

DIPLOMARBEIT

**Lichtbogenspritzen zum Aufbringen von Metallschichten
für den Verschleiß- und Korrosionsschutz**

erstellt am:

Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik

für die



Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Rudolf Vallant (IWS, TU Graz)

Dipl.-Ing. Reinhold Dorner (Andritz AG)

von

Jesse Michael

Matr.-Nr.: 0531059

F 747 Wirtschaftsingenieurwesen-Maschinenbau, Produktionstechnik

Graz, 18.Dezember 2012

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen Personen bedanken, die zum erfolgreichen Abschluss dieser Diplomarbeit beigetragen haben:

Besonders bedanken möchte ich mich bei meinen beiden Betreuern Dipl.-Ing. Dr. Rudolf Vallant und Dipl.-Ing. Reinhold Dorner (Andritz AG), die mir jederzeit mit Rat und Tat zur Verfügung standen.

Da die Diplomarbeit auch mit Hilfe anderer Abteilungen der Andritz AG entstanden ist, bedanke ich mich auch ganz besonders bei Dipl.-Ing. Dr. Margarethe Traxler und Dipl.-Ing. Dr. Yasser Ghanimi. Besonders hervorheben möchte ich die hervorragende Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Dr. Christoph Auner.

Den Labormitarbeitern der Andritz AG. Im Besonderen Herrn Josef Feigel.

Den gesamten Labormitarbeitern des IWS für die praktische Unterstützung. Besonders Daniel Prodingner der sich immer für mich Zeit genommen hat.

Sowie auch bei DI Klaus Kerschbaumer und DI Andreas Hütter, die mich bei Korrosionstests und Eigenspannungsmessungen unterstützt haben.

Zu aller Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mir das Studium an der TU Graz durch ihre finanzielle Unterstützung erst ermöglichten. Danke!

Michael Jesse

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 6.12.2012

Michael Jesse

Kurzfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine thermisch gespritzte Schicht entwickelt, die dem Verschleiß- und Korrosionsschutz auf einem sog. Trockenzyylinder für den Einsatz in der Papier-Industrie dient und mit dem Verfahren des Lichtbogenspritzens aufgetragen wurde. Dabei wurde ein am Markt erhältlicher Lichtbogen-Spritzdraht, der zum Beschichten von Trockenzyindern eingesetzt wird, untersucht (Referenz). Dieser Draht, die Erkenntnisse aus der Literatur und die Erfahrung im Hause Andritz zu diesem Thema dienten als Referenz für die Schichtentwicklung. Diese Spritzschicht wurde dann hinsichtlich Aufbau, chemischer Zusammensetzung, Härte, Porosität, Haftzugfestigkeit, Verschleiß, Korrosionsbeständigkeit und Eigenspannungen untersucht. Für die Auswahl eines optimalen Spritzdrahtes, ausgehend von der AAG-Spezifikation, war eine Reihe von Tests notwendig, da am Beginn zehn am Markt verfügbare Legierungssysteme der Typen Fe-Cr-B-C zur Verfügung standen. Nach der ersten Versuchsreihe wurden aufgrund der Mindestanforderungen der Spritzschichten hinsichtlich Härte und der Mikrostruktur im Querschliff die ersten sechs Drähte ausgeschieden. In der zweiten Versuchsreihe wurde dann durch Optimierung der Parameter, des Lichtbogenspