktur und die chemische Zusammensetzung der Beschichtungswerkstoffe erläutert.

4.1 Substrateigenschaften

Die Zusammensetzung der Charge der verwendeten Substrate, analysiert über OES gemäß Kapitel 3.6, sind in Tabelle 7 zu finden. Die gemessenen Werte der Zusammensetzung entsprechen weitestgehend dem Prüfzeugnis bzw. gängiger Normangaben im Falle von Ni-Al-Bronze [17, 103] [104]. Die Substrate sollten damit zum einen für die Spritzversuche und die geplante Anwendung geeignet sein und zum anderen später als Vergleichsangaben herangezogen werden können.

Tabelle 7 Chemische Zusammensetzungen und Standardabweichungen der Substrate in Ma% (ermittelt über OES). Mit „n.m.“ gekennzeichnet Elemente werden im Rahmen des korrekten Messprogramms nicht angegeben.

Werkstoff	Chemische Zusammensetzung und Standardabweichung in Ma%										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Fe
VL A / S235	0,045 ± 0,0013	0,210 ± 0,0034	1,210 ± 0,0051	0,008 ± 0,0004	0,005 ± 0,0001	0,027 ± 0,0006	0,017 ± 0,0003	0,001 ± 0,0002	0,037 ± 0,0006	0,016 ± 0,0019	98,120 ± 0,1840
Ni-Al-Bronze	n.m.	0,113 ± 0,0020	1,410 ± 0,0064	0,010 ± 0,0002	n.m.	0,021 ± 0,0002	5,020 ± 0,0200	n.m.	9,870 ± 0,0350	78,840 ± 0,0760	4,400 ± 0,0210

Ausgewählte Eigenschaften gemäß eigenen Untersuchungen zum verwendeten VL A- sowie Ni-Al-Bronze-Substrat sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8 Ausgewählte Eigenschaften der Substrate. Härte, elektrische Leitfähigkeit und Kavitationserosionseigenschaften wurden gemäß den Kapiteln 3.4, 3.7 und 3.11.1 bestimmt.

Werkstoff	Härte in HV10	Leitfähigkeit in MS/m	TER in µm/h	MDE in µm
VL A / S235	167 ± 5	5.33 ± 0.22	0,88 ± 0,19	1.38
Ni-Al-Bronze	177 ± 1	4,79 ± 0,21	0,40 ± 0,14	0.59

Es ist ersichtlich, dass das Stahlsubstrat einen höheren Abtrag in Folge der Kavitationserosion aufweist, welches sich sowohl in erhöhter Erosionstiefe als auch Erosionsrate äußert.

Dies entspricht den Erwartungen nach gängiger Literatur [17, 25, 46]. Neben den überlegenen mechanischen Eigenschaften, siehe Literaturwerte in Tabelle 1, zeigt der Vergleich der Härte, dass Ni-Al-Bronze i.A. höhere Werte aufweist als das Stahlsubstrat. Dennoch ist die Härte für eine Stahlsorte des Typs S235 vergleichsweise hoch. Dies weist auf eine Verfestigung durch den Fertigungs-, vermutlich speziell durch den Walzprozess, hin. Die elektrischen Leitfähigkeiten entsprechen im Wesentlichen den Größenordnungen aus der Literatur, wobei der Wert für VL A etwas niedriger ausfällt als in Tabelle 1.

Die Mikrostrukturen der Substrate sind in Abbildung 21 vergleichend dargestellt.

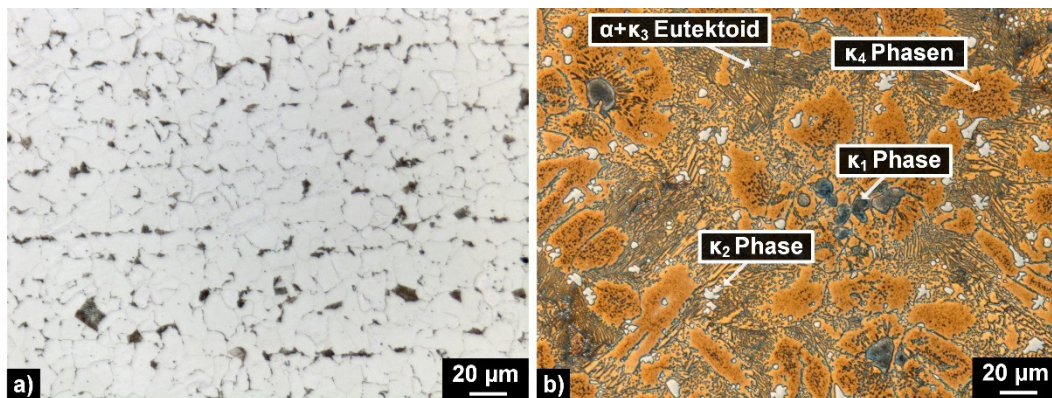


Abbildung 21 Mikrostrukturen der verwendeten Substratwerkstoffe (500-fache Vergrößerung) gemäß der Präparation in Kapitel 3.5 für a) Stahl VL A / S235 JR und b) Ni-Al-Bronze

Die Mikrostruktur des Stahls in Abbildung 21a ist in Form einer typischen ferritisch perlitischen Struktur erkennbar. Diese ist des Weiteren durch einige wenige schwarz erscheinende, feinlamellare Bereiche in Form von Sorbit charakterisiert [105]. Demgegenüber ist das deutlich komplexere Gefüge der Ni-Al-Bronze in Abbildung 21b beispielhaft dargestellt. Der Werkstoff ist gekennzeichnet durch eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen, welche neben der α -Phase (kfz) selbst auch einige größere Ausscheidungen in Form der für die meisten mechanisch-technologischen Eigenschaften positiven κ -Phasen enthält [17, 103]. Während die kleineren Ausscheidungen laut Literatur überwiegend Nickel - haltig sind, sollen die größeren Partikel eher auf Eisen - haltigen Verbindungen basieren [17, 103]. Zunächst sind überwiegend kleine κ_3 -Phasen in der eutektoiden Zwischenstufe $\alpha + \kappa_3$ zu finden sowie z.T. deutlich kleinere κ_4 -Partikel in größeren Ansammlungen [17, 103]. Zum anderen sind ebenso die größeren, unregelmäßig geformten Phasen κ_2 sowie vereinzelt κ_1 als große, eisenreiche Ausscheidung in der typischen schmetterlingsähnlichen Form zu finden. Die leicht bläuliche

Erscheinung der großen Ausscheidungen lässt sich als Folge einer leichten Überätzung erklären. Die beschriebenen Gefüge sind als charakteristisch für die beiden Werkstoffe anzusehen [17, 103, 105].

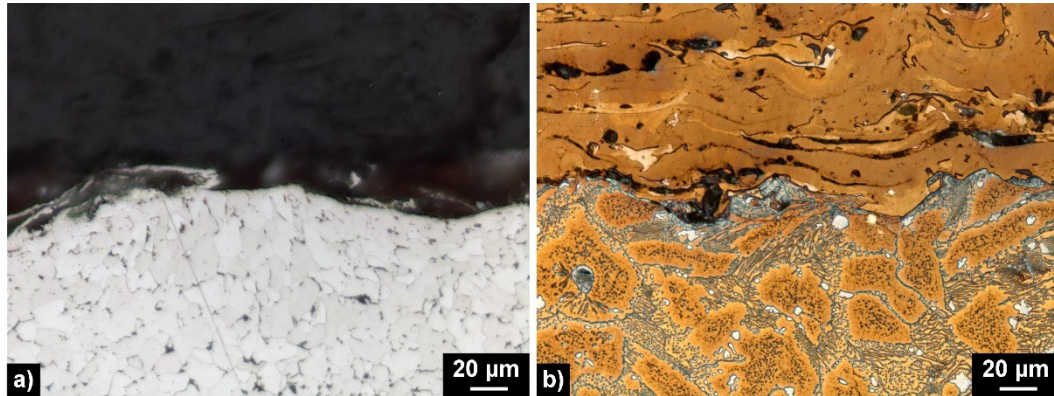


Abbildung 22 Oberfläche der verwendeten Substratwerkstoffe im Mikroschliff (500-fache Vergrößerung) gemäß Präparation in Kapitel 3.5 für a) Stahl VL A / S235 JR und b) Ni-Al-Bronze. Die Verformungen der Körner sind beim unbeschichteten Stahl deutlich zu erkennen, während nichts dergleichen für die bereits beschichtete Ni-Al-Bronze zu beobachten ist.

In Abbildung 22 sind die Oberflächen der Substrate abgebildet, welche später das Interface zur Schicht bilden. Die Verformungen in Folge von Verfestigung für das unbeschichtete Stahlsubstrat sind in Abbildung 22a, analog zu den bereits festgestellten erhöhten Härtewerten, gut sichtbar. Demgegenüber zeigt sich in Abbildung 22b keinerlei Veränderung der Morphologie der Mikrostruktur, obwohl die Substratoberfläche in diesem Fall bereits aufgeraut und beschichtet wurde. Im Gegenteil, die charakteristische Gussstruktur wurde durch den Beschichtungsprozess nicht beeinflusst.

4.2 Eigenschaften der Beschichtungswerkstoffe

Die Zusammensetzung der verwendeten Drähte, analysiert über OES gemäß Kapitel 3.6, sind in Tabelle 9 zu finden und den jeweiligen Herstellerangaben (Zeugnisse bzw. Datenblätter siehe Anhang C), gegenübergestellt. Im Fall von Ni-Al-Bronze zeigen die Analysen zwar prinzipiell ähnliche Gehalte wie vom Hersteller angegeben, jedoch fallen alle Legierungselemente, insbesondere aber Fe- und Mn-Konzentrationen, deutlich niedriger aus. Demgegenüber ist dies für Mn-Al-Bronze nur für den Mn-Anteil zu beobachten, während der Fe-Gehalt sogar etwas höher ist als vom Hersteller beschrieben. Es gilt hier jedoch zu beachten, dass ein gewisser Abbrand von Legierungselementen beim Umschmelzprozess, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, prinzipiell möglich ist, insofern keine dauerhafte vollumfängliche

Spülung mit Inertgas erfolgt. Dennoch ist festzustellen, dass beide Drähte hinsichtlich der Zusammensetzung in die bevorzugten, unterschiedlichen Werkstoffkategorien innerhalb der Aluminiumbronzen fallen und daher für den Anwendungsfall einsetzbar sind. Da die Drähte darüber hinaus für den Einsatz beim Lichtbogenschweißen konzipiert sind, sollten sie auf Grund der vergleichbaren Anlagentechnik und guten Förderbarkeit ebenso problemlos mittels Lichtbogenspritzen verarbeitbar sein.

Tabelle 9 Chemische Zusammensetzungen und Standardabweichungen der Drähte in Ma% (ermittelt über OES). Zum Vergleich sind außerdem die jeweiligen Herstellerangaben (siehe Anhang C) angegeben. Mit „n.m.“ gekennzeichnet Elemente wurden dort nicht angegeben.

Drahtwerkstoff	Chemische Zusammensetzung und Standardabweichung in Ma%									
	Cu	Al	Fe	Ni	Mn	P	Pb	Si	Zn	Cr
Ni-Al-Bronze	81,80 ± 0,09	8,73 ± 0,04	3,48 ± 0,01	4,39 ± 0,03	1,38 ± 0,02	0,007 ± 0,0003	0,036 ± 0,0015	0,136 ± 0,0018	0,015 ± 0,0030	0,013 ± 0,0001
Herstellerangaben	Rest	9.00	4.00	5.00	2.50	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Mn-Al-Bronze	76,80 ± 0,29	7,14 ± 0,04	3,07 ± 0,03	2,38 ± 0,01	10,29 ± 0,22	0,008 ± 0,0002	0,035 ± 0,0008	0,121 ± 0,0014	0,016 ± 0,0006	0,082 ± 0,0022
Herstellerangaben	76,39 - 76,47	7,23 - 7,27	2.30	2.30	11,60 - 11,70	n.m.	0.010	0,030 - 0,040	0,020 - 0,040	n.m.

Die Mikrostrukturen der verwendeten Drähte sind in Abbildung 23a für Ni-Al-Bronze und Abbildung 23b für Mn-Al-Bronze dargestellt.

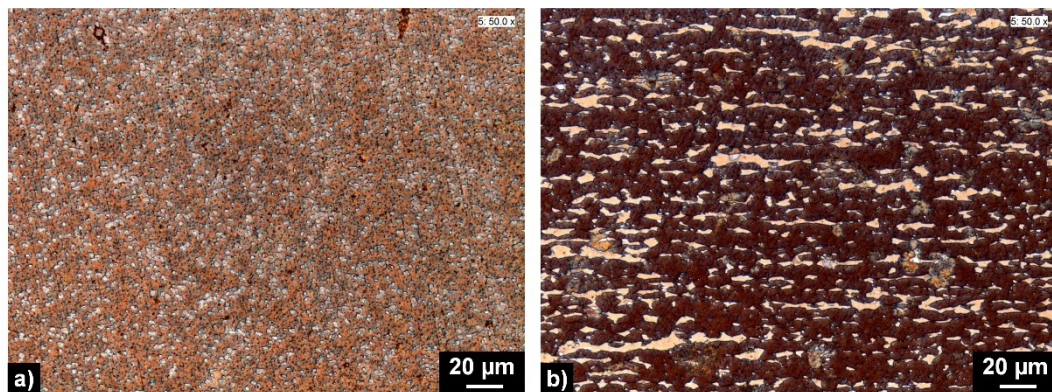


Abbildung 23 Mikrostrukturen der Drähte (500-fache Vergrößerung) gemäß der Präparation in Kapitel 3.5 für a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze. Beide Drähte bestehen aus leicht geätzten, hellen Bereichen (entsprechend α -Phase, kfz). Die dunklen geätzten Bereiche (voraussichtlich verschiedene β -Phasen-Modifikationen, krz) sind v.a. bei Mn-Al-Bronze zu finden. Nur Ni-Al-Bronze-Draht enthält kleine Ausscheidungen.

Beide Drähte bestehen hauptsächlich aus leicht geätzten, hellen Anteilen (α -Phase, kfz). Während der Draht aus Mn-Al-Bronze im Schliff aber eine zeilenförmige Struktur in Folge des Drahtziehens mit dunkel geätzten Bereichen (verschiedene β -Phasen-Modifikationen, krz) aufweist, zeichnet sich der Draht aus Ni-Al-Bronze- durch fein verteilte Gehalte kleinerer κ -Ausscheidungen aus. Es ist daher ersichtlich, dass dieser Draht nach dem Ziehen wärmebehandelt wurde, während der Draht aus Mn-Al-Bronze offensichtlich nicht nachbehandelt wurde. Da die Drähte jedoch während des Spritzprozesses abgeschmolzen werden, beeinflusst diese initiale Mikrostruktur die Beschichtungen v.a. in Form der Förderbarkeit der Drähte oder partiell nur unzureichend aufgeschmolzener Partikel in nur geringem Maße.

5 Variation 1: Effekt verschiedener Zerstäubergase

Die im folgenden erläuterten Ergebnisse der Variation 1a und Variation 1b sind bereits teilweise in [11] und [106] veröffentlicht worden. Wie in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, sollen die jeweiligen Versuchsreihen nicht nur untereinander, sondern auch miteinander in Hinblick auf die Auswirkungen des Wechsels des Zerstäubergases verglichen werden.

5.1 Ergebnisse

5.1.1 Oberflächen und Adhäsion

Die Oberflächen von parameterseitig vergleichbar gespritzten Ni-Al-Bronze-Beschichtungen der Variation 1a mit Druckluft und der Variation 1b mit N_2+H_2 als Zerstäubungsgas sind in Abbildung 24 exemplarisch gegenübergestellt.

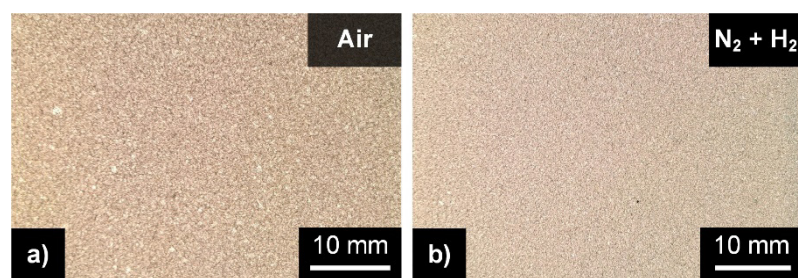


Abbildung 24 Repräsentative Oberfläche der a) Schichten aus Variation 1a und b) Schichten aus Variation 1b (beide Ni-Al-Bronze, 333 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit).

Die N_2+H_2 - gespritzte Probe in Abbildung 24b zeigt eine hellere, feinere und gleichmäßigere Oberfläche im Vergleich zur Druckluft - gespritzten Schicht in Abbildung 24a, welches i.A. für alle Proben der Variation 1b festgestellt werden konnte.

Die berechneten Werte des arithmetischen Mittenrauwerths R_a sind in Abbildung 25 dargestellt. Bezüglich der Variation 1a in Abbildung 25a sind kaum Unterschiede festzustellen. Demgegenüber variiert die Standardabweichung jedoch z.T. erheblich. Beim höchsten Robotervorschub weisen beide Materialien hohe Streuungen auf, wenn gleich diese bei Mn-Al-Bronze für die niedrigste Verfahrensgeschwindigkeit noch etwas höher ausfällt.

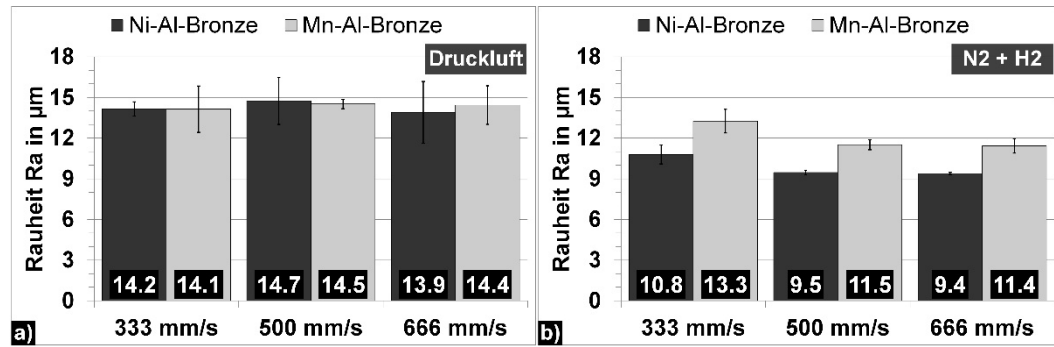


Abbildung 25 Arithmetischer Mittenrauwert Ra in µm von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Die Rauheit der Variation 1b in Abbildung 25b nimmt im Vergleich zu Variation 1a für beide Materialien deutlich ab, ebenso wie die Standardabweichung. Insgesamt zeigt sich für Ni-Al-Bronze noch ein deutlich stärkerer Effekt der Abnahme als für Mn-Al-Bronze. Darüber hinaus ist für beide Materialien festzustellen, dass die Rauheit im Gegensatz zu Variation 1a für die niedrigsten Traversengeschwindigkeiten höher ausfällt. Demgegenüber ist für die höheren Traversengeschwindigkeiten und Lagenzahlen materialeseitig dann nahezu kein Unterschied zu beobachten.

In Abbildung 26 sind die gemittelten Ergebnisse zur Haftzugfestigkeit dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Haftzugfestigkeit für Variation 1a in Abbildung 26a nur geringfügig, aber dennoch deutlicher als die Rauheit von der Verfahrensgeschwindigkeit des Spritzprozesses beeinflusst wird. Alle Werte liegen in einem engen Bereich von unter 10 MPa. Zudem scheinen auch die Streuungen bezüglich identischer Vorschübe in ähnlichen Größenordnungen zu liegen, auch wenn diese für alle Werte gering ausfallen. Während bei Mn-Al-Bronze eine geringe Tendenz zu steigenden Haftzugfestigkeitswerten mit zunehmendem Robotervorschub besteht, zeigen die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen die beste Haftung bei niedrigeren Verfahrensgeschwindigkeiten. Der niedrigste Wert für Ni-Al-Bronze kann der Geschwindigkeit von 500 mm/s zugeordnet werden.

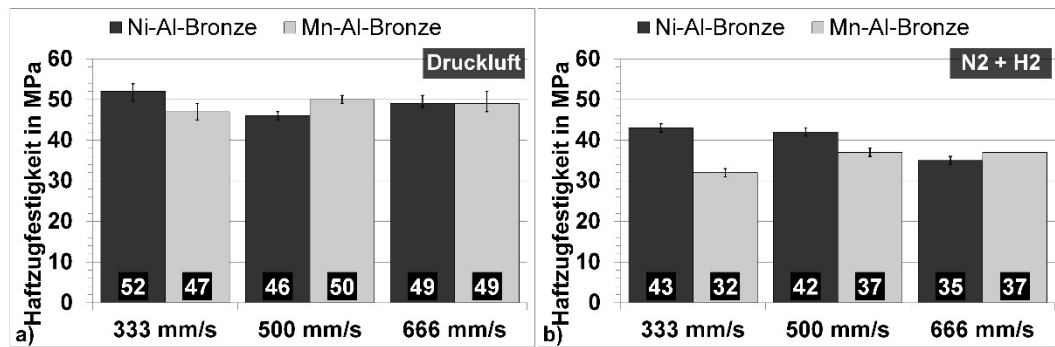


Abbildung 26 Durchschnittliche Haftzugfestigkeit in MPa von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

In Abbildung 26b wird ersichtlich, dass analog zu Variation 1a auch die Haftzugfestigkeit der Variation 1b nur in geringfügiger Weise durch die Verfahrensgeschwindigkeit beeinflusst wird. Bei der Mn-Al-Bronze gibt es eine Tendenz zu steigenden Werten mit steigenden Verfahrensgeschwindigkeiten, während die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen einen gegenteiligen Trend aufweisen. Außerdem liegen alle Werte wieder in einem Korridor von etwa 10 MPa. Im Vergleich Variation 1a führt die Verwendung von N_2+H_2 als Zerstäubergas jedoch insgesamt zu einer deutlich reduzierten Haftzugfestigkeit für alle Proben. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen (durchschnittlicher Rückgang um 28 %) sind von der Veränderung des Zerstäubergases dabei stärker betroffen als die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen (durchschnittliche Reduktion um 18 %).

5.1.2 Schichthärte

Die Ergebnisse der Härtemessungen sind in Abbildung 27 abgebildet. Für Variation 1a steigt die Härte der Mn-Al-Bronze-Beschichtungen, analog zu den Ergebnissen der Haftzugfestigkeiten für dieses Material, sprunghaft mit zunehmendem Robotervorschub an, siehe Abbildung 27a. Für die beiden höchsten Robotervorschübe sind die Werte nahezu konstant, was ebenfalls für die Haftzugfestigkeiten zu beobachten ist. Bei den Ni-Al-Bronze-Beschichtungen sind die Ergebnisse vergleichbar, wobei auch hier der niedrigste HärteWert bei der geringsten Verfahrensgeschwindigkeit auftritt. Darüber hinaus scheinen tendenziell hohe HärteWerte mit niedrigen Haftzugfestigkeiten zu korrelieren und umgekehrt. Für beide Beschichtungswerkstoffe, ausgeprägter jedoch für Mn-Al-Bronze, sind in Bezug auf den niedrigsten Robotervorschub deutlich größere Streuungen als für Proben mit höheren Verfahrensgeschwindigkeiten festzustellen.

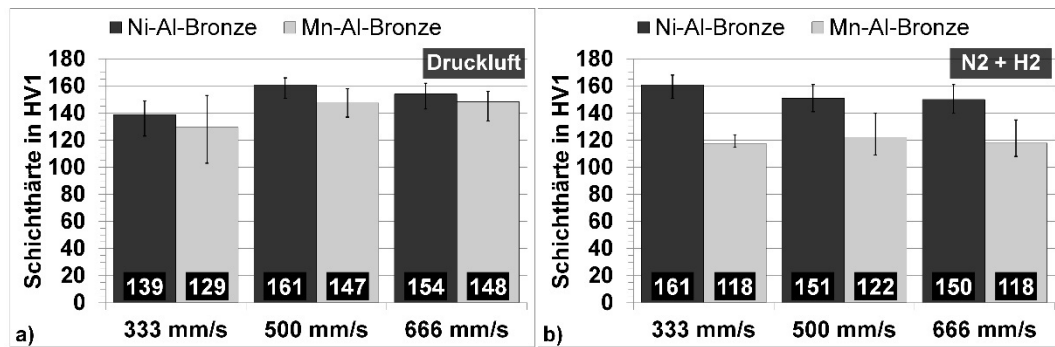


Abbildung 27 Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Bezüglich Variation 1b in Abbildung 27b zeigt sich ein anderes Bild. Die Härtewerte der Mn-Al-Bronze-Beschichtungen weisen keine signifikanten Unterschiede auf und fallen außerdem deutlich niedriger als für die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen aus. Ebenso weisen die Ni-Al-Bronze-Schichten eine nahezu konstante Härte für die Verfahrensgeschwindigkeiten mit 500 mm/s und 666 mm/s auf, während nur die Probe der langsamsten Verfahrensgeschwindigkeit einen leichten Anstieg verzeichnet. Insgesamt scheint der Einsatz von N₂+H₂ fast ausschließlich die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen zu beeinflussen, da deren Härte im Vergleich zu den mit Druckluft gespritzten Beschichtungen aus Variation 1a durchschnittlich um ca. 16 % abnimmt. Dies deckt sich auch mit der Abnahme der Haftzugfestigkeiten in Folge des Wechsels des Zerstäubergases. Im Gegensatz dazu wird die Härte von Ni-Al-Bronze nur geringfügig und insbesondere nur für die langsamste Traversengeschwindigkeit bzw. geringste Lagenzahl nennenswert beeinflusst (im Mittel durchschnittliches Wachstum von 1 %).

5.1.3 Repräsentative Mikrostrukturen

Der Abgleich von lichtmikroskopischen Aufnahmen und EDS-Analysen derselben Bereiche mit dem Fokus auf Kupfer (Cu) und den Legierungselementen Aluminium (Al), Nickel (Ni), Eisen (Fe) und Mangan (Mn) zeigt für Variation 1a geringfügige, lokale Variationen der Zusammensetzung, welche in Abbildung 28b beispielhaft markiert sind. Die Mikrostruktur von Ni-Al-Bronze in Abbildung 28a ist dabei weitgehend vergleichbar mit Mn-Al-Bronze in Abbildung 28b, enthält aber keine reine geordnete, dunkel angeätzte β -Phase. Stattdessen ist eine andere Modifikation β' in Kombination mit kleinen Partikeln, vergleichbar zu κ_3 vorzufinden (für Mn-Al-Bronze entsprechend der Nomenklatur dann κ_2), vgl. [17, 103]. Im Allgemeinen befinden sich nur geringe Mengen Al in der Mischkristallmatrix, insbesondere in Bezug auf Ni-Al-Bronze. Stattdessen bildet Al auf Grund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff teilweise großflächige Oxide, welche im Schliff dunkelgrau erscheinen. Erhöhte Gehalte an Mn

und weniger Cu führen nach dem Farbätzen zu einem sichtbar dunkelbraunen Farbton, siehe Abbildung 28b. Diese Bereiche können teilweise als geordnete β -Phase charakterisiert werden, welche partiell sogar martensitisch erscheint. Laut Literatur wird die geordnete β -Phase durch Mn stabilisiert, [17], was in Übereinstimmung mit EDS-Analysen steht. Gut sichtbar ist auch das - in Analogie zu ferritischen Stählen - so genannte Widmannstätten'sche Gefüge, welches sich als überhitztes Gefüge bezüglich der mechanisch-technologischen Eigenschaften i.A. negativ auswirkt [105]. Alle helleren Bereiche können prinzipiell primär als α -Phase identifiziert werden. Weiterhin sind kleinere Bereiche der eutektoiden Zwischenstufe $\alpha+\kappa_3$ (für Ni-Al-Bronze, $\alpha+\kappa_2$ für Mn-Al-Bronze) zu erkennen sowie vereinzelt kleinere κ_3 bzw. κ_4 -Ausscheidungen. Größere Fe-reiche κ_1 oder κ_2 -Ausscheidungen, wie in Kapitel 4.1 für den Grundwerkstoff beschrieben, sind in den Schichten hingegen nicht vorhanden.

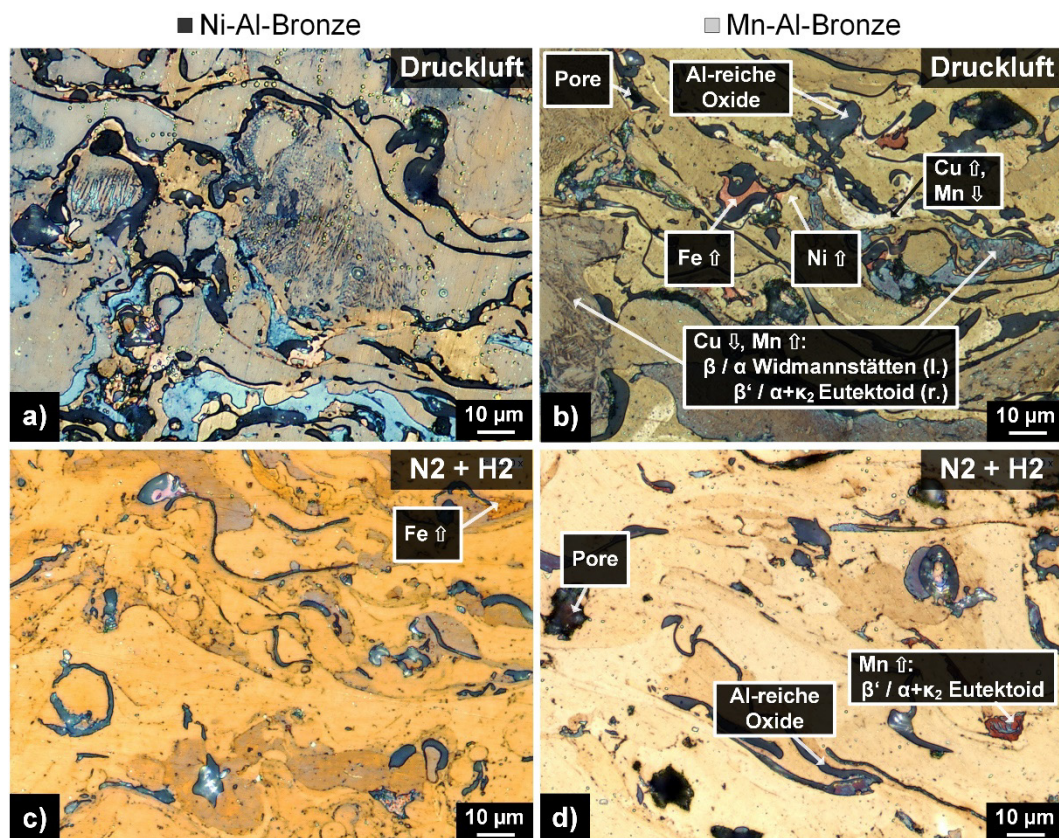


Abbildung 28 Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 28c und d zeigen die typischen Mikrostrukturen ergänzt durch begleitende EDS-Analysen für Variation 1b. Es sind generell nur

geringe lokale Variationen der Zusammensetzung detektierbar. Die Mikrostrukturen der Ni-Al-Bronze-Beschichtungen sind sichtbar homogener als bei den Mn-Al-Bronze-Beschichtungen und enthalten in Analogie zu den Schichten der Variation 1a keine geordnete β -Phase. Die partiell erhöhten Gehalte an Mn in den Mn-Al-Bronze-Beschichtungen sind in Abbildung 28d markiert und können in Folge des Ätzprozesses anhand eines dunkelbraunen Farbtönen identifiziert werden. Im Vergleich zu den Beschichtungen der Variation 1a erscheint diese Phase nur eutektoid und nicht martensitisch, weshalb es sich eher um $\alpha + \kappa_3$ bzw. β' als um β handeln sollte. Darüber hinaus ist diese Phase in den N_2+H_2 – gespritzten Schichten der Variation 1b in weitaus geringerem Maße nachweisbar. Eine martensitische Gefügeausprägung in den Mn-Al-Bronze-Schichten konnte, anders als für Variation 1a, nicht festgestellt werden. Der überwiegende Teil der Beschichtungen erscheint weiterhin in helleren Brauntönen, die wieder als α -Phase identifiziert werden können. Insgesamt werden außerdem dunkelgrau erscheinende größere Oxide in erster Linie aus Verbindungen mit Al gebildet, während die Poren wieder schwarz erscheinen. Im Gegensatz zu den druckluftgespritzten Beschichtungen der Variation 1a sind jedoch alle Legierungselemente (vor allem Al) in der Matrix der N_2+H_2 - Spritzschichten weitaus gleichmäßiger verteilt. Des Weiteren fallen die Oxide im Vergleich deutlich kleiner aus und scheinen optisch weniger präsent zu sein.

5.1.4 Quantitative Schichtanalysen

Die Ergebnisse der quantitativen Analysen mittels der Messung des in den Proben vorhandenen Sauerstoffgehalts sind in Abbildung 29 zu finden. Beide Werkstoffe der Variation 1a zeigen zunächst ähnliche Trends, siehe Abbildung 29a. So sind für alle Schichten mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit steigende Sauerstoffgehalte zu beobachten. Im Detail offenbaren sich jedoch Unterschiede bezüglich der Höhe dieser sukzessiven Zunahme. Während die Anstiege bei niedrigeren Verfahrensgeschwindigkeiten bis einschließlich 500 mm/s mit einem Faktor von ca. 1,1 für beide Materialien identisch sind, zeigt sich für Ni-Al-Bronze im Weiteren eine Erhöhung um den Faktor von 1,3 von 500 mm/s zu 666 mm/s. Dies resultiert im höchsten gemessenen Sauerstoffgehalt der Schichten. Demgegenüber verhält sich die Zunahme des Sauerstoffgehalts für Mn-Al-Bronze weiterhin konstant. Darüber hinaus zeigten die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen gegenüber Ni-Al-Bronze überwiegend geringere Standardabweichungen. Berücksichtigt man diese unterschiedlichen Standardabweichungen, so sind die Mittelwerte beider Werkstoffe infolge der Überschneidungen für die niedrigen Verfahrensgeschwindigkeiten bis zu 500 mm/s als vergleichbar zu betrachten.

Der Mittelwert für den höchsten Robotervorschub hingegen fällt für Mn-Al-Bronze dann signifikant niedriger aus.

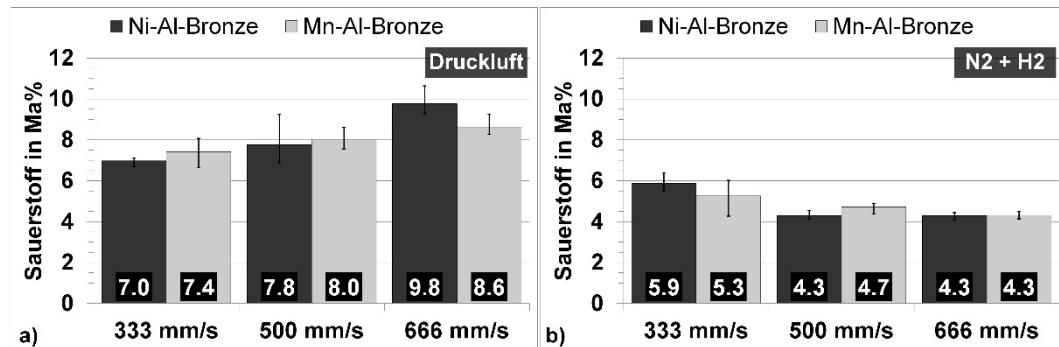


Abbildung 29 Sauerstoffgehalt in Ma% von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Bezüglich der Ergebnisse der Variation 1b sind leicht verschiedene Trends festzustellen, siehe Abbildung 29b. Zunächst sind jedoch die höchsten Sauerstoffgehalte für beide Werkstoffe bei den Proben mit den niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeiten zu beobachten. Die Werte und Standardabweichungen für die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen sinken anschließend mit zunehmender Traversengeschwindigkeit und Lagenzahl deutlich. Für Ni-Al-Bronze sind die Werte für die höheren Verfahrensgeschwindigkeiten hingegen nahezu gleich, wie auch die Standardabweichungen, wenngleich sie niedriger ausfallen als für 333 mm/s. Darüber hinaus sind die Werte und Standardabweichungen für beide Materialien für den höchsten Robotervorschub fast identisch. Im Vergleich zu den mit Druckluft gespritzten Beschichtungen der Variation 1a weisen die Beschichtungen der Variation 1b deutlich geringere Sauerstoffgehalte auf. Die Beschichtungswerkstoffe profitieren beide vergleichbar von der Verwendung von N_2+H_2 als Zerstäubungsgas. Dies wird deutlich, wenn man die mittlere Reduktion des Sauerstoffgehalts um ca. 39 % für Ni-Al-Bronze mit ca. 40 % für Mn-Al-Bronze vergleicht. Allerdings weist Ni-Al-Bronze die stärkste Reduktion für den höchsten Robotervorschub aus.

5.1.5 Phasenanalyse

In Abbildung 30a und b sind die Röntgendiffraktogramme für Variation 1a dargestellt. Qualitativ ist für beide Werkstoffe vornehmlich die Präsenz der kubisch flächenzentrierten α -Phase festzustellen, wenngleich dies für Ni-Al-Bronze etwas deutlicher wird. Darüber hinaus ist die martensitische β' -Phase detektierbar, welche in verschiedenen Kristallmodifikationen und -zusammensetzungen auftreten kann. Der Literatur [17, 103] ist zudem zu entneh-

men, dass sich in dieser Phase Ausscheidungen finden können, welche bezüglich der Zusammensetzung den auf NiAl basierenden κ_3 – Ausscheidungen entsprechen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den mikrostrukturellen Analysen. Da diese feinen Ausscheidungen jedoch röntgenographisch kaum von der umgebenden Matrix unterschieden werden können, ist eine exakte Abschätzung der Größenordnung nicht möglich. Weiterhin ist für Mn-Al-Bronze ein gehäuftes Auftreten der kubisch raumzentrierten β -Phase festzustellen. Laut Literatur gibt es auch hier feine Ausscheidungen, welche in etwa der Zusammensetzung der umgebenden Matrix entsprechen bzw. auf MnSi basieren [17]. In Einklang mit den mikrostrukturellen Analysen und der leicht anderen Nomenklatur für diesen Werkstoff, vgl. [17], entspricht dies am ehesten den κ_2 – Ausscheidungen, welche in dendritischer Form bei einer Größe von ca. 5 bis 10 μm vorliegen.

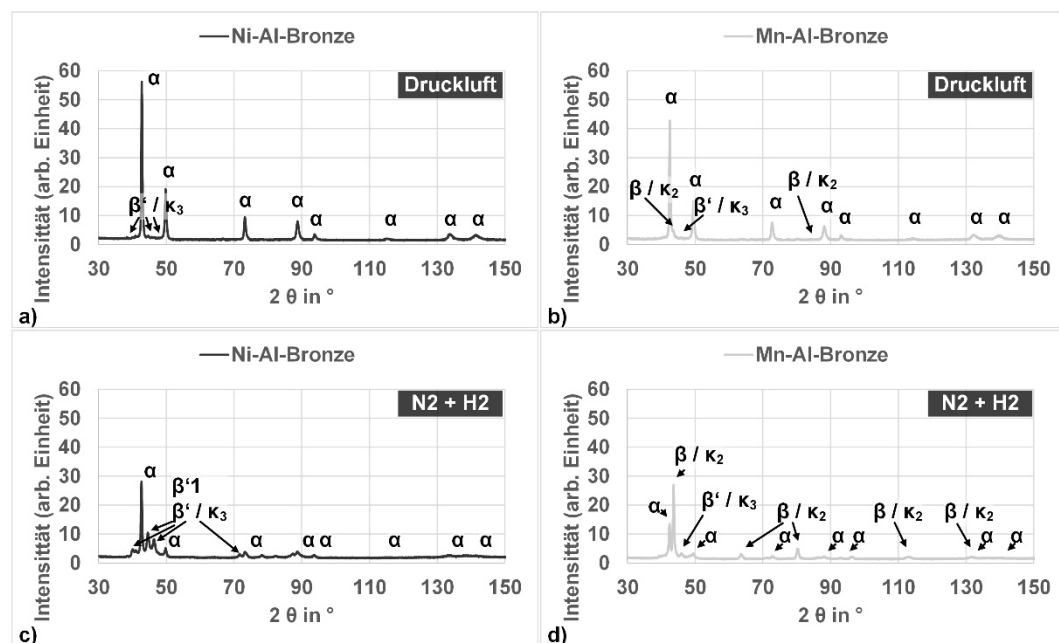


Abbildung 30 Röntgendiffraktogramme mit zugeordneten Phasen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.

Abbildung 30c und d stellt die Röntgendiffraktogramme für Variation 1b gegenüber. Zunächst ist eine signifikante Abnahme der primären α -Phase für beide Werkstoffe zu beobachten. Für Ni-Al-Bronze ist überdies ein starker Anstieg der Peaks für β' / κ_3 zu sehen. Diese Peaks sind zusätzlich partiell durch Peaks einer weiteren Modifikation der martensitischen Phase, hier $\beta'1$ genannt, überlagert. Diese ungeordnete Phase basiert überwiegend

auf CuAl und bildet keine Ausscheidungen. In Bezug auf Mn-Al-Bronze ist eine starke Zunahme der Peaks für β / κ_2 zu beobachten, so dass diese tendenziell als primäre Phase zu sehen ist.

5.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 31 dargestellt. Bezüglich Variation 1a sind unterschiedliche Trends für beide Materialien erkennbar. Für Ni-Al-Bronze liegen die Messwerte zunächst in einem signifikant größeren Bereich als für Mn-Al-Bronze. Die niedrigste Leitfähigkeit ist dabei für Proben zu finden, die mit 500 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit hergestellt wurden. Diese ist darüber hinaus vergleichbar mit dem entsprechenden Wert von Mn-Al-Bronze. Die Werte für die anderen Robotervorschübe fallen im direkten Vergleich der Werkstoffe für Ni-Al-Bronze größer aus und sind um den Faktor 2 bis 5 höher als entsprechende Werte für das Massivmaterial, vgl. Literaturwerte in Tabelle 1 und eigene Messungen in Tabelle 8. Demgegenüber sinkt die Leitfähigkeit bei Mn-Al-Bronze für die höchste Verfahrensgeschwindigkeit leicht, während die Werte zuvor relativ konstant bleiben. Auch für Mn-Al-Bronze zeigen sich im Vergleich zum Massivmaterial um den Faktor 5 bis 6 höhere Werte, vgl. Tabelle 1. Dennoch fallen die Messungen i.A. homogener aus als für Ni-Al-Bronze. Insgesamt weisen alle Messungen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen einen relativ hohen Grad an Variation auf.

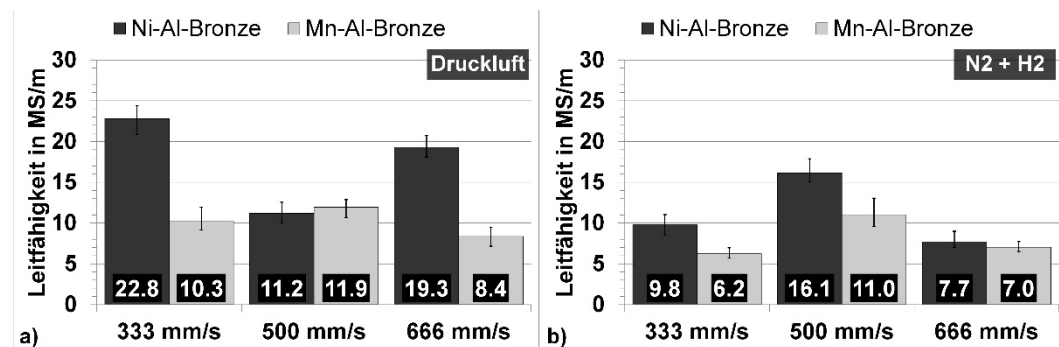


Abbildung 31 Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Die resultierenden Messergebnisse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen für Variation 1b sind in Abbildung 31b dargestellt. Für beide Materialien sind für die Proben mit 500 mm/s Robotervorschub jeweils die höchsten Werte festzustellen. Für Ni-Al-Bronze sind die Werte dabei in einem weiteren Bereich als für Mn-Al-Bronze. Die jeweils niedrigsten Leitfähigkeiten sind für Ni-Al-Bronze für die höchste bzw. für Mn-Al-Bronze für die niedrigste

Verfahrgeschwindigkeit zu beobachten. Im Vergleich zu Variation 1a weisen die Beschichtungen insgesamt einen weitaus geringeren Variationsgrad, insbesondere in Bezug auf die Standardabweichungen, auf. Zudem sind die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen stärker von der Veränderung des Zerstäubergases betroffen als die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen. Sie zeigen außerdem den einzigen Anstieg der Leitfähigkeit (für 500 mm/s), während für alle anderen Beschichtungen ausschließlich gesunkene Werte sichtbar sind. Im Vergleich zu den Werten für die entsprechenden Massivmaterialien, siehe Tabelle 1, zeigen die Schichten mit Faktoren von 1,6 bis 3,4 für Ni-Al-Bronze bzw. 3,6 bis 6,3 für Mn-Al-Bronze immer noch deutlich erhöhte Werte. Gleichfalls ist der Abstand gegenüber den Schichten aus Variation 1a aber bereits deutlich reduziert.

5.1.7 Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse chemischen Analysen der Schichten aus Variation 1a sind in Tabelle 10 den entsprechenden Werten der verwendeten Drähte gegenübergestellt. Für Ni-Al-Bronze sind, mit Ausnahme von Al, für alle Robotervorschübe, nahezu gleiche Gehalte an Legierungselementen festzustellen. Für die höchste Verfahrgeschwindigkeit zeigen die Proben aber einen deutlich niedrigeren Al-Gehalt mit einer höheren Streuung, während Proben mit 500 mm/s Verfahrgeschwindigkeit die höchsten Werte und die geringste Streuung aufweisen. Diese beiden Sachverhalte sind ebenso für die Mn-Al-Bronze-Schichten zu beobachten. Darüber hinaus zeigt sich für diesen Werkstoff für Al eine auffällige, um einige Größenordnungen höhere Streuung für den niedrigsten Robotervorschub. Während sich die Werte für Ni nicht und für Fe nur geringfügig unterscheiden, ist für Mn hingegen ein ähnlicher Trend wie für Al zu erkennen, wenn gleich die Streuung für die höchste Verfahrgeschwindigkeit noch niedriger ausfällt. Generell fallen die Standardabweichungen für Mn-Al-Bronze partiell etwas höher aus als für die Ni-Al-Bronze-Schichten. Insgesamt ist festzustellen, dass von den beschriebenen Unterschieden abgesehen, die chemische Zusammensetzung nur geringfügig durch die Traversengeschwindigkeit beeinflusst wird.

Tabelle 10 Chemische Zusammensetzung von Variation 1a im Vergleich mit den Drähten in Ma%.

	Drähte		Spritzversuche					
Werkstoff	Ni-Al- Bronze	Mn-Al- Bronze	Ni-Al- Bronze			Mn-Al- Bronze		
Substrat	-	-	Grade VL A			Grade VL A		
			Kinematik					
Spritzmuster	-	-	Mäander (alternierend)			Mäander (alternierend)		
Robotervorschub in mm/s	-	-	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	-	-	5	10	10	8	10	15
Legierungselemente und Standardabweichungen in Ma%								
Cu	81.80	76.80	80.70	80.63	81.01	77.56	77.53	78.03
Standardabweichung	± 0,09	± 0,29	± 0,24	± 0,16	± 0,24	± 0,36	± 0,25	± 0,18
Al	8.73	7.14	9.92	10.00	9.59	7.87	8.03	7.60
Standardabweichung	± 0,04	± 0,04	± 0,24	± 0,09	± 0,19	± 2,13	± 0,08	± 0,15
Fe	3.48	3.07	3.17	3.15	3.15	2.47	2.29	2.46
Standardabweichung	± 0,01	± 0,03	± 0,03	± 0,07	± 0,11	± 0,12	± 0,02	± 0,06
Ni	4.39	2.38	5.40	5.37	5.38	3.12	3.15	3.12
Standardabweichung	± 0,03	± 0,01	± 0,03	± 0,02	± 0,02	± 0,00	± 0,01	± 0,04
Mn	1.38	10.29	0.66	0.66	0.69	8.74	8.79	8.56
Standardabweichung	± 0,02	± 0,22	± 0,00	± 0,01	± 0,01	± 0,21	± 0,20	± 0,06

Im Vergleich zu den Messwerten des Ni-Al-Bronze-Drahts sind die Gehalte an Al und Ni etwas höher, während der Fe- und insbesondere der Mn-Gehalt deutlich niedriger ausfallen. Für Mn-Al-Bronze sind die Anteile aller Legierungselemente höher als die vergleichbaren Messwerte des Drahts, mit Ausnahme von Mn. Diese Werte sind signifikant niedriger.

Die Ergebnisse der Schichtanalysen bezüglich Variation 1b sind in Tabelle 11 gegenüber den Drahtanalysen dargestellt. Es zeigen sich materialweise ähnliche Gehalte an Legierungselementen für alle Verfahrensgeschwindigkeiten. Eine Ausnahme ist für Mn mit einem leichten Anstieg bei der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit der Mn-Al-Bronze Beschichtungen zu beobachten. Im Vergleich zu den Messwerten der Drähte sind die Gehalte an Al und Ni für die Schichten höher, während der Fe- und insbesondere der Mn-Gehalt überwiegend deutlich niedriger ausfallen.

Tabelle 11 Chemische Zusammensetzung von Variation 1b im Vergleich mit den Drähten in Ma%.
Die Symbole zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu den Werten der Variation 1a an.

	Drähte		Spritzversuche					
Werkstoff	Ni-Al- Bronze	Mn-Al- Bronze	Ni-Al- Bronze			Mn-Al- Bronze		
Substrat	-	-	Grade VL A			Grade VL A		
			Kinematik					
Spritzmuster	-	-	Mäander (alternierend)			Mäander (alternierend)		
Robotervorschub in mm/s	-	-	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	-	-	9 (↑)	10 (~)	20 (↑)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Legierungselemente und Standardabweichungen in Ma%								
Cu	81.8	76.8	80.91 (~)	80.83 (~)	80.70 (~)	77.92 (↑)	77.60 (~)	76.18 (↓)
Standardabweichung	± 0.09	± 0.29	± 0.69	± 0.74	± 0.86	± 0.22	± 0.86	± 1.05
Al	8.73	7.14	10.42 (↑)	10.61 (↑)	10.55 (↑)	7.92 (~)	7.95 (~)	8.04 (↑)
Standardabweichung	± 0.04	± 0.04	± 0.58	± 0.36	± 0.76	± 0.09	± 0.29	± 0.24
Fe	3.48	3.07	2.93 (↓)	2.85 (↓)	2.91 (~)	2.20 (↓)	2.18 (↓)	2.36 (~)
Standardabweichung	± 0.01	± 0.03	± 0.11	± 0.11	± 0.20	± 0.12	± 0.04	± 0.23
Ni	4.39	2.38	4.70 (↓)	4.65 (↓)	4.80 (↓)	2.46 (↓)	2.53 (↓)	2.75 (↓)
Standardabweichung	± 0.03	± 0.01	± 0.20	± 0.33	± 0.08	± 0.06	± 0.12	± 0.08
Mn	1.38	10.29	0.90 (↑)	0.90 (↑)	0.90 (↑)	9.31 (↑)	9.55 (↑)	10.48 (↑)
Standardabweichung	± 0.02	± 0.22	± 0.02	± 0.03	± 0.02	± 0.21	± 0.66	± 0.92

Gegenüber den Beschichtungen aus Variation 1a führt die Änderung des Zerstäubungsgases bei beiden Bronzen zu einem höheren Al- und v.a. Mn-Gehalt in den Beschichtungen, während die Mengen an Fe und Ni tendenziell geringer sind. Die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen sind hiervon weitaus stärker betroffen als die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen.

5.1.8 Temperaturregime

Die Temperaturen zum Ende des Beschichtungsprozesses für Variation 1a sind in Abbildung 32 dargestellt. Für Ni-Al-Bronze zeigen sich dabei Werte von ca. 99 °C bis 112 °C, wobei die Temperaturen für die Proben der niedrigeren Vorschübe etwas höher ausfallen. Die Temperaturverteilungen auf den Proben sind mit etwa 11 K bis 13 K nahezu gleichbleibend. Die mittleren Temperaturen für Mn-Al-Bronze zeigen hingegen variierende Endergebnisse. So ist die höchste Temperatur für die niedrigste Traversengeschwindigkeit zu beobachten, während der Wert für 500 m/s etwas niedriger ausfällt. Im Vergleich sind die Temperaturen von ca. 127 °C bis 139 °C dabei deutlich höher als für Ni-Al-Bronze. Darüber hinaus fallen die Temperaturverteilungen auf den Proben mit Werten von etwa 17 K bis 25 K weitläufiger und auch inhomogener aus.

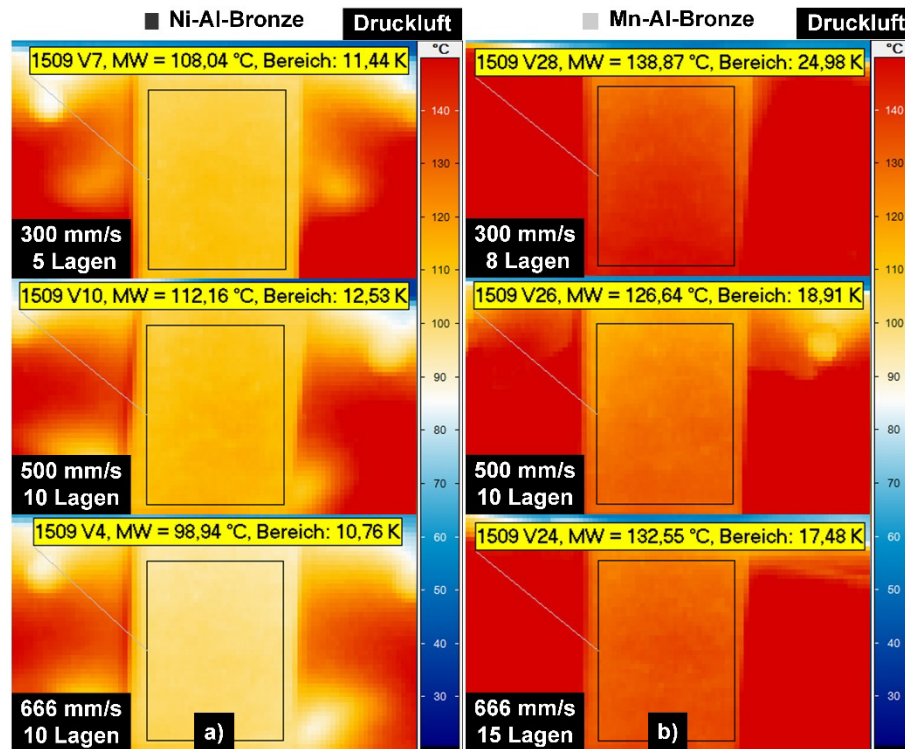


Abbildung 32 Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 1a). Neben der mittleren Temperatur (MW) ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.

In Abbildung 33 sind die Temperaturverteilungen (Histogramme) während des Beschichtungsprozesses für Variation 1a abgebildet. Die zuvor erläuterten Beobachtungen spiegeln sich auch in den Temperaturverteilungen wider. So sind für Mn-Al-Bronze deutlich höhere Temperaturen hinsichtlich der Spitzenwerte festzustellen, welche zwischen ca. 130 °C und 140 °C und damit etwa 20 °C bis 30 °C höher als für Ni-Al-Bronze liegen. Weiterhin ist eine verstärkte Häufung der Peaks nahe den Spitzentemperaturen zu sehen, welches für Ni-Al-Bronze nicht beobachtet werden kann. Beim direkten Vergleich identischer Robotervorschübe und Lagenzahlen, d.h. 500 mm/s und 10 Lagen, wird die Verschiebung der Temperaturverteilung zu niedrigeren Temperaturen besonders deutlich. Für die höchsten Vorschübe hingegen ist für Ni-Al-Bronze ersichtlich, dass sich die Temperaturen noch weiter nach links verschieben, da die Anzahl der Lagen hier nicht erhöht wird. Für Mn-Al-Bronze ist dies nicht zu beobachten – der Temperaturbereich bleibt ähnlich. Es findet jedoch eine Häufung höherer Temperaturen nahe dem Maximum mit Erhöhung der Lagenzahl statt.

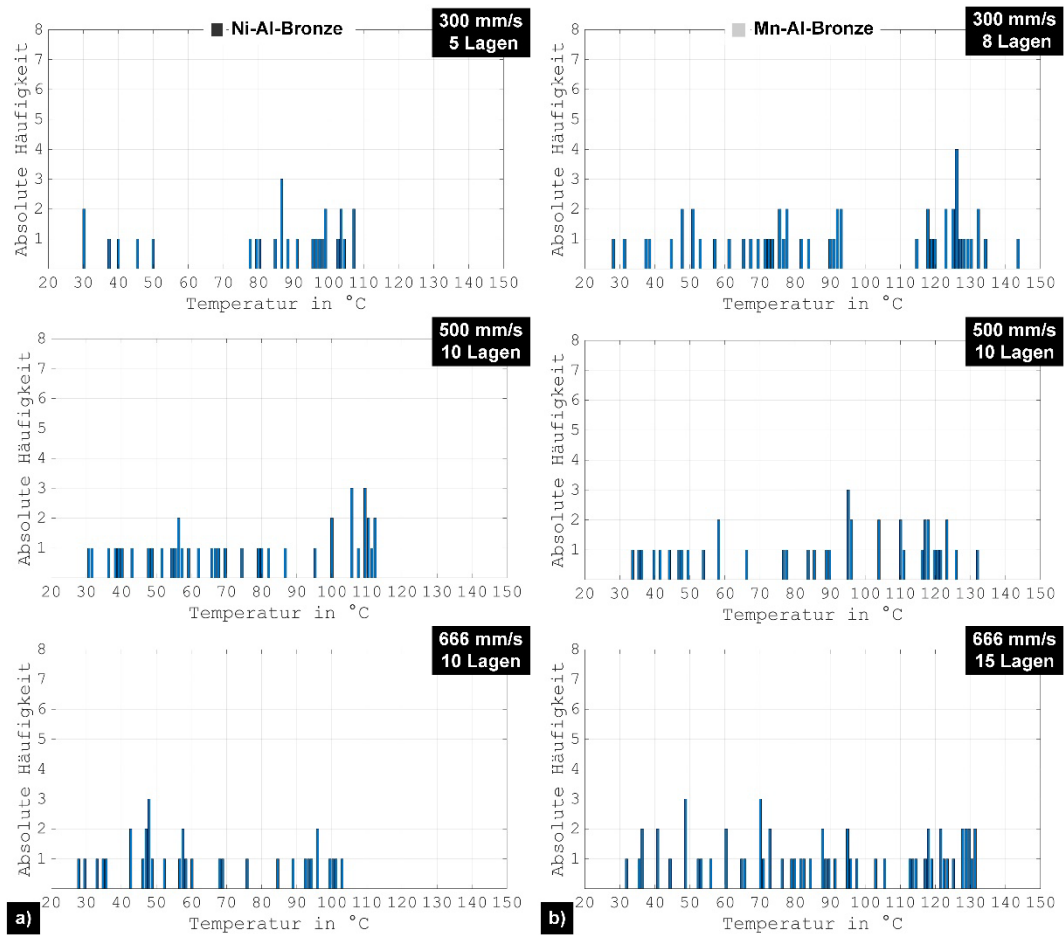


Abbildung 33 Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsvorgangs (Variation 1a).

Die finalen Temperaturen für Variation 1b sind in Abbildung 34 abgebildet. Für Ni-Al-Bronze sind dabei Werte von ca. 83 °C bis 94 °C erkennbar, wobei die Temperaturen für die Proben der mittleren Vorschubgeschwindigkeit am niedrigsten ausfallen. Die übrigen Temperaturen unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Temperaturbereiche auf den Proben schwanken zwischen etwa 13 K und 22 K, wobei die Verteilung für 500 mm/s am stärksten variiert. Die mittleren Temperaturen für Mn-Al-Bronze sind mit ca. 93 °C bis 104 °C höher als für Ni-Al-Bronze, während sich die Temperaturen für die hohen Vorschübe und Lagenzahlen ähneln. Es ist hier allerdings zu beachten, dass Ni-Al-Bronze in diesem Fall fünf weitere Überfahrten aufweist. Im Allgemeinen fallen die Temperaturen mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit. Die Temperaturbereiche auf den Proben sind mit Werten von etwa 13 K bis 21 K vergleichbar zum anderen Beschichtungswerkstoff.

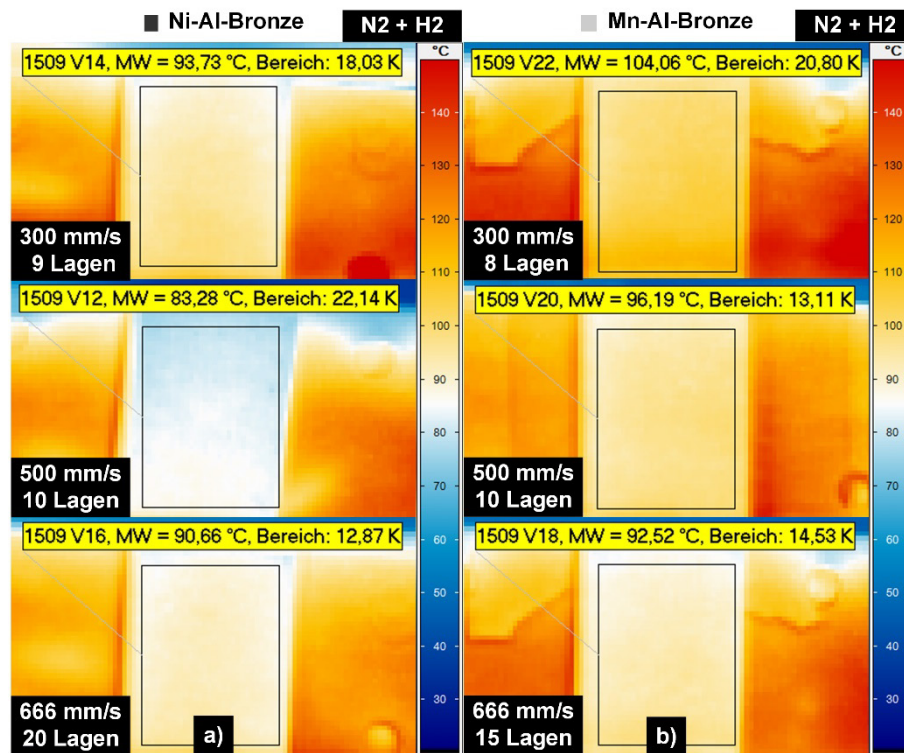


Abbildung 34 Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 1b). Neben der mittleren Temperatur (MW) ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.

Im Vergleich zu den Schichten aus Variation 1a sinken die Oberflächentemperaturen auf den Proben durch den Wechsel des Zerstäubergasgemischs signifikant, wobei die Reduktion für Mn-Al-Bronze ausgeprägter und darüber hinaus besser vergleichbar ist, da hier alle kinematischen Parameter zu Variation 1a identisch sind. Die mittlere Temperatur fällt für diesen Werkstoff um etwa 31 °C bis 40 °C. Ebenso sind die Variationen auf den Proben sichtbar geringer. Die Reduktion der Temperaturen für Ni-Al-Bronze fällt mit ca. 9 °C bis 29 °C geringer aus, während die Variation auf der Probe durchweg höher ist. Es ist jedoch zu bedenken, dass die kinematischen Parameter nur für 500 mm/s identisch sind, während für die anderen Proben die Anzahl der Lagen erhöht wurde. Die zuvor beobachteten Tendenzen bestätigen sich anhand der Temperaturverteilungen für Variation 1b in Abbildung 35. So sind für Mn-Al-Bronze allgemein höhere Temperaturen hinsichtlich der Spitzenwerte festzustellen. Weiterhin ist analog zu Variation 1a eine Häufung der Peaks nahe den Spitzentemperaturen zu sehen, welches – mit Ausnahme der höchsten Traversengeschwindigkeit – in dieser Form für Ni-Al-Bronze nicht zu sehen ist.

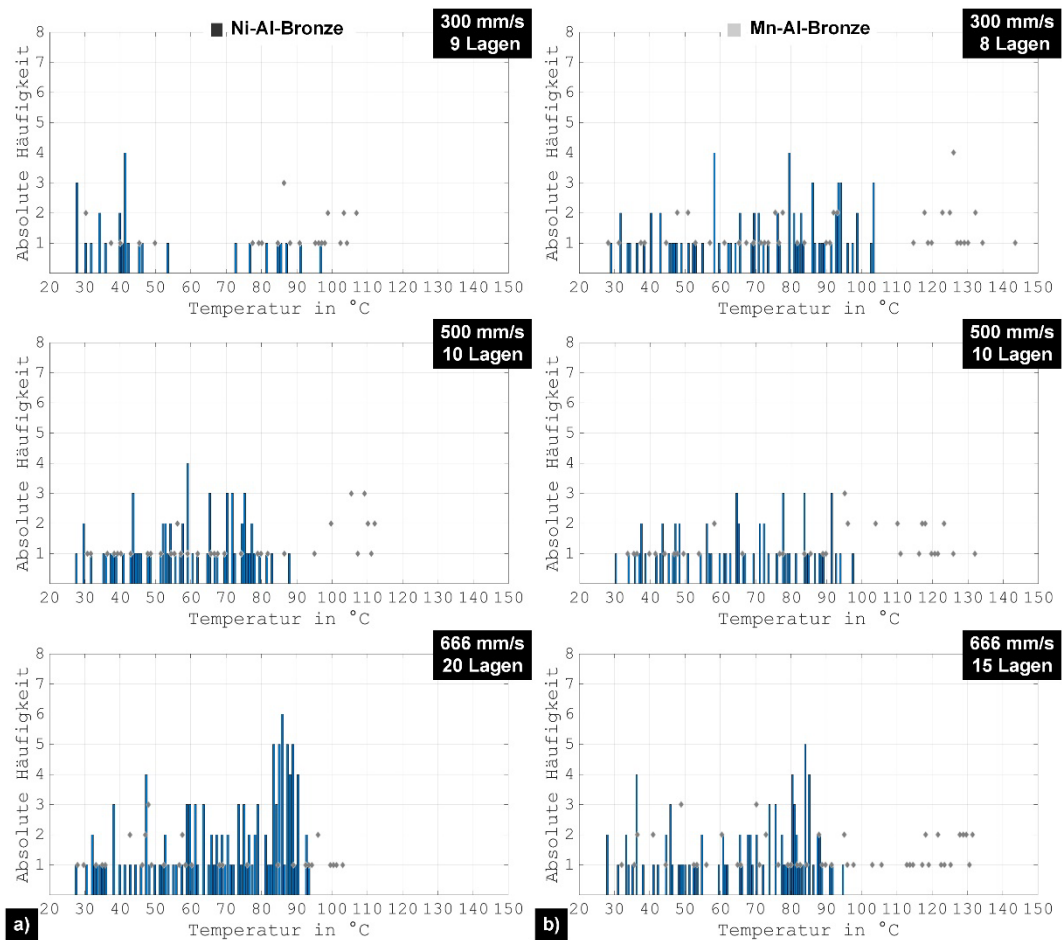


Abbildung 35 Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsvorgangs (Variation 1b). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1a an.

Beim Vergleich gleicher Robotervorschübe und Anzahl Lagen, d.h. 500 mm/s und 10 Lagen, wird die Verschiebung der Temperaturverteilung zu niedrigeren Temperaturen ersichtlich. Ebenso bestätigt sich die starke Auswirkung des Zerstäubergases auf die Temperaturabnahme in Vergleich zu Variation 1a quantitativ. Diese fällt für Mn-Al-Bronze höher aus, ist aber auch für Ni-Al-Bronze nachweisbar. Obwohl die Anzahl der Lagen für den niedrigsten und höchsten Robotervorschub dieses Werkstoffs signifikant erhöht wurden, bleiben die Temperaturverteilungen in Vergleich zu Variation 1a deutlich nach links verschoben. Nur für die höchste Lagenzahl ist eine weitere starke Erhöhung der Anzahl der Peaks nahe der Spitzentemperatur festzustellen. Dennoch werden die Maximaltemperaturen aus Variation 1a nicht erreicht.

5.1.9 Moduln und Eigenspannungen

Die Messungen der E-Moduln sind in Abbildung 36 gegenübergestellt. Für Variation 1a unterscheiden sich die Werte zunächst signifikant vom Massivmaterial, vgl. Tabelle 1. So weisen die Ni-Al-Bronze Beschichtungen mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit eine Verringerung zwischen ca. 13 und 30 GPa auf. Für Mn-Al-Bronze fallen die Werte etwa 9 bis 20 GPa geringer aus als die Moduln der entsprechenden gegossenen Legierung. Für beide Beschichtungsmaterialien weisen die Moduln für die höchsten Verfahrensgeschwindigkeiten auch die größten Abweichungen von den Eigenschaften der Massivmaterialien sowie die niedrigsten Werte der jeweiligen Beschichtungen auf. Darüber hinaus ist im Falle von Mn-Al-Bronze ebenso die höchste Streuung für diese Proben zu beobachten, wohingegen dies für Ni-Al-Bronze für den niedrigsten Robotervorschub zutrifft.

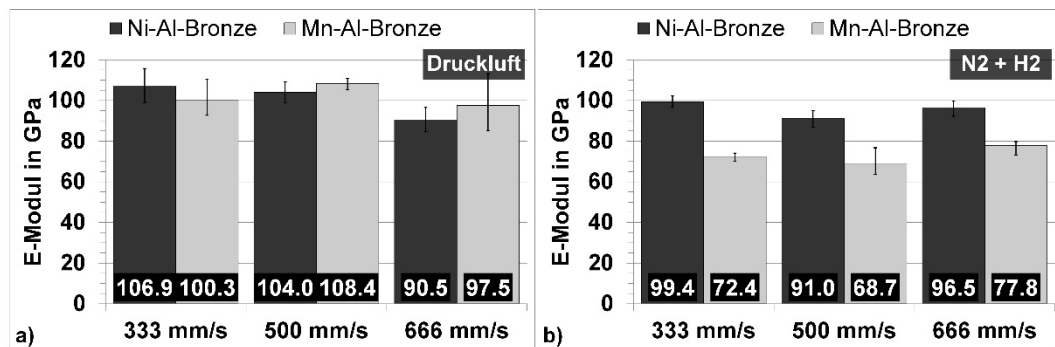


Abbildung 36 E-Moduln in GPa von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Die Messergebnisse für Variation 1b sind in Abbildung 36b vergleichend abgebildet und unterscheiden sich – analog zu Variation 1a – deutlich von den Massivmaterialien. Hinsichtlich der höchsten Werte offenbaren die Werkstoffe unterschiedliche Verhalten, indem diese für Ni-Al-Bronze beim niedrigsten und bei Mn-Al-Bronze beim höchsten Robotervorschub auftreten. Die niedrigsten Moduln hingegen weisen jeweils die Traversengeschwindigkeiten von 500 mm/s für beide Materialien auf.

Weiterhin zeigen beide Beschichtungsmaterialien im Vergleich zu den Beschichtungen aus Variation 1a – mit Ausnahme einer Probe – eine weitere, signifikante Abnahme der Moduln durch die Verwendung von N₂+H₂. Vergleichbar zu Adhäsion und Schichthärte sind die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen stärker hiervon betroffen, vgl. Kapitel 5.1.1 und 5.1.2.

Die Ergebnisse der Eigenspannungsmessungen sind in Abbildung 37 zusammenfassend als Tiefenprofile dargestellt. Aus Übersichtsgründen und auf Grund meist ähnlicher Ergebnisse wurde auf die Darstellung der Spannungen σ_y in Probenbreite verzichtet. Die Eigenspannungen σ_x entsprechen somit den Spannungen in Probenlänge (vertikal).

Im Allgemeinen zeigen alle Ni-Al-Bronze-Kurven der Variation 1a in Abbildung 37a einen Verlauf, welcher v.a. durch Zugspannungen bis zu einer Tiefe von mindestens 250 μm (Spitzenwerte bis maximal ca. 860 MPa nahe Oberfläche) geprägt ist. Danach fallen die Kurven ab und ändern später ihr Vorzeichen, wodurch sie dann Druckspannungen entsprechen. Die Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit weisen bei gleichzeitig geringstem oberflächennahen Spannungswert ein nahezu konstant hohes Eigenspannungsniveau bis etwa 200 μm auf. Danach fällt die Spannung zunächst leicht und dann sprunghaft zwischen 300 μm und 350 μm (entspricht etwa der Schichtdicke, siehe Tabelle 2), was zu einem Vorzeichenwechsel führt. Die Proben der niedrigeren Verfahrensgeschwindigkeiten hingegen weisen beide nahe der Probenoberfläche höhere Spannungen auf, zeigen daraufhin aber einen sofort sinkenden Verlauf, wobei für 333 mm/s die geringsten Spannungswerte zu beobachten sind. Der Vorzeichenwechsel hin zu Druckspannungen für Proben mit geringerer Verfahrensgeschwindigkeit entspricht ebenfalls den durchschnittlichen Schichtdicken, siehe Tabelle 2. Das Spannungstiefenprofil der Kurve von 500 mm/s liegt außerdem über einen weiten Bereich zwischen den Kurven von 333 mm/s und 666 mm/s. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen der Variation 1a in Abbildung 37b zeigen ebenso Zugeigenspannungen, allerdings bis zu einer Tiefe von mindestens 350 μm , sowie einen tendenziell fallenden Verlauf. Die Spannungen variieren insgesamt in geringerem Maße als bei den Ni-Al-Bronze-Beschichtungen und zeigen einen konstanten und gleichmäßigeren Abbau der Spannungen im Tiefenverlauf als für Ni-Al-Bronze. Die höchsten Spannungswerte treten wie zuvor bei den Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit auf und erreichen oberflächennah bis zu 530 MPa. Dies ist zwar ein deutlich geringerer Maximalwert, dafür bleibt die Kurve aber über das gesamte Tiefenprofil im Zugbereich. Demgegenüber sind die Spannungstiefenprofile von 333 mm/s und 500 mm/s einerseits vom Verlauf her nahezu identisch und andererseits bezüglich des Betrags niedriger als für 666 mm/s, insbesondere nahe der Probenoberfläche. Darüber hinaus zeigen beide Kurven eine Vorzeichenänderung zwischen 380 μm und 420 μm , wobei dies allerdings nur für die Kurve mit der Vorschubgeschwindigkeit 500 mm/s der durchschnittlichen Schichtdicke und somit dem Interface entspricht, siehe Tabelle 2. Weiterhin zeigt analog zu Ni-Al-Bronze die Kurve der Proben mit der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit die niedrigsten Spannungen.

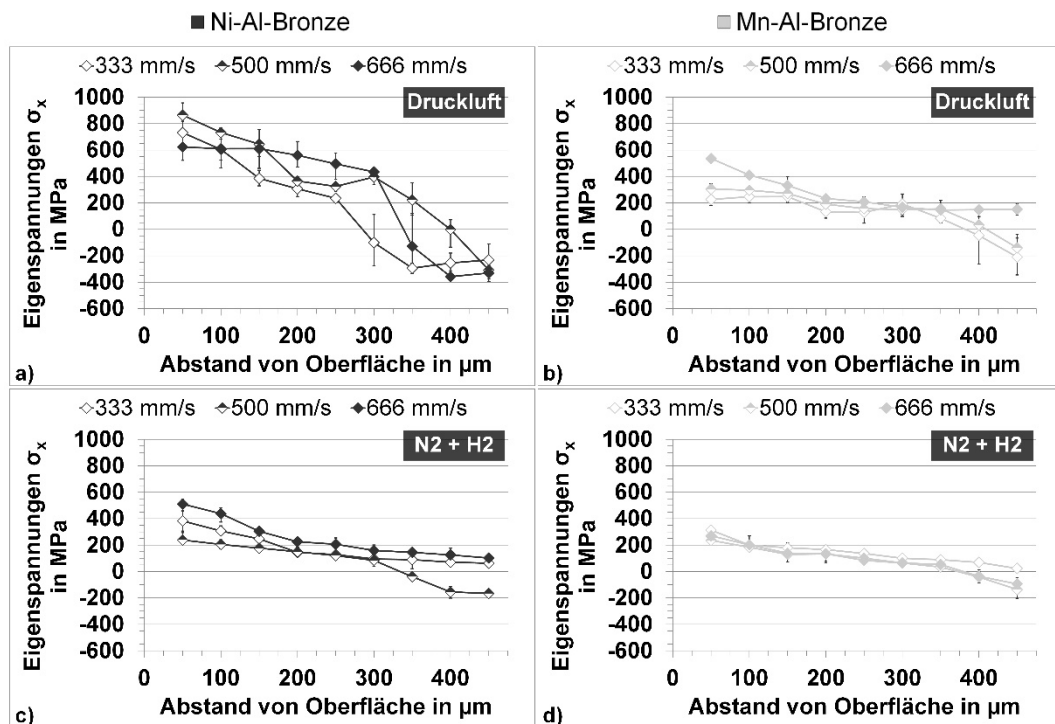


Abbildung 37 Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.

Die Ergebnisse der Spannungsmessungen für Variation 1b sind in Abbildung 37c und d gegenübergestellt. Die Eigenspannungskurven von Ni-Al-Bronze in Abbildung 37c zeigen im Allgemeinen einen linear abnehmenden Verlauf bis zu einer Tiefe von wenigstens 300 μm . Die höchsten Werte können dabei nahe der Oberfläche beobachtet werden und reichen bis zu einem Maximum von ca. 510 MPa. Druckeigenspannungen treten nur bei einer Verfahrensgeschwindigkeit von 500 mm/s in Bohrtiefen auf, welche noch nicht der durchschnittlichen Schichtdicke entsprechen, siehe Tabelle 3. Die Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit bzw. Anzahl der Lagen zeigen auch die höchsten Eigenspannungen über die gesamte Bohrtiefe hinweg. Daraufhin folgen direkt die Proben mit der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit, welche außerdem einen vergleichbaren Verlauf zeigen, der nur zu niedrigeren Werten hin verschoben wurde. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen zeigen ebenso einen linear abnehmenden Verlauf von Zugeigenspannungen bis zu einer Tiefe von mindestens 350 μm , siehe Abbildung 37d. Die Spannungen variieren jedoch in geringerem Maße als für Ni-Al-Bronze. Dies zeigt sich insbesondere für die Spannungstiefenprofile von 500 mm/s und 666 mm/s, die bzgl. Verlauf und Größenordnung nahezu identisch sind. Darüber hinaus

zeigen nur diese Kurven einen Vorzeichenwechsel hin zu Druckeigenspannungen, der wiederum noch nicht in Gänze dem Interface zwischen Substrat und Schicht entspricht, siehe Tabelle 3. Die höchsten Spannungswerte nahe der Oberfläche treten bei der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit auf, erreichen bis zu 313 MPa und bleiben außerdem über das gesamte Tiefenprofil im Zugbereich. Der Vergleich beider Materialien zeigt insgesamt geringere Zugeigenspannungen für Mn-Al-Bronze, vgl. Abbildung 37d und Abbildung 37c.

Die qualitativen Beobachtungen werden unterstützt durch den quantitativen Vergleich beider Materialien hinsichtlich der kumulativen Zugspannung, siehe Abbildung 38. Im Fall von Variation 1a fällt diese und die jeweilige Standardabweichung für Mn-Al-Bronze generell signifikant geringer aus als für Ni-Al-Bronze, siehe Abbildung 38a. Zudem weisen beide Materialien einen Anstieg der Werte mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit auf. Dieses Wachstum der kumulativen Zugspannung korreliert primär mit der steigenden Anzahl der in den Spritzversuchen verwendeten Lagen und nicht mit den Schichtdicken, vergleiche Tabelle 2 und Abbildung 38a. Dies ist für Ni-Al-Bronze bspw. gut ersichtlich im direkten Vergleich zwischen 500 mm/s und 666 mm/s, da hier die Anzahl der Überfahrten konstant ist, genauso wie die kumulative Zugspannung.

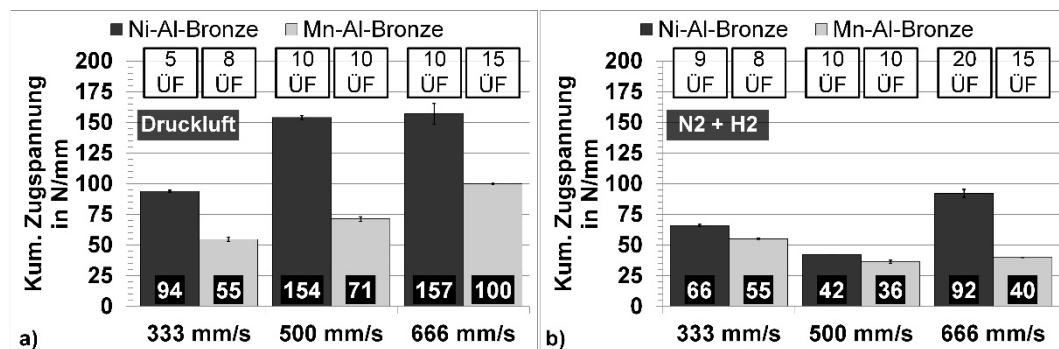


Abbildung 38 Kumulative Zugspannung in N/mm von a) Variation 1a und b) Variation 1b. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF).

Auch für Variation 1b in Abbildung 38b werden die o.g. Beobachtungen durch die kumulative Zugspannung bestätigt. Diese ist für Mn-Al-Bronze im direkten Vergleich zu Ni-Al-Bronze immer niedriger (analog Variation 1a). Allerdings ist der Unterschied für komplett identische Parameter – d.h. für die mittlere Verfahrensgeschwindigkeit – nicht so signifikant wie für die anderen Proben, welche wiederum eine Erhöhung der Lagenzahl aufweisen. Für beide Materialien ist darüber hinaus ein Rückgang von den Proben mit 333 mm/s hin zu 500 mm/s zu

beobachten. Diese Reduktion muss den erhöhten Verfahrensgeschwindigkeiten entsprechen, da sich die Anzahl der Überfahrten an dieser Stelle nur geringfügig ändert. Weiterhin korreliert ein signifikanter Anstieg der Anzahl der Lagen auch mit einer Erhöhung der kumulativen Zugspannung, was für die Änderung von 500 mm/s auf 666 mm/s für beide Materialien ersichtlich ist. Beim Vergleich der Materialien, zeigt sich für Ni-Al-Bronze ein stärkeres Wachstum, welches ebenfalls mit dem stärkeren Anstieg der Lagen zusammenhängt. Die Wirkung von N_2+H_2 als Zerstäubergas ist zunächst beim Vergleich der maximalen Eigenspannungen mit denen der druckluftgespritzten Beschichtungen aus Variation 1a deutlich sichtbar, vgl. Abbildung 37. Diese anfänglichen Werte fallen werkstoffabhängig unverkennbar niedriger aus, welches i.A. auch für den Rest der Eigenspannungskurven nahe der Probenoberfläche gilt. Die Ni-Al-Bronze-Schichten sind dabei von der Veränderung des Zerstäubergases weitest stärker betroffen als die Mn-Al-Bronze-Schichten, was sich auch bei Betrachtung der kumulativen Zugspannung in Abbildung 38 zeigt. Die Eigenspannungskurven als auch v.a. die kumulativen Zugspannungen liegen für diesen Werkstoff noch deutlicher unterhalb der vergleichbaren Schichten aus Variation 1a. Bei dieser Betrachtung sollten allerdings auch die höheren Lagenzahlen für 333 mm/s und 666 mm/s bezüglich der Ni-Al-Bronze-Proben berücksichtigt werden (für Mn-Al-Bronze sind diese vergleichbar).

5.1.10 Kavitationserosionsverhalten

Alle gemittelten Kavitationserosionskurven von Variation 1a zeigen i.A. einen ähnlichen Verlauf, siehe Abbildung 39a und b. Dieser ist zunächst durch ein exponentielles Wachstum bis zu einer Expositionsdauer von etwa 60 min charakterisiert. Im Anschluss daran steigen die Werte der Erosionstiefen eher linear an. Darüber hinaus zeigen beide Diagramme sehr ähnliche Trends in Bezug auf die Unterschiede hinsichtlich der Spritzparameter. Es ist ersichtlich, dass sich die Beschichtungen, welche mit Verfahrensgeschwindigkeiten kleiner gleich 500 mm/s gespritzt werden, nur unwesentlich unterscheiden und demzufolge ähnliche Erosionstiefen und -raten aufweisen. Im Gegensatz dazu zeigen die mit hohen Robotervorschüben von 666 mm/s hergestellten Beschichtungen höhere Materialverluste, welche in Bezug auf die Erosionstiefe etwa um den Faktor 1,4 bis 1,7 höher ausfallen als für die anderen Schichten. Für Mn-Al-Bronze ist dieser Unterschied insgesamt etwas geringfügiger ausgeprägt. Im Vergleich beider Bronzematerialien offenbaren die Mn-Al-Bronze Beschichtungen generell einen geringeren Materialverlust und damit eine bessere Kavitationserosionsbeständigkeit.

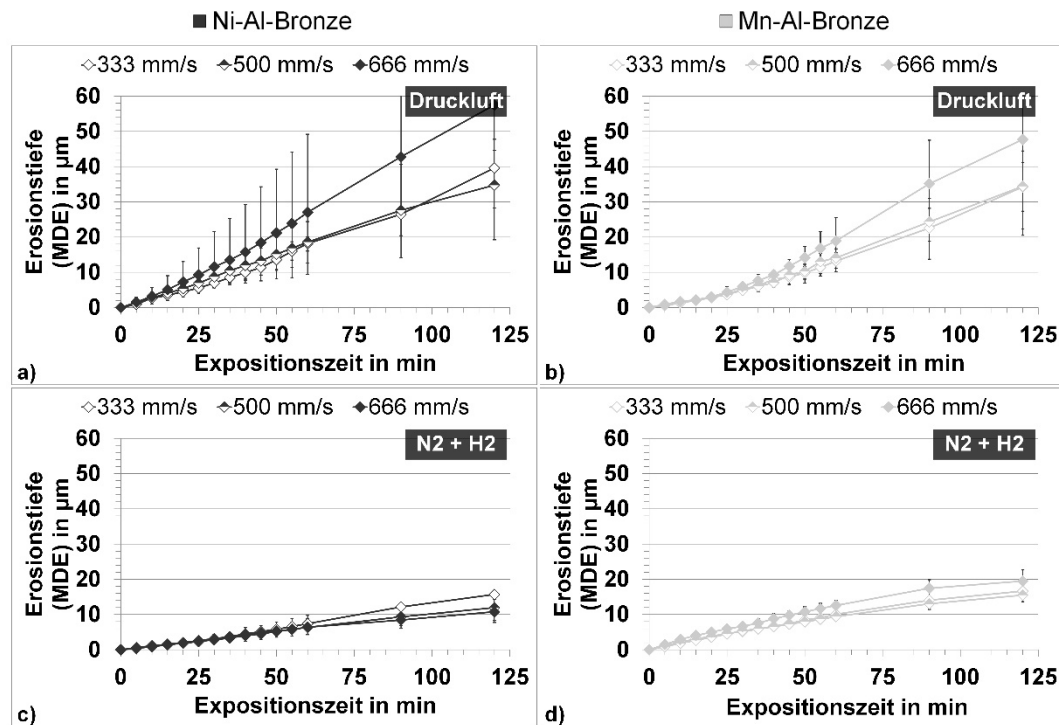


Abbildung 39 Mittlere Erosionstiefe (MDE) in μm von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.

In Bezug auf Variation 1b in Abbildung 39c und d zeigen sich für beide Materialien unterschiedliche Trends in Bezug auf die Kavitationserosionsbeständigkeit. Die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen zeichnen sich durch einen nahezu linearen Verlauf über die Prüfzeit aus, welcher letztlich zu einer maximalen Erosionstiefe von bis zu $16\ \mu\text{m}$ für die Proben mit einer Verfahrensgeschwindigkeit von $333\ \text{mm/s}$ führt. Die anderen Kurven für diesen Werkstoff enden bei einer Erosionstiefe von $11\ \mu\text{m}$ respektive $12\ \mu\text{m}$. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen sind andererseits durch ein lineares Wachstum bis zu einer Expositionszeit von ca. 60 min und einen anschließenden eher asymptotischen Verlauf charakterisiert. Dabei wird eine maximalen Erosionstiefe von $19\ \mu\text{m}$ für die Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit erreicht. Analog zu Ni-Al-Bronze weisen auch hier die Proben der anderen Robotervorschübe mit ca. $16\ \mu\text{m}$ bzw. $17\ \mu\text{m}$ kaum Unterschiede hinsichtlich der finalen Werte auf. Insgesamt weisen die nur geringfügig unterschiedlichen Erosionstiefen auf eine geringere Variation innerhalb der Beschichtungen hin. Im Vergleich beider Materialien zeigen die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen somit geringere und bezüglich des Verlaufs gleichmäßigere Materialverluste.

Die o.g. Beobachtungen bestätigen sich darüber hinaus auch in den finalen Erosionsraten der Variation 1a, siehe Abbildung 40a. So sind diese für die höchsten Verfahrensgeschwindigkeiten deutlich höher als für die anderen Proben. Neben geringeren Raten selbst manifestieren sich die Trends weiterhin in geringeren Standardabweichungen von Mn-Al-Bronze gegenüber Ni-Al-Bronze.

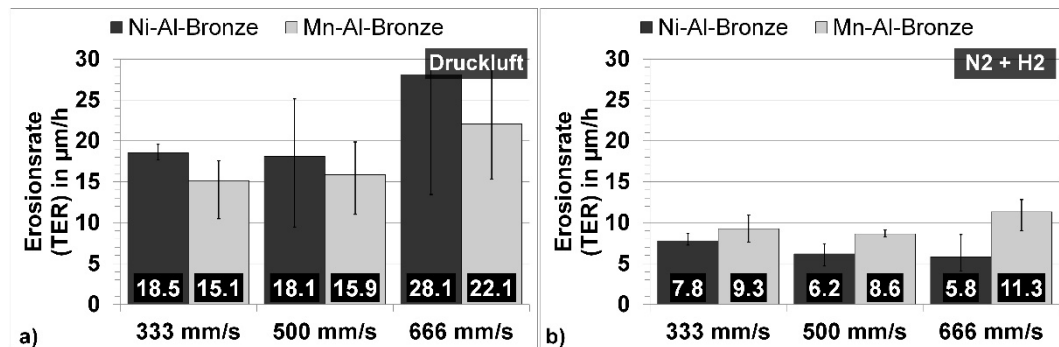


Abbildung 40 Finale Erosionsrate (TER) in µm/h von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Ähnlich verhält es sich für die finalen Erosionsraten der Variation 1b in Abbildung 40b. So fallen die Erosionsraten für Ni-Al-Bronze im direkten Vergleich mit Mn-Al-Bronze signifikant geringer aus. Darüber hinaus spiegeln sich die oben genannten Trends bezüglich der Erosionstiefen auch in den Erosionsraten wider, sodass für Ni-Al-Bronze eine Abnahme der Raten mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit festzustellen ist. Demgegenüber fällt die Erosionsrate des höchsten Robotervorschubs für Mn-Al-Bronze am größten aus, während sich die anderen Werte nur geringfügig unterscheiden. Infolgedessen können – im Gegensatz zur Variation 1a – die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen als kavitationserosionsbeständiger betrachtet werden.

In Abbildung 41 sind die Probenoberflächen nach dem Kavitationserosionstest vergleichend für Variation 1a dargestellt. Zunächst sind die ursprünglichen Probenoberflächen nur noch vereinzelt für beide Werkstoffe zu erkennen, wobei diese Anteile für Mn-Al-Bronze etwas höher ausfallen als für Ni-Al-Bronze, siehe Abbildung 41a und b. Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Spuren in Folge der Erosionsbelastung für Ni-Al-Bronze tiefer in Werkstoff hineinreichen. Beides stimmt mit den o.g. Ergebnissen bezüglich Erosionstiefen und –raten überein.

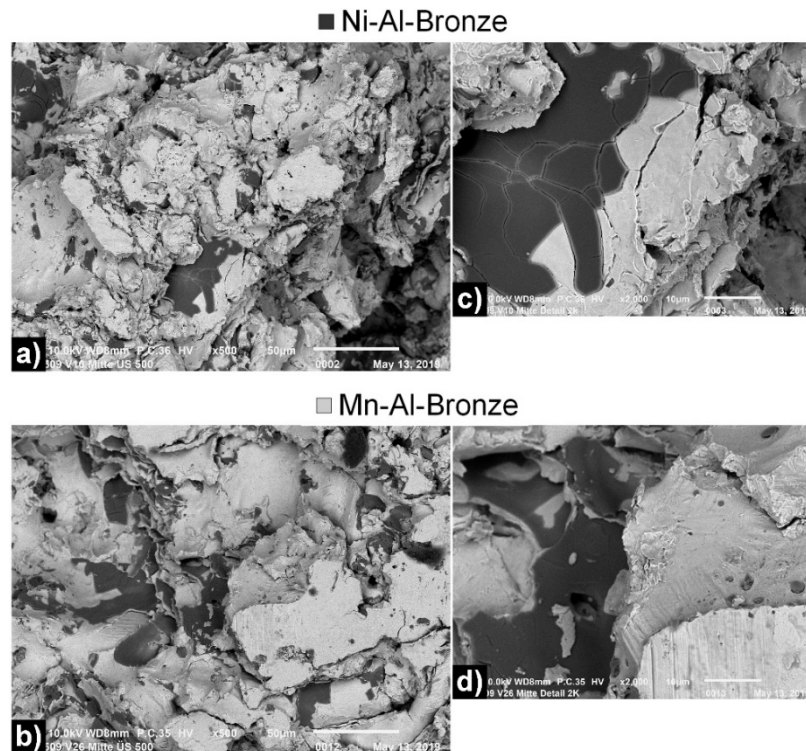


Abbildung 41 Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 1a. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.

Die kraterartigen Materialverluste, insbesondere in Abbildung 41a, zeigen hierdurch eine ausgeprägte Topologie. Davon abgesehen weisen beide Materialien großflächige Al-haltige Oxide (z.T. einige 10 μm lang) sowie nur geringe Anteile duktiler Ausbrüche und großflächige Partikelablösungen auf, siehe Abbildung 41c und d.

Die Probenoberflächen der Variation 1b nach dem Kavitationserosionstest sind in Abbildung 42 vergleichend dargestellt. Es ist zunächst deutlich erkennbar, dass im Vergleich zu Variation 1a generell kaum noch großflächige Oxide auftreten. Im direkten Vergleich der Werkstoffe in Abbildung 42a und b sind für Mn-Al-Bronze zum einen mehr und zum anderen größere Oxide erkennbar. Weiterhin zeigen diese Schichten einen deutlich tiefergehenden Materialverlust als die Ni-Al-Bronze-Schichten mit erhöhter Topografie. Außerdem sind für Ni-Al-Bronze größere Bereiche an verbleibender Probenoberfläche erkennbar. All diese Feststellungen korrelieren mit den o.g. Erosionsraten und -tiefen für Variation 1b. Im Detail wird darüber hinaus deutlich, dass beide Materialien im Vergleich zu Variation 1a eine generell deutlich feinere Oberflächenstruktur mit offensichtlich duktilen Strukturen aufweisen, siehe Abbildung 42c und d. Dies führt insgesamt zu einem homogenen Materialverlust.

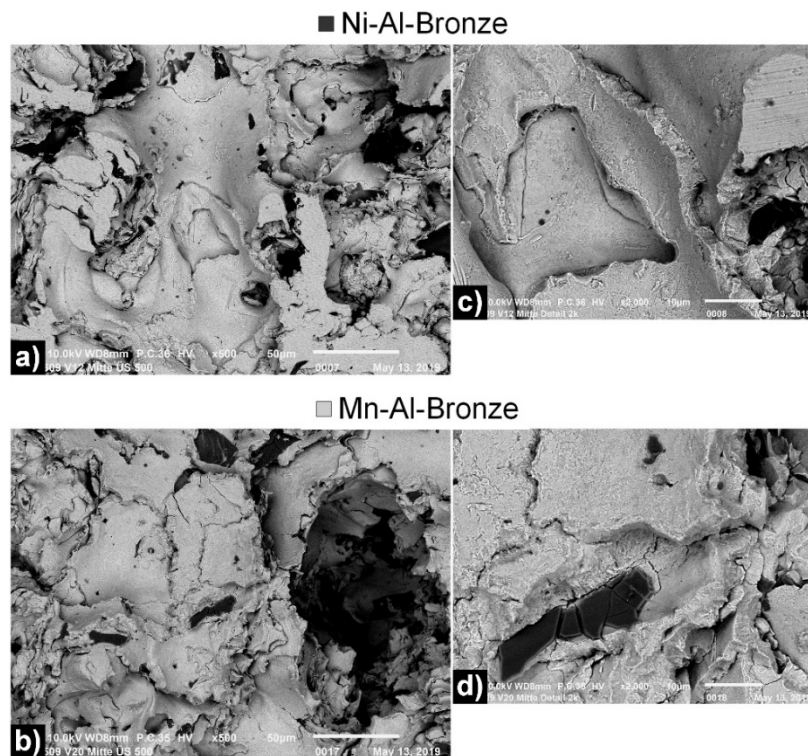


Abbildung 42 Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest (Variation 1b). Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.

Die Verwendung von N_2+H_2 als Zerstäubungsgas beeinflusst die beiden Spritzmaterialien demnach drastisch. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Erosionstiefen von Variation 1b und Variation 1a nach 120 min gegenüberstellt. Diese werden für Ni-Al-Bronze durchschnittlich um etwa 69 % und für Mn-Al-Bronze um ca. 55 % im Mittel verringert, vgl. Abbildung 39. In Bezug auf die Erosionsraten zeigt sich für Ni-Al-Bronze mit 68 % eine vergleichbar starke durchschnittliche Reduktion, während diese für Mn-Al-Bronze 44 % etwas schwächer ausfällt als für die Erosionstiefen, vgl. Abbildung 40. Anhand der Ergebnisse ist festzustellen, dass der Einsatz von N_2+H_2 die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen in Bezug auf die Kavitationserosionsbeständigkeit stärker beeinflusst als die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen.

5.2 Diskussion

Die zwei hauptsächlichen Einflussfaktoren, welche die Beschichtungseigenschaften unter üblichen industriellen Randbedingungen, d.h. unter Verwendung von Druckluft als Zerstäubergas bestimmen, sollen im Folgenden zuerst erläutert werden. Diese Einflüsse sind zum

einen die unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten – und damit Eigenspannungszustände – und zum anderen die beiden verschiedenen Bronzeworkstoffe.

Daraufhin werden die Auswirkungen des veränderten Zerstäubergases N_2+H_2 auf die verschiedenen Beschichtungseigenschaften näher erläutert. Zum einen sollen Veränderungen im Spritzprozess, der Adhäsion und den primären Schichteigenschaften wie Auftragswirkungsgrad betrachtet werden. Darüber hinaus soll auf die festgestellten Zusammenhänge zwischen Prozesskinematik, Werkstoffeigenschaften und Schichteigenspannungen genau eingegangen werden.

5.2.1 Druckluft: Einfluss des Werkstoffs

Die Ergebnisse für Variation 1a zeigten, dass für die schnellsten Verfahrensgeschwindigkeiten beider Materialien höhere Zugeigenspannungsverläufe und kumulative Zugspannungen auftreten als für die langsamen Robotervorschüben, vgl. Abbildung 37a und b sowie Abbildung 38a. Auf den ersten Blick wäre auf Grund höherer Substrattemperaturen bei den langsamen Verfahrensgeschwindigkeiten und damit potenziell höheren Abkühleigenspannungen eher ein umgekehrter Trend zu erwarten gewesen. Tatsächlich fallen die Oberflächentemperaturen für Proben mit der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit tendenziell höher aus, siehe Abbildung 32. Darüber hinaus ist, v.a. für Mn-Al-Bronze, auch eine hohe Inhomogenität der Temperaturverteilungen zu beobachten, welches in einer deutlichen Häufung der Temperaturspitzen resultiert, vergleiche Abbildung 33. Beide Feststellungen deuten für diesen Werkstoff allerdings auf stärkere exotherme Reaktionen hin. Wird weiterhin die Umwandlung hin zu den verschiedenen β -Modifikationen (inklusive Martensit), siehe Abbildung 28b und Abbildung 30, betrachtet, ist für Mn-Al-Bronze von Wechselwirkungen zum Eigenspannungszustand in Form von Spannungsabbau auszugehen. Es ist bekannt, dass Phasenumwandlungen Auswirkungen auf die Ausprägung von Eigenspannungen in lichtbogengespritzten Schichten haben [84], was sich für diesen Werkstoff bestätigen lässt. Unterstützt wird diese Hypothese auch durch die im Vergleich deutlich höheren Eigenspannungen und kumulative Zugspannung für die Ni-Al-Bronze Beschichtungen, welche gleichzeitig keine martensitischen Phasen enthalten. Dies ist auf Grund des signifikant niedrigeren Mn-Gehalts plausibel, da die martensitische Phase hierdurch bei Raumtemperatur erst stabilisiert wird [17].

Trotz der Präsenz dieser für das Kavitationserosionsverhalten prinzipiell eher negativ wirkenden Phasen [17, 103], zeigen die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen insgesamt ein besseres Kavitationserosionsverhalten.

Analog zum Eigenspannungszustand fallen sowohl die Erosionstiefen als auch die Erosionsraten für Mn-Al-Bronze niedriger aus, vergleiche Abbildung 39a und b sowie Abbildung 40a. Darüber hinaus sind die Beschichtungen unter Berücksichtigung der Streuungen als homogener anzusehen. Die Analysen der Probenoberflächen nach den Kavitationserosionstests bestätigen diese Ergebnisse, siehe Abbildung 41. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte auch in den geringeren Sauerstoffgehalten gegenüber den Ni-Al-Bronze-Schichten liegen, siehe Abbildung 29a. Diese hierdurch bedingten, in höherer Anzahl und inhomogener, auftretenden Porositäten und Oxide der Ni-Al-Bronze-Beschichtungen tragen somit zu den zunehmenden Materialabträgen bei. Diese Annahme wird weiterhin durch den erhöhten Materialverlust in den ersten 60 Minuten der Expositionszeit bestätigt, was auf einen starken Einfluss der Schichtdefekte hinweist. Neben etwas besseren Materialeigenschaften in Bezug auf die Quantität der Oxidation ist aber auch die Art und Weise der Oxidbildung selbst für den Werkstoff Ni-Al-Bronze von insgesamt größerer Bedeutung als für Mn-Al-Bronze. Aluminium stellt für Aluminium-Bronzen das wichtigste Legierungselement dar und bestimmt u.a. auch die Kavitationserosionsbeständigkeit entscheidend [17, 103]. Mangan wirkt zwar ebenfalls positiv in diesem Sinne, allerdings in weit schwächerer Form, so dass weitaus höhere Gehalte dieses Elements notwendig sind [17, 103]. Da das in den Werkstoffen präsente Aluminium hauptsächlich oxidiert, siehe Kapitel 5.1.3, und somit kaum in der Werkstoffmatrix präsent ist, wirkt sich dies auch nachteilig auf die Eigenschaften der resultierenden Schichten aus. Auf Grund des höheren Gehalts an Mangan innerhalb der Mn-Al-Bronze-Beschichtungen, sind diese nicht in der gleichen Weise von der übermäßigen Oxidation betroffen. Bestätigt wird dies z.T. ebenso durch die gegenüber dem Massivmaterial [17, 103] stark erhöhte elektrische Leitfähigkeit, insbesondere der Ni-Al-Bronze-Schichten, siehe Abbildung 31. Da bereits geringe Gehalte an Aluminium im Werkstoff die elektrische Leitfähigkeit von Aluminium-Bronzen gegenüber reinem Kupfer stark verringern, ist offensichtlich, dass das Aluminium hier nicht in dieser Form im Werkstoff gebunden ist. Zusammenfassend zeigt sich, dass die Proben mit der niedrigsten Traversengeschwindigkeit – und auch Lagenzahl – in Hinblick auf die Kavitationserosionsbeständigkeit, den Eigenspannungszustand und die Oxidation für beide Materialien die besten Eigenschaften aufweisen. Darüber hinaus haben diese Schichten auch die geringsten Härtewerte, welches partiell auf eine stärkere Verpressung der Schichten mit zunehmendem Robotervorschub und Lagenzahl hindeutet. Es

ist außerdem festzuhalten, dass die werkstoffseitigen Vorgänge vieles erklären, allein jedoch nur ein unvollständiges Bild ergeben. Große Bedeutung kommt ebenso der Prozesskinematik in Form von Vorschubgeschwindigkeit und Lagenzahl zu.

5.2.2 Druckluft: Einfluss der Prozesskinematik

Neben den zuvor genannten Mechanismen ist der wohl wichtigste Faktor, der zur Höhe und Ausprägung der Eigenspannungen beiträgt, der steigende Anteil an Abschreckeigenspannungen in Folge der zunehmenden Lagenzahl, vgl. Abbildung 37a und b sowie Abbildung 38. Abschreckeigenspannungen sind laut Literatur immer Zugeigenspannungen, vgl. Abbildung 10 und Kapitel 2.2.3. Dadurch werden die überlagerten Eigenspannungskurven mit zunehmender Verfahrgeschwindigkeit und insbesondere der Anzahl der Lagen sukzessive in den Zugbereich verschoben, vergleiche Abbildung 37a und b sowie Abbildung 38, was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [4, 77].

Die Ergebnisse der Kavitationserosionstests zeigten, wie zuvor bereits beschrieben, dass höhere Verfahrgeschwindigkeiten – und damit auch Anzahl an Lagen – zu höheren Erosionsraten und Materialverlusten führen, welches gleichbedeutend mit einer geringeren Kohäsion der Beschichtungen ist. Da die Kavitationserosionsbelastung mit einer Ermüdungsbelastung vergleichbar ist, tragen die hohen kumulativen Zugspannungen in den Schichten negativ zum Spannungsregime bei und verursachen einen schnelleren Materialverlust, vergleiche Abbildung 38a und Abbildung 40a. Es ist weiterhin erkennbar, dass auch der umgekehrte Fall zu beobachten ist. Eine geringe Lagenzahl resultiert in geringeren Zugeigenspannungen, kumulativen Zugspannungen und somit auch verbesserter Kavitationserosionsbeständigkeit. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die Anzahl der Lagen für Ni-Al-Bronze für 500 mm/s und 666 mm/s identisch ist, welches dann in vergleichbaren kumulativen Zugspannungen resultiert. Im Fall von Ni-Al-Bronze kommt an diesem Punkt die Beeinflussung durch die erhöhten Schichtdefekte zusätzlich zum Tragen, siehe Abbildung 29a.

Darüber hinaus fallen die E-Moduln für Proben mit höchster Verfahrgeschwindigkeit für beide Materialien weitaus niedriger aus, was zu einer geringeren Steifigkeit führt, siehe Abbildung 36a. Die Reduktion wiederum kann die Freisetzungsrates der Dehnungsenergie der Partikel und somit deren Adhäsion beeinflussen [77]. Dies könnte ebenfalls potenziell zu einer geringeren Kavitationserosionsbeständigkeit führen, scheint hier aber von untergeordneter Bedeutung zu sein, da sich bspw. die Werte der Haftzugfestigkeit für hohe Verfahrgeschwindigkeiten in Abbildung 26a nicht signifikant von den anderen Werten unterscheiden.

Insgesamt scheint die Höhe des Materialverlustes somit eher von Größe und Verlauf der oberflächennahen Eigenspannungen abhängig zu sein, vergleiche Abbildung 37a und b sowie Abbildung 38a mit Abbildung 39a und b sowie Abbildung 40a. MDE-Kurven mit niedrigen und mittleren Geschwindigkeiten zeigen vergleichbare und gleichmäßige Verläufe. Dasselbe gilt für die Spannungsverläufe, welche nach initial etwas höheren Werten sofort rapide sinken. Für die Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit ist dies hingegen nicht der Fall. Es ist in diesem Zusammenhang zu beachten, dass auf Grund der kumulativen Berechnungsmethode der Eigenspannungen gemäß der so genannten Integralmethode die initial berechneten (d.h. oberflächennahen) Werte etwas weniger genau sind als Spannungen in zunehmender Tiefe [100, 102]. Die Oberflächenrauheit zeigt für beide Materialien nahezu konstante Werte, während sich auch die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen nicht signifikant ändert. Beides scheint daher nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

5.2.3 N₂+H₂: Auswirkungen auf Spritzprozess, Adhäsion und primäre Schichteigenschaften

Durch die Verwendung von N₂+H₂ als Zerstäubergas wird der Lichtbogenspritzprozess in direkter Weise auf verschiedene Arten beeinflusst. Dies zeigt sich zunächst im überwiegend gesteigerten Auftragswirkungsgrad im Vergleich zu den Beschichtungen der Variation 1a, vgl. Tabelle 3 und Tabelle 2. Laut Literatur ist diese Tatsache auf den so genannten Hülleffekt (Englisch: „shroud effect“) zurückzuführen [6, 8]. Infolge der weniger reaktiven Atmosphäre und des damit reduzierten Abbrands entstehen größere Partikel. Darüber hinaus weisen die Partikel durch den verminderten Kontakt mit der Atmosphäre einerseits und die reduzierte spezifische Oberfläche andererseits auch eine geringere Oxidation während des Spritzprozesses auf [6, 8]. Die Analysen der chemischen Zusammensetzung in Kapitel 5.1.7 bestätigen dies indirekt durch einen deutlich Anstieg des Gehalts von sauerstoffaffinen Legierungselementen wie Al und Mn gegenüber Variation 1a, vgl. Tabelle 10 und Tabelle 11. Darüber hinaus offenbaren die N₂+H₂-gespritzten Schichten signifikant niedrigere Gehalte an Sauerstoff in den Schichten, vgl. Abbildung 29b. Somit kann die Wirkung des Hülleffekts durch die Ergebnisse der Variation 1b bestätigt werden. Es ist außerdem zu beobachten, dass die Oberflächentemperaturen im Beschichtungsaufbau durch den Einsatz des alternativen Gasgemisches und damit auch die thermischen Belastungen der Substrate verringert werden, vgl. Abbildung 32 und Abbildung 34 sowie Abbildung 33 und Abbildung 35. Darüber hinaus erfordert die feinere Oberflächenbeschaffenheit, vergleiche Abbildung 24b, eine geringere Nachbearbeitung der Schichten für die nachfolgenden Anwendungen.

Im Gegensatz zu den o.g. positiv zu erwähnenden Effekten zeigen einige Schichteigenschaften in Bezug auf die geplanten Anwendungen eher negative Trends. Sowohl die Haftzugfestigkeiten als auch die E-Moduln sinken für beide Materialien durch die Verwendung des alternativen Gasgemischs, vgl. Kapitel 5.1.1 Und 5.1.9. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen sind hiervon weitaus stärker betroffen als die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen. Wie die bereits erläuterten Prozessverbesserungen könnte auch die Reduktion dieser Kennwerte direkt auf den Hülleffekt zurückzuführen sein. Die Partikel erfahren tendenziell weniger Wärme, da eine exotherme Erwärmung auf Grund massiver Oxidation reaktiver Elemente wie Al und Mn weitestgehend unterbleibt. Damit wird die dem Prozess zugeführte thermische Energie verringert, was schließlich die Haftung und Elastizität der auftreffenden Partikel reduziert. Darüber hinaus zeigen allein die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen eine deutliche Härteabnahme durch den Wechsel des Zerstäubergases, vgl. Abbildung 27. Diese liegt vermutlich in der nahezu vollständigen Eliminierung der martensitischen β -Phase, vgl. Abbildung 28a und b sowie c und d, begründet und wird durch geringere Abkühlraten innerhalb des Beschichtungsprozesses im Vergleich zu Variation 1a verursacht. Letzteres wird durch die niedrigeren Maximaltemperaturen im Beschichtungsprozess und die Verschiebung der Temperaturverteilungen bestätigt, siehe Kapitel 5.1.8. Auch die Phasenanalysen weisen eine vermehrte Entstehung anderer β -Modifikationen mit feinen Ausscheidungen für beide Werkstoffe auf, wenngleich diese Ausscheidungen röntgenographisch kaum von der umgebenden Matrix zu trennen sind. Darüber hinaus ist für Mn-Al-Bronze der Anteil an α -Phase reduziert, zu der z.T. auch das überhitzte Widmannstätten'sche Gefüge gezählt werden kann. Beides ist auf Grund der reduzierten exothermen Reaktionen sowie veränderten Prozess-temperaturen und Abkühlbedingungen daher grundsätzlich plausibel.

5.2.4 N_2+H_2 : Effekt auf kohäsive Beschichtungscharakteristika

Für beide Materialien ist ein stark verbessertes Kavitationserosionsverhalten im Vergleich zu den Beschichtungen der Variation 1a zu beobachten, vgl. Abbildung 39c und d sowie Abbildung 40b. Dies ist vermutlich primär eine Folge der verbesserten Schichtqualität bzw. des stark reduzierten Sauerstoffgehalts. Die Verbesserung der Schichtkohäsion, vgl. Kapitel 5.1.3 und 5.1.4, äußert sich auch in deutlich feineren, duktil geschädigten Oberflächen, siehe Abbildung 42. Dennoch scheint auch der Elastizitätsverlust in diesem Zusammenhang eine Rolle zu spielen, vom dem die Mn-Al-Bronze-Schichten stärker betroffen sind, siehe Kapitel 5.1.9. Beides wird insbesondere durch die höhere Kavitationserosionsbeständigkeit von Ni-Al-Bronze gegenüber Mn-Al-Bronze belegt, was sich bezüglich der Ergebnisse von Variation

1a unterscheidet. Darüber hinaus profitieren die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen verstärkt von der Verwendung von N_2+H_2 in Bezug auf die Erhöhung des Hauptlegierungselements Al in der Werkstoffmatrix, welches nachweislich auch die Kavitationserosionsbeständigkeit erhöht [17]. Weiterhin bestätigt die geringere spezifische elektrische Leitfähigkeit diese gestiegene Konzentration von Al indirekt, vgl. beides Abbildung 46b und Tabelle 11 sowie die Ausführungen zum Effekt von Al auf die elektrische Leitfähigkeit in Kapitel 5.2.1. Auf Grund der Komplexität der Werkstoffe kann die elektrische Leitfähigkeit bis auf die Feststellung übermäßiger Oxidation nicht zur Charakterisierung der Schichten herangezogen werden.

Letztendlich werden die Schichteigenspannungen durch den Einsatz von N_2+H_2 drastisch reduziert, siehe Kapitel 5.1.9. Durch die Temperaturmessungen in Abschnitt 5.1.8 kann festgestellt werden, dass niedrigere Temperaturen auf den Substraten und während des Beschichtungsaufbaus auftreten und zusammen mit den verringerten Abkühlraten wesentlich zu dieser Tatsache beitragen. Die hierdurch stark reduzierten Zugeigenspannungen wirken sich offensichtlich ebenso positiv auf das Kavitationserosionsverhalten aus, vergleiche insbesondere Abbildung 38 und Abbildung 40. Im Vergleich zu den Beschichtungen der Variation 1a ist demnach zu beachten, dass die Änderung des Zerstäubergases die teilweise Dominanz der Eigenspannungen hinsichtlich der Beschichtungseigenschaften reduziert. Anstelle des Eigenspannungszustandes scheint der Gehalt an Defekten innerhalb der Schichten bei Verwendung einer Mischung aus N_2+H_2 von noch größerer Bedeutung zu sein, siehe Abschnitte 5.1.4 und 5.1.10. Während diese Betrachtungsweise für Ni-Al-Bronze insgesamt sinnvoll ist, zeigen sich für Mn-Al-Bronze jedoch Abweichungen. So haben die Proben der höchsten Traversengeschwindigkeit beispielsweise den geringsten Sauerstoffgehalt sowie eine sehr niedrige kumulative Zugspannung, zeigten aber im Kavitationserosionstest dennoch die schlechteste Performance der Schichten. Für diesen Werkstoff müssen demzufolge noch andere Mechanismen, wie etwa der starke Verlust an Härte und Elastizität betrachtet werden oder weitere mögliche Auswirkungen auf die Mikrostruktur wie z.B. die Phasenzusammensetzung.

Dennoch ist festzustellen, dass der Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit sowie der Lagenzahl generell verringert wird und damit auch speziell die Bedeutung der Abschreckeigenspannungen, siehe Kapitel 5.1.10 und 5.1.9. Die Anzahl der Lagen scheint hingegen erst bei exzessiver Erhöhung, wie z.B. für Ni-Al-Bronze von 10 auf 20 Lagen, von Bedeutung zu sein. Dies unterscheidet sich signifikant von den Beobachtungen für Variation 1a in Kapitel

5.2.2. Die unterschiedliche Anzahl der Überfahrten von Variation 1a zu Variation 1b für die Ni-Al-Bronze-Proben muss hierbei jedoch berücksichtigt werden.

5.3 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit auf die adhäsiven und kohäsiven Schichteigenschaften von Aluminiumbronzen unter üblichen Rahmenbedingungen im industriellen Umfeld untersucht. Die Hauptziele bestanden in der Bestimmung des Eigenspannungszustandes und der Kavitationserosionsbeständigkeit dieser Schichten. Es wurde festgestellt, dass höhere Zugeigenspannungen, insbesondere in der Nähe der Beschichtungsoberflächen, zu steigenden Materialverlusten im Kavitationserosionstest durch den Beitrag zur Oberflächenzerrüttung führen. Für Proben mit hoher Traversengeschwindigkeit und Lagenzahl resultierte das in den höchsten gemessenen Abträgen. Diese Schichten wiesen außerdem den höchsten Sauerstoffgehalt innerhalb der Versuchsreihe auf. Beschichtungen, die hingegen mit niedriger Verfahrensgeschwindigkeit und Lagenzahl gespritzt wurden, zeigten geringere Eigenspannungen infolge geringerer Anteile an Abschreckspannungen und weiterhin geringere Schäden durch Kavitationserosion. Darüber hinaus wiesen Mn-Al-Bronze-Beschichtungen gegenüber den Ni-Al-Bronze-Schichten geringere Eigenspannungen in Folge eines Spannungsabbaus sowie einen höheren Grad an Kavitationserosionsbeständigkeit auf. Ebenso fielen die Defektgehalte der Schichten bei höchster Lagenzahl und Traversengeschwindigkeit für Mn-Al-Bronze geringer aus. Zusammenfassend, dominieren Eigenspannungen und Anzahl der Schichtdefekte gemeinsam die Schichteigenschaften. Das Verhältnis aus Eigenspannungszustand, Kavitationserosionsbeständigkeit und weiteren kohäsiven Beschichtungseigenschaften zeigt, dass eine geringere Verfahrensgeschwindigkeit besser geeignet ist, um performante Beschichtungen unter üblichen industriellen Rahmenbedingungen herzustellen.

Des Weiteren wurde der Einfluss von Stickstoff und 2 % Wasserstoff im Vergleich zu Druckluft als Zerstäubergas für das Lichtbogenspritzverfahren anhand der ausgewählten Werkstoffe und Rahmenbedingungen untersucht. Auf den ersten Blick wurde der Spritzprozess selbst stark beeinflusst, was sich in verbesserten Auftragswirkungsgraden, reduzierten thermischen Belastungen der Substrate und einer feineren Oberflächenqualität niederschlug. Weiterhin wurde festgestellt, dass mit dieser Zerstäubergaszusammensetzung gespritzte

Beschichtungen im Vergleich zu konventionell gespritzten Schichten wie in Variation 1a verbesserte Schichtqualitäten aufwiesen. Beides ist primär auf den so genannten Hülleffekt zurückzuführen.

Infolgedessen wurden der Gehalt an Sauerstoff in den Schichten sowie der Abbrand wichtiger Legierungselemente während des Spritzens stark reduziert. Darüber hinaus waren eine beträchtlich erhöhte Kavitationserosionsbeständigkeit sowie reduzierte Eigenspannungen gegenüber den Schichten aus Variation 1a festzustellen. Temperaturmessungen bewiesen niedrigere Oberflächentemperaturen, durch welche dementsprechend die auftretenden Zug- und Eigenspannungen vermindert wurden. Folgerichtig reduzierte die Änderung des Zerstäubergases den Einfluss von Verfahrensgeschwindigkeiten sowie Lagenzahl und somit auch die Bedeutung der Abschreckspannungen für die Beschichtungseigenschaften. Die Anzahl der Lagen wirkte erst dann als wichtiger Faktor, insofern sie übermäßig erhöht wurde. Im Gegenzug schien der Gehalt an Defekten in der Schicht relevanter zu sein, konnte aber nicht als vollumfängliche Erklärung der Zusammenhänge bezüglich der Schichteigenschaften dienen. Hier zeigten sich z.T. auch Einflüsse der Phasenzusammensetzung. Materialeseitig profitierte Ni-Al-Bronze stärker von der Veränderung des Zerstäubergases und zeigte damit bessere Beschichtungseigenschaften gegenüber Mn-Al-Bronze. Im Gegensatz zu den vorgenannten positiven Effekten wurden jedoch die Haftzugfestigkeit, die E-Moduln und nur für Mn-Al-Bronze die Härte reduziert. Insgesamt ist festzuhalten, dass Schichten mit mittlerer Traversengeschwindigkeit bei geringer Lagenzahl, welche vergleichbar zu den denen der langsamen Robotervorschübe ist, in Hinblick auf die Anwendung die bislang besten Ergebnisse lieferten.

6 Variation 2: Änderung des Substratwerkstoffs

Die im folgenden erläuterten Ergebnisse der Variation 2 wurden bereits teilweise in [107] veröffentlicht und sollen, wie bereits für die Parameter in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, mit den Ergebnissen der Variation 1b aus Kapitel 5 verglichen werden.

6.1.1 Schichthärte

Im Vergleich der beiden Materialien liegen die Härtewerte von Mn-Al-Bronze weit unter denen von Ni-Al-Bronze, was i.A. mit den Trends der vorangegangenen Untersuchungen der Variation 1b übereinstimmt, siehe Abbildung 43.

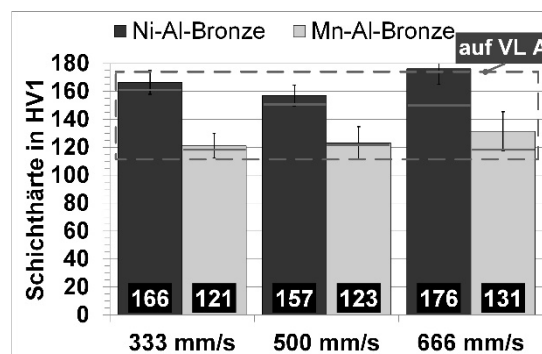


Abbildung 43 Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Darüber hinaus weisen beide Materialien die höchsten Werte für Proben mit der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit auf, welche dann auch höher liegen als für Variation 1b. Bei den Proben der beiden langsameren Geschwindigkeiten lassen sich dagegen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine signifikanten Unterschiede untereinander oder im Vergleich zu den auf Stahl beschichteten Proben feststellen.

6.1.2 Repräsentative Mikrostrukturen

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 44 zeigen typische Mikrostrukturen der farbgeätzten Schichten, welche durch begleitende EDS-Analysen derselben Bereiche ergänzt wurde. Die Betrachtung der Legierungselemente zeigt nur einige punktuelle Variationen in der Zusammensetzung und ist i.A. zu Variation 1b vergleichbar.

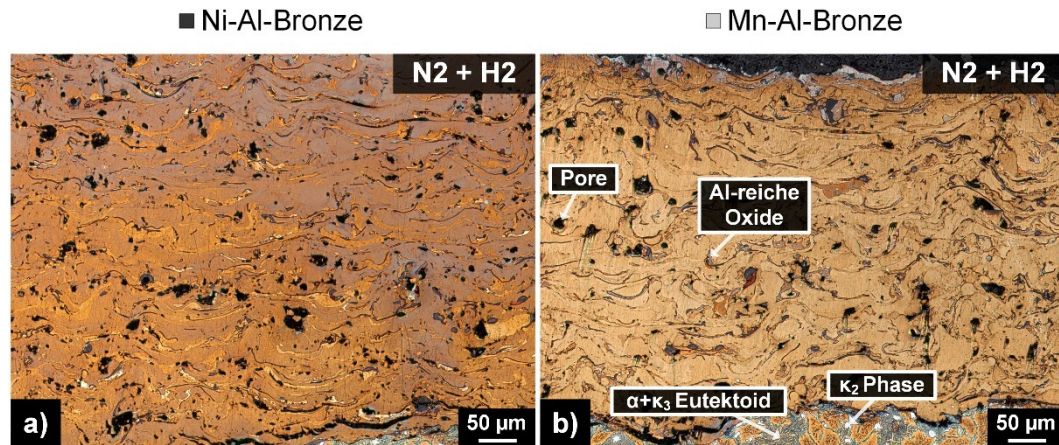


Abbildung 44 Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt.

So sind die Mikrostrukturen der Beschichtungen für beide Materialien sehr ähnlich und weisen eine gewisse Anzahl von Poren sowie Oxiden auf. Diese Oxide werden wieder hauptsächlich mit Al gebildet und sind im Schliff dunkelgrau abgebildet, während die Poren in schwarz erscheinen. Lediglich Mn-Al-Bronze-Beschichtungen haben außerdem einige kleinere, dunkler angeätzte Phasen, welche eher als $\alpha+\kappa_2$ bzw. β' , denn als β -Phase bezeichnet werden können, siehe Abbildung 44b. Im Vergleich zur Substratstruktur, welche ebenfalls sichtbar ist, sind hingegen keine größeren Ausscheidungen sichtbar. Diese Beobachtungen decken sich ebenfalls mit den Ergebnissen aus den Untersuchungen zu Variation 1b. Im Vergleich zu den bisherigen Untersuchungen an Stahlsubstraten scheinen die Beschichtungen auf den ersten Blick allerdings weniger große Oxidlamellen zu haben.

6.1.3 Quantitative Schichtanalysen

Die Ergebnisse der quantitativen Sauerstoffanalysen sind in Abbildung 45 zu sehen. Die erkennbaren Trends sind für beide Materialien verschieden. Ni-Al-Bronze zeichnet sich unter Berücksichtigung der Standardabweichungen durch nahezu unveränderte Werte bezüglich der unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten aus. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen hingegen haben bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 500 mm/s einen höheren Wert, während die anderen Werte fast identisch sind.

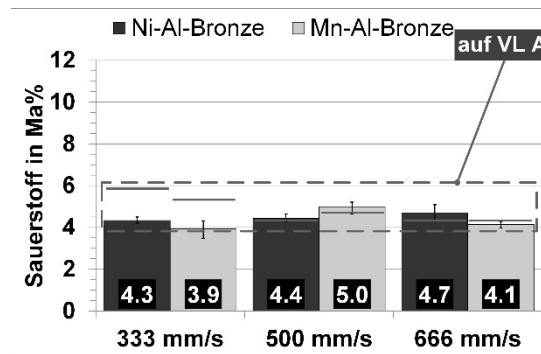


Abbildung 45 Sauerstoffgehalt in Ma% von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Bei diesen gleichartigen Werten ist der Sauerstoffgehalt der Mn-Al-Bronze-Beschichtungen außerdem ebenfalls niedriger als der der entsprechenden Ni-Al-Bronze-Beschichtungen. Der Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen der Variation 1b auf Stahlsubstraten zeigt i.A. ähnliche Werte für die Beschichtungen mit höheren Verfahrensgeschwindigkeiten. Zum anderen weisen beide Materialien eine deutliche Reduktion des Sauerstoffgehalts im Vergleich zu Variation 1b bei der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit auf.

6.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeitsmessungen variieren für beide Materialien erheblich, wie in Abbildung 46 zu sehen ist.

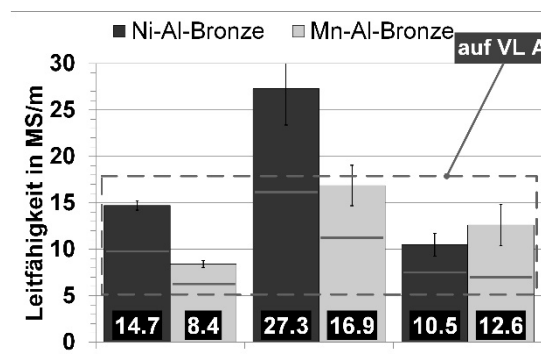


Abbildung 46 Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Die Proben mit einem Vorschub von 500 mm/s weisen die höchsten Werte auf. Außerdem liegen die Werte für Ni-Al-Bronze in einem weiteren Bereich als für Mn-Al-Bronze. Beide Beobachtungen stimmen prinzipiell mit den Ergebnissen der Variation 1b überein. Anders als bei diesen Ergebnissen sind die Standardabweichungen für Mn-Al-Bronze jedoch höher

als für Ni-Al-Bronze. Generell zeigen alle Schichten weitaus höhere Werte, als auch Standardabweichungen im Vergleich zu den auf Stahl gespritzten Schichten.

6.1.5 Moduln und Eigenspannungen

Ähnlich den bisherigen Variationen liegen auch die Ergebnisse der E-Moduln für Variation 2 deutlich unterhalb der Massivmaterialien, wobei Mn-Al-Bronze einen stärkeren Elastizitätsverlust aufweist, vgl. Abbildung 47 und Tabelle 1. Beides stimmt mit Variation 1b überein.

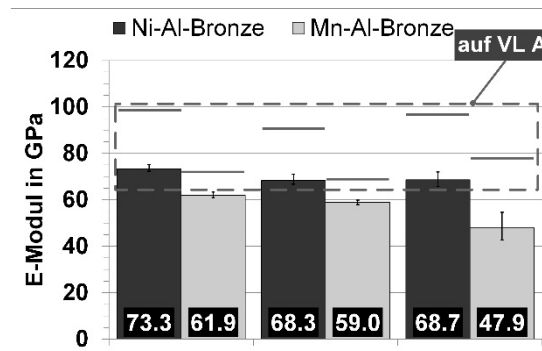


Abbildung 47 E-Moduln in GPa von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Zusätzlich zeigen beide Werkstoffe einen Trend leicht fallender Moduln mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit, welcher bei Mn-Al-Bronze stärker ausgeprägt ist. Die Streuungen sind i.A. gering, fallen jedoch für die Proben mit den höchsten Traversengeschwindigkeit etwas höher aus. Im Vergleich zu den auf Stahl gespritzten Schichten der Variation 1b zeigen die Schichten eine nochmalige allgemeine Abnahme der Moduln. Von dieser Verminderung ist Ni-Al-Bronze weitaus stärker betroffen als Mn-Al-Bronze, so dass die Werte für die verschiedenen Werkstoffe insgesamt enger beieinanderliegen als für die vorherige Variante. Gleichzeitig stellen die Werte die bislang niedrigsten Moduln aller Variationen dar.

Im Allgemeinen zeigen die Eigenspannungskurven einen linear abnehmenden Verlauf von Zugspannungen bis zu einer Tiefe von ca. 300 μm , was generell mit den auf Stahl gespritzten Schichten vergleichbar ist, siehe Abbildung 48. Die höchsten Werte sind analog nahe den Oberflächen zu beobachten, die bei beiden Werkstoffen bis zu etwa 240 MPa reichen. Darüber hinaus zeigen beide Schichtwerkstoffe eine Vorzeichenänderung bei 500 mm/s Verfahrensgeschwindigkeit in einer Tiefe, die in etwa der Schichtdicke entspricht, vgl. Tabelle 4. Bei Mn-Al-Bronze weist die mit dem höchsten Vorschub gespritzte Beschichtung eine Änderung hin zu Druckspannungen auf, welche allerdings nicht mit der Schichtdicke zu korrelieren scheint. Weiterhin zeigen die Proben mit der geringsten Verfahrensgeschwindigkeit für

beide Materialien einen nahezu konstanten und gleichmäßig verteilten Betrag an Eigenspannungen über das gesamte Tiefenprofil.

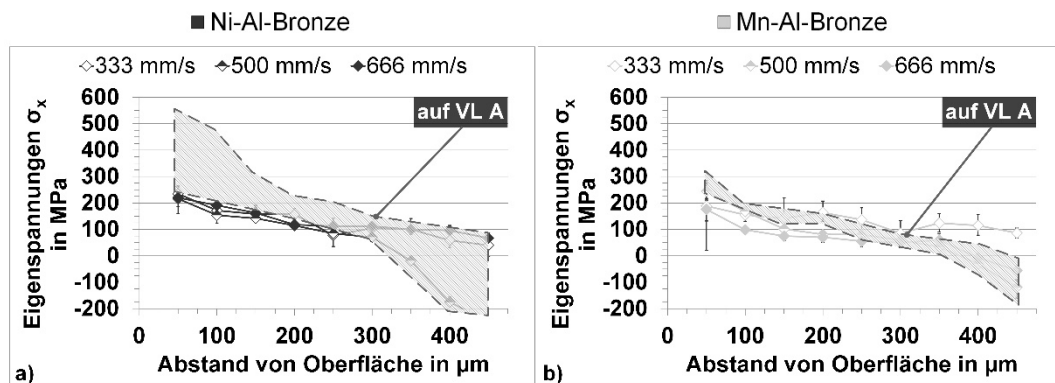


Abbildung 48 Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von Variation 2. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von Variation 1b.

Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen ist der geringste Spannungswert für Mn-Al-Bronze und nahe der Oberfläche festzustellen. Überdies decken die Kurven von Mn-Al-Bronze einen größeren Wertebereich im Vergleich zu Ni-Al-Bronze bis zu einer Tiefe von 300 μm ab. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Variation 1b. Hinsichtlich des allgemeinen Verlaufs der Kurven und der Abfolge der Spannungswerte zum Ende des Tiefenprofils ähneln die Spannungen jedoch den bisherigen Erkenntnissen. Gleichzeitig sind die Spannungen im Vergleich zu den auf Stahl gespritzten Schichten bis zu einer Tiefe von 300 μm deutlich verringert, was in Abbildung 48 deutlich zu erkennen ist. Dadurch wird folglich auch die Steigung der Kurven vermindert.

Die Reduktion der Spannungen wird auch durch die kumulative Zugspannung bestätigt, welche im Vergleich zu Variation 1b niedriger ausfällt, wie in Abbildung 49 zu sehen ist. Es ist zudem zu beobachten, dass Ni-Al-Bronze von dieser Reduktion wesentlich stärker betroffen ist als Mn-Al-Bronze. Bei beiden Werkstoffen ist hingegen eine Abnahme für die Proben von 333 mm/s hin zu 500 mm/s zu beobachten, so dass die Werte für beide Werkstoffe letztlich identisch sind. Diese Reduktion der Zugspannung korrespondiert mit den steigenden Verfahrensgeschwindigkeiten, da die Anzahl der Lagen nur geringfügig verändert wurde, vgl. Abbildung 49.

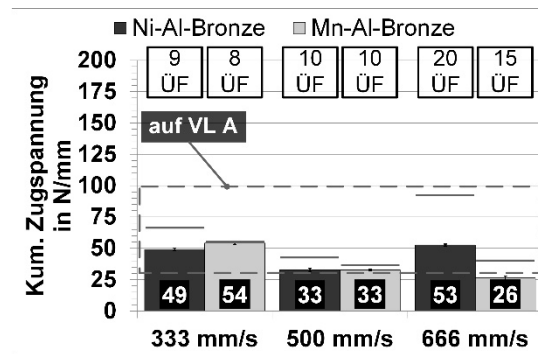


Abbildung 49 Kumulative Zugspannung in N/mm von Variation 2. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF). Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Darüber hinaus korreliert eine signifikante Erhöhung der Lagenzahl auch mit einem Anstieg der kumulativen Zugspannung für Ni-Al-Bronze, welches sich in der Veränderung der Werte von 500 mm/s zu 666 mm/s zeigt. Der Wert für letzteren Vorschub wiederum ähnelt der kumulativen Zugspannung für 333 mm/s. Bei Mn-Al-Bronze jedoch ist eine solche Erhöhung nicht erkennbar; die kumulative Zugspannung sinkt im Gegenteil sogar noch weiter.

6.1.6 Kavitationserosionsverhalten

Beide Materialien zeigen ähnliche Trends, wenn auch in geringfügig unterschiedlichen Erosionstiefen, wie in Abbildung 50 zu erkennen ist.

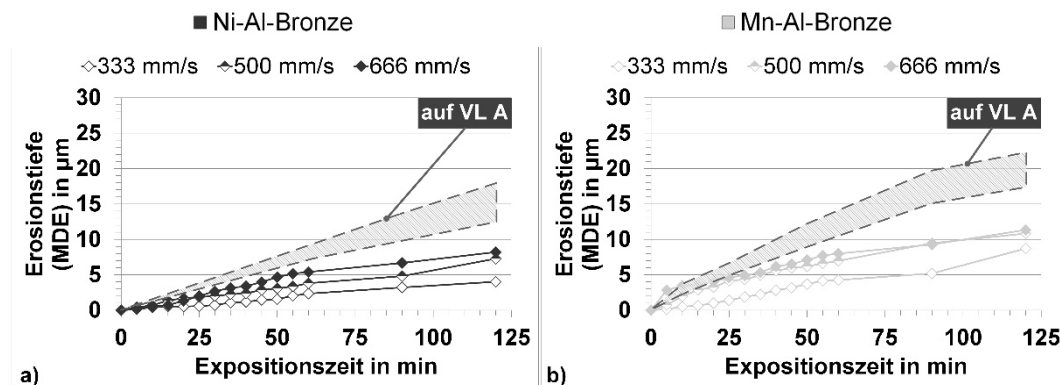


Abbildung 50 Mittlere Erosionstiefe (MDE) in µm von Variante 2. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von Variation 1b.

Die Ni-Al-Bronze-Schichten zeichnen sich durch einen nahezu linearen Verlauf über die gesamte Expositionszeit aus, so dass sich finale Werte zwischen ca. 4 µm und 8 µm ergeben. Mn-Al-Bronze-Schichten hingegen wachsen linear bis zu einer Zeit von ca. 60 min. Danach folgen die Kurven einem eher asymptotischen Verlauf mit finalen Werten zwischen

9 μm und 11 μm , siehe Abbildung 50. Ni-Al-Bronze weist somit generell weniger Materialverlust auf, was mit den Untersuchungen der Variation 1b übereinstimmt. Darüber hinaus zeigen beide Werkstoffe den Trend einer zunehmenden Erosion mit steigender Verfahrensgeschwindigkeit, wobei die endgültigen Erosionstiefen bei den niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeiten signifikant geringer sind als bei den höheren. Dieser eindeutige Trend unterscheidet sich von den Ergebnissen der Variation 1b. Im Vergleich zu den auf Stahlsubstraten gespritzten Proben weisen die Beschichtungen um ca. 24 % bis 74 % geringere Erosionstiefen auf.

Die bereits beschriebenen Tendenzen werden durch die berechneten Erosionsraten bestätigt, die in Abbildung 51 dargestellt sind.

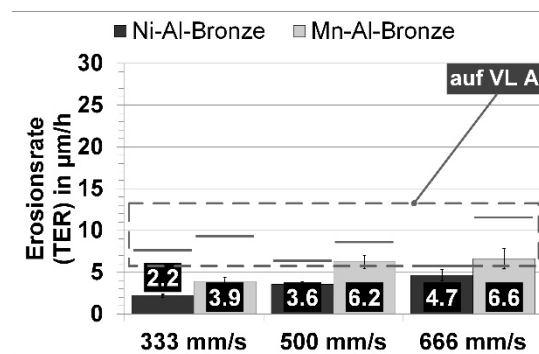


Abbildung 51 Finale Erosionsrate (TER) in $\mu\text{m/h}$ von Variation 2. Die grauen Linien zeigen die Werte von Variation 1b.

Die Erosionsrate steigt analog zu den Erosionstiefen ebenfalls mit zunehmender Verfahrensgeschwindigkeit, wobei Ni-Al-Bronze niedrigere Werte als Mn-Al-Bronze aufweist. Darüber hinaus zeigen Mn-Al-Bronze-Schichten im Vergleich höhere Standardabweichungen. Auch hier sind für die Proben mit der niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeit wesentlich geringere Werte als für die Proben mit höheren Robotervorschüben zu beobachten. Weiterhin sind die Beträge der Erosionsraten im Vergleich zu Variation 1b zwischen ca. 20 % und 72 % reduziert.

Die Probenoberflächen im Anschluss an den Kavitationserosionstest sind in Abbildung 52 dargestellt. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass für beide Werkstoffe im Vergleich zu den Schichten der Variation 1b größere Anteile an initialer Probenoberfläche vorhanden sind. Im direkten Vergleich der Werkstoffe scheinen hierbei für Ni-Al-Bronze etwas größere zusammenhängende Bereiche vorhanden.

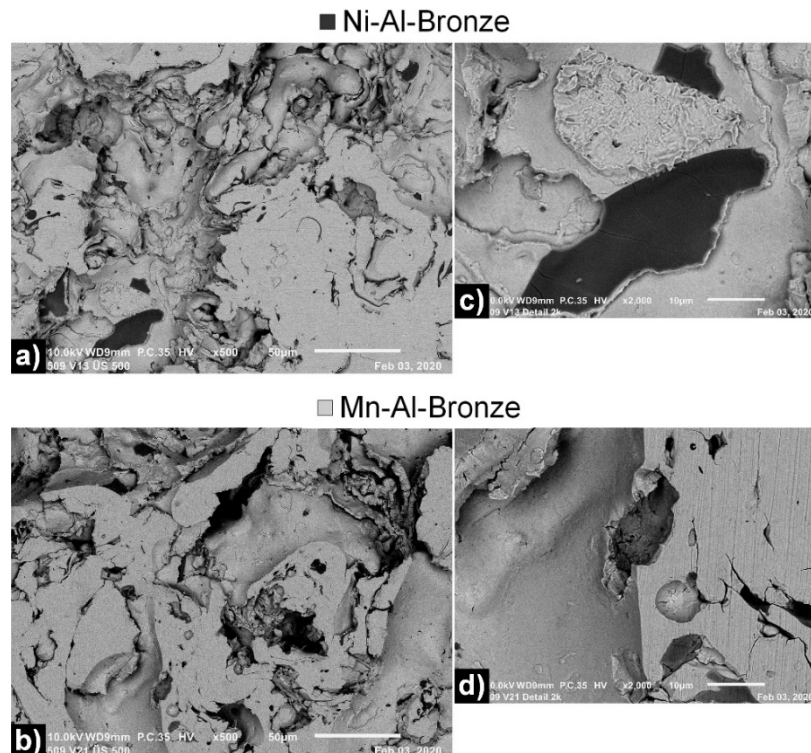


Abbildung 52 Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 2. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.

Auf der anderen Seite sind vereinzelt noch etwas größere Oxide für diesen Werkstoff ersichtlich, während dies für Mn-Al-Bronze nicht festgestellt werden kann, vergleiche Abbildung 52a und b. Dies unterscheidet sich von den Ergebnissen der vergleichbaren Schichten auf Stahl. Insgesamt weisen beide Probenoberflächen hingegen nur wenig Topologie auf. Für Mn-Al-Bronze sind diesbezüglich mehrere, größere Ausbrüche ersichtlich, wenngleich diese geringer ausfallen als für Variation 1b. Bezüglich der Morphologie ist hier denkbar, dass die größeren Oxide bereits erodiert sind. Des Weiteren sind für Ni-Al-Bronze in den bereits erodierten Gebieten sehr großflächige duktile Bereiche zu sehen, was in dieser Menge weder für die bisherigen Schichten der Variation 1b, noch für Mn-Al-Bronze erkennbar ist, vergleiche Abbildung 52c und d. Diese Faktoren bestätigen den geringeren Materialabtrag hin. Schließlich zeigen die Ni-Al-Bronze-Schichten unter Berücksichtigung von Erosionstiefe und -rate weniger und gleichzeitig regelmäßige Materialverluste sowie homogene Erosionsraten, welche mit den Beobachtungen der getesteten Oberflächen korrelieren. Die

Ni-Al-Bronze-Schichten können als kavitationserosionsbeständiger angesehen werden. Generell sind die Beschichtungen der Variation 2 widerstandsfähiger als ihre Entsprechungen auf Stahl.

6.2 Diskussion

Nachfolgend sollen die Auswirkungen des veränderten Substratwerkstoffs auf die Beschichtungseigenschaften betrachtet werden. Einerseits sollen Veränderungen im Spritzprozess sowie grundlegende Schichteigenschaften in Folge geänderter Prozessbedingungen analysiert werden. Darüber hinaus soll auf die zuvor festgestellten Zusammenhänge zwischen Prozesskinematik, Werkstoffeigenschaften und Schichteigenspannungen eingegangen werden.

6.2.1 Wechselwirkungen mit dem Spritzprozess und grundlegende Beschichtungseigenschaften

Zunächst sind leichte Veränderungen des Auftragswirkungsgrads (DE) und der Schichtdicke im Vergleich zu den auf Stahl gespritzten Schichten der Variation 1b zu erkennen, siehe Tabelle 4. Während der DE teilweise ansteigt, sind die Schichtdicken tendenziell etwas geringer. Diese Unterschiede zu den auf Stahl gespritzten Schichten könnten z.T. durch die Unterschiede der Duktilität einerseits und der Wärmeabführung andererseits erklärt werden. Während die Stahlsubstrate in Folge des Strahlprozesses stark verformt wurden, schienen die Ni-Al-Bronze-Substrate kaum beeinflusst zu werden, vgl. Abbildung 44. Dies spricht für unterschiedliche Duktilitätsreserven der Substrate. Weiterhin zeigen ähnliche Substrate und Beschichtungsmaterialien vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich der thermischen Ausdehnung, welches in einer homogenen Abkühlung nach dem Spritzprozess resultiert. Beide Faktoren verändern damit die Art und Ausbildung der Tröpfchen beim Aufprall auf den Substraten. Die Aufpralleigenschaften der Partikel und somit auch der Schichtaufbau bzw. die Morphologie werden durch eine verstärkte Abflachung selbiger sowie die homogenere Abkühlung der sich ausbildenden Schicht beeinflusst. Ein anderer Punkt, welcher diese Hypothese stützt, ist das Auftreten – von im Vergleich zu Variation 1b – kleineren und dünneren Oxidschlieren, was wiederum eine sekundäre Folge des veränderten Schichtbildungsmechanismus ist. Mit der höchsten Anzahl an Lagen erreicht gleichzeitig auch die Härte ein Maximum, vgl. Tabelle 4 und Abbildung 43, was sich ebenfalls signifikant von den bisherigen Untersuchungen auf Stahlsubstraten unterscheidet. Unter Umständen spielen auch hier die veränderte Schichtbildung und damit möglicherweise andere, durch den Schichtaufbau hin-

durch vererbte Duktilitätsreserven in Form von Aufprallenergie eine Rolle. Unter dieser Annahme könnte die höhere Härte aus der stark gestiegenen Anzahl der Lagen bei höheren Verfahrensgeschwindigkeiten resultieren.

6.2.2 Korrelation von Eigenspannungen, kohäsiven Eigenschaften und Mikrostruktur

Bei beiden Bronzeworkstoffen ist ein deutlich verbessertes Kavitationserosionsverhalten im Vergleich zu den auf Stahl gespritzten Schichten der Variation 1b zu beobachten, insbesondere bei den Beschichtungen mit den geringsten Verfahrensgeschwindigkeiten. Dies ist u.a. eine Folge des stark reduzierten Sauerstoffgehaltes und der damit verbesserten Schichtkohäsion, vergleiche Kapitel 6.1.3 und 6.1.6. Der in Folge des veränderten Substratwerkstoffs beeinflusste Schichtaufbau und größere Duktilitätsreserven der Partikel spielen hierbei ebenso eine Rolle, wie in Abbildung 52 deutlich wird. Darüber hinaus sind die Ni-Al-Bronze-Schichten im Vergleich zu den Mn-Al-Bronze-Schichten analog zu Variation 1b unverändert überlegen, was auf die verbesserte Mikrostruktur und die damit verbundene bessere Kavitationserosionsbeständigkeit zurückzuführen sein dürfte. Dennoch ist der Sauerstoffgehalt bei Proben mit niedrigster und höchster Verfahrensgeschwindigkeit nahezu identisch, siehe Kapitel 6.1.3. Demzufolge können die Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen allein die Verbesserungen des Kavitationswiderstandes nicht vollständig erklären.

Bei genauerer Betrachtung wird deutlich, dass die Schichteigenspannungen nicht nur in der absoluten Höhe, sondern vor allem auch im Verlauf und damit hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (Anteile von Abschreck- und Abkühleigenspannungen) verändert werden, siehe Kapitel 6.1.5. Die Proben mit der geringsten Verfahrensgeschwindigkeit weisen zwar den höchsten Kavitationserosionswiderstand auf, zeigen aber auch den konstantesten Betrag an Eigenspannungen in der gesamten Beschichtung und reduzieren damit den Spannungsgradienten innerhalb der Schicht. Dieser Effekt wirkt sich gleichermaßen auf beide Materialien aus und führt zu weniger Spannungen in der Nähe der Beschichtungsoberfläche, was für die potenzielle Anwendung eher von Bedeutung ist und die Kavitationserosionsbeständigkeit der Schichten erhöht. Die kumulativen Zugspannungen sind bei diesen Proben zwar nicht die geringsten im Vergleich innerhalb der Variation, aber dennoch weitaus geringer als bei den entsprechenden Beschichtungen auf Stahl. Ni-Al-Bronze-Schichten erreichen hier zudem Werte, welche nahe denen der Mn-Al-Bronze-Schichten liegen, was sich von den bisherigen Beobachtungen in Variation 1a und b unterscheidet. In Folge der stark gestiegenen Lagenzahl für den höchsten Robotervorschub steigen auch die Zugspannungen bei Ni-Al-Bronze

wieder an, wenngleich die Verfahrensgeschwindigkeit höher ist. Beides ist auf den stark reduzierten Anteil der Abkühleigenspannungen aufgrund ähnlicher Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat zurückzuführen. Stattdessen spielen Abschreckspannungen bei höherer Lagenzahl eine größere Rolle, was sich zum einen im gleichmäßigen Verlauf der Spannungskurven und zum anderen auch in Übereinstimmung mit der Literatur [4, 16, 77] zeigt. Im Gegensatz dazu zeigen Mn-Al-Bronze-Schichten sogar eine gewisse Reduktion der kumulativen Zugspannung für die höchste Lagenzahl und ein größeres Spannungsregime insgesamt. Dies könnte eine Folge der verbleibenden Abkühleigenspannungen aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den beiden Bronzeworkstoffen und somit eines gewissen Spannungsabbaus sein. Das bedeutet, dass sich nicht nur die Zugeigenspannungen allgemein negativ auswirken können, sondern auch der Gradient und damit die Verteilung innerhalb der Beschichtung eine größere Rolle spielen. In Bezug auf die ermüdungsähnliche und durch Oberflächenzerrüttung dominierte Kavitationserosion ist dies offensichtlich insbesondere in der Nähe der Oberfläche von größerer Bedeutung als bislang für die anderen Variationen festgestellt werden konnte

Die Messungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit variieren hingegen sehr stark, siehe Kapitel 6.1.4. Die Erläuterungen, die in Kapitel 5.2 für Kombinationen der Bronzeworkstoffe mit Stahlsubstraten gegeben wurden, können offensichtlich nicht auf diese Materialkombination übertragen werden. Es ist daher nicht klar, ob die Messmethode für diese Werkstoffpaarung geeignet ist. Die Elastizitätsmodule nehmen für beide Werkstoffe durch Veränderung des Substrats ab, wobei die Ni-Al-Bronze-Schichten weitaus stärker betroffen sind als die Mn-Al-Bronze-Schichten. Dieser Rückgang könnte direkt auf die im vorherigen Abschnitt beschriebene Veränderung der Schichtbildung zurückzuführen sein und spielt in Bezug auf die Kavitationserosionsbeständigkeit ebenso eine gewisse Rolle.

6.3 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurden die Auswirkungen der Änderung des Substratwerkstoffs zu Ni-Al-Bronze auf die Beschichtungseigenschaften bei identischer Zerstäubergaszusammensetzung, Kinematik sowie denselben Spritzparametern wie in Variation 1b untersucht und mit deren Ergebnissen verglichen.

Die Verwendung von Bronzesubstraten verminderte bei ansonsten identischen Rahmenbedingungen gegenüber Variation 1b zunächst den Einfluss der Eigenspannungen. Dies betraf

insbesondere die Abkühleigenspannungen bis zu einem gewissen Grad, welches sich anhand der Verläufe der Spannungskurven selbst sowie der Reduktion der kumulativen Zugspannungen andererseits zeigte. Dies wiederum beeinflusste primär die Kavitationserosionsbeständigkeit im positiven Sinne durch eine Veränderung des Beitrags zur Oberflächenzerrüttung. Eine gleichmäßigere Verteilung der Eigenspannungen mit geringeren Gradienten in der Nähe der Schichtoberfläche scheint neben der absoluten Höhe selbst für die kohäsiven Beschichtungseigenschaften demzufolge von größerer Bedeutung zu sein als bislang festgestellt werden konnte. Dadurch wurden Erosionstiefen und –raten im Vergleich zu den Schichten auf Stahlsubstraten drastisch reduziert. Darüber hinaus zeigten die Schichten ebenso stark reduziert Sauerstoffgehalte und eine leicht andere Schichtmorphologie, was sich ebenfalls positiv auf das Kavitationserosionsverhalten auswirkt. Diese reduzierten Gehalte an Schichtdefekten könnten ebenso wie die zunächst widersprüchlich erscheinenden Veränderungen bei DE, Schichtdicke und Härte eine Folge einer Veränderung des Schichtaufbaus durch die Veränderung des Substrats sein. Die Partikel erfahren eine andere Deformation beim Aufprall in Folge der anderen elastischen Eigenschaften des Substrats, was sich partiell auch durch die Schicht hindurch zu vererben scheint.

7 Variation 3: Anpassung der Wärmeführung im Spritzprozess

Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse der Variation 3 sind z.T. bereits in [108] veröffentlicht worden. Wie in Kapitel 3.2.2.3 beschrieben, werden die Ergebnisse der Variation 3a mit Variation 1a verglichen, da für beide Druckluft als Zerstäubergas verwendet wurde. Im Gegensatz dazu soll Variation 3b der Variation 1b gegenübergestellt werden, da bei beiden ein Zerstäubergasgemisch aus Stickstoff und 2 % Wasserstoff zum Einsatz kam.

7.1 Ergebnisse

7.1.1 Oberflächen

Die ermittelten Werte bezüglich der Oberflächenrauheit von Variation 3 sind in Abbildung 53 dargestellt.

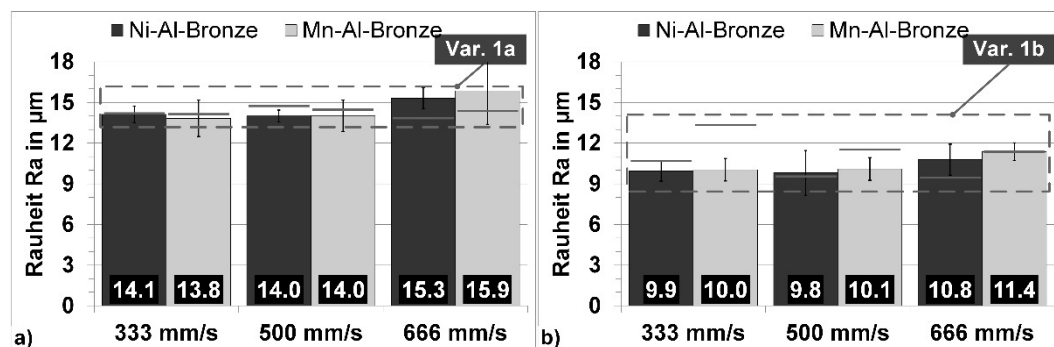


Abbildung 53 Arithmetischer Mittenrauwert R_a in μm von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Im Falle der mittels Druckluft hergestellten Schichten in Abbildung 53a sind für die geringeren Vorschübe für beide Materialien keine Unterschiede festzustellen. Demgegenüber zeigen die Proben mit dem höchsten Robotervorschub eine leichte Erhöhung, welche allerdings von höheren Streuungen begleitet wird und nur für Ni-Al-Bronze eindeutig ist. Allgemein sind die Streuungen für Mn-Al-Bronze signifikant höher, was sich von den Ergebnissen der Variation 1a unterscheidet.

Für die N_2+H_2 -gespritzten Schichten in Abbildung 53b sind verschiedene Trends erkennbar. Bezüglich Mn-Al-Bronze sinken die Rauheitswerte der Proben, bis auf die höchste Verfahrensgeschwindigkeit, gegenüber den Schichten der Variation 1b. Die Ni-Al-Bronze-Schichten zeigen hingegen keine klaren Trends, sondern Streuungen im Rahmen der Standardabweichungen.

Beim Vergleich von Variation 3a und 3b wird deutlich, dass prinzipiell die gleichen Effekte sichtbar werden wie für Variation 1. So sinken die Kennwerte für Ra signifikant in Folge des Wechsels des Zerstäubergases, wobei Ni-Al-Bronze deutlicher davon betroffen ist als Mn-Al-Bronze. Weiterhin fallen die Standardabweichungen analog zu Variation 1b im Fall von Mn-Al-Bronze geringer aus, während sie für Ni-Al-Bronze etwas steigen.

7.1.2 Schichthärte

Die Schichthärte für Variation 3 ist in Abbildung 54 vergleichend dargestellt. Insgesamt sind die Druckluft-gespritzten Beschichtungen von der Veränderung des Spritzmusters weitaus stärker betroffen als die N₂+H₂-gespritzten Beschichtungen, welche unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine Veränderungen aufweisen.

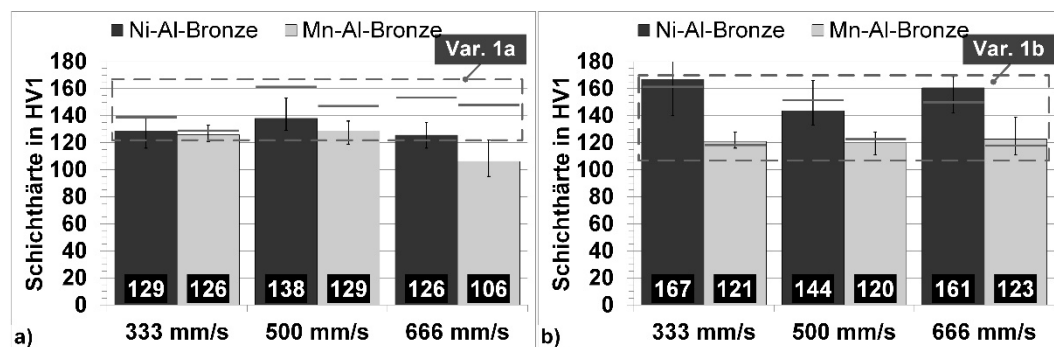


Abbildung 54 Durchschnittliche Schichthärte in HV1 von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

So ist für beide Werkstoffe und höhere Vorschübe in Abbildung 54a eine starke Abnahme der Härte erkennbar, welche mit Zunahme von Robotervorschub und Lagenzahl zunimmt. Für die niedrigsten Verfahrensgeschwindigkeiten und Lagenzahlen sind die Veränderungen nur geringfügig.

Die Beobachtungen im direkten Vergleich bezüglich des Wechsels des Zerstäubergases unterscheiden sich von den Ergebnissen mit einem mäanderförmigen Spritzmuster. Während diese Veränderung von Variation 1a zu Variation 1b in signifikant reduzierten Werten resultierte, ist für Ni-Al-Bronze ein Anstieg der Werte, insbesondere für die höchste und niedrigste Traversengeschwindigkeit bzw. Lagenzahl festzustellen. Im Falle von Mn-Al-Bronze ist dies hingegen nur für den höchsten Robotervorschub zu beobachten.

7.1.3 Repräsentative Mikrostrukturen

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 55 zeigen die typischen Mikrostrukturen der farbgeätzten Schichten, welche durch EDS-Analysen der identischen Bereiche begleitet

wurden. Die ermittelten geringen lokalen Variationen der Zusammensetzung sind entsprechend gekennzeichnet.

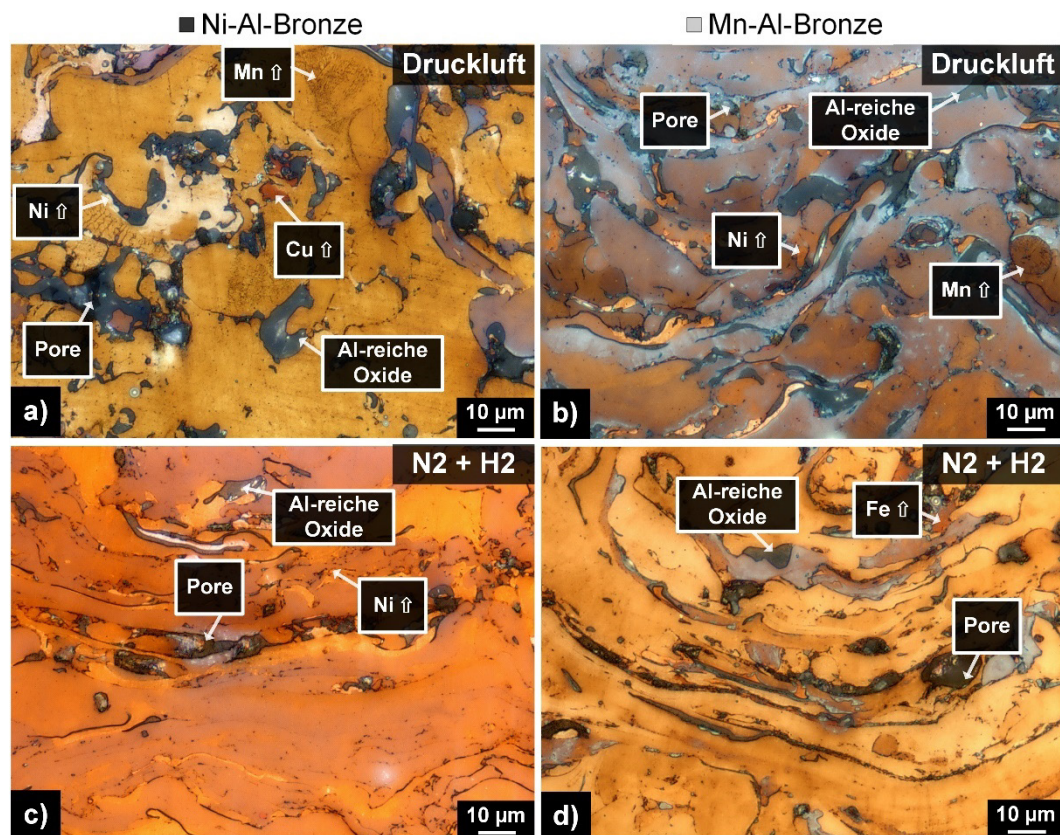


Abbildung 55 Repräsentative Mikrostrukturen von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Unterschiede in der lokalen chemischen Zusammensetzung und Phasenstruktur werden durch unterschiedliche Farben dargestellt.

Die Mikrostrukturen zeigen sich überwiegend in hell angeätzten braunen Farbtönen, welche als α -Phase identifiziert werden können. Analog zu den vorherigen Variationen werden die größeren Oxide hauptsächlich durch Al-Verbindungen gebildet und erscheinen dunkelgrau, während die Poren schwarz sind. Dennoch scheinen die beobachteten Oxide in den Druckluft-gespritzten Beschichtungen der Variation 3a im Vergleich zu Variation 1a partiell etwas breiter in den Abmessungen zu sein. Im Gegenzug ist allerdings, insbesondere für Ni-Al-Bronze, weniger Widmannstätten'scher Ferrit erkennbar, welcher für die gewünschten Eigenschaften potenziell ungünstig ist. Im Vergleich weisen beide Materialien, mit Ausnahme der Oxide, eine eher homogene Mikrostruktur auf. Der markierte, etwas erhöhte Gehalt an Mn in Abb. Abbildung 55b manifestiert sich in einer dunkel erscheinenden Phase, die in diesem Falle eher als $\alpha + \kappa_2$, denn als β' identifiziert werden kann. Außerdem scheint dieser markierte Partikel während des Prozesses weniger Wärme und damit geringere Abkühlraten

erfahren zu haben, was sich u.a. in der sphärischen Morphologie zeigt. Diese Befunde unterscheiden sich deutlich von den mit einem mäanderförmigen Spritzmuster gefertigten Beschichtungen der Variation 1a, welche aufgrund hoher Temperaturen und Abkühlraten sogar teilweise die geordnete martensitische β -Phase enthalten, vergleiche Abbildung 28.

Wie in den Untersuchungen der Variation 1b resultiert der Wechsel des Zerstäubergases zu N_2+H_2 in Variation 3b offensichtlich in weniger und kleineren Oxiden sowie einer homogenen Mikrostruktur für beide Materialien, vergleiche Abbildung 55c und d. Im Vergleich zu Variation 1b zeigen diese Beschichtungen darüber hinaus aber eine signifikant ausgeprägte lamellare Morphologie mit reduzierten Partikelgrößen. Dies wirkt sich auch auf die Ausformung und Abmessungen der Oxidlamellen aus, welche eher länglich und schmal erscheinen.

7.1.4 Quantitative Schichtanalysen

Die Ergebnisse der quantitativen Analysen sind in Abbildung 56 vergleichend abgebildet. Die Druckluft-gespritzten Mn-Al-Bronze-Beschichtungen weisen, insbesondere für die niedrigste und höchste Verfahrensgeschwindigkeit bzw. Lagenzahl, einen höheren Sauerstoffgehalt auf als die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen. Weiterhin fallen auch die Streuungen insgesamt höher aus. Darüber hinaus sind die Sauerstoffgehalte, bis auf die Probe der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit von Ni-Al-Bronze, nahezu identisch mit den Werten der Schichten aus Variation 1a. Im Gegensatz dazu weisen die N_2+H_2 -gespritzten Beschichtungen in Abbildung 56b im Vergleich zu Variation 1b variierende Trends auf. Für die Ni-Al-Bronze-Beschichtungen sind für die niedrigste und höchste Traversengeschwindigkeit bzw. Lagenzahl deutliche Reduktionen erkennbar, während der Gehalt für 500 mm/s geringfügig ansteigt. Demgegenüber sind die Gehalte an Sauerstoff von Mn-Al-Bronze, mit Ausnahme des geringsten Robotervorschubs, analog zu Abbildung 56a nahezu unverändert. Beim Vergleich der Werkstoffe selbst lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen, wenngleich Ni-Al-Bronze bei 666 mm/s den niedrigsten Wert bislang und tendenziell etwas geringere Streuungen als Mn-Al-Bronze aufweist.

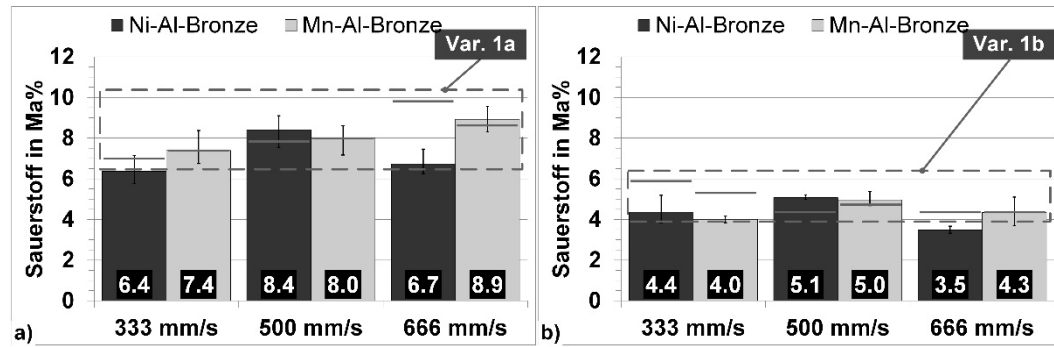


Abbildung 56 Sauerstoffgehalt in Ma% von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Im direkten Vergleich bezüglich der Effekte der Zerstäubergase zeigt sich dasselbe Bild wie bei der Gegenüberstellung von Variation 1a und Variation 1b, d.h. dass die Gehalte durch den Einsatz von N_2+H_2 signifikant abnehmen.

7.1.5 Phasenanalyse

In Abbildung 57a und b sind die Diffraktogramme der Variation 3a gegenübergestellt.

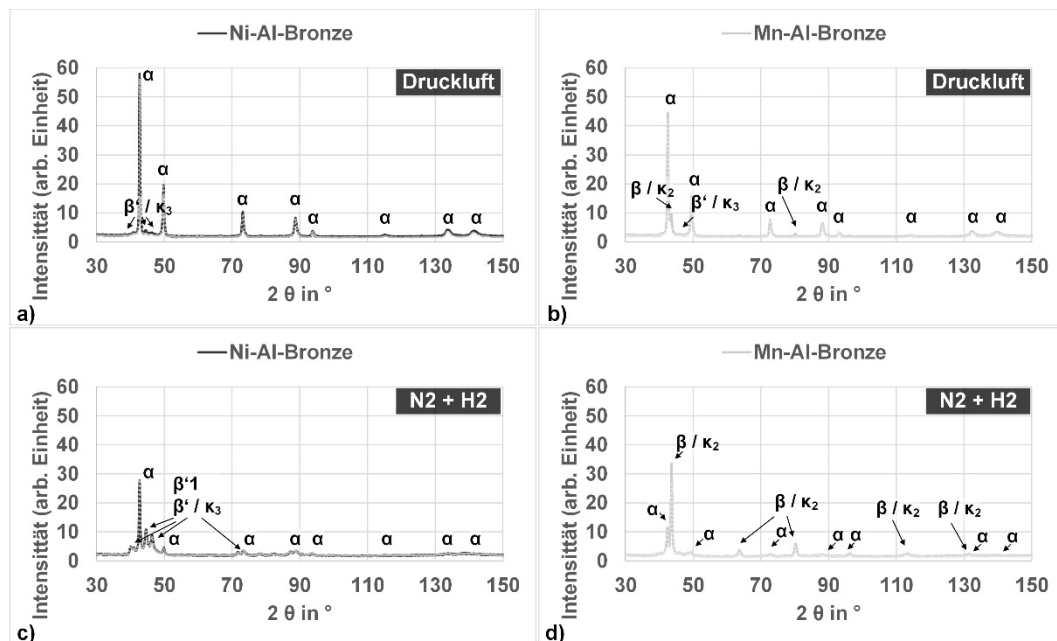


Abbildung 57 Röntgendiffraktogramme mit zugeordneten Phasen von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die gestrichelten hellgrauen Linien im Hintergrund entsprechen den Ergebnissen von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b.

Es ist ersichtlich, dass sämtliche Aussagen und Beobachtungen für Variation 1a unverändert auch für Variation 3a gelten. Einzig hervorzuheben ist, dass die Peaks für β / κ_2 bei Mn-Al-

Bronze etwas ausgeprägter sind als für Variation 1a. Für die in Abbildung 57c und d dargestellten Diffraktogramme der Variation 3b zeigt sich ein ähnliches Bild. Insbesondere für Ni-Al-Bronze sind die Kurven von Variation 3b und 1b deckungsgleich. Bezüglich Mn-Al-Bronze ist jedoch festzustellen, dass die Peaks für β / κ_2 stärker ausgeprägt sind und dass dieser Effekt auch stärker ist als für Variation 3a beobachtet werden konnte.

7.1.6 Elektrische Leitfähigkeit

Die Ergebnisse der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 58 gegenübergestellt. Bezüglich der Druckluft-gespritzten Schichten sind i.A. ähnliche Trends festzustellen wie für die Schichten der Variation 1a. So weisen beide Werkstoffe, insbesondere Ni-Al-Bronze, stark erhöhte Leitfähigkeiten gegenüber den Massivmaterialien auf. Weiterhin ist auch die generelle Verteilung der Werte und deren Größenordnung vergleichbar. Darüber hinaus sind mit Ausnahme der Proben mit 500 mm/s die Werte für Ni-Al-Bronze deutlich höher als für Mn-Al-Bronze. Während die Beträge für Mn-Al-Bronze jedoch fast in Gänze identisch sind mit denen der Variation 1a, sinken die Leitfähigkeiten für Ni-Al-Bronze durch die Änderung des Spritzmusters teilweise um bis zu 5 MS/m.

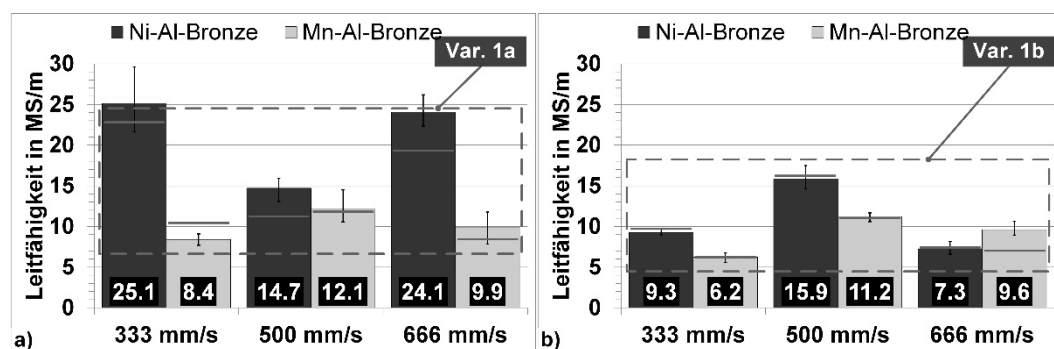


Abbildung 58 Spezifische elektrische Leitfähigkeit in MS/m von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Die N_2+H_2 -gespritzten Schichten in Abbildung 58b zeigen, bis auf eine Probe, im Vergleich zu den Schichten der Variation 1b keine Änderungen bezüglich der ermittelten Werte. Dafür sind allerdings sehr niedrige Standardabweichungen zu beobachten.

Analog zum Unterschied zwischen Variation 1a und Variation 1b ist für fast alle Schichten eine Reduktion der Leitfähigkeit in Folge des Wechsels des Zerstäubergases festzustellen.

7.1.7 Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse der Analysen bezüglich der chemischen Zusammensetzung für Variation 3a sind in Tabelle 12 den Werten der Drähte sowie Variation 1a gegenübergestellt.

Diese zeigen überwiegend etwas reduzierte Gehalte der Legierungselemente Al und Fe während die Ni-Gehalte für Ni-Al-Bronze im Vergleich zu den Ergebnissen der Variation 1a nahezu konstant bleiben. Im Falle von Mn-Al-Bronze ist jedoch eine leichte Erhöhung für dieses Element festzustellen. Des Weiteren weisen beide Materialien eine Erhöhung des Mn-Gehalts in Folge der Veränderung des Spritzbildes auf.

Im Vergleich zu den Messwerten der Drähte sind die Gehalte an Al und Ni in den Beschichtungen z.T. deutlich höher, während andere Legierungselemente wie Fe und Mn in eher verringerten Mengen auftreten.

Tabelle 12 Chemische Zusammensetzung von Variation 3a im Vergleich mit den Drähten in Ma%.
Die Symbole zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (~) im Vergleich zu den Werten der Variation 1a an.

	Drähte		Spritzversuche					
Werkstoff	Ni-Al-Bronze	Mn-Al-Bronze	Ni-Al-Bronze			Mn-Al-Bronze		
Substrat	-	-	Grade VL A			Grade VL A		
			Kinematik					
Spritzmuster	-	-	Spirale (außen ⇔ innen)			Spirale (außen ⇔ innen)		
Robotervorschub in mm/s	-	-	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	-	-	5 (~)	10 (~)	10 (~)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Legierungselemente und Standardabweichungen in Ma%								
Cu	81.80	76.80	81,43 (↓)	80,67 (~)	80,96 (~)	78,18 (↓)	77,75 (↑)	77,56 (↓)
Standardabweichung	± 0,09	± 0,29	± 0,55	± 0,27	± 0,13	± 0,54	± 0,16	± 0,36
Al	8.73	7.14	9,18 (↓)	10,06 (~)	9,80 (↑)	7,30 (~)	7,38 (↓)	7,56 (~)
Standardabweichung	± 0,04	± 0,04	± 0,49	± 0,32	± 0,14	± 0,22	± 0,08	± 0,17
Fe	3.48	3.07	3,02 (~)	2,95 (↓)	2,89 (↓)	2,31 (↓)	2,37 (↑)	2,28 (↓)
Standardabweichung	± 0,01	± 0,03	± 0,15	± 0,08	± 0,03	± 0,03	± 0,06	± 0,08
Ni	4.39	2.38	5,37 (~)	5,41 (~)	5,43 (~)	3,16 (↑)	3,21 (↑)	3,24 (↑)
Standardabweichung	± 0,03	± 0,01	± 0,11	± 0,07	± 0,04	± 0,03	± 0,02	± 0,03
Mn	1.38	10.29	0,80 (↑)	0,76 (↑)	0,76 (↑)	8,75 (~)	9,08 (↑)	9,15 (↑)
Standardabweichung	± 0,02	± 0,22	± 0,03	± 0,03	± 0,01	± 0,25	± 0,09	± 0,24

Die Ergebnisse der mittels N_2+H_2 -gespritzten Schichten der Variation 3b sind in Tabelle 13 dargestellt und werden mit den Werten der Variation 1b verglichen. Die Gehalte des Hauptlegierungselements Al sind durchweg geringer als für die Schichten der Variation 1b. Im Gegenzug steigen die Gehalte an Fe, insbesondere für Mn-Al-Bronze, an. Für Ni ist kein eindeutiger Trend zu beobachten, wohingegen die Werte für Mn der Ni-Al-Bronze klar ansteigen. Für Mn-Al-Bronze ist für letzteres dagegen ein gleichbleibender Anteil festzustellen.

Gegenüber den Beschichtungen aus Variation 3a führt die Änderung des Zerstäubungsgases bei beiden Bronzen analog des Wechsels von Variation 1a zu Variation 1b zu einem höheren Al- und Mn-Gehalt. Im Falle von Ni-Al-Bronze sind bezüglich Fe bis auf die Probe mit der höchsten Traversengeschwindigkeit ähnliche Werte festzustellen, während bei Mn-

Al-Bronze überwiegend leichte Anstiege zu verzeichnen sind. Für das Element Ni fallen die Werte im Vergleich zu Variation 3a demgegenüber durchweg geringer aus.

Tabelle 13 Chemische Zusammensetzung von Variation 3b im Vergleich mit den Drähten in Ma%.
Die Symbole zeigen einen Anstieg (↑), einen Rückgang (↓) oder eine Stagnation (∼) im Vergleich zu den Werten der Variation 1b an.

	Drähte		Spritzversuche					
Werkstoff	Ni-Al- Bronze	Mn-Al- Bronze	Ni-Al- Bronze			Mn-Al- Bronze		
Substrat	-	-	Grade VL A			Grade VL A		
			Kinematik					
Spritzmuster	-	-	Spirale (außen ⇔ innen)			Spirale (außen ⇔ innen)		
Robotervorschub in mm/s	-	-	333	500	666	333	500	666
Anzahl der Lagen	-	-	9 (~)	10 (~)	20 (~)	8 (~)	10 (~)	15 (~)
Legierungselemente und Standardabweichungen in Ma%								
Cu	81.80	76.80	82,00 (↑)	81,89 (↑)	81,52 (↑)	77,78 (~)	77,63 (~)	77,67 (↑)
Standardabweichung	± 0,09	± 0,29	± 0,25	± 0,20	± 0,24	± 0,04	± 0,14	± 0,04
Al	8.73	7.14	9,27 (↓)	9,29 (↓)	9,93 (↓)	7,25 (↓)	7,33 (↓)	7,67 (↓)
Standardabweichung	± 0,04	± 0,04	± 0,46	± 0,34	± 0,32	± 0,15	± 0,03	± 0,00
Fe	3.48	3.07	2,96 (~)	3,09 (~)	2,62 (↑)	2,68 (↑)	2,66 (↑)	2,05 (↓)
Standardabweichung	± 0,01	± 0,03	± 0,23	± 0,03	± 0,16	± 0,10	± 0,02	± 0,12
Ni	4.39	2.38	4,55 (~)	4,49 (~)	4,73 (↓)	2,63 (↑)	2,58 (~)	2,66 (↓)
Standardabweichung	± 0,03	± 0,01	± 0,24	± 0,17	± 0,17	± 0,14	± 0,02	± 0,03
Mn	1.38	10.29	1,06 (↑)	1,08 (↑)	1,05 (↑)	9,42 (~)	9,56 (~)	9,74 (↓)
Standardabweichung	± 0,02	± 0,22	± 0,01	± 0,01	± 0,01	± 0,14	± 0,12	± 0,09

Analog zu Variation 3a, fallen die Gehalte an Al und Ni im Vergleich zu den Messwerten der Drähte in den Beschichtungen z.T. deutlich höher aus, während die anderen Legierungselemente wie Fe und Mn in eher verringerten Mengen auftreten.

7.1.8 Temperaturregime

Die Temperaturen am Ende des Beschichtungsprozesses sind in Abbildung 59 für Variation 3a dargestellt.

Für Ni-Al-Bronze zeigen sich dabei Werte von ca. 98 °C bis 109 °C, wobei die Temperaturen für die Proben mit 500 mm/s etwas höher ausfallen. Die Temperaturverteilungen auf den Proben sind mit 13 K bis 16 K annähernd gleichbleibend. Im direkten Vergleich mit den Proben der Variation 1a zeigen sich vergleichbare Trends. Dennoch fallen die Temperaturen niedriger aus, wobei der Unterschied mit zunehmender Traversengeschwindigkeit und Lagenzahl geringer wird. Die Temperaturbereiche auf den Proben sind insgesamt etwas höher, was auf Grund des veränderten Spritzmusters allerdings zu erwarten war.

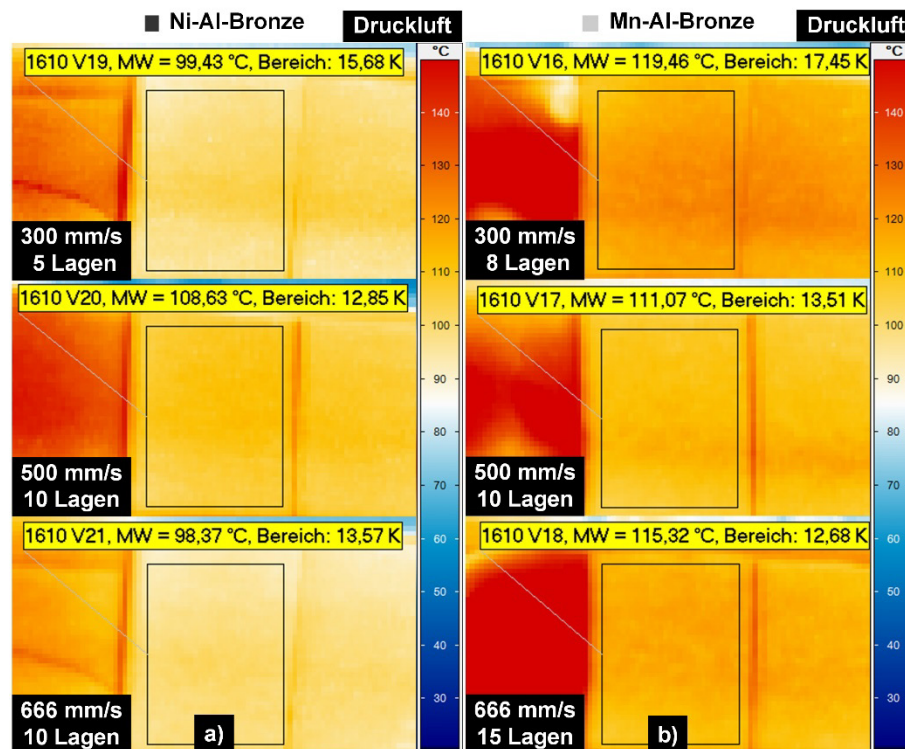


Abbildung 59 Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 3a). Neben der mittleren Temperatur ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.

Analog zu Ni-Al-Bronze sind auch die Trends bezüglich Mn-Al-Bronze in Abbildung 59b vergleichbar zu den Proben der Variation 1a, weisen jedoch auch einige gravierende Unterschiede auf. Wie für die o.g. Proben sind auch hier Reduktionen für die mittleren Temperaturen festzustellen, welche für diesen Werkstoff jedoch stärker ausfallen. Generell sind die mittleren Temperaturen für Mn-Al-Bronze in einem engen Bereich von ca. 111 °C bis 119 °C. Die Temperaturbereiche bewegen sich dabei zwischen ca. 13 K und 17 K. Beide Größen sind damit bezüglich ihrer Streubreite mit Ni-Al-Bronze vergleichbar, was sich signifikant von Variation 1a unterscheidet. Nichtsdestotrotz fallen die Temperaturen und deren Verteilungen, auch für identische Parametersätze wie 500 mm/s und 10 Lagen, für Mn-Al-Bronze immer noch etwas höher aus.

In Abbildung 60 sind die Temperaturverteilungen während des Beschichtungsprozesses für Variation 3a abgebildet.

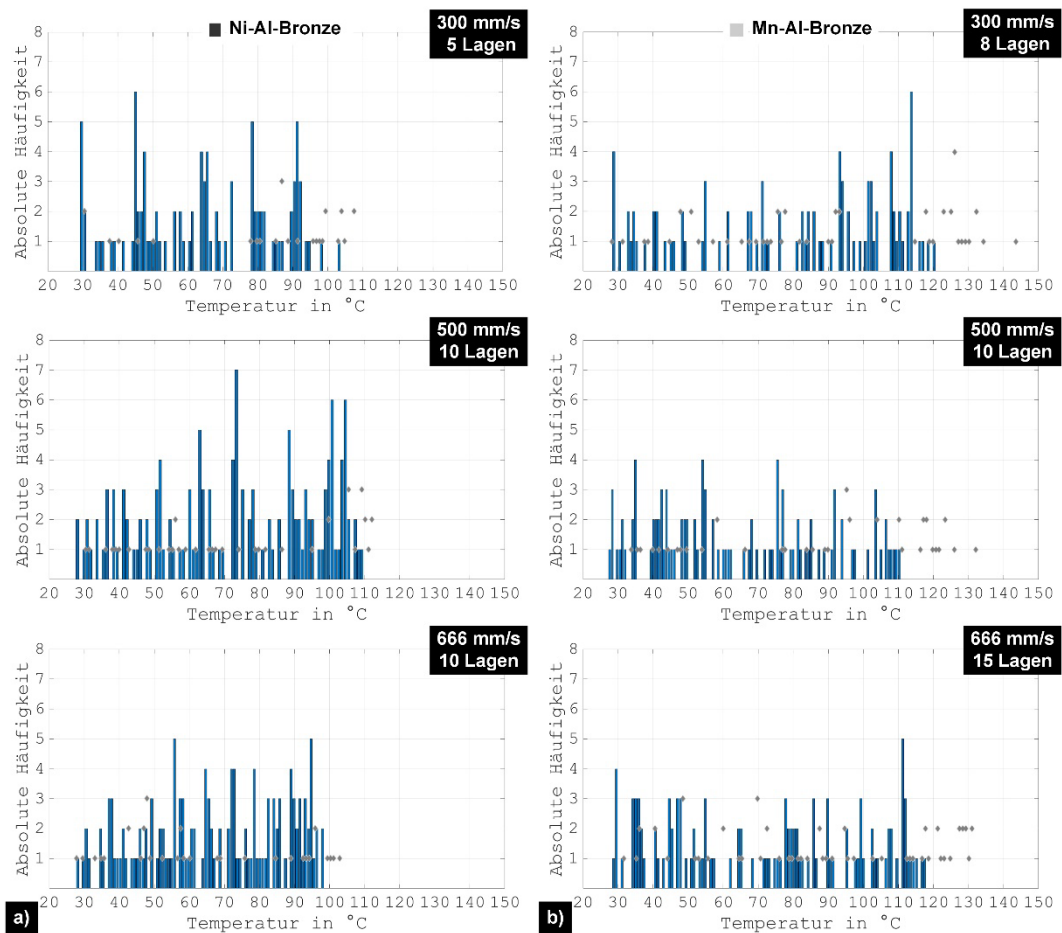


Abbildung 60 Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsprozesses (Variation 3a). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1a an.

Die zuvor erläuterten Beobachtungen werden durch die Temperaturverteilungen quantitativ bestätigt. So sind analog zu Variation 1a etwas höhere Maximaltemperaturen für Mn-Al-Bronze im Vergleich zu Ni-Al-Bronze zu erkennen. Im Vergleich zu jenen Schichten ist der Unterschied zwischen den Materialien aber drastisch reduziert, was in Abbildung 60 noch deutlicher zu erkennen ist als in Abbildung 59. Darüber hinaus ist die Verschiebung der Temperaturverteilungen nach links und damit zu niedrigeren Temperaturen durch den Wechsel des Spritzmusters ersichtlich. Diese wird für Mn-Al-Bronze deutlicher und bestätigt somit die vorherigen Beobachtungen anhand von Abbildung 59. Gleichzeitig weist Ni-Al-Bronze im Vergleich zu Mn-Al-Bronze eine erhöhte Anzahl von Peaks nahe der jeweiligen Maximaltemperatur auf, welches sich ebenfalls von Variation 1a unterscheidet.

In Abbildung 61 sind die Temperaturen zum Ende des Beschichtungs Vorgangs für Variation 3b gegenübergestellt. Diese liegen für Ni-Al-Bronze in einem Bereich von ca. 79 °C bis

88 °C, wobei sich die Temperaturbereiche zwischen etwa 9 K und 12 K bewegen. Während die Trends i.A. mit Variation 1b vergleichbar sind, ist eine weitere Reduktion der Temperaturen durch den Wechsel des Spritzmusters festzustellen, welche unabhängig von Verfahrensgeschwindigkeit und Lagenzahl zu sein scheint. Darüber hinaus sind die Temperaturbereiche vergleichsweise konstant und deutlich niedriger im Vergleich zu Variation 1b.

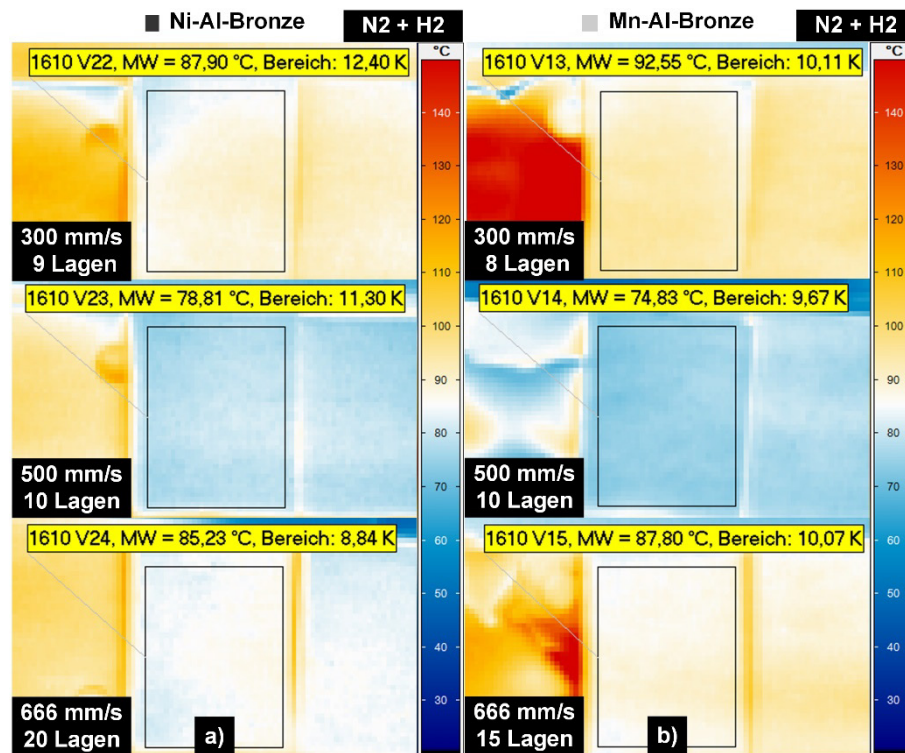


Abbildung 61 Oberflächentemperaturen von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze zum Ende des Beschichtungsprozesses (Variation 3b). Neben der mittleren Temperatur ist ebenso der Temperaturbereich innerhalb der ausgewerteten Region abgebildet.

Bezüglich Mn-Al-Bronze in Abbildung 61b sind prinzipielle ähnliche Beobachtungen festzustellen, wenngleich die niedrigste Temperatur anders als bei Variation 1b diesmal für 500 mm/s und 10 Lagen auftritt. Die Reduktionen der mittleren Temperaturen auf einen Bereich von etwa 75 °C bis 93 °C fallen für diesen Werkstoff wie bei Variation 3a wieder stärker aus. Die Temperaturbereiche sind mit ca. 10 K nahezu konstant. Beide Größen haben damit eine geringere Streubreite als Ni-Al-Bronze, was sich signifikant von Variation 1b unterscheidet. Erstmals sind die mittleren Temperaturen von Mn-Al-Bronze damit niedriger bzw. etwa gleich groß im Vergleich zu den korrespondierenden Ni-Al-Bronze-Schichten der Variation.

In Abbildung 62 sind die Temperaturverteilungen während des Beschichtungsprozesses von Variation 3b abgebildet. Die zuvor beobachteten Tatsachen werden durch die Temperaturverteilungen quantitativ bestätigt.

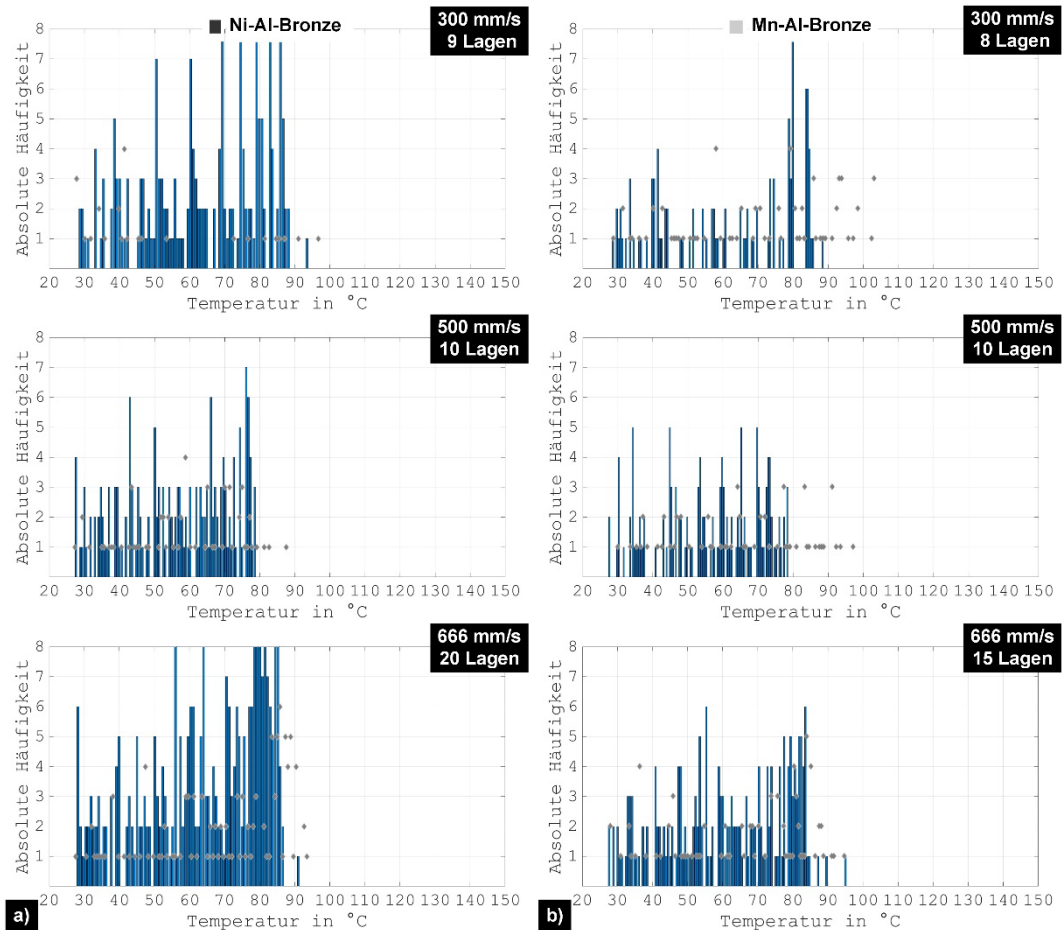


Abbildung 62 Histogramme der durchschnittlichen Temperaturen auf den Proben von a) Ni-Al-Bronze und b) Mn-Al-Bronze während des Beschichtungsprozesses (Variation 3b). Die grauen Rauten zeigen die Werte von Variation 1b an.

So ist eine, im Vergleich zu Variation 1b, Verschiebung der Temperaturverteilungen zu niedrigeren Temperaturen durch den Wechsel des Spritzmusters erkennbar, welche für Mn-Al-Bronze analog zu den Druckluft-gespritzten Proben der Variation 3a wieder signifikanter ist. Außerdem weist Ni-Al-Bronze, wie auch für Variation 3a, im Vergleich zu Mn-Al-Bronze mehr Peaks nahe der jeweiligen Maximaltemperatur auf, welches sich wiederum von Variation 1 unterscheidet. Wie bei der Bewertung von Abbildung 61 festgestellt, äußert sich die geringere Streubreite der Temperaturbereiche auch in den Histogrammen. Die Temperaturverteilungen sind für Mn-Al-Bronze homogener, welches bislang bei keiner anderen Variation zu beobachten war.

Der Vergleich von Variation 3a und 3b macht deutlich, dass der Einsatz von N_2+H_2 das Temperaturregime für beide Materialien massiv beeinflusst. Die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen zeigen im direkten Vergleich hierbei höhere Reduktionen. Dies entspricht prinzipiell auch den Beobachtungen beim Vergleich von Variation 1a und Variation 1b. Die Unterschiede zwischen Druckluft und N_2+H_2 fallen dabei insbesondere für 500 mm/s und 10 Lagen und damit identische kinematische Parameter ins Gewicht.

Insgesamt zeigen beide Materialien, aber überwiegend die Mn-Al-Bronze-Beschichtungen, eine deutliche Reduktion der Maximaltemperaturen gegenüber den bisherigen Ergebnissen aus Variation 1a und 1b. Dies wird nicht nur durch die finalen Temperaturen selbst, sondern auch durch die schiere Anzahl der nun fehlenden Temperaturspitzen in den Verteilungen belegt, welche bei Mn-Al-Bronze offensichtlich weitaus höher ist. Somit kann festgestellt werden, dass das Spritzbild einen enormen Einfluss auf das Temperaturverhalten und dadurch auch die Verteilung der Prozesswärme innerhalb der Beschichtungen hat.

7.1.9 Moduln und Eigenspannungen

Die Ergebnisse der Moduln sind in Abbildung 63 vergleichend für Variation 3a und 3b dargestellt. Wie auch bei den vorangegangenen Variationen, unterscheiden sich die gemessenen Moduln der Schichten zunächst signifikant von den Massivmaterialien. Darüber hinaus weisen beide Materialien aufgrund der Änderung des Spritzmusters und unabhängig vom verwendeten Zerstäubergasgemisch drastische Reduktionen gegenüber den Ergebnissen der Variationen 1a und 1b auf. Im direkten Vergleich der Materialien zeigt Ni-Al-Bronze immer höhere Moduln als die korrespondierende Variante von Mn-Al-Bronze. In Abbildung 63a fallen die Reduktionen der Moduln für Mn-Al-Bronze stärker aus als für Ni-Al-Bronze und zeigen darüber hinaus einen leicht fallenden Trend der Werte, was sich von der Beobachtungen der Variation 1a unterscheidet. Für Ni-Al-Bronze hingegen sind nahezu gleichbleibende Werte unabhängig von Traversengeschwindigkeit und Lagenzahl zu beobachten.

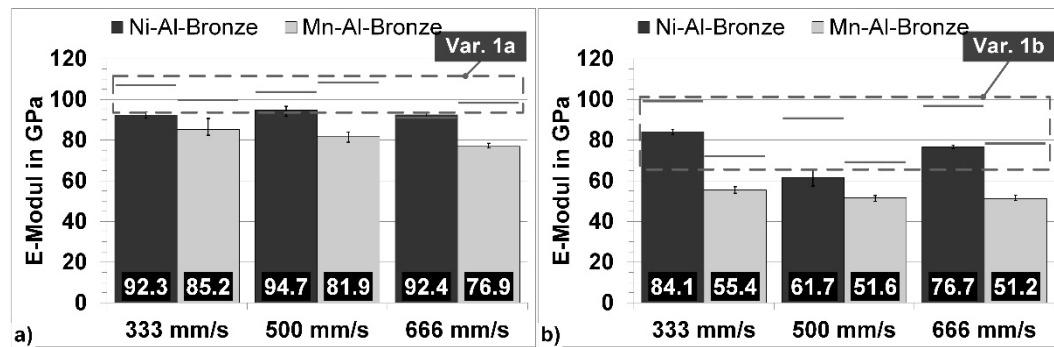


Abbildung 63 E-Moduln in GPa von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Unter Einsatz von N_2+H_2 fällt der Effekt der Reduktion durch den Wechsel des Spritzbildes für beide Werkstoffe etwa gleich stark aus, siehe Abbildung 63b. Ansonsten sind die beobachteten Trends bezüglich der Größenordnungen und deren Zusammenhänge mit den kinematischen Parametern vergleichbar mit denen der Variation 1b.

Im Vergleich der Variationen 3a und 3b führt N_2+H_2 , wie in Abbildung 63 zu sehen ist, zu reduzierten Moduln im Vergleich zu den mit Druckluft gespritzten Beschichtungen, was den Ergebnissen des Wechsels von Variation 1a zu Variation 1b entspricht.

Die Eigenspannungsverläufe der Variationen 3a und 3b sind in Abbildung 64 vergleichend mit den Wertebereichen der Variationen 1a und 1b abgebildet. Im Allgemeinen zeigen alle dargestellten Kurven einen schnellen, linear abnehmenden Verlauf der Eigenspannungen bis zu einer Tiefe von ca. 250 μm bis 300 μm . Danach kommt es, abhängig von Material und Kinetik zu Vorzeichenwechseln von Zug- auf Druckeigenspannungen. Für Ni-Al-Bronze findet dieser, unabhängig vom genutzten Zerstäubergas, nur für eine Traversengeschwindigkeit von 500 mm/s und 10 Lagen statt. Die anderen Kurven verbleiben im Zugbereich. Für Mn-Al-Bronze hingegen findet, ebenso für beide Gasgemische, nur für die niedrigste Verfahrensgeschwindigkeit und Lagenzahl kein Vorzeichenwechsel statt. Da diese Beschichtungen durchschnittliche Schichtdicken in einem Bereich von 388 μm bis 472 μm aufweisen, vgl. Tabelle 5 und Tabelle 6, korrelieren die Vorzeichenwechsel nicht mit dem Interface zwischen Beschichtung und Substrat. Stattdessen müssen die Druckeigenspannungen daher noch partiell in den Schichten vorliegen.

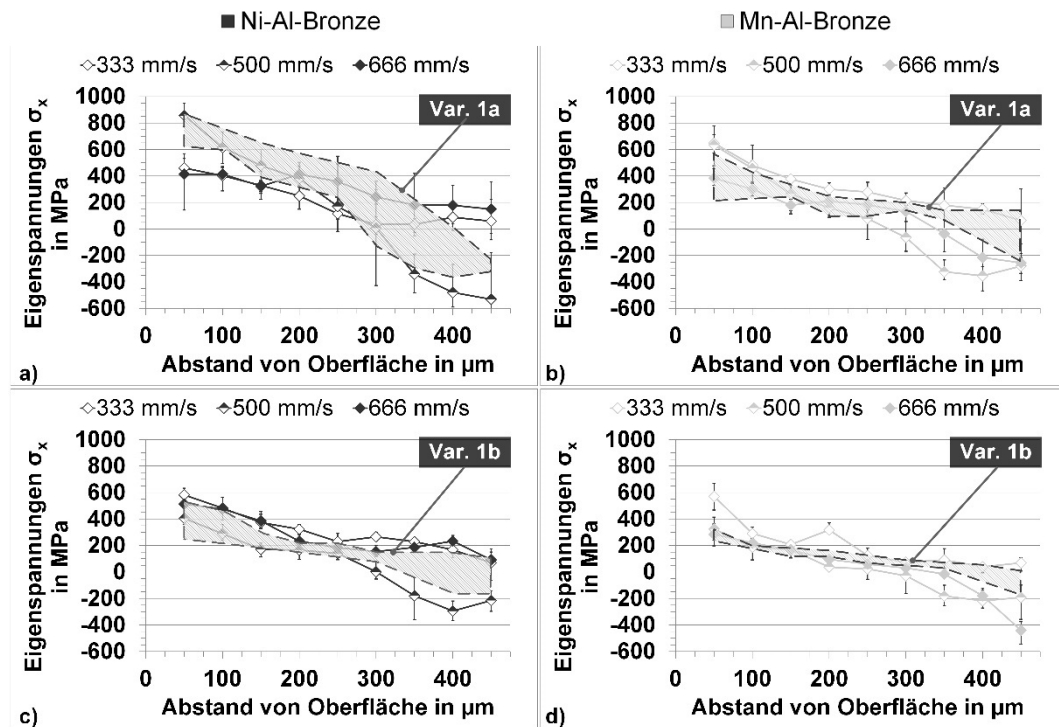


Abbildung 64 Mittlere Eigenspannungen und Standardabweichungen in MPa in Richtung der Probenlänge σ_x von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b an.

Beim werkstoffseitigen Vergleich der Druckluft-gespritzten Schichten in Abbildung 64a und b zeigt Ni-Al-Bronze generell deutlich höhere Zugeigenspannungen auf als Mn-Al-Bronze, was prinzipiell mit den Ergebnissen der Variation 1a vergleichbar ist. Weiterhin zeigen die Proben für die niedrigste und höchsten Traversengeschwindigkeit von Ni-Al-Bronze initial niedrigere Werte, während die vergleichbaren Schichten der Variation 1a mit zunehmender Tiefe deutlich geringere Spannungen aufweisen. Demgegenüber zeigt die Probe für 500 mm/s prinzipiell ein ähnliches Verhalten zu Variation 1a, allerdings stellenweise einen größeren Gradienten. Für Mn-Al-Bronze ist hingegen ein nahezu entgegengesetztes Verhalten zu beobachten. Während die Schichten initial eher höhere Werte aufweisen als ihre Gegenstücke aus Variation 1a, sind die Spannungen mit zunehmender Tiefe deutlich geringer.

Bei den Beschichtungen der Variation 3b werden der Unterschied bezüglich den Größenordnungen hinsichtlich der Werkstoffe sowie die Spannungswerte selbst signifikant reduziert, vergleiche Abbildung 64c und d mit Abbildung 64a und b. Dennoch liegen die Spannungen von Mn-Al-Bronze i.A. noch unterhalb der Werte für Ni-Al-Bronze. Dies entspricht ebenso den Erkenntnissen der Beschichtungen, welche mit einem mäanderförmigen Spritzmuster gemacht wurden, d.h. dem Wechsel von Variation 1a zu Variation 1b. Eine weitere

Ähnlichkeit zu diesen bisherigen Ergebnissen ist die starke Reduktion der Standardabweichungen durch den Einsatz von N_2+H_2 anstelle von Druckluft, was insbesondere bei Ni-Al-Bronze sichtbar wird. Darüber hinaus sind für Variation 3b die oben beschriebenen Trends der Variation 3a nahezu identisch, so dass für etliche Schichten im direkten Vergleich zu Variation 1b geringere Spannungen und v.a. Gradienten auftreten.

Während somit, unabhängig vom Zerstäubergasgemisch, die Beschichtungen der Variationen 3a und 3b meist höhere Spannungswerte nahe der Oberfläche aufweisen als die vergleichbaren Beschichtungen mit mäanderförmigem Spritzmuster, nehmen die Eigenspannungen mit zunehmender Bohrtiefe auch tendenziell schneller ab. Da sich dieser Trend nach dem Vorzeichenwechsel fortsetzt, führt er bei diesen Kurven zu betragsmäßig signifikant höheren Druckeigenspannungen als für die Variationen 1 und 1b. Die Druckluft-gespritzten Beschichtungen sind hiervon stärker betroffen als die N_2+H_2 -gespritzten Schichten, siehe Abbildung 64. Die Maxima an Druckeigenspannungen werden in etwa nahe den Interfaces zwischen Beschichtung und Substrat erreicht.

Die zuvor gemachten Beobachtungen für die Variationen 3a und 3b werden durch die kumulative Zugspannung der Spannungsverläufe z.T. quantitativ bestätigt, siehe Abbildung 65.

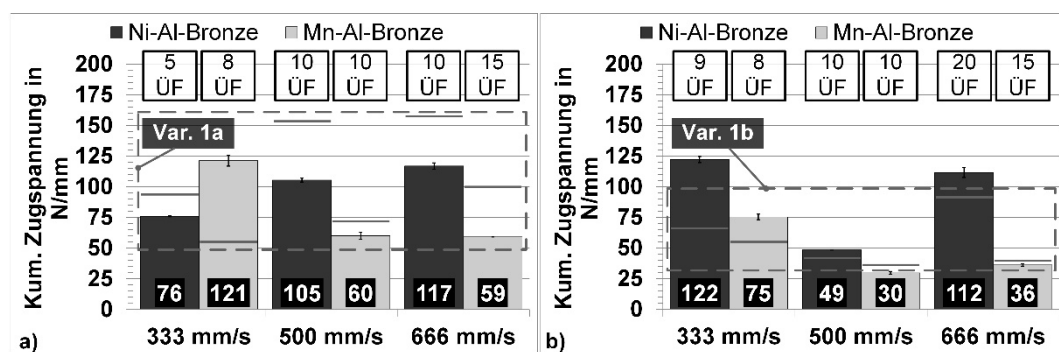


Abbildung 65 Kumulative Zugspannung in N/mm von a) Variation 3a und b) Variation 3b. Zusätzlich abgebildet ist die Anzahl der Überfahrten (ÜF). Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Hier sind bezüglich der Effekte jedoch deutliche Unterschiede zwischen den verwendeten Zerstäubergasgemischen zu sehen. So zeigt sich für die Schichten der Variation 3a in fast allen Fällen eine deutliche Reduktion der kumulativen Zugspannung, wobei diese für Ni-Al-Bronze deutlicher ausgeprägt ist. Für diesen Werkstoff sind i.A. auch ähnliche Trends zu erkennen wie für Variation 1a. Lediglich für den geringsten Vorschub bzw. Lagenzahl von

Mn-Al-Bronze ist hingegen eine signifikante Erhöhung der kumulativen Zugspannung erkennbar. Diese Kurve ist im Falle von Variation 3a auch die einzige, welche keinen Vorzeichenwechsel zu Druckeigenspannungen aufweist. Für Mn-Al-Bronze ist außerdem ein eher entgegengesetzter Trend zu beobachten wie in Variation 1a. Wenngleich, bis auf die Kurve von 500 mm/s, für Ni-Al-Bronze ebenso kein Vorzeichenwechsel erfolgt, so deuten doch die verringerten Werte auf einen Spannungszustand mit weniger Zugeigenspannungen.

Für die mit N_2+H_2 -gespritzten Schichten der Variation 3b gestalten sich die Änderungen der kumulativen Zugspannung diffuser. Die generellen Trends bezüglich der Kinematik von Variation 1b gelten für die Schichten beider Materialien, wenn auch in leicht veränderter Höhe, weiter. Die Veränderung des Zerstäubergases zu N_2+H_2 führt darüber hinaus zu geringeren kumulativen Zugspannungen im Vergleich zu Variation 3a, was dem Vergleich der Ergebnisse von Variation 1a und Variation 1b entspricht. Weiterhin sind für Mn-Al-Bronze und beide Kurven mit Vorzeichenwechsel zu Druckeigenspannungen leicht verringerte Werte festzustellen, während für die langsamste Verfahrensgeschwindigkeit eine Erhöhung beobachtet wird. Diese fällt allerdings nicht so hoch aus wie in Variation 3a. Für Ni-Al-Bronze ist durchweg eine Erhöhung der kumulativen Zugspannung erkennbar, welche allerdings für die Kurve mit 500 mm/s, und damit auch mit einem Vorzeichenwechsel, vernachlässigbar ist.

Die kumulativen Zugspannungen werden somit durch die Änderung des Spritzmusters, insbesondere für Druckluft als Zerstäubergas, reduziert. Im Allgemeinen profitiert Ni-Al-Bronze mehr von der Änderung des Spritzbildes und zeigt eine stärkere Reduktion des Spannungintegrals. Mn-Al-Bronze-Beschichtungen haben im Vergleich zu Ni-Al-Bronze-Beschichtungen geringere Werte. Für N_2+H_2 ist demgegenüber kein eindeutig positiver bzw. negativer Einfluss des Spritzbildes erkennbar.

7.1.10 Kavitationserosionsverhalten

Abbildung 66a und b zeigen die Ergebnisse der Kavitationserosionstests für Variation 3a. Alle Proben zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen mit einem mäanderförmigen Spritzmuster aus Variation 1a signifikant reduzierte Erosionstiefen. Die finalen Werte und die generellen Verläufe der Kurven unterscheiden sich dabei kaum zwischen den Materialien, was wiederum bei Variation 1a anders zu beobachten war. Weiterhin sind innerhalb der Kurvenscharen und unter Beachtung der Standardabweichungen keine nennenswert anderen Werte bezüglich der unterschiedlichen Kinematik bzw. Lagenzahl feststellbar, was sich

ebenfalls von Variation 1a abhebt. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Druckluft-gespritzten Beschichtungen der Variation 3a nahezu fast die finalen Erosionstiefen der N_2+H_2 -gespritzten Beschichtungen der Variation 1b erreichen, vergleiche Abbildung 66 und Abbildung 39

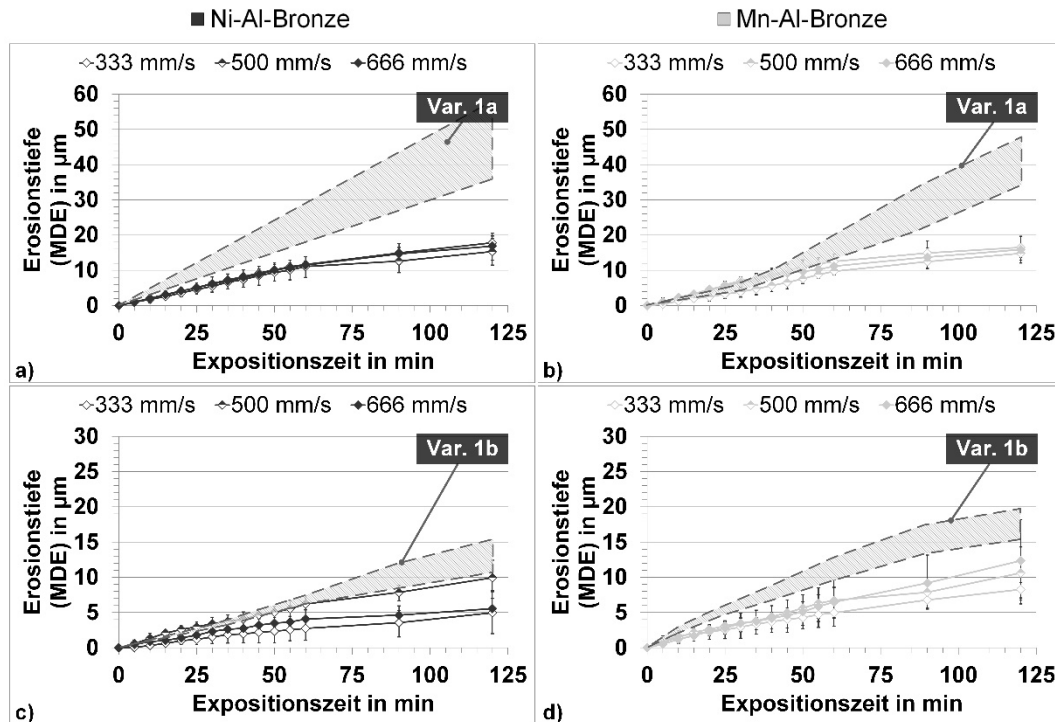


Abbildung 66 Mittlere Erosionstiefe (MDE) in μm von a) und b) Variation 3a sowie c) und d) Variation 3b. Die grauen Flächen zeigen die Wertebereiche von a) und b) Variation 1a sowie c) und d) Variation 1b an. Im Vergleich zu a) und b) ist die veränderte Skalierung der Erosionstiefe für eine verbesserte Lesbarkeit in c) und d) zu beachten.

In Abbildung 66c und d sind die Ergebnisse der Kavitationserosionstests für Variation 3b dargestellt. Es ist zunächst erkennbar, dass wie auch bei Variation 3a, eine Reduktion der Erosionstiefen gegenüber den korrespondierenden Proben der Variation 1b stattfindet. Diese fällt allerdings nicht so stark aus wie für die mit Druckluft-gespritzten Proben. Darüber hinaus zeigt sich generell ein ähnlicher Verlauf bei den Kurven beider Materialien, wenngleich die finalen Werte sowie die Standardabweichungen i.A. für Ni-Al-Bronze nochmals geringer ausfallen als für Mn-Al-Bronze. Beides war ebenso für Variation 1b zu beobachten. Gegenüber jenen Kurven sind die finalen Werte von Variation 3a jedoch anders angeordnet. Während für Ni-Al-Bronze der Wert für 500 mm/s deutlich höher liegt als die beiden anderen Vorschubgeschwindigkeiten bzw. Lagenzahlen, überlagern sich die Kurven für Mn-Al-Bronze unter Beachtung der Standardabweichungen.

Die o.g. Beobachtungen werden durch die Erosionsraten bestätigt, siehe Abbildung 67. Diese nehmen gegenüber den Ergebnissen der Variation 1 meist ab. Analog zu den beobachteten Erosionstiefen ist zu erkennen, dass das Kavitationserosionsverhalten insbesondere für die Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a stark verbessert wird, während der Effekt aber auch bei Variation 3b sichtbar ist. Außerdem ist insbesondere für Mn-Al-Bronze erkennbar, dass die Werte der Erosionsraten für Variation 3a fast gleichauf liegen mit denen der Variation 1b, vgl. Referenzlinien in Abbildung 67b. Ebenso ist für Variation 3a insgesamt ein homogenes Verhalten festzustellen, was sich mit den Beobachtungen für Abbildung 66 deckt. Im Kontrast hierzu weisen die Erosionsraten für Ni-Al-Bronze im Fall von Variation 3b niedrigere Werte auf als für Mn-Al-Bronze. Während die Trends für letzteren Werkstoff der Variation 1b entsprechen, zeigt sich für Ni-Al-Bronze eine eher umgekehrte Reihenfolge. Ansonsten ist wie für den Wechsel von Variation 1a zu Variation 1b eine starke Abnahme der Erosionsraten durch den Wechsel des Zerstäubergases zu beobachten.

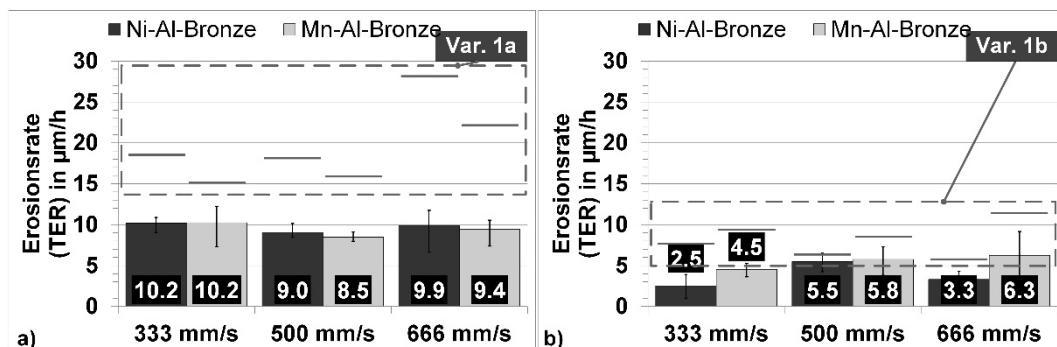


Abbildung 67 Finale Erosionsrate (TER) für a) Variation 3a und b) Variation 3b. Die grauen Linien zeigen die Werte von a) Variation 1a und b) Variation 1b.

Abbildung 68 zeigt die Probenoberflächen nach den Kavitationserosionstests für Variation 3a. Im Vergleich zu Variation 1a wird in erster Linie deutlich, dass sich die Anzahl der oxidierten Bereiche nicht unterscheidet. Gleichwohl erreichen diese nicht gänzlich dieselben Abmessungen. Darüber hinaus sind für beide Werkstoffe größere Bereiche der ursprünglichen Probenoberfläche vorhanden, was für eine verbesserte Beständigkeit spricht. Im Unterschied zu Variation 1a ist außerdem festzustellen, dass für Mn-Al-Bronze eine deutlich größere Topologie zu beobachten ist im Vergleich zu Ni-Al-Bronze. Dies deckt sich vom Trend her eher mit den N_2+H_2 -gespritzten Variationen 1b und 2. Für beide Werkstoffe sind

darüber hinaus mit Variation 1a vergleichbare duktile Bereiche erkennbar, siehe Abbildung 68c und d.

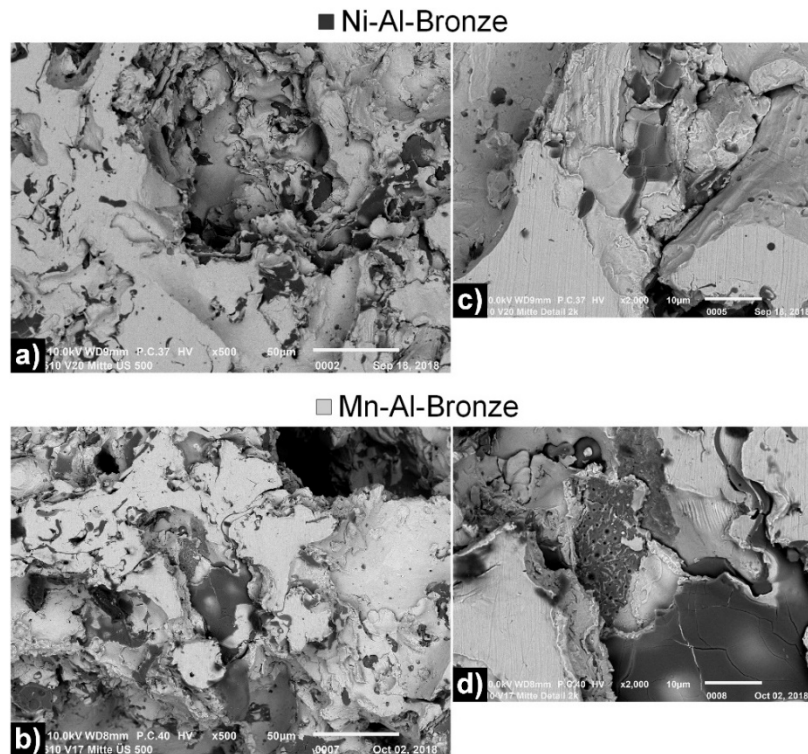


Abbildung 68 Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 3a.
Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.

Eine weitere Auffälligkeit in Bezug auf Mn-Al-Bronze ist in der veränderten Morphologie der Oxide in Abbildung 68d zu erkennen. Im Vergleich zu den bisher beobachteten überwiegend Al-haltigen Oxiden, weisen diese nicht nur die typische großflächige, plattenartige Struktur auf. Diese anderen Oxide selbst scheinen hingegen duktiler bzw. feiner verteilt zu sein, da vereinzelt Überreste des Werkstoffs vorhanden sind. Für eine Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung wurden EDS-Analysen (Parameter wie in Kapitel 3.5.2) durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 69 abgebildet sind.

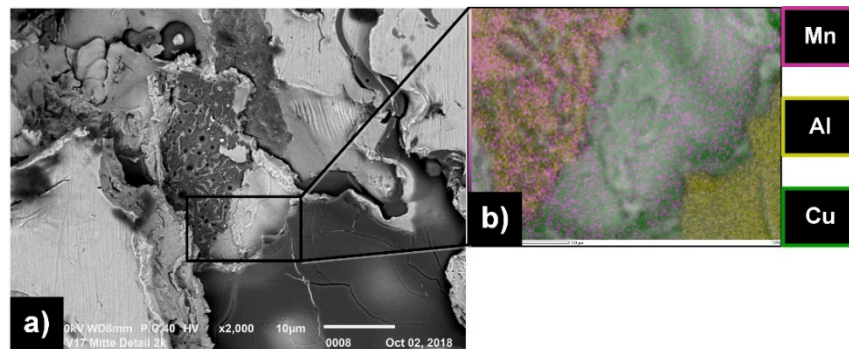


Abbildung 69 EDS-Analysen der verschiedenen Oxide aus Abbildung 68d. Der untersuchte Bereich ist in a) abgebildet, während b) die chemischen Strukturen überlagert darstellt.

Während die unteren Oxidformationen wie bisher aus überwiegend Al gebildet werden, sind in den oberen, duktiler wirkenden Bereichen auch größere Anteile an Mn erkennbar. Diese komplexeren und feineren Oxide scheinen auf das Kavitationserosionsverhalten erkennbar positiver einzuwirken, da nur kleinere Partikel aus der Oberfläche gerissen werden.

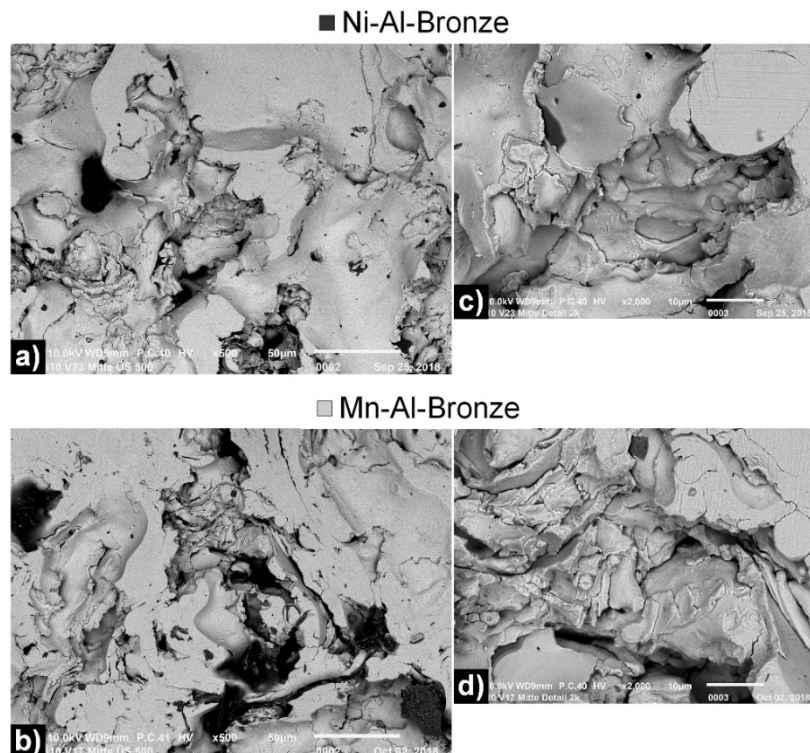


Abbildung 70 Oberflächen der Beschichtungen nach dem Kavitationserosionstest von Variation 3b. Die Übersichtsaufnahme (500-fache Vergrößerung) ist in a) für Ni-Al-Bronze und b) für Mn-Al-Bronze zu sehen, während c) und d) beide Werkstoffe im Detail (2000-fache Vergrößerung) zeigt.

In Abbildung 70 sind die Probenoberflächen nach den Kavitationserosionstests für Variation 3b abgebildet. Zunächst ist, analog zu Wechsel von Variation 1a zu 1b, erkennbar, dass gegenüber Variation 3a kaum großflächige Oxide auftreten. Der Vergleich der Materialien in Abbildung 70a und b offenbart für Mn-Al-Bronze mehr und größere Oxide. Außerdem weisen diese Schichten einen etwas tieferen Materialverlust auf als die Ni-Al-Bronze-Schichten, wenngleich die Unterschiede geringer ausfallen als bei Variation 1. Die Anteile der nicht geschädigten Probenoberflächen sind für beide Werkstoffe hingegen ähnlich. Im Gegensatz zu den bisherigen Variationen auf Stahlsubstraten ließen sich die Proben auf Grund ihrer vergleichsweise geringen Topologie jedoch gänzlich mittels des Rückstreu-Detektors fokussieren. Beide Materialien weisen dabei insgesamt eine deutlich feinere Oberflächenstruktur mit offensichtlich kleineren Partikeln auf, siehe Abbildung 70c und d. Zusammen mit der erhöhten Duktilität analog zu Variation 1b führt dies insgesamt zu einem homogenen Materialverlust, der noch geringer ausfällt als für Variation 1.

Die in Abbildung 66 und Abbildung 67 abgebildeten Erosionsraten und -tiefen stellen für beide Materialien die bislang niedrigsten Werte auf Stahlsubstraten mit den jeweiligen Gasgemischen dar. Im direkten Vergleich sind die mit dem spiralförmigen Spritzmuster hergestellten Beschichtungen daher als kavitationserosionsbeständiger anzusehen gegenüber Variation 1, was auch durch die Analysen der Probenoberflächen bestätigt wird.

7.2 Diskussion

Auf Grund der komplexen Wechselwirkungen zwischen der eingebrachten Prozesswärme, den resultierenden Schichteigenschaften und deren potenziellen Ursachen sollen die Ergebnisse der Variationen 3a und 3b nach der Art ihrer Effekte getrennt betrachtet werden. Zunächst sollen daher die für die Anwendung eher als positiv anzusehenden Ergebnisse diskutiert werden, woraufhin danach die nachteiligen Effekte erörtert werden.

7.2.1 Vorteilhafte Effekte durch die geänderte Wärmeführung

Ein äußerst wichtiger Faktor bei der Verwendung des spiralförmigen Spritzbildes ist zum einen die geringere und zum anderen gleichmäßigere Erwärmung und Abkühlung der Proben während des Beschichtungsaufbaus. Diese veränderte Wärmeeinbringung ist in Kapitel 7.1.8 ausführlich beschrieben und betrifft beide Gasgemische sowie Werkstoffe gleichermaßen, wenngleich für Mn-Al-Bronze stärkere Auswirkungen zu beobachten sind. Die maximalen Temperaturen sind im Vergleich zu den mit einem mäanderförmigen Muster gespritzten

Beschichtungen reduziert. Dies wird auch durch die Anzahl der nun fehlenden Temperaturspitzen in den Verteilungen der Variation 3 gegenüber Variation 1 deutlich. Die thermische Belastung innerhalb der Substrate und der Beschichtungen wird somit massiv reduziert.

Die unterschiedlichen Verläufe der Eigenspannungskurven lassen sich demzufolge vor allem durch die veränderte Wärmeeinbringung erklären, vergleiche die Kapitel 7.1.8 und 7.1.9. Für Variation 1a wurde in Kapitel 5.2 deutlich, dass die Entwicklung der Eigenspannungen innerhalb von Druckluft-gespritzten Beschichtungen für diese Materialkombination durch Abschreckeigenspannungen dominiert wird. Das mäanderförmige Spritzmuster, welches in der Industrie häufig vorkommt, und die damit einhergehende punktförmige Wärmeeinbringung führen zu einem großen Betrag an Zugspannungen innerhalb der Beschichtungen und einem abgeflachten Verlauf der Kurven nahe der Oberfläche. Im Gegensatz dazu zeigen alle mit einer gleichmäßigen Wärmeeinbringung, in diesem Falle durch ein spiralförmiges Spritzmuster, hergestellten Schichten der Variation 3 schnell fallende lineare Verläufe, was tendenziell eher für Abkühlspannungen charakteristisch ist [16, 77, 81]. Eine Reduktion der Abschreckspannungen durch Senkung der Temperaturgradienten während des Beschichtungsprozesses verringert somit auch die Zugspannungen innerhalb der Schichten, was auf jeden Fall in großem Maße für die Druckluft-gespritzten Schichten in Abbildung 64 und Abbildung 65 zutrifft.

Darüber hinaus ist zu beachten, dass dieselbe Temperaturreduktion bei ohnehin kühleren Prozesstemperaturen, wie sie für Variation 3b durch das eingesetzte Gemisch aus N_2+H_2 in Abbildung 61 und Abbildung 62 dargestellt zutreffen, zu noch weiterer Verringerung der Abschreckeigenspannungen führt. Wenngleich die kumulativen Spannungen für einige Proben werkstoffunabhängig steigen, so ist zum einen auf Grund des charakteristischen Kurvenverlaufs hier eher von einer Dominanz der Abkühleigenspannungen auszugehen. Indirekt bestätigt wird dies zum anderen dadurch, dass die einzig nennenswerten Erhöhungen der kumulativen Zugspannung in Abbildung 65b nur für die Proben mit langsamer Traversengeschwindigkeit und wenigen Lagen stattfinden. Im Gegensatz dazu ist die Zunahme bei der höchsten Verfahrensgeschwindigkeit und Lagenzahl im Falle von Ni-Al-Bronze deutlich geringer und für Mn-Al-Bronze nur geringfügig. Ein weiterer Beleg für diese Hypothese ist auch in den gesenkten Auftragswirkungsgraden, siehe Tabelle 5 und Tabelle 6, zu sehen. Diese fallen maßgeblich in Folge der stark gestiegenen Prozesszeiten durch die längeren Verfahrenswegen. Hierdurch kühlen die Schichten bereits während des Beschichtungsprozesses partiell ab, was in dieser Form bei den Variation 1 nicht gegeben ist.

Das Kavitationserosionsverhalten wird sowohl hinsichtlich beider Materialien als auch für beide Zerstäubergasgemische signifikant verbessert, wobei der Effekt für die Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a stärker ausgeprägt ist. Analog zu den anderen Variationen überlagern die oberflächennahen Eigenspannungen die aufgetragenen Lasten im Kavitationserosionstest und tragen so zum Materialverlust durch Oberflächenzerrüttung bei, vgl. Kapitel 2.1.2 mit 5.3 und 6.3. Dieser Zusammenhang konnte zuvor für Variation 1a und, deutlich geringerem Maße, für Variation 1b experimentell nachvollzogen werden. Gleichzeitig spielen die intrinsische Schichtqualität in Form des Oxid- bzw. Sauerstoffgehalts sowie die Morphologie der Schichten und deren Phasenzusammensetzung eine große Rolle für den Kavitationserosionswiderstand. Es ist jedoch festzustellen, dass die Schichten von Variation 3a und Variation 1a bei nahezu identischen Sauerstoffgehalten, vergleiche Abbildung 56a mit Abbildung 29a, deutliche Unterschiede bezüglich der Erosionstiefen bzw. -raten, vergleiche Abbildung 66 und Abbildung 67 mit Abbildung 39 und Abbildung 40, aufweisen, womit die Schichtdefekte nicht die alleinigen Gründe hierfür sein können. Die deutliche Verbesserung des Kavitationserosionsverhaltens kann für die Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a damit zu großen Teilen z.T. der starken Verminderung des Anteils an Abschreckeigenspannungen zugeschrieben werden, vergleiche Kapitel 7.1.8, 7.1.9 und 7.1.10. Nichtsdestotrotz sind in diesem Zusammenhang auch abseits der quantitativ messbaren Größen die veränderten mikrostrukturellen Eigenschaften z.B. in Form der Verminderung von Widmannstätten Ferrit für Ni-Al-Bronze und martensitischer Phase für Mn-Al-Bronze gegenüber Variation 1a als Einflussgrößen zu betrachten, vergleiche Abbildung 55 mit Abbildung 28. Ebenso zeigten sich für die Druckluft-gespritzten Schichten partiell andere Oxidzusammensetzungen, welche offensichtlich zu einem gemäßigteren Abtrag der Partikel führte, wie in Abbildung 68 deutlich wurde. Die Phasenzusammensetzungen der Variation 3 sind hingegen gegenüber Variation 1 nahezu unverändert und spielen daher offensichtlich eine untergeordnete Rolle.

Wie bereits in Kapitel 7.1.10 erläutert, zeigen auch die mit N_2+H_2 -gespritzten Schichten der Variation 3b signifikante Reduktionen bezüglich Erosionstiefen und -raten, wenngleich diese im Verhältnis geringer ausfallen als für Variation 3a. Die möglichen Ursachen sind angesichts der verschiedenen sich überlagernden Effekte für dieses Zerstäubergasgemisch schwer zu identifizieren, sollen aber nachfolgend betrachtet werden. Zunächst wirkt sich der Einsatz von N_2+H_2 für Variation 3b gegenüber den Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a analog zum Vergleich von Variation 1b zu Variation 1a durch den Hülleffekt redu-

zierend auf den Sauerstoffgehalt und die Oxidbildung in den Schichten aus, vergleiche Kapitel 7.1.3 und 7.1.4. Insbesondere bei den Proben mit der langsamsten Traversengeschwindigkeit scheint dies einen großen Effekt zu haben, vergleiche Abbildung 56b mit Abbildung 29b und Abbildung 67b. Dies alleine kann jedoch das stark verbesserte Kavitationserosionsverhalten nicht erklären, da der Sauerstoffgehalt bei den anderen Proben nur geringfügig verringert wird oder sogar konstant bleibt. Die Reduktion der Eigenspannungen, hier insbesondere der Abschreckeigenspannungen, in Folge der Änderung des Wärmeeintrags hat zumindest im Falle von Mn-Al-Bronze einen reduzierenden Effekt auf die Materialabträge durch Kavitationserosion, vergleiche Abbildung 65b mit Abbildung 38b und Abbildung 67b. Für die beiden höheren Robotervorschübe kann neben der sinkenden kumulativen Zugspannung ebenso ein Vorzeichenwechsel hin zu Druckeigenspannungen beobachtet werden, siehe Abbildung 64c und d. Diese Kurven weisen zudem einen schnell fallenden Betrag an Eigenspannungen von der Oberfläche in Richtung des Interface auf. Beides spricht an dieser Stelle, wie auch für Variation 3a, für eine erhöhte Präsenz bzw. Dominanz von Abkühleigenspannungen. Diese variieren, wie anhand der Streuungen zu sehen ist, weniger als für Variation 3a und fallen bezüglich des Betrages etwas geringer aus. Neben dem Betrag scheint somit auch der Gradient innerhalb der Schichten eine Rolle zu spielen, ebenso wie die leichte Präsenz an Druckeigenspannungen innerhalb der Schichten, welche diesen Gradienten indirekt mitbestimmt. Neben den bereits genannten Faktoren, die offensichtlich das Kavitationserosionsverhalten beeinflussen, sind aber auch andere Auswirkungen der Mikrostruktur auf den Abtrag zu betrachten. Beim Vergleich der in Kapitel 7.1.3 erläuterten Mikrostrukturen mit denen der in Kapitel 5.1.3 erläuterten Strukturen der Variation 1b wurden Veränderungen hinsichtlich der Morphologie festgestellt. Die Beschichtungen der Variation 3b zeigen eine deutlichere lamellare Struktur mit kleineren Abmessungen der gebundenen Partikel, was sich auf Grund der erhöhten Schichtkohäsion ebenso positiv auf die Kavitationserosionsbeständigkeit auswirkt wie der stark reduzierte Oxidgehalt selbst, vgl. Abbildung 70. Demgegenüber spielen die für Variation 3a festgestellten Veränderungen hinsichtlich der verschiedenen Ferritmorphologien bzw. martensitischen Phasen keine Rolle. Dies liegt darin begründet, dass die Beschichtungseigenschaften durch den Hülleffekt bereits stark verbessert wurden und starke exotherme Reaktionen, welche für diese Gefügebestandteile benötigt werden, ausblieben. Eine indirekte Bestätigung hierfür liefern die Messergebnisse zur elektrischen Leitfähigkeit, welche im Vergleich zu Variation 1b praktisch unverändert geblieben sind, siehe Abbildung 58b. Hätten lokale chemische Veränderungen

in größerem Maße stattgefunden, wäre dies auf Grund der starken Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Al-Bronze-Werkstoffe von ihrer chemischen Zusammensetzung ersichtlich gewesen, vergleiche die Effekte unter Einsatz von Druckluft, erläutert in Kapitel 5.1.6 und 5.2.1. Insgesamt scheint die Verwendung des alternativen Gasgemisches aus N_2+H_2 wie für Variation 1b zu einer Verschiebung von Eigenspannungen hin zur Beschichtungszusammensetzung und Mikrostruktur hinsichtlich der Dominanz der Beschichtungseigenschaften zu führen, wenngleich die Effekte hier auf Grund der veränderten Wärmeeinbringung deutlich komplexer ausfallen.

7.2.2 Nachteilige Auswirkungen auf die Beschichtungseigenschaften

Zunächst ist der Auftragswirkungsgrad für beide Materialien und Zerstäubungsgase geringer als für die mit mäanderförmigem Muster gespritzten Beschichtungen, siehe Tabelle 5 und Tabelle 6. Ein wichtiger Grund hierfür ist zum einen der längere Verfahrensweg der Robotik, welches die Beschichtungszeit stark erhöht. Andererseits wird dieser Effekt vermutlich durch die komplexeren Bewegungen des Roboters im Beschichtungsprozess und insbesondere seinen Einfluss auf die Partikelanbindung verstärkt. Auf diese Weise können die abgelösten Tropfen im Partikelfreistrahl im Vergleich zum mäanderförmigen Spritzbild radial stärker abgelenkt werden. Somit wären hypothetisch die Aufprallwinkel beim Auftreffen für etliche Partikel nicht orthogonal und der Weg der Partikel zum Substrat etwas länger. Dies würde sowohl die Haftung in Folge einer größeren Abkühlung verringern als auch potenziell die Oxidation fördern. Diese These wird durch die Literatur gestützt, in welcher das Spritzen bei nicht-orthogonalen Winkeln zu weniger Energie für die Partikelverformung der größeren Partikel führt [109]. Infolgedessen haften diese Partikel dann nicht an der Oberfläche. Stattdessen besteht die finale Beschichtung aus einer enger dimensionierten Partikelverteilung [109]. Möglicherweise steht dies auch in Verbindung mit der in Kapitel 7.2.1 erläuterten veränderten, feineren Schichtmorphologie. Im Allgemeinen ist Mn-Al-Bronze stärker von der Abnahme des Auftragswirkungsgrads betroffen, was sich eventuell aus dem etwas niedrigeren Schmelzintervall [17, 103] und dem leicht höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu Ni-Al-Bronze ergeben kann.

Wie für die Variation 1a steigt auch bei den Druckluft-gespritzten Beschichtungen der Variation 3a die spezifische elektrische Leitfähigkeit partiell bzw. liegt v.a. stark über den Werten für die Massivmaterialien, siehe Abbildung 58a. Daher korreliert analog zu diesen Schichten eine höhere Leitfähigkeit nicht unbedingt mit einem verbesserten Materialschluss durch ge-

ringere Porosität oder Oxidation. Der Rückgang der E-Moduln für beide Werkstoffe und Zerstäuber gasgemische, siehe Abbildung 63, ist direkt auf die sinkenden Temperaturen im Prozess zurückzuführen, siehe Abbildung 60 und Abbildung 62. Diese werden zum einen durch die Änderung des Spritzmusters und zum anderen, bei den N_2+H_2 -gespritzten Beschichtungen, auch durch den Hülleffekt bedingt. Die Partikel erfahren weniger Wärme und damit auch Wärmeenergie, was letztendlich die Haftung und Elastizität der auftreffenden Partikel etwas verringert. Darüber hinaus zeigen nur die Druckluft-gespritzten Beschichtungen eine signifikante Härteabnahme durch die Änderung des Spritzmusters. Diese stammt höchstwahrscheinlich aus der Eliminierung vergleichsweise harter Phasen wie Widmannstätten Ferrit in Ni-Al-Bronze und der martensitischen β -Modifikation in Mn-Al-Bronze in Folge geringerer Abkühlraten im Spritzprozess, vergleiche Kapitel 7.1.8 und 7.1.2.

7.3 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der Änderung des Spritzmusters und damit der Wärmeeinbringung auf das Lichtbogenspritzverfahren untersucht. Im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen der Variation 1, bei denen ein mäanderförmiges Spritzbild verwendet wurde, wurden vor allem die thermischen Belastungen während des Beschichtungsaufbaus für beide Werkstoffe und Prozessgasgemische signifikant reduziert. Dies führte zu einer geringeren und gleichmäßigeren Erwärmung sowie partiellen Abkühlung der Proben während des Beschichtungsprozesses. Infolge dessen kam es zu Änderungen der Eigenspannungskurven für alle Proben, welche nun durch deutlich schneller fallende Verläufe charakterisiert waren. Neben den partiell reduzierten Beträgen an kumulativen Zugspannungen ist diese Tatsache ein sicheres Zeichen dafür, dass für Variation 3 Abkühleigenspannungen eine größere Rolle spielen, während der Anteil an Abschreckeigenspannungen stark reduziert wurden. Für die Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a wurden zunächst primär reduzierte kumulative Zugspannungen festgestellt. Die Verwendung von N_2+H_2 als Zerstäubungsgas verminderte dann den Einfluss der Abschreckspannungen analog zu Variation 1b noch weiter.

Im weiteren Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen wurde für alle Beschichtungen eine massiv erhöhte Kavitationserosionsbeständigkeit gegenüber den Variationen mit mäanderförmigem Spritzmuster festgestellt. Die Schichten erreichen die bisher niedrigsten Werte auf Stahlsubstraten. Dies kann für die Druckluft-gespritzten Schichten der Variation 3a einer Kombination aus der Verringerung der Abschreckeigenspannungen und einer Veränderung des Spannungsverlaufs sowie einer Verminderung ungünstiger Gefügeausprägungen, wie

z.B. Widmannstätten Ferrit oder Martensit, und auch z.T. der Reduktion des Sauerstoffgehalts zugeschrieben werden. Darüber hinaus zeigten sich auch chemisch leicht anders ausgeprägte Oxide. Für die N_2+H_2 -gespritzten Schichten der Variation 3b spielen neben der reduzierenden Wirkung durch den Hülleffekt ebenso v.a. die veränderten Gradienten der Eigenspannungsverläufe und die veränderten Gefügemorphologien in Form einer feinen, lamellaren Struktur eine große Rolle.

Im Gegensatz zu den vorgenannten positiven Effekten wurden der Auftragswirkungsgrad, die E-Moduln und die Härte reduziert, sollten aber in Hinblick auf die Anwendung kein Problem darstellen. Unter Berücksichtigung der Anwendung im Ruderbereich, scheint Ni-Al-Bronze mit einer Mischung aus N_2+H_2 sowie der geringsten Verfahrensgeschwindigkeit und Lagenzahl die besten Ergebnisse zu liefern.

8 Vergleich zu anderen Spritzverfahren

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse soll nachfolgend ein Vergleich der lichtbogengespritzten Schichten zu anderen Spritzverfahren sowie zum Massivmaterial als Referenzen erfolgen. Teile dieses Kapitels wurden bereits in [110] veröffentlicht.

8.1 Experimentelle Durchführung

Da die Daten zu den anderen Spritzversuchen von Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden kann sich die Auswertemethodik z.T. unterscheiden. Daher werden die experimentellen Methoden für die Referenzverfahren kurz beschrieben, insofern sie von dieser Arbeit abweichen bzw. andere Untersuchungen durchgeführt wurden. Weiterführende Informationen, auch bezüglich der jeweils optimierten Parameter sind in [18, 110] zu finden. Zur Probenherstellung wurde für das Kaltgasspritzen ein HSU 8000-X (Prototyp für das kommerzielle Kinetiks 8000 von CGT, Ampfing Deutschland), für das HVOF-Spritzen ein DJ 2700-Brenner (Oerlikon Metco, Wohlen, Schweiz) sowie für das Warm-Spritzen ein durch das NIMS modifiziertes HVOF JP5000-System (Praxair Technology, Indianapolis, USA) genutzt. Die verwendeten Ni-Al-Bronze-Pulver lagen in einem Bereich von 25 – 45 μm (TLS-Technik, Bitterfeld, Deutschland) und wurden z.T. wärmebehandelt.

Die Kavitationserosionsversuche der Referenzschichten wurden auf einem zu Kapitel 3.11.1 vergleichbaren Versuchsaufbau durchgeführt. Da für diese Spritzverfahren die jeweils beste Schicht als einzelner Probensatz zur Verfügung gestellt wurde, werden auch die besten einzelnen, lichtbogengespritzten Schichten auf Stahl- sowie Ni-Al-Bronze-Substrat zu diesen Schichten in Bezug gesetzt und nicht die bislang verwendeten Mittelwerte. Die weitere Vorgehensweise zur Auswertung wurde für alle Spritzverfahren einheitlich nach Kapitel 3.11.1 durchgeführt.

Die Ermittlung der Leitfähigkeit der Referenzschichten wurde mittels Wirbelstromverfahren Sigmascope SMP10-HF und einem Messsensor ES40HF (beide: Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Deutschland) mit einer Frequenz von 1250 kHz durchgeführt. Die Probekörper wurden vor der Prüfung geschliffen. Es wurden mindestens 10 Messwerte aufgezeichnet.

Die Härte der Referenzschichten wurde mit einem Mini-Load II (Leitz, Stuttgart, Deutschland) an polierten Querschnitten als HV 0.3 (aufgebrachte Last 2.9 N) gemessen. Die restliche Vorgehensweise entspricht Kapitel 3.4

Schließlich wurden die Sauerstoffgehalte der Referenzschichten mittels Trägergas-Heißextraktion an abgelösten Schichtbestandteilen (Galileo G8, Bruker, Deutschland) ermittelt.

8.2 Ergebnisse und Bewertung

Die Ergebnisse der finalen Erosionsraten sind in Abbildung 71 vergleichend dargestellt.

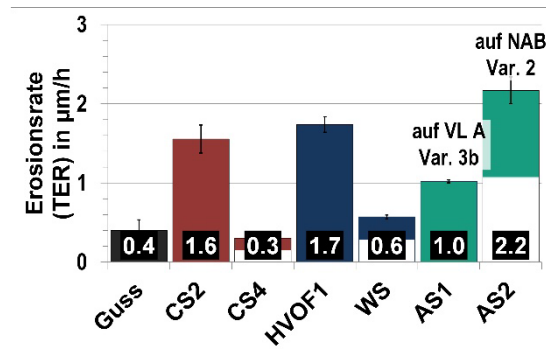


Abbildung 71 Finale Erosionsraten (TER) der optimierten Spritzverfahren für Ni-Al-Bronze sowie für gegossene Ni-Al-Bronze (CS = Kaltgasspritzen, HVOF = HVOF-Spritzen, WS = Warm-spritzen, AS = Lichtbogenspritzen). Die lichtbogengespritzten Schichten entsprechen Var. 3b und Var. 2 mit geringstem Vorschub und Lagenzahl.

Mit dem HVOF- und Lichtbogenspritzen können Eigenschaften erzielt werden, die der Anwendung im maritimen Bereich gerecht werden. Beim HVOF-Spritzen kann die Oxidation nicht vollständig verhindert werden, da eine gute Inter-Partikel-Bindung durch ausreichend hohe Prozesstemperaturen gewährleistet werden muss. Die besten Schichten zeigen dennoch, dass HVOF-gespritzte Schichten TER aufweisen, die nur etwa viermal so hoch wie die der massiven Ni-Al-Bronze sind. Bei hinreichender Optimierung lassen sich auch beim Lichtbogenspritzen gute Schichtqualitäten erzielen. Trotz unvermeidlicher Oxidation sind die TER entsprechender Beschichtungen unter idealen Bedingungen nur etwa dreimal so hoch wie von massiver Bronze. Mittels Kaltgasspritzen und Warm-spritzen lassen sich unter optimierten Bedingungen sogar ähnliche Eigenschaften wie bei gegossener Bronze erzielen. Warm-spritzen ist jedoch noch nicht in großem Umfang auf dem Markt verfügbar, während für Kaltgasspritzen z.T. teures Helium als Gas verwendet wurde bzw. Schichtnachbehandlungen stattfanden. Weitere mittels der verschiedenen Spritzverfahren erreichbaren Eigenschaften sowie die Eigenschaften des gegossenen Referenzmaterials sind in Tabelle 14 vergleichend abgebildet. Sind partiell keine Werte angegeben, so liegen im Einzelfall keine belastbaren Messwerte vor.

Tabelle 14 Vergleichende Darstellung der erreichbaren Schichteigenschaften. Die Schichteigenschaften für CS beziehen sich auf vorab für 7 h bei 600 °C getemperte Pulver.

Parameter	Guss	CS 2 mit N ₂ , Schichten getempert	CS 4, mit He	HVOF 1, Kühlgas N ₂	WS, Warm Spritzen	AS 1, auf VL A Var. 3b	AS 2, auf NAB Var. 2
Kavitationserosionsbeständigkeit							
Erosionstiefe MDE in µm	0.59	0.59	2.86	3.34	1.11	2.01	4.02
Erosionsrate TER in µm/h	0.40 ± 0.14	0.30 ± 0.01	1.56 ± 0.18	1.74 ± 0.10	0.57 ± 0.02	1.02 ± 0.02	2.17 ± 0.17
Adhäsion und funktionelle Eigenschaften							
Haftzugfestigkeit R _H in MPa	-	28 ± 9	31 ± 4	56	38 ± 6	43 ± 1	-
Elektr. Leitfähigkeit σ in MS/m	4.79 ± 0.21	5.35 ± 0.02	4.85 ± 0.06	2.5	2.97 ± 0.07	9.27 ± 0.24	14.71 ± 0.50
Härte in HV0.3 / HV1 (für AS)	240 ± 10	278 ± 15	350 ± 17	400	401 ± 20	167 ± 18	166 ± 8
Mikrostruktur							
Schichtdicke in µm	-	680	630	-	> 400	538 ± 17	513 ± 14
Sauerstoffgehalt in Ma%	-	-	0.06 ± 0,01	0,1	1.02 ± 0.07	4.36 ± 0.60	4.34 ± 0.12

Trotz der vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalte sind die lichtbogengespritzten Schichten bezüglich des Kavitationserosionsverhaltens im Bereich der HVOF-gespritzten Schichten anzusiedeln und nur geringfügig oberhalb der kaltgasgespritzten Schichten. Auffällig sind zudem die im Vergleich zu den anderen Spritzverfahren und der massiven Bronze höheren elektrischen Leitfähigkeiten, welche jedoch in den unterschiedlichen lokalen chemischen Zusammensetzungen (v.a. Al-Gehalte) begründet liegen. Die Schichthärte für die lichtbogengespritzten Schichten liegt in ähnlichen Bereichen wie das Massivmaterial, während die überwiegend durch kinetische Energie dominierten, anderen Spritzverfahren deutlich höhere Werte aufweisen. Diese Verfestigungserscheinungen in Folge der plastischen Verformungen scheinen damit nur einen geringen Einfluss auf das Kavitationserosionsverhalten zu haben. Bezüglich der Haftzugfestigkeit sind alle Verfahren gut eingestellt für eine ausreichende Anbindung. Abschließend sollen ganz grob die Beschichtungskosten zu den Kosten des HVOF-Spritzens in Bezug gesetzt werden. Ausführliche Informationen zu den Voraussetzungen und Annahmen sind in [110] zu finden. Mittels Kaltgasspritzen und Lichtbogenspritzen sowie Stickstoff als Prozessgase sollte eine angenommene Fläche (1000 x 1000 x 0.5 mm³) zu Kosten von etwa 87 % bzw. 48 % des HVOF-Spritzens zu beschichten sein. Diese Zahlen sind jedoch nur eine grobe Schätzung und werden durch Preisschwankungen bei Verbrauchsmaterialien (Pulver, Gase) sowie durch regionale Unterschiede bei Abschreibungen, Investitionen in Spritzkabinen und Löhne erheblich beeinflusst.

9 Zusammenfassung

Das Ziel der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit bestand in der Herstellung möglichst kavitationserosionsbeständiger Aluminium-Bronze-Beschichtungen mittels Lichtbogenspritzen für die Anwendung an maritimen Antriebskomponenten wie Rudern oder Propellern. Gemäß der abgeleiteten Konzepte in Kapitel 2.2.4, wurden Versuchsreihen mit verschiedenen Schwerpunkten unter Variation des Zerstäubergases, des Substratwerkstoffs und der Wärmeführung durchgeführt. In Hinblick auf die Zielstellung wurden die Ergebnisse dann mit dem Fokus auf Zusammenhängen zwischen Eigenspannungen und Schichteigenschaften separat beschrieben und diskutiert. Anschließend sollten die Resultate als Richtlinien für die fertigungstechnische Gestaltung dienen.

Bevor jedoch die abgeleiteten Richtlinien dargestellt werden, soll zunächst zusammenfassend auf die wesentlichen Erkenntnisse aus den Versuchsreihen eingegangen werden:

- Die Eigenschaften typischer industriell hergestellter lichtbogengespritzter Schichten mittels Druckluft als Zerstäubergas und auf Stahlsubstraten (Anwendungsfall Ruder) werden neben den Schichtdefekten bzw. der Morphologie v.a. durch Abschreckeigenspannungen, d.h. hohe Zugspannungen dominiert. Dies ist insbesondere der Fall, wenn wie für Aluminium-Bronze charakteristisch, hoch-sauerstoffaffine Elemente für exotherme Reaktionen vorliegen. Die Auswirkungen auf die Kavitationserosionsbeständigkeit als ermüdungsähnliches Belastungskollektiv sind als negativ anzusehen.
- Die Verwendung von N_2+H_2 als Zerstäubergasgemisch bei sonst identischen Bedingungen verbessert durch den Hülleffekt die Mikrostrukturen signifikant, vermindert exzessive exotherme Reaktionen und reduziert außerdem die auftretenden Eigenspannungen stark in Höhe und oberflächennaher Ausprägung. Dies führt zu einer verbesserten Kavitationserosionsbeständigkeit, obwohl die Haftung, Moduln (d.h. Steifigkeit) und Härte reduziert werden, welchen in der Literatur häufig ein großer Einfluss auf diese Eigenschaft zugeschrieben wird. Ebenso wird die Ausbildung überhitzter Gefügebestandteile wie Widmannstätten'scher Ferrit und martensitischer β -Phase vermindert und die Entstehung feiner κ -Ausscheidungen gefördert, was in Hinblick auf die Zielstellung als positiv zu erachten ist.

- Eine Änderung des Substratwerkstoffs zu einem artgleichen Werkstoff, d.h. ebenfalls Aluminium-Bronze (Anwendungsfall Propeller), führt nochmals zur Verbesserung der Kavitationserosionsbeständigkeit sowie Reduktion bzw. Änderung des Eigenspannungsverlaufs bei gleichbleibender Schichtqualität, insofern N_2+H_2 als Zerstäubergasgemisch verwendet wird. Auf Grund vergleichbarer Wärmeausdehnungskoeffizienten und der charakteristischen Verläufe der Eigenspannungen können für diesen Fall eher Abkühleigenspannungen als ausschlaggebend betrachtet werden. Ansonsten sind die entstehenden Schichten weitestgehend vergleichbar mit auf Stahl aufgetragenen Beschichtungen bei identischen Parametern.
- Eine Anpassung der Wärmeführung durch ein optimiertes Spritzmuster unter Verwendung der identischen Parameter sowie Stahlsubstraten (Anwendungsfall Ruder) führt zu niedrigeren Prozesstemperaturen, einer partiellen Abkühlung der Schichten im Beschichtungsprozess sowie veränderten Eigenspannungsverläufen, die nun ebenfalls v.a. durch Abkühleigenspannungen und z.T. nicht oberflächennahe Druckeigenspannungen in der Schicht dominiert werden. Dies resultiert bei ähnlichem Sauerstoffgehalt und vergleichbarer Phasenzusammensetzung gegenüber konventionell hergestellten und sogar mittels N_2+H_2 gespritzten Schichten in einer weiteren Verbesserung der Kavitationserosionsbeständigkeit. Gleichzeitig spielt auch die veränderte Gefügemorphologie vsl. eine Rolle, wenngleich dies nicht vollumfänglich belegt werden kann.
- Die wechselseitige Beeinflussung von Spannungszustand und Funktionseigenschaften sowie Schichtausprägung wurde aufgezeigt. Es ist erkennbar, dass sowohl die Zerstäubergaszusammensetzung als auch die Kinematik den Spritzprozess massiv beeinflussen. Der Spannungszustand als z.T. dominierender Faktor und viele andere Funktionseigenschaften der Beschichtungen können somit mittels dieser einfachen Einflussgrößen gezielt manipuliert und zur Qualitätsverbesserung genutzt werden

Aus den zuvor aufgeführten Punkten ergeben sich folgende fertigungs- bzw. prozesstechnische verallgemeinerte Handlungsempfehlungen oder Richtlinien in Bezug auf das Lichtbogenspritzen:

- Für Anwendungen oder Materialien mit hohem Anspruch sollten alternative Gasgemische, v.a. auf Stickstoff-Basis genutzt werden, da der Nutzen in Bezug zu den aufzuwendenden Kosten hoch ist. So ermöglicht diese Maßnahme die Verwendung

des Lichtbogenspritzens in Bereichen, die bislang eher kostenintensiven und deutlich komplexeren Spritzverfahren vorbehalten war. Laut Auskunft produzierender Unternehmen im Bereich des thermischen Spritzens liegen die Preise für derartige Gasgemische vsl. auf ähnlichem oder nur geringfügig höheren Niveau gegenüber Druckluft. Dem steht die verbesserte Effizienz bei Material und Prozesszeit (z.B. Auftragsrate) sowie die Reduktion von Rückrufen in Bezug auf die Qualität entgegen. Gerade in Bezug auf großflächige Beschichtungen kann das Lichtbogenspritzen damit als Alternative zu etablierten Verfahren dienen.

- Es sollte bei der Gestaltung des Spritzprozesses auf eine gleichmäßig verteilte Wärmeführung z.B. von außen nach innen geachtet werden, um potenziell kritische Abschreckeigenspannungen, insbesondere für ermüdungsähnliche Zustände zu vermindern und die Gefügeausprägung bzw. Phasenzusammensetzung zu verbessern. Es ist allerdings zu bedenken, dass bei größeren, ggf. gekrümmten Bauteilen oder Wandstärken andere Wärmeregime vorliegen werden als in diesen Experimenten.
- Im Allgemeinen sollten in Bezug auf möglichst geringe Schichteigenspannungen geringe Lagenzahlen und Robotervorschübe genutzt werden, insofern ermüdungsähnliche Belastungen für die ausgesuchte Anwendung kritisch sein könnten. Hier ist dann zu beachten, dass die durch den Prozess eingetragene Wärme in das Bauteil durch geeignete Maßnahmen kompensiert wird.

Abschließend kann festgehalten werden, dass sich die lichtbogengespritzten Schichten neben den in Kapitel 8 kurz beleuchteten HVOF-gespritzten Beschichtungen als Kompromiss zwischen guten Beschichtungseigenschaften und robustem wirtschaftlichen Betrieb für die maritime Industrie eignen. Für Beschichtungen höchster Qualität, die eine ähnliche Kavitationserosionsbeständigkeit wie das Massivmaterial erfordern, sind Kaltgas- und Warmspritzen die Methoden der Wahl, allerdings zu höheren Kosten. Bei der Wahl der Verfahrenstechnik für diese Reparaturanwendungen ist jedoch zu berücksichtigen, welche Lebensdauer zu erwarten ist, was mittels der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht abzubilden ist.

10 **Ausblick**

Als prozess- und materialtechnischer Ausblick soll zur weiteren Optimierung der lichtbogen-gespritzten Schichten an dieser Stelle zunächst auf die Verwendung der so genannten Sekundärerstäubung verwiesen werden. Dieser zusätzliche Gasmantel kann über dedizierte Luftkappen auf den Partikelfreistahl aufgebracht werden und bewirkt eine nahezu vollständige Abschirmung der Partikel von der Atmosphäre. In eigenen, veröffentlichten Untersuchungen konnten hiermit für NiCr 80/20 – Beschichtungen z.T. massivmaterialähnliche Eigenschaften erreicht werden [111]. Alternativ ist weiterhin die Verwendung moderner Brennertechnologie (z.B. offen ausgelegte Hochgeschwindigkeits-Brenner) möglich, insofern ein stabiler Prozess z.B. durch äußere Regelung der Stromquelle eingestellt werden kann.

Aus organisatorischer Sicht kann die Überführung der erlangten Erkenntnisse in die Regelwerke als Perspektive angesehen werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit sowie der Projektpartner wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht und sollten ursprünglich zusätzlich in ein DVS-Merkblatt umgesetzt werden. Trotz großen Interesses durch den zuständigen Ausschuss, wurde der Rahmen als nicht passend angesehen. Eine weitere Verarbeitung im Zuständigkeitsbereich der GTS ist aber weiterhin möglich.

X. Literaturangaben

- [1] DNV GL SE: Bildmaterial der Abteilung Emergency Response / Damage & Repair Mgmt. E-Mail-Korrespondenz. 2015
- [2] Rudder Coating Failures on Navy Ships, Naval Surface Treatment Center, 2003
- [3] Corrosion Prevention & Control S&T, Naval Research Laboratory, 2010
- [4] Pawłowski, L.: The science and engineering of thermal spray coatings. Chichester, England, Hoboken, NJ: Wiley 2008
- [5] Bach, F.-W. (Hrsg.): Moderne Beschichtungsverfahren. [die Beiträge dieses Buches entstammen einer Fortbildungsveranstaltung der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover und dessen Geschäftsbereich Fortis in Witten]. Weinheim: Wiley-VCH 2005
- [6] Mathesius, H.-A. u. Krömmner, W.: Praxis des thermischen Spritzens. Anleitung für das Fachpersonal. Die schweisstechnische Praxis, Bd. 37. Düsseldorf: DVS Media 2014
- [7] Kim, J.-H. u. Lee, M.-H.: A Study on Cavitation Erosion and Corrosion Behavior of Al-, Zn-, Cu-, and Fe-Based Coatings Prepared by Arc Spraying. Journal of Thermal Spray Technology 19 (2010) 6, S. 1224–1230
- [8] Lang, F. u. Krömmner, W.: Ökonomische und ökologische Vorteile durch den Einsatz von Gasgemischen beim Lichtbogenspritzen. Tagungsunterlagen Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / Conference Proceedings HVOF-Spraying 10 (2015), S. 79–88
- [9] GTV Verschleißschutz GmbH, Krebs Korrosionsschutz GmbH Rostock, EEW SPC GmbH: Thermal Sprayed Aluminium: A Brand-New Robot-Based Technological Coating Concept, 2017. <https://www.youtube.com/watch?v=O5v73kPugm0>
- [10] Barth, A.: Einsatzbereiche des Lichtbogespritzens. Vortrag im Rahmen des Seminars "Moderne Beschichtungsverfahren". Dortmund, Deutschland 2014
- [11] Hauer, M., Henkel, K. M., Krebs, S. u. Krömmner, W.: Study of Traverse Speed Effects on Residual Stress State and Cavitation Erosion Behavior of Arc-Sprayed Aluminum Bronze Coatings. Journal of Thermal Spray Technology 26 (2017) 1-2, S. 217–228
- [12] Carlton, J.: Marine Propellers and Propulsion, Second Edition. Butterworth-Heinemann 2007

- [13] Al-Hashem, A. u. Riad, W.: The role of microstructure of nickel–aluminium–bronze alloy on its cavitation corrosion behavior in natural seawater. *Materials Characterization* 48 (2002) 1, S. 37–41
- [14] Tan, K., Wood, R. u. Stokes, K.: The slurry erosion behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed aluminium bronze coatings. *Wear* 255 (2003) 1-6, S. 195–205
- [15] Krebs, S., Gaertner, F. u. Klassen, T.: Cold spraying of Cu-Al-Bronze for cavitation protection in marine environments. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 45 (2014) 8, S. 708–716
- [16] Sampath, S., Jiang, X., Matejicek, J., Prchlik, L., Kulkarni, A. u. Vaidya, A.: Role of thermal spray processing method on the microstructure, residual stress and properties of coatings: an integrated study for Ni–5 wt.%Al bond coats. *Materials Science and Engineering: A* 364 (2004) 1-2, S. 216–231
- [17] Meigh, H. J.: Cast and wrought aluminium bronzes. Properties, processes and structure. Book, Bd. 697. Leeds: Maney 2008
- [18] Krebs, S.: Thermisches und kinetisches Spritzen von Bronzematerialien zum Kavitationsschutz im maritimen Umfeld. Doctoral Thesis: Thermal and Kinetic Spraying of Bronze Materials for Cavitation Protection in Marine Enviroments, Helmut-Schmidt-Universität Dissertation. Hamburg 2016
- [19] Propellertheorie, Skript, Kornev, N., Rostock 2009
- [20] Oertel, H., Böhle, M. u. Prandtl, L.: Prandtl - Führer durch die Strömungslehre. Grundlagen und Phänomene. Wiesbaden, s.l.: Springer Fachmedien Wiesbaden 2012
- [21] Carlton, J.: Rudder – Propeller – Hull Interaction: The Results of Some Recent Research, In-Service Problems and Their Solutions. First International Symposium on Marine Propulsors 1 (2009)
- [22] Czichos, H.: Tribologie-Handbuch. Wiesbaden: Springer Fachmedien 2010
- [23] Läßle, V.: Werkstofftechnik Maschinenbau. Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen ; [neue europäische und internationale Normen]. Bibliothek des technischen Wissens. Haan-Gruiten: Verl. Europa-Lehrmittel 2013
- [24] Bourne, N.: On the collapse of cavities. *Shock Waves* 11 (2002) 6, S. 447–455
- [25] Vyas, B. u. Preece, C. M.: Cavitation erosion of face centered cubic metals. *Metallurgical Transactions A* 8 (1977) 6, S. 915–923
- [26] Sommer, K., Heinz, R. u. Schöfer, J.: Verschleiß metallischer Werkstoffe. Erscheinungsformen sicher beurteilen. s.l.: Vieweg+Teubner (GWV) 2010

- [27] Lücke, T.: Cavitation Research on a Very Large Semi Spade Rudder. First International Symposium on Marine Propulsors 1 (2009)
- [28] Krüger, S.: Kavitation an Halbschweberudern schneller Fähren, Technische Universität Hamburg-Harburg Technischer Report. Hamburg 2002
- [29] Clarke, D. u. Mesbahi, A. P.: Proceedings of the 24th International Towing Tank Conference. United Kingdom: School of Marine Science and Technology 2005
- [30] Greitsch, L.: Prognosis of Rudder Cavitation Risk in Ship Operation. 11th Numerical Towing Tank Symposium. 2008
- [31] Tan, K., Wharton, J. u. Wood, R.: Solid particle erosion–corrosion behaviour of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications—correlation between mass loss and electrochemical measurements. *Wear* 258 (2005) 1-4, S. 629–640
- [32] Klüß, J.: Life Cycle Management for Marine Propellers. Kolloquium Schiffs- und Meerestechnik. Berlin 2013
- [33] Heinke, H.-J.: Einfluss des Nachstroms auf die Kavitation und Druckschwankungen eines Propellers. 13. SVA-Forum. Potsdam 2006
- [34] Produktdaten Belzona 2141, Belzona International Limited, 2010
- [35] Rudder Cavitation Damage Solved, Hydrex Underwater Technology, 2013
- [36] Application of Thermal Spray and Ceramic Coatings and Reinforced Epoxy for Cavitation Damage Repair of Hydroelectric Turbines and Pumps. Technical Report FM-93/01, Ruzga, R., Willis, P. u. Kumar, A., 1993
- [37] Mühlmeier GmbH & Co. KG: „Mikroglas Glass Flakes“. Produkt-Information, 2014. https://www.muehlmeier.de/fileadmin/user_upload/DE/composite/produktinformation/muehlmeier_de_diverses_mikroglas_glass_flakes.pdf
- [38] Fahrenwaldt, H. J., Schuler, V., Wittel, H. u. Twdrek, J.: Praxiswissen Schweißtechnik. Werkstoffe, Prozesse, Fertigung ; mit 141 Tabellen. Vieweg Praxiswissen. Wiesbaden: Vieweg 2006
- [39] Dillthey, U.: Schweißtechnische Fertigungsverfahren 1. Schweiß- und Schneidtechnologien (VDI-Buch) (German Edition). VDI-Buch. Dordrecht: Springer 2006
- [40] Wagner, F.: Bauteil-Rekonditionierung und Eigenschaftsoptimierung mittels Laser-Pulver-Auftragsschweißen - Beispiele aus dem Lebensmittelbereich und Maschinenbau. 2011
- [41] Candel-Ruiz, A.: Auftragschweißen zur Reparatur und Veredelung. *Schiff & Hafen* (2011) 004, S. 44–45

- [42] Liu, H., Wang, C., Zhang, X., Jiang, Y., Cai, C. u. Tang, S.: Improving the corrosion resistance and mechanical property of 45 steel surface by laser cladding with Ni60CuMoW alloy powder. *Surface and Coatings Technology* 228 (2013), S296–S300
- [43] Xu, P., Lin, C., Zhou, C. u. Yi, X.: Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/Al₂O₃ composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 238 (2014), S. 9–14
- [44] Hattori, S., Ishikura, R. u. Zhang, Q.: Construction of database on cavitation erosion and analyses of carbon steel data. *Wear* 257 (2004) 9-10, S. 1022–1029
- [45] Neville, A. u. McDougall, B.: Erosion– and cavitation–corrosion of titanium and its alloys. *Wear* 250 (2001) 1-12, S. 726–735
- [46] G32-16. *Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*
- [47] Richmann, R. u. McNaughton, W.: A metallurgical approach to improved cavitation-erosion resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance* 6 (1997) 5, S. 633–641
- [48] Hattori, S. u. Nakao, E.: Cavitation erosion mechanisms and quantitative evaluation based on erosion particles. *Wear* 249 (2001) 10-11, S. 839–845
- [49] Hattori, S. u. Tainaka, A.: Cavitation erosion of Ti–Ni base shape memory alloys. *Wear* 262 (2007) 1-2, S. 191–197
- [50] Mann, B. u. Arya, V.: An experimental study to correlate water jet impingement erosion resistance and properties of metallic materials and coatings. *Wear* 253 (2002) 5-6, S. 650–661
- [51] Wood, R. J.: Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. *Wear* 261 (2006) 9, S. 1012–1023
- [52] Barik, R., Wharton, J., Wood, R., Tan, K. u. Stokes, K.: Erosion and erosion–corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel–aluminium bronze. *Wear* 259 (2005) 1-6, S. 230–242
- [53] Davis, J. R.: *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park, OH: ASM International 2004
- [54] Bobzin, K., Warda, T. u. Brühl, M.: Stellenwert Des Plasmaspritzens Unter Den Thermischen Spritzverfahren. Significance of Plasma Spraying Within Thermal Spray Technology. In: Penszior, C. (Hrsg.): *Tagungsunterlagen 8 Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen*. 5. und 6. November 2009, Erding; focal point: cold

- spraying, equipment + applications. Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen 2009, S. 37–50
- [55] Wielage, B., Rupprecht, C. u. Paczkowski, G.: Die Schichtqualität Zwischen Werkstoffentwicklung Und Prozessoptimierung. Coating Quality Between Material and Process Optimization. In: Penszior, C. (Hrsg.): Tagungsunterlagen 9 Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / HVOF Spraying. 8. und 9. November 2012, Erding, Conference proceedings. Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V 2012, S. 41–46
- [56] Tejero-Martin, D., Rezvani Rad, M., McDonald, A. u. Hussain, T.: Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 28 (2019) 4, S. 598–644
- [57] Leistner, E.: Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung thermischer Spritzschichten. Structural atlas for the preparation and evaluation of thermally sprayed coats. Fachbuchreihe Schweißtechnik, Bd. 146. Düsseldorf: Verl. für Schweißen und Verwandte Verfahren DVS-Verl. 2001
- [58] Oksa, M., Turunen, E., Suhonen, T., Varis, T. u. Hannula, S.-P.: Optimization and Characterization of High Velocity Oxy-fuel Sprayed Coatings: Techniques, Materials, and Applications. *Coatings* 1 (2011) 1, S. 17–52
- [59] Wielage, B., Wank, A., Pokhmurska, H., Grund, T., Rupprecht, C., Reisel, G. u. Friesen, E.: Development and trends in HVOF spraying technology. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 5, S. 2032–2037
- [60] Rupprecht, C.: Neue Methoden und Anwendungen des Thermischen Spritzens, Technische Universität Chemnitz Habilitation. Chemnitz 2013
- [61] Oberflächen für längere Lebensdauer und höhere Energieeffizienz, Hoehle, H.-M. u. Nestler, M. C., 2011
- [62] Kumar, A., Boy, J., Zatorski, R. u. Stephenson, L.: Thermal Spray and Weld Repair Alloys for the Repair of Cavitation Damage in Turbines and Pumps: A Technical Note. *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005) 2, S. 177–182
- [63] Krömmel, W. u. Momber, A.: Innovative Metallisierungen für den Oberflächenschutz an OWEA in korrosiv stark beanspruchten Bereichen. 2013
- [64] Papavinasam, S., Attard, M., Arseneult, B. u. Revie, R. W.: State-of-the-Art of Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection. *Corrosion Reviews* 26 (2008) 2-3, S. 43

- [65] Kuroda, S., Fukushima, T., Komatsu, M. u. Araki, H.: Long-term marine exposure test of HVOF sprayed 316L stainless steel and hastelloy C-276 coatings. Thermal Spray: Fostering a sustainable world for a better life. Shanghai, Volksrepublik China 2016
- [66] *DIN EN ISO 14917:2017-08, Thermisches Spritzen. Begriffe, Einteilung (ISO_14917:2017); Deutsche Fassung EN_ISO_14917:2017*
- [67] Sparc 400 Technische Spezifikation. Präzisions-Lichtbogen-Spritzen der nächsten Generation, GTV Verschleißschutz GmbH
- [68] PERFECTarc® 1500 AC/DC. One power source for all processes in large diameter pipe production, PWS GmbH, 2020
- [69] Perfect Spray: Cleveres Beschichten für metallische und nichtmetallische Oberflächen, SMS Group, 2018
- [70] Paczkowski, G., Rupprecht, C., Wielage, B., Zimmermann, S., Mußbach, C., Landes, K. u. Schein, J.: Der neue alte Weg - Hochgeschwindigkeitslichtbogenspritzen eröffnet neue Perspektiven & Prozessdiagnostik beim offenen Drahtlichtbogenspritzen. The new old way - high-velocity arc spraying allows new perspectives & process diagnostics in open wire arc spraying. In: Penszior, C. (Hrsg.): Tagungsunterlagen 9 Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / HVOF Spraying. 8. und 9. November 2012, Erding, Conference proceedings. Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V 2012, S. 139–150
- [71] Rupprecht, C.: Efficient Solutions for Wire Arc Spraying. Presentation at the International Thermal Spray Conference and Exposition 2017. Düsseldorf, Deutschland 2017
- [72] Verbesserung der Qualität lichtbogengespritzter Schichten durch den Einsatz modifizierter Brenntechnik und Hochgeschwindigkeitsgasströmungen (Hochgeschwindigkeitslichtbogenspritzen). Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 16412 BR des Lehrstuhls für Verbundwerkstoffe der TU Chemnitz, Chemnitz 2012, Wielage, B. u. Paczkowski, G., 2012
- [73] Verbesserung der Qualität lichtbogengespritzter Schichten durch den Einsatz modifizierter Brenntechnik und Hochgeschwindigkeitsgasströmungen (Hochgeschwindigkeitslichtbogenspritzen). Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 16412 BR, Wielage, B. u. Paczkowski, G., 2012
- [74] Schaup, J., Atzberger, A., Hartz-Behrend, K., Zimmermann, S., Kirner, S., Szulc, M., Forster, G. u. Schein, J.: Die Reise mit modernen Stromquellen und Brennersystemen hin zu optimiertem Lichtbogenspritzen. The journey with modern power sources

- und torch systems to optimized arc spraying. In: Penszior, C. (Hrsg.): Tagungsunterlagen 10 Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / HVOF Spraying. 29. und 30. Oktober 2015, Erding, Conference proceedings. Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V 2015, S. 43–52
- [75] Krömmel, W.: Anforderungen an die Gasindustrie zur Steigerung der Produktivität und Prozesssicherheit. Demands on the gas industry to boost productivity and process safety. In: Penszior, C. (Hrsg.): Tagungsunterlagen 9 Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / HVOF Spraying. 8. und 9. November 2012, Erding, Conference proceedings. Unterschleißheim: Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V 2012, S. 85–92
- [76] Arabgol, Z., Assadi, H., Schmidt, T., Gärtner, F. u. Klassen, T.: Analysis of Thermal History and Residual Stress in Cold-Sprayed Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 23 (2014) 1-2, S. 84–90
- [77] Clyne, T. W. u. Gill, S. C.: Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion: A review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (1996) 4, S. 401–408
- [78] Sobolev, V. V., Guilemany, J. M., Nutting, J. u. Miquel, J. R.: Development of substrate-coating adhesion in thermal spraying. *International Materials Reviews* 42 (1997) 3, S. 117–136
- [79] Kesler, O., Matejcek, J., Sampath, S., Suresh, S., Gnaeupel-Herold, T., Brand, P. C. u. Prask, H. J.: Measurement of residual stress in plasma-sprayed metallic, ceramic and composite coatings. *Materials Science and Engineering: A* 257 (1998) 2, S. 215–224
- [80] Matejcek, J. u. Sampath, S.: Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes. *Acta Materialia* 49 (2001) 11, S. 1993–1999
- [81] Pina, J., Dias, A. u. Lebrun, J.: Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying. *Materials Science and Engineering: A* 347 (2003) 1-2, S. 21–31
- [82] Kuroda, S., Fukushima, T. u. Kitahara, S.: Generation mechanisms of residual stresses in plasma-sprayed coatings. *Vacuum* 41 (1990) 4-6, S. 1297–1299
- [83] Kuroda, S., Fukushima, T. u. Kitahara, S.: Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 1 (1992) 4, S. 325–332

- [84] Chen, Y. X., Liang, X. B., Liu, Y., Wei, S. C. u. Xu, B. S.: Effect of heat treatment on microstructure and residual stress of wire arc sprayed high carbon steel coating. *Surface Engineering* 26 (2010) 6, S. 407–412
- [85] Totemeier, T. C. u. Wright, J. K.: Residual stress determination in thermally sprayed coatings—a comparison of curvature models and X-ray techniques. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 12-13, S. 3955–3962
- [86] Otsubo, F., Kishitake, K. u. Terasaki, T.: Residual Stress Distribution in Thermally Sprayed Self-Fluxing Alloy Coatings. *MATERIALS TRANSACTIONS* 46 (2005) 11, S. 2473–2477
- [87] Moreau, C., Gougeon, P. u. Lamontagne, M.: Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles. *Journal of Thermal Spray Technology* 4 (1995) 1, S. 25–33
- [88] Yang, K., Fukumoto, M., Yasui, T. u. Yamada, M.: Study of Substrate Preheating on Flattening Behavior of Thermal-Sprayed Copper Particles. *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010) 6, S. 1195–1205
- [89] Chi, J., Zhang, A., Xie, S. u. Jin, C.: Process Optimization and Residual Stress Measurement for Arc Spraying Rapid Tooling. *Journal of Xi'an Jiaotong University* 48 (2014) 12, S. 126–130
- [90] Tillmann, W., Vogli, E. u. Abdulgader, M.: The Correlation Between the Coating Quality and the Moving Direction of the Twin Wire Arc Spraying Gun. *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010) 1-2, S. 409–421
- [91] Chen, Y., Liang, X., Liu, Y. u. Xu, B.: Effect of path-plans of automatic arc spraying on coating residual stresses. *Transactions of the China Welding Institution* 31 (2010) 8, S. 97–100
- [92] Werkstoffdatenblatt Warmgewalzter unlegierter Baustahl. Werkstoff-Nr. 1.0038, 1.0122, 1.0117, 1.0119, thyssenkrupp Schulte GmbH, 2020
- [93] 2020-07. *Rules for classification: Ships — DNVGL-RU-SHIP Pt.2 Materials and welding, Ch.2. Metallic materials. Section 2*
- [94] 2019. *DIN EN 10025-2:2019-10, Warmgewalzte Erzeugnisse aus Baustählen_- Teil_2: Technische Lieferbedingungen für unlegierte Baustähle; Deutsche Fassung EN_10025-2:2019*
- [95] 2017. *DIN EN ISO 17836:2018-03, Thermisches Spritzen_- Bestimmung der Auftragsrate beim thermischen Spritzen (ISO_17836:2017); Deutsche Fassung EN_ISO_17836:2017*

- [96] 2017-08. *DIN EN ISO 14916:2017-08, Thermisches Spritzen_- Ermittlung der Haftzugfestigkeit (ISO_14916:2017); Deutsche Fassung EN_ISO_14916:2017*
- [97] 2018-07. *DIN EN ISO 6507-1:2018-07, Metallische Werkstoffe_- Härteprüfung nach Vickers_- Teil_1: Prüfverfahren (ISO_6507-1:2018); Deutsche Fassung EN_ISO_6507-1:2018*
- [98] Leitfähigkeitsmessgeräte - Widerstand und spezifischer Widerstand, N & H Instruments, 2022
- [99] Table of Total Emissivity, Omega Engineering Inc., 2022
- [100] *Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method*
- [101] Ponslet, E. u. Steinzig, M.: RESIDUAL STRESS MEASUREMENT USING THE HOLE DRILLING METHOD AND LASER SPECKLE INTERFEROMETRY PART III: ANALYSIS TECHNIQUE. *Experimental Techniques* 27 (2003) 5, S. 45–48
- [102] Schajer, G. S. u. Steinzig, M.: Full-field calculation of hole drilling residual stresses from electronic speckle pattern interferometry data. *Experimental Mechanics* 45 (2005) 6, S. 526–532
- [103] Guide to Nickel Aluminium Bronze for Engineers, Ivan Richardson, 2016
- [104] Abnahmeprüfzeugnis 3.2 nach EN 10204 gemäß Gr. A Rules LR07.11, ThyssenKrupp Steel Europe, 2012
- [105] Schumann, H. u. Oettel, H. (Hrsg.): *Metallografie*. Weinheim: Wiley-VCH 2009
- [106] Hauer, M., Henkel, K. M., Krebs, S. u. Kroemmer, W.: Alternative Gas Mixtures in Arc Spraying: A Chance to Improve Coating Properties and Residual Stress States. *Journal of Thermal Spray Technology* 27 (2018) 1-2, S. 106–118
- [107] Hauer, M., Krebs, S., Kroemmer, W. u. Henkel, K.-M.: Correlation of Residual Stresses and Coating Properties in Arc-Sprayed Coatings on Different Substrates for Maritime Applications. *Journal of Thermal Spray Technology* (2020), S. 1–11
- [108] Hauer, M., Banaschik, R., Kroemmer, W. u. Henkel, K.-M.: Variation of Heat Input and Its Influence on Residual Stresses and Coating Properties in Arc Spraying with Different Gas Mixtures. *Journal of Thermal Spray Technology* 28 (2019) 1-2, S. 40–52
- [109] Montavon, G., Sampath, S., Berndt, C. C., Herman, H. u. Coddet, C.: Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying. *Surface and Coatings Technology* 91 (1997) 1-2, S. 107–115

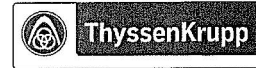
- [110]Hauer, M., Gärtner, F., Krebs, S., Klassen, T., Watanabe, M., Kuroda, S., Krömmel, W. u. Henkel, K.-M.: Process Selection for the Fabrication of Cavitation Erosion-Resistant Bronze Coatings by Thermal and Kinetic Spraying in Maritime Applications. *Journal of Thermal Spray Technology* 30 (2021) 5, S. 1310–1328
- [111]Hauer, M., Ripsch, B., Krömmel, W. u. Henkel, K.-M.: Use of Alternative Process Gases and Modifications for Manufacturing Heating Elements by Arc Spraying. In: Azarmi, F. (Hrsg.): *New waves of thermal spray technology for sustainable growth. International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2019) : Yokohama, Japan, 26-29 May 2019*. Red Hook, NY: Curran Associates Inc 2019, S. 504–511

XI. Anhang A

Nachfolgend ist das Prüfzeugnis des genutzten Blechs, d.h. Substratwerkstoffs (Umfang drei Seiten), abgebildet.

ThyssenKrupp Steel Europe

LLOYD'S REGISTER EMEA DTM 1200001

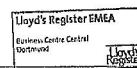


Werk-Nr. Works-No. No de l'usine	A08 3331675	Zeugnis-Nr. Certificate-No. No de certificat	A03 1483941001	Sendungs-Nr. Shipment-No. No de envoi	42841409	Seite-Nr. Page-No. Page-No	1																																																
ThyssenKrupp Steel Europe AG - 47161 Duisburg A01				BESCHEINIGUNG ÜBER MATERIALPRÜFUNGEN DOCUMENT ON MATERIAL TESTS DOCUMENT DE CONTROL DES MATERIAUX																																																			
A06				A02 ABNAHMEPRUEFZEUGNIS 3.2 INSPECTION CERTIFICATE 3.2																																																			
Bestell-Nr. Order-No. No de commande				to																																																			
A07.1-A07.5				A05																																																			
Workstoff ; Quality ; Matériau / Lieferbedingungen ; Specification ; Conditions de livraison				B02/B03																																																			
G.R.A RULES LR 07.11 TOL.EN10029 KL.B/N OB EN 10163 KL.A/1																																																							
Kennzeichnung: WERKSTOFF; SCHMELZ-NR.; FERTIGUNGS-/PROBE-NR. Marking: MATERIAL, HEAT-NO., MANUFACTURING/SAMPLE-NO. Marque: B06				Zeichen des Lieferwerkes: Supplier's mark: A04 Marque d'usine: ThyssenKrupp Steel																																																			
<p>WE HEREBY CERTIFY THAT THE MATERIAL HEREIN DESCRIBED HAS BEEN MADE BY THE UNDERMENTIONED PROCESS APPROVED BY AND IN ACCORDANCE WITH THE RULES OF LLOYD'S REGISTER FOR GR.A RULES LR 07.11 TOL.EN10029 KL.B/N OB EN 10163 KL.A/1 STEEL, AND IS THAT WHICH HAS BEEN TESTED IN THE PRESENCE OF THE SOCIETY'S REPRESENTATIVE WITH SATISFACTORY RESULTS.</p> <p>B01 ERZEUGNISFORM TYPE OF PRODUCT GROBBLECH, BESAEUMTE KANTEN HEAVY PLATES, TRIMMED EDGES</p> <p>LISTE DER MATERIALIDENTEN LIST OF MATERIAL IDENTENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>POS.</th> <th>B07 PAKET</th> <th>B07 BLECH-NR.</th> <th>B07 SCHMELZ-NR.</th> <th>B08 STUECK ZAHL NUMBER PIECES</th> <th>B13 GEWICHT GEWOG. WEIGHT</th> </tr> <tr> <th>ITEM</th> <th>BUNDLE</th> <th>PLATE-NO.</th> <th>HEAT-NO.</th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>002</td> <td>B09 x B10 x B11 5,0 x 2500,0 x 12000 [mm]</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>Kg</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>83867101</td> <td>925711</td> <td>1</td> <td>1.192</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>83867202</td> <td>925711</td> <td>1</td> <td>1.192</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>83868101</td> <td>925711</td> <td>1</td> <td>1.192</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>83868202</td> <td>925711</td> <td>1</td> <td>1.192</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>83869101 X</td> <td>925711</td> <td>1</td> <td>1.192</td> </tr> </tbody> </table>								POS.	B07 PAKET	B07 BLECH-NR.	B07 SCHMELZ-NR.	B08 STUECK ZAHL NUMBER PIECES	B13 GEWICHT GEWOG. WEIGHT	ITEM	BUNDLE	PLATE-NO.	HEAT-NO.			002	B09 x B10 x B11 5,0 x 2500,0 x 12000 [mm]				Kg			83867101	925711	1	1.192			83867202	925711	1	1.192			83868101	925711	1	1.192			83868202	925711	1	1.192			83869101 X	925711	1	1.192
POS.	B07 PAKET	B07 BLECH-NR.	B07 SCHMELZ-NR.	B08 STUECK ZAHL NUMBER PIECES	B13 GEWICHT GEWOG. WEIGHT																																																		
ITEM	BUNDLE	PLATE-NO.	HEAT-NO.																																																				
002	B09 x B10 x B11 5,0 x 2500,0 x 12000 [mm]				Kg																																																		
		83867101	925711	1	1.192																																																		
		83867202	925711	1	1.192																																																		
		83868101	925711	1	1.192																																																		
		83868202	925711	1	1.192																																																		
		83869101 X	925711	1	1.192																																																		

ThyssenKrupp Steel Europe AG

Abnahme

-FOLGESEITE-




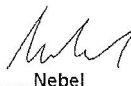
Nebel

Werk-Nr. Works-No. No de fusine	A08 3331675	Zaun-Nr. Certificate-No. No de certificat	A03 1483941001	Sendungs-Nr. Shipment-No. No de envoi	42841409	Seite-Nr. Page-No. Page-No	2																		
POS.	B07 PAKET	B07 BLECH-NR.	B07 SCHMELZ-NR.	B08 STUECK ZAHL	B13 GEWICHT GEWOG. WEIGHT																				
ITEM	BUNDLE	PLATE-NO.	HEAT-NO.	NUMBER PIECES																					
		83869202	925711	1	1.192																				
		83871202	925711	1	1.192																				
		83872202	925711	1	1.192																				
				*	8	9.536																			
				**	8	9.536																			
	TRANSPORT-NR. TRANSPORT-NO. OK-33-DK																								
	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER SCHMELZE IN % C71-C99 CHEMICAL COMPOSITION OF THE LADLE SAMPLES %																								
	B07 SCHMELZ-NR 925711	C ,056	SI ,186	MN 1,280	P ,011	S ,0060	AL-G ,037	B-G ,0003	CR ,030	CU ,013	MO ,002	N ,0041													
		NB ,001	NI ,013	TI ,001	V ,001	ALM ,036	CE1 ,28	CE2 ,27																	
	CE1=C+MN/6+(CR+MO+V)/5+(NI+CU)/15																								
	CE2=C+MN/6																								
	C70 SCHMELZVERFAHREN OXYGENSTAHL C70 HEAT PROCESS OXYGEN STEEL																								
	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN ZUGVERSUCH MECHANICAL CHARACTERISTICS TENSILE TEST																								
	B07 SCHM.- NR.	C00 PROBE- NR.	C01/ 02 LAGE	B05 ZUST.	C10 FORM	C03 ALTER	TEMP. °C	C11 R MPa	R Art	C12 Rm MPa	R/ Rm %	C13 LO mm %	A %	Rm*A											
	925711*79505	0401	0004	0002	0006	+20	339	RE H		424	80	70	51	21624											
	* PROBEBLECH NICHT IN LIEFERUNG ENTHALTEN * SAMPLE PLATE NOT INCLUDED IN DELIVERY																								
	L E G E N D E N L E G E N D S																								
		ALTER AGED		ART TYPE																					
	0004 =	PROBENZUSTAND STAT. NORMALISIERT NORMALIZED						0401 =	PROBENLAGE (IST) POSIT (IST) QUER KOPF OBERFLAECHE TRANS. TOP S.																
	0006 =	ALTERUNG AGED UNGEALTERT NOT AGED						0002 =	PROBENFORM ZUGVERSUCH TYPE TENSILE TEST FLACHZUG FLAT TENSILE TEST																
	Lloyd's Register EMEA Business Centre Central Dortmund																								
	Nebel																								

ThyssenKrupp Steel Europe AG

Abnahme

-FOLGESEITE-

Werk-Nr. Works-No No de l'usine	A08 3331675	Zaughis-Nr. Certificate-No No de certificat	A03 1483941001	Sendungs-Nr. Shipment-No. No de envoi	42841409	Seite-Nr. Page-No. Page-No	3
<p>002 L I E F E R Z U S T A N D P R O D U K T S T A T U S P R O D U C T</p> <p>NORMALISIERT NORMALIZED</p> <p>Z02 ABNAHMEBEAUFTRAGTER DES HERSTELLERS THE MANUFACTURER'S AUTHORIZED INSPECTION REPRESENTATIVE LE REPRESENTANT AUTORISÉ DU CONTRÔLEUR DU PRODUCTEUR</p> <p><i>Kern</i></p> <p>Z03 Prof. Dr.-Ing. Kern</p>							
<p>ThyssenKrupp Steel Europe AG</p> <p>Abnahme</p> <p>Es wird bestätigt, dass die Lieferung den Vereinbarungen bei der Bestellung entspricht. We hereby certify, that the above mentioned materials have been delivered in accordance with the terms of order. Nous attestons que les produits livrés sont conformes aux stipulations de la commande.</p> <p>Z01</p> <div style="text-align: right;">   </div>							

XII. Anhang B

Nachfolgend sind die Randbedingungen zur Ermittlung der elektrischen Leitfähigkeit, d.h. Geometrie, Messstellen und resultierende Korrekturfaktoren nach Variationen geordnet abgebildet.

Serien-Nr.	Versuchs-Nr.	Variation / Werkstoff / Vorschub in mm/s	Geometrie Messkörper	Messpunkte Messkörper	Resultierende Korrekturfaktoren RCF		
					RCF, 1	RCF, 2	RCF, 3
			Abmessungen in mm (x, y)	Koordinaten in mm (Pos. x1, Pos. y1) / ... (Pos. x2, Pos. y2) / ... (Pos. x3, Pos. y3)			
MH1509	V7	1a / Ni-Al-Bronze / 333	(50; 22)	(12; 11) / (24; 11) / (36; 11)	4.430	4.456	4.442
MH1509	V10	1a / Ni-Al-Bronze / 500	(50; 21)	(12; 10) / (24; 10) / (36; 10)	4.424	4.448	4.436
MH1509	V4	1a / Ni-Al-Bronze / 666	(51; 17)	(13; 08) / (26; 08) / (39; 08)	4.395	4.406	4.390
MH1509	V14	1b / Ni-Al-Bronze / 333	(50; 65)	(12; 33) / (24; 33) / (36; 33)	4.476	4.502	4.486
MH1509	V12	1b / Ni-Al-Bronze / 500	(50; 20)	(12; 10) / (24; 10) / (36; 10)	4.418	4.441	4.429
MH1509	V16	1b / Ni-Al-Bronze / 666	(25; 23)	(06; 13) / (12; 13) / (18; 13)	4.291	4.406	4.333
MH1509	V28	1a / Mn-Al-Bronze / 333	(50; 33)	(12; 23) / (24; 23) / (36; 23)	4.440	4.469	4.452
MH1509	V26	1a / Mn-Al-Bronze / 500	(50; 32)	(12; 22) / (24; 22) / (36; 22)	4.440	4.469	4.452
MH1509	V24	1a / Mn-Al-Bronze / 666	(51; 34)	(13; 24) / (26; 24) / (39; 24)	4.447	4.469	4.440
MH1509	V22	1b / Mn-Al-Bronze / 333	(50; 64)	(12; 34) / (24; 34) / (36; 34)	4.475	4.502	4.486
MH1509	V20	1b / Mn-Al-Bronze / 500	(51; 63)	(13; 33) / (26; 33) / (39; 33)	4.482	4.504	4.477
MH1509	V18	1b / Mn-Al-Bronze / 666	(50; 65)	(12; 35) / (24; 35) / (36; 35)	4.476	4.502	4.486

Serien-Nr.	Versuchs-Nr.	Variation / Werkstoff / Vorschub in mm/s	Geometrie Messkörper	Messpunkte Messkörper	Resultierende Korrekturfaktoren RCF		
					RCF, 1	RCF, 2	RCF, 3
			Abmessungen in mm (x, y)	Koordinaten in mm (Pos. x1, Pos. y1) / ... (Pos. x2, Pos. y2) / ... (Pos. x3, Pos. y3)			
MH1509	V15	2 / Ni-Al-Bronze / 333	(35; 10)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	4.152	4.174	4.171
MH1509	V13	2 / Ni-Al-Bronze / 500	(34; 10)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	4.153	4.175	4.169
MH1509	V17	2 / Ni-Al-Bronze / 666	(34; 10)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	4.151	4.173	4.167
MH1509	V23	2 / Mn-Al-Bronze / 333	(35; 10)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	4.153	4.174	4.171
MH1509	V21	2 / Mn-Al-Bronze / 500	(35; 08)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	3.817	3.824	3.823
MH1509	V19	2 / Mn-Al-Bronze / 666	(34; 10)	(08; 05) / (16; 05) / (24; 05)	4.153	4.174	4.171

Serien-Nr.	Versuchs-Nr.	Variation / Werkstoff / Vorschub in mm/s	Geometrie Messkörper	Messpunkte Messkörper	Resultierende Korrekturfaktoren RCF		
					RCF, 1	RCF, 2	RCF, 3
			Abmessungen in mm (x, y)	Koordinaten in mm (Pos. x1, Pos. y1) / ... (Pos. x2, Pos. y2) / ... (Pos. x3, Pos. y3)			
MH1610	V19	3a / Ni-Al-Bronze / 333	(51; 62)	(13; 32) / (26; 32) / (39; 32)	4.482	4.504	4.476
MH1610	V20	3a / Ni-Al-Bronze / 500	(51; 63)	(13; 33) / (26; 33) / (39; 33)	4.482	4.504	4.477
MH1610	V21	3a / Ni-Al-Bronze / 666	(50; 66)	(12; 36) / (24; 36) / (36; 36)	4.477	4.503	4.487
MH1610	V22	3b / Ni-Al-Bronze / 333	(50; 64)	(12; 34) / (24; 34) / (36; 34)	4.475	4.502	4.486
MH1610	V23	3b / Ni-Al-Bronze / 500	(50; 61)	(12; 31) / (24; 31) / (36; 31)	4.476	4.503	4.486
MH1610	V24	3b / Ni-Al-Bronze / 666	(50; 66)	(12; 36) / (24; 36) / (36; 36)	4.475	4.502	4.485
MH1610	V16	3a / Mn-Al-Bronze / 333	(50; 65)	(12; 35) / (24; 35) / (36; 35)	4.482	4.504	4.477
MH1610	V17	3a / Mn-Al-Bronze / 500	(52; 66)	(13; 36) / (26; 36) / (39; 36)	4.483	4.505	4.483
MH1610	V18	3a / Mn-Al-Bronze / 666	(51; 60)	(13; 30) / (26; 30) / (39; 30)	4.481	4.504	4.476
MH1610	V13	3b / Mn-Al-Bronze / 333	(50; 65)	(12; 35) / (24; 35) / (36; 35)	4.476	4.503	4.486
MH1610	V14	3b / Mn-Al-Bronze / 500	(50; 64)	(12; 34) / (24; 34) / (36; 34)	4.476	4.503	4.486
MH1610	V15	3b / Mn-Al-Bronze / 666	(51; 65)	(13; 35) / (26; 35) / (39; 35)	4.482	4.504	4.477

XIII. Anhang C

Nachfolgend sind die Datenblätter der verwendeten Drähte (Umfang fünf Seiten), abgebildet.

COPPER BASE SOLID WIRE

LNM CuAl8Ni6

CLASSIFICATION

AWS A5.7 - ERCuNiAl
EN 14640 - S Cu 6328 (CuAl9Ni5)

GENERAL DESCRIPTION

Solid wire for welding of cast and wrought, nickel-aluminium-bronze
High resistance to corrosion and wear (cavitation)

WELDING POSITIONS



SHIELDING GASES (ACC. ISO 14175)

I1 Inert gas Ar (100%)
I3 Inert gas Ar+ 0.5-95% He

CHEMICAL COMPOSITION (W%) TYPICAL WIRE

Cu	Al	Mn	Ni	Fe
bal.	9.0	2.5	5.0	4.0

MECHANICAL PROPERTIES, TYPICAL, ALL WELD METAL

	Shielding gas	Condition	0.2% proof strength (N/mm ²)	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Hardness HB
Typical values	I1	AW	380	500	20	150

MATERIALS TO BE WELDED

Cu-alloy grades as copper-aluminium alloys and copper-nickel-aluminium alloys with 7-9% Al

Typical applications :

- Ship fittings and propellers
- Power plant valves
- Intake screens
- Oil recovery pumps
- Propeller gear housings
- Marine propulsion systems
- Piping systems

PACKAGING AND AVAILABLE SIZES

Diameter (mm)	1.0	1.6
Unit : 12 kg spool BS300	X	X
Other sizes and packaging on request		

LNM CuAl8Ni6 rev. EN 03



All information in this data sheet is accurate to the best of our knowledge at the time of printing. Please refer to www.lincolnelectric.eu for any updated information.
Fumes: Material Safety Data Sheets (MSDS) are available on our website.

www.lincolnelectric.eu



Berkenhoff GmbH | Postfach 12 63 | D-35449 Heuchelheim

Fraunhofer Anwendezentrum
Albert-Einstein-Str.30

18059 Rostock

Ihre Kunden.-Nr.: 500960

Ihre Best.: IPA/GAE/060/000-1903

Vom: 28.07.2015

Kommission:

UST-ID-Nr:

Unser Auftrag: **KA087459**

Unser Zeichen: Hartmut Weinecker

Tel.: +49(0)641 601-186

Fax: +49(0)641 601-212

E-Mail: h.weinecker@bedra.com

VNr:

Heuchelheim, 26.08.2015

Lieferschein Nr. 00140332

Seite 1 von 1

Pos	Menge ME	Artikelnr. / Bezeichnung	
1	14,96 kg	V4011666 BERCOWELD® A300 1,600mm BS300 verkupfert (Maxal) Schweißdr. (Spulen) (Alu-Bronze-Draht) Zugfestigkeit [MPa]: ca. 800 Gebindegewicht [kg]: 15 Härtestufe: hart Toleranz [mm]: +0,0000 -0,0400 Werkzeugzeugnis EN 10204-3.1 Aufmachung Äußere Verpackung Stat. Warennr. 74.082.900	Restlieferung Drahtkorbspule BS-300 verkupfert Im Preis enthalten Im Preis enthalten EU

ID	Anzahl	Packmittel	Netto	Brutto ME
6.226	1	Paletten IPPC 600x550x123 Holz	14,96	22,00 kg
	1	Drahtkorbspule BS-300 verkupfert		
			14,96	22,00 kg

Versandbedingung: LKW / BR Deutschland / unfrei
Lieferbedingung: EXW (Ab Werk)



Prüfbescheinigung nach EN 10204
Inspection Certificate acc. EN 10204

Kunde (500980)
Fraunhofer Anwendezentrum

Albert-Einstein-Str.30
18059 Rostock

Auftragsnummer / Order number	Ihre / Your Unsere / Our	IPA/GAE/060/000-1903 KA087459-001
Artikelnummer / Article number	Ihre / Your Unsere / Our	V4011666
Artikelbezeichnung / Article description		BERCOWELD® A300 1,600mm BS300 verkupfert
Werkstoff - Norm / Material - Standard		Cu 6338 / EN ISO 24373
Spezifikation / Specification		
Art der Prüfbescheinigung / Type of inspection document		Abnahmeprüfzeugnis 3.1 / Inspection certificate 3.1

Analyse Prüfung für Charge / Chemical composition for Heat No. 1130.05.07

Auftr. Nr.: EB2147/53925

Element	Sollwert / Nominal Value	Istwert / Actual Value
Cu %	70,50 – 78,50	76,39 - 76,47
Al %	7,00 – 8,50	7,23 - 7,27
Fe %	2,0 – 4,0	2,3 - 2,3
Mn %	11,0 – 14,0	11,6 - 11,7
Ni %	1,5 – 3,0	2,3 - 2,3
Si %	0,00 – 0,10	0,03 - 0,04
Zn %	0,00 – 0,15	0,02 - 0,04
Pb %	0,00 – 0,02	0,01 - 0,01

Physikalische Prüfung / Physical testing

Auftr. Nr.: KA087459-001/2785900 WPZ physik. Prüfung

Merkmal / Attribute	Sollwert / Nominal Value	Istwert / Actual Value
Durchmesser / Diameter mm	1,560 – 1,600	1,580 - 1,585
Festigkeit / Tensile strength MPa	1000 – 1200	1162 - 1162
Dehnung A100mm / Elongation %	1,0 – 5,0	1,5 - 1,5

Auftragsnotiz / Order memo :

Es wird bestätigt, dass die Lieferung geprüft wurde und den Vereinbarungen bei der Bestellannahme entspricht.
We hereby certify, that the material described above has been tested and complies with the order contract.

Die Lieferungen erfolgen gem. EU-Richtlinien 2011/65/EU (RoHS)*, 2000/53/EG (ELV)*, 2002/96/EG (WEEE), 1907/2006/EG (REACH), 94/62/EG (Packaging)

All deliveries in accordance to EU-Directives 2011/65/EU (RoHS)*, 2000/53/EC (ELV)*, 2002/96/EC (WEEE), 1907/2006/EC (REACH), 94/62/EC (Packaging)

*Ausgenommen Sn/Pb-Beschichtungen. / Except for Sn/Pb – platings.

Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
This certificate was issued by DP-equipment and does not require signature.

Erstellt von / Prepared by: Judith Römer - Tel.: +49(0)641 601 144 - email: ju.roemer@bedra.com
Erstellt am / Prepared at: 25.08.2015 Werk / Plant: D-35452 Heuchelheim, Berkenhoffstrasse 14
Auftr. Nr.: KA087459-001/2785900



Berkenhoff GmbH | Postfach 12 63 | D-35449 Heuchelheim

Fraunhofer Anwendezentrum
Albert-Einstein-Str.30

18059 Rostock

Ihre Kunden.-Nr.: 500960

Ihre Best.: IPA/GAE/060/000-1903

Vom: 28.07.2015

Kommission:

UST-ID-Nr:

Unser Auftrag: **KA087462**

Unser Zeichen: Hartmut Weinecker

Tel.: +49(0)641 601-186

Fax: +49(0)641 601-212

E-Mail: h.weinecker@bedra.com

VNr:

Heuchelheim, 26.08.2015

Lieferschein Nr. 00140333

Seite 1 von 1

Pos	Menge ME	Artikelnr. / Bezeichnung
1	15,34 kg	V4011666 BERCOWELD® A300 1,600mm BS300 verkupfert (Maxal) Schweißdr. (Spulen) (Alu-Bronze-Draht) Zugfestigkeit [MPa]: ca. 800 Gebindegewicht [kg]: 15 Härtestufe: hart Toleranz [mm]: +0,0000 -0,0400 Werkzeugnis EN 10204-3.1 Aufmachung Äußere Verpackung Stat. Warennr. 74.082.900 Drahtkorbspule BS-300 verkupfert Im Preis enthalten Im Preis enthalten EU

ID	Anzahl	Packmittel	Netto	Brutto ME
6.226	1	Verpackt auf Sammelmaster	15,34	16,00 kg
	1	Drahtkorbspule BS-300 verkupfert	15,34	16,00 kg

Versandbedingung: LKW / BR Deutschland / unfrei
Lieferbedingung: EXW (Ab Werk)



Prüfbescheinigung nach EN 10204
Inspection Certificate acc. EN 10204

Kunde (500960)
Fraunhofer Anwendezentrum

Albert-Einstein-Str.30
18059 Rostock

Auftragsnummer / Order number	Ihre / Your Unsere / Our	IPA/GAE/060/000-1903
Artikelnummer / Article number	Ihre / Your Unsere / Our	KA087462-001
Artikelbezeichnung / Article description		V4011666
Werkstoff - Norm / Material - Standard		BERCOWELD® A300 1,600mm BS300 verkupfert
Spezifikation / Specification		Cu 6338 / EN ISO 24373
Art der Prüfbescheinigung / Type of inspection document		Abnahmeprüfzeugnis 3.1 / Inspection certificate 3.1

Analyse Prüfung für Charge / Chemical composition for Heat No. 1130.05.07

Auftr. Nr.: EB2147/53925

Element	Sollwert / Nominal Value	Istwert / Actual Value
Cu %	70,50 – 78,50	76,43
Al %	7,00 – 8,50	7,24
Fe %	2,0 – 4,0	2,3
Mn %	11,0 – 14,0	11,6
Ni %	1,5 – 3,0	2,3
Si %	0,00 – 0,10	0,03
Zn %	0,00 – 0,15	0,03
Pb %	0,00 – 0,02	0,01

Physikalische Prüfung / Physical testing

Auftr. Nr.: KA087462-001/2785911 WPZ physik. Prüfung

Merkmal / Attribute	Sollwert / Nominal Value	Istwert / Actual Value
Durchmesser / Diameter mm	1,560 – 1,600	1,585 – 1,590
Festigkeit / Tensile strength MPa	1000 – 1200	1151 – 1151
Dehnung A100mm / Elongation %	1,0 – 5,0	1,0 – 1,0

Auftragsnotiz / Order memo :

Es wird bestätigt, dass die Lieferung geprüft wurde und den Vereinbarungen bei der Bestellannahme entspricht.
We hereby certify, that the material described above has been tested and complies with the order contract.

Die Lieferungen erfolgen gem. EU-Richtlinien 2011/65/EU (RoHS)*, 2000/53/EG (ELV)*, 2002/96/EG (WEEE), 1907/2008/EG (REACH), 94/62/EG (Verpackungen)
All deliveries in accordance to EU-Directives 2011/65/EU (RoHS)*, 2000/53/EC (ELV)*, 2002/96/EC (WEEE), 1907/2008/EC (REACH), 94/62/EC (Packaging)

*Ausgenommen Sn/Pb-Beschichtungen. / Except for Sn/Pb – platings.

Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.
This certificate was issued by DP-equipment and does not require signature.

Erstellt von / Prepared by : Judith Römer - Tel.: +49(0)641 601 144 - email: ju.roemer@bedra.com
Erstellt am / Prepared at : 26.08.2015 Werk / Plant : D-35452 Heuchelheim, Berkenhoffstrasse 14
Auftr. Nr.: KA087462-001/2785911

Eidesstattliche Erklärung

hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Werken entnommenen Stellen wurden unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Ich versichere außerdem, dass die beigelegte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht wurde und dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

Ort, Datum

Unterschrift

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Michél Hauer
Geburtsdatum /-ort 26.09.1987 / Hagenow
Nationalität deutsch
Familienstand verheiratet



Wissenschaftliche Arbeit

- | | |
|------------------------------------|--|
| Forschungsprojekte
seit 12/2020 | Bearbeitung und Beantragung öffentlich geförderter Projekte:
- LH2 Tanks, Erhöhung der Speicher- und Transporteffizienz für Flüssigwasserstoff in Stahl-Faserverbundtanks durch thermisch gespritzte TBC-Schichten
(BMWk, IGF-Nr. 39 LBR, FOSTA P1562) |
| seit 01/2019 | - TP Entwicklung der intelligenten Produktion im Rahmen des Verbundvorhabens Integratives Schichtheizmodul
(TBI-V-1-322-VBW-112, FuE Verbundvorhaben) |
| 10/2016 – 04/2020 | - TP Funktionsschichten für moderne Heiztechnologien im Rahmen des Verbundvorhabens Batteriekonditionierer
(TBI-V-1-181-VBW-063, FuE Verbundvorhaben) |
| 01/2016 – 10/2016 | - Skalierbare Hochvoltheizer für die Automobilindustrie
(TBI-V-2-028, FuE Durchführbarkeitsstudie) |
| 06/2015 – 05/2018 | - WOBEKA, Werkstoff- und verfahrenstechnische Optimierung kavitationserosionsbeständiger Beschichtungen an Schiffsrudern mittels Kaltgasspritzen
(BMWk, IGF-Nr. 18449 BG, CMT-Nr. 2014-01-05) |
| 10/2012 – 09/2014 | - BESOMA, Beschädigungsresistente Oberflächenbeschichtungen maritimer Strukturen bei typischen Betriebs- und Umweltbelastungen am Beispiel Ruder
(BMWk, IGF-Nr. 17135 N, CMT-Nr. 2010-02-04) |

Betreuung studentischer Arbeiten und Lehre	<i>Betreuung und Begutachtung von studentischen Arbeiten</i> an der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik (MSF) der Universität Rostock, Fachrichtung Maschinenbau und Wirtschaftsingenieurwesen:
Bachelorarbeiten / B.Sc.	- 2
Studienarbeiten	- 4
Masterarbeiten / M.Sc.	- 8
Lehre	<i>Durchführung diverser Praktika und Übungen</i> in den Modulen Schweißtechnologie und Schweißmetallurgie
Publikationen	siehe Anhang <i>Veröffentlichungen und Fachvorträge</i>
Gutachter- und Gremientätigkeiten	<i>Gutachtertätigkeiten für verschiedene Fachzeitschriften:</i> - IEEE Trans. Semicond. Manuf. (3 Gutachten) seit 2022 - Appl. Surf. Sci. (2 Gutachten) seit 2020 - J. Therm. Spray Technol. (13 Gutachten) seit 2018 - Mater. Perform. Charact. (1 Gutachten) seit 2017 <i>Gremientätigkeiten:</i> - Bewertungskommission für die <i>Best Paper Awards</i> der International Thermal Spray Conference & Exposition seit 2022 - Bewertungskommission für die <i>Best Paper Awards</i> des J. Therm. Spray Technol. seit 2020

Auszeichnungen

- Anerkennung als *outstanding reviewer* vom J. Therm. Spray Technol. für das Jahr 2022
- Anerkennung als *excellent reviewer* vom J. Therm. Spray Technol. für das Jahr 2022
- Anerkennung als *excellent reviewer* vom J. Therm. Spray Technol. im Jahr 2019
- Auszeichnung mit einem *Best Paper Award* auf der International Thermal Spray Conference & Exposition, Düsseldorf, Deutschland, 07. - 09.06.17 im Jahr 2017
- Auswahl eines metallografischen *Schliffbildes* für das Cover des J. Therm. Spray Technol. 26 (2017) 1-2

Beruflicher Werdegang

- | | |
|---|---|
| Seit 12/2012 | <p><i>Wissenschaftlicher Mitarbeiter</i> am Fraunhofer-Institut für Großstrukturen in der Produktionstechnik IGP bzw. der Universität Rostock im Bereich Thermische Fügetechnik:</p> <ul style="list-style-type: none">- Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten im Gebiet der thermischen Füge- und insbesondere Beschichtungstechnik mit Fokus auf Material- und Funktionseigenschaften- Akquise und Durchführung von öffentlichen Forschungsvorhaben sowie verschiedenen Industrieprojekten- Hauptverantwortlicher für diverse Fertigungstechnik und Analytik z.B. Hochleistungsbeschichtungszentrum, Rasterelektronenmikroskop, Eigenspannungsmesssystem, Widerstandsmessgeräte, Thermografie- unterstützende Tätigkeit in der Lehre der Universität Rostock |
| 03/2010 – 04/2010 | <p><i>MQ Engineering GmbH, Rostock-Bentwisch</i></p> <p>Praktikant, Kennenlernen und Durchführen zerstörender und zerstörungsfreier Werkstoffprüfverfahren</p> |
| 08/2009 – 09/2009 | <p><i>Zahnradwerk Pritzwalk GmbH</i></p> <p>Praktikant, Beschäftigung in der Qualitätskontrolle des Unternehmens im Wareneingang, dem werkstofftechnischen Labor und der Endkontrolle</p> |
| 07/2007 – 09 /2007 &
02/2007 – 03/2007 | <p><i>Ingenieurtechnik und Maschinenbau GmbH</i></p> <p>Praktikant, Kennenlernen grundlegender mechanischer Bearbeitungsverfahren im Industriegrundpraktikum</p> |

Akademische Ausbildung

- | | |
|-------------------|--|
| 10/2010 – 11/2012 | Abschluss als <i>Master of Science</i> <ul style="list-style-type: none">- Masterarbeit am Lehrstuhl Werkstofftechnik:
<i>Verbesserte Vorhersage der Wärmebehandlungseigen-
spannungen und –verzüge durch Anwendung von erweiterten
Materialmodellen für Wechselverformung</i>- Masterstudium Maschinenbau, Universität Rostock
Vertiefungsrichtungen Werkstofftechnik & Strukturmechanik |
| 10/2007 – 09/2010 | Abschluss als <i>Bachelor of Science</i> <ul style="list-style-type: none">- Bachelorarbeit am Lehrstuhl Werkstofftechnik:
<i>Skalierbare Verzugsvisualisierung zylindrischer Bauteile</i>- Bachelorstudium Maschinenbau, Universität Rostock
Vertiefungsrichtungen Konstruktion und Entwicklung |
| 07/2007 | <i>Abitur</i> |

Teilnahme an Weiterbildungen / Seminaren

- | | |
|---------|--|
| 12/2019 | <i>Revision ISO/IEC 17025,</i>
DGQ-PraxisWerkstatt, Rostock |
| 11/2019 | <i>Mikrobereichsanalyse Fortgeschrittenenkurs EDX Advanced,</i>
JEOL Akademie, Freising |
| 09/2019 | <i>Angewandte Elektronenmikroskopie in Materialforschung und
Schadensanalytik,</i>
DGM-Seminar, Osnabrück |
| 06/2018 | <i>Aktiv-Thermografie in der ZfP,</i>
InfraTec-Seminar, Dresden |
| 11/2014 | <i>Moderne Beschichtungsverfahren,</i>
DGM-Seminar, Dortmund |

Teilnahme an Fachtagungen / Arbeitskreissitzungen

05/2023	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Québec City, Kanada [inkl. Fachbeitrag]
05/2022	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Wien, Österreich [inkl. Fachbeitrag]
05/2021	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Online, [inkl. Fachbeiträge]
05/2019	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Yokohama, Japan [inkl. Fachbeitrag]
03/2019	<i>Sitzung: DIN NA Thermisches Spritzen / DVS AG V7,</i> Düsseldorf, Deutschland, [inkl. Fachbeitrag]
02/2019	<i>Sitzung: Arbeitsgruppe Thermisches Spritzen DVS-BV München</i> München, Deutschland, [inkl. Fachbeitrag]
10/2018	<i>Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen,</i> Erding, Deutschland [inkl. Fachbeitrag]
05/2018	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Orlando, USA [inkl. Fachbeitrag]
06/2017	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Düsseldorf, Deutschland [inkl. Fachbeitrag]
05/2016	<i>International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC,</i> Shanghai, China [inkl. Fachbeitrag]
11/2014	Friction Stir Welding Workshop, Geesthacht, Deutschland
06/2014	<i>Sitzung NA 092-00-31 AA – Schweißverbindungen an Windenergieanlagen zur Qualifizierung von EC 3 und EN 1090 für den Stahlbau zur Nutzung der Offshore – Windenergie,</i> Berlin, Deutschland

Veröffentlichungen und Fachvorträge

Profile

ORCID-ID <https://orcid.org/0000-0003-3781-6559>

Research Gate <https://www.researchgate.net/profile/Michel-Hauer>

Publikationen (*peer-reviewed)

- 2016 Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Effect of Traverse Speed on Residual Stress Distribution and Cavitation Erosion Behavior of Arc Sprayed Aluminum Bronze Coatings. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2016 / DVS-Berichte Volume 324, 10.-12. Mai, Shanghai, Volksrepublik China 2016, DVS-Media 2016, S. 509-515.
- 2017* Hauer, M.; Henkel, K.-M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.: Study of Traverse Speed Effects on Residual Stress State and Cavitation Erosion Behavior of Arc-Sprayed Aluminum Bronze Coatings. In: Journal of Thermal Spray Technology 26 (2017) 1-2, S. 217-228.
<https://doi.org/10.1007/s11666-016-0446-0>
- 2017 Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Improvements of Coating Properties and Residual Stress States in Arc Sprayed Aluminium Bronze Coatings by Using an Alternative Gas Mixture. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2017 / DVS-Berichte Volume 336, 07.-09. Juni, Düsseldorf, Deutschland 2017, DVS-Media 2017, S. 114-120.
- 2017 Hauer, M.; Banaschik, R.; Henkel, K.-M.: Qualifizierung der Laserlinientriangulation zur optischen Inline-Schichtdickenmessung an plasmagespritzten Keramik- und Metall-Schichten. In: Thermal Spray Bulletin 10 (2017) 2, S. 112-116.
- 2018* Hauer, M.; Henkel, K.-M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.: Alternative Gas Mixtures in Arc Spraying: A Chance to Improve Coating Properties and Residual Stress States. In: Journal of Thermal Spray Technology 27 (2018) 1-2, S. 106-118.
<https://doi.org/10.1007/s11666-017-0650-6>

- 2018 Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Influence of Spray Pattern on Residual Stresses and Coating Properties of Arc-Sprayed Aluminum Bronzes Sprayed with Different Gas Mixtures. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2018, 07.-10. Mai, Orlando, USA 2018 (F. Azarmi, K. Balani, T. Eden, T. Hussain, Y.-C. Lau, H. Li, K. Shinoda, editors), ASM International 2018, S. 736-743.
- 2018 Hauer, M.; Banaschik, R.; Henkel, K.-M.: Innovative Qualitätssicherung Lasergeschweißter Verbindungen Auf Lichtbogengespritzten Schichten Unter Einsatz Alternativer Gasgemische / Innovative Quality Assurance of Laser Welded Joints on Arc-sprayed Coatings using Alternative Gas Mixtures. In: Tagungsunterlagen Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen / Proc. HvoF Spraying, 25.-26. Oktober 2018, Erding, Deutschland (C. Penszior, Ed.), Gemeinschaft Thermisches Spritzen e.V, 2018, p 111–122.
- 2019* Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Variation of Heat Input and Its Influence on Residual Stresses and Coating Properties in Arc Spraying with Different Gas Mixtures. In: Journal of Thermal Spray Technology 28 (2019) 1-2, S. 40-52.
<https://doi.org/10.1007/s11666-018-0806-z>
- 2019 Hauer, M.; Ripsch, B.; Krömmmer, W.; Henkel, K.-M.: Use of Alternative Process Gases and Modifications for Manufacturing Heating Elements by Arc Spraying. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2019 26-29 May 2019, Yokohama, Japan (Azarmi, F., Ed.), NY: Curran Associates Inc 2019, S. 504–511.
- 2020* Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Correlation of Residual Stresses and Coating Properties in Arc-Sprayed Coatings on Different Substrates for Maritime Applications. In: Journal of Thermal Spray Technology 29 (2020) 6, S. 1289-1299.
<https://doi.org/10.1007/s11666-020-01020-x>

- 2021 Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemer, W.; Henkel, K.-M.: Fabrication of cavitation erosion resistant bronze coatings for maritime applications by thermal and kinetic spraying. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 24. – 28. Mai, Virtual Event, 2021 (F. Azarmi, X. Chen, J. Cizek, C. Cojocaru, B. Jodoin, H. Koivuluoto, Y. Lau, R. Fernandez, O. Ozdemir, H. Salami Jazi, and F. Toma, editors), ASM International 2021, S. 553-560.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2021p0553>
- 2021 Hauer, M.; Meyer, M.; Billieres, D.; Bricquet, C.; Gerstgrasser, F.; Kiilakoski, J.; Lejay, J.; Henkel, K.-M.: Use of Different Process Gases for Manufacturing Isolating Alumina Coatings by Flame Spraying with Cords. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 24. – 28. Mai, Virtual Event, 2021 (F. Azarmi, X. Chen, J. Cizek, C. Cojocaru, B. Jodoin, H. Koivuluoto, Y. Lau, R. Fernandez, O. Ozdemir, H. Salami Jazi, and F. Toma, editors), ASM International 2021, S. 553-560.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2021p0648>
- 2021* Hauer, M.; Meyer, M.; Billieres, D.; Bricquet, C.; Gerstgrasser, F.; Kiilakoski, J.; Lejay, J.; Henkel, K.-M.: Use of Different Process Gases for Manufacturing Isolating Alumina Coatings by Flame Spraying with Cords. In: Journal of Thermal Spray Technology 30 (2021) 1-2, S. 222-235.
<https://doi.org/10.1007/s11666-021-01160-8>
- 2021* Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemer, W.; Henkel, K.-M.: Process Selection for the Fabrication of Cavitation Erosion-Resistant Bronze Coatings by Thermal and Kinetic Spraying in Maritime Applications. In: Journal of Thermal Spray Technology 30 (2021) 5, S. 1310-1328.
<https://doi.org/10.1007/s11666-021-01206-x>
- 2022 Hauer, M.; Gericke, A.; Allebrodt, B.; Henkel, K.-M.: Thermal Barrier Coatings based on Arc Spraying of Amorphous Fe-based Alloys and NiCrAlY for Cryogenic Applications. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2022 / DVS-Berichte Volume 380, 04.-06. May, Vienna, Austria 2022, DVS-Media 2022, S. 211-219.

- 2022* Gericke, A.; Hauer, M.; Ripsch, M.; Irmer, M.; Nehlsen, J.; Henkel, K.-M.: Fatigue Strength of Structural Steel Welded Connections with Thermally Sprayed Aluminum Coatings and Corrosion Behavior of Corresponding Coatings in Sea Water. In: Journal of Marine Science and Engineering 10 (2022) 11, p 1731 ff, Special Issue "Fatigue and Fracture Mechanics of Marine Structures".
<https://doi.org/10.3390/jmse10111731>
- 2023* Hauer, M.; Gericke, A.; Möhrke, L.; Allebrodt, B.; Henkel, K.-M.: Highly Efficient Thermal Barrier Coatings based on Arc Spraying of Amorphous Fe-based Alloys and NiCrAlY for use in LH2 Tanks and Other Cryogenic Environments. In: Journal of Thermal Spray Technology 32 (2023) 2, p 327–338
<https://doi.org/10.1007/s11666-023-01548-8>
- 2023 Hauer, M.; Gericke, A.; Möhrke, M.; Krömmmer, W.; Henkel, K.-M.: Novel Fe- and Ni-based HVOF-Sprayed Coatings for Improved Thermal Insulation in Cryogenic Environments. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2023 22-25 May 2023, Québec City, Canada (Azarmi, F., Ed.), ASM International 2023, S. 357-364.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2023p0357>
- 2023 Möhrke, M.; Hauer, M.; Gericke, A.; Breitrück, A.; Kreikemeyer, B.; Henkel, K.-M.: Antipathogenic Coatings for Antibiotics Reduction in Broiler Farming. In: Proceedings of the International Thermal Spray Conference and Exposition 2023 22-25 May 2023, Québec City, Canada (Azarmi, F., Ed.), ASM International 2023, S. 717-723.
<https://doi.org/10.31399/asm.cp.itsc2023p0717>

Fachvorträge

- 2016 Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Effect of Traverse Speed on Residual Stress Distribution and Cavitation Erosion Behavior of Arc Sprayed Aluminium Bronze Coatings. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2016, 11.05.2016, Shanghai, Volksrepublik China.
- 2017 Hauer, M.; Krebs, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Improvements of Coating Properties and Residual Stress States in Arc Sprayed Aluminium Bronze Coatings by Using an Alternative Gas Mixture. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2017, 07.06.2017, Düsseldorf, Deutschland.
- 2018 Hauer, M.; Banaschik, R.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Influence of Spray Pattern on Residual Stresses and Coating Properties of Arc-Sprayed Aluminum Bronzes Sprayed with Different Gas Mixtures. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2018, 08.05.2018, Orlando, USA.
- 2018 Hauer, M.; Banaschik, R.; Henkel, K.-M.: Innovative Qualitätssicherung Lasergeschweißter Verbindungen Auf Lichtbogengespritzten Schichten Unter Einsatz Alternativer Gasgemische: Innovative Quality Assurance of Laser Welded Joints on Arc-sprayed Coatings using Alternative Gas Mixtures. Vortrag: 11. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, 26.10.2018, Erding, Deutschland.
- 2019 Hauer, M.; Ripsch, B.; Krömmmer, W.; Henkel, K.-M.: Use of Alternative Process Gases and Modifications for Manufacturing Heating Elements by Arc Spraying. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2019, 28.05.2019 Yokohama, Japan.
- 2019 Hauer, M.: Anpassung thermischer Spritzverfahren zur Erschließung neuer Anwendungsfelder. Vortrag: Arbeitsgruppe Thermisches Spritzen des DVS-BV München, 05.02.2019, Unterschleißheim, Deutschland.
- 2019 Gärtner, F.; Hauer, M.: Herstellung kavitationserosionsbeständiger Schichten durch thermisches und kinetisches Spritzen. Vortrag: Workshop des DIN NA 092-00-14 AA Thermisches Spritzen / DVS AG V7, 21.03.2019, Düsseldorf, Deutschland.
- 2021 Hauer, M.; Gärtner, F.; Krebs, S.; Klassen, T.; Watanabe, M.; Kuroda, S.; Kroemmer, W.; Henkel, K.-M.: Fabrication of cavitation erosion resistant bronze coatings for maritime applications by thermal and kinetic spraying. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 27.05.2021, Virtual Event.

- 2021 Hauer, M.; Meyer, M.; Billieres, D.; Bricquet, C.; Gerstgrasser, F.; Kiilakoski, J.; Lejay, J.; Henkel, K.-M.: Use of Different Process Gases for Manufacturing Isolating Alumina Coatings by Flame Spraying with Cords. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2021, 28.05.2021, Virtual Event.
- 2022 Hauer, M.; Gericke, A.; Allebrodt, B.; Henkel, K.-M.: Thermal Barrier Coatings based on Arc Spraying of Amorphous Fe-based Alloys and NiCrAlY for Cryogenic Applications. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2022, 04.05.2022, Wien, Österreich.
- 2023 Hauer, M.; Gericke, A.; Möhrke, M.; Krömmer, W.; Henkel, K.-M.: Novel Fe- and Ni-based HVOF-Sprayed Coatings for Improved Thermal Insulation in Cryogenic Environments. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2023, 22.05.2023, Québec City, Kanada.
- 2023 Möhrke, M.; Hauer, M.; Gericke, A.; Breitrück, A.; Kreikemeyer, B.; Henkel, K.-M.: Antipathogenic Coatings for Antibiotics Reduction in Broiler Farming. Vortrag: International Thermal Spray Conference and Exposition 2023, 23.05.2023, Québec City, Kanada.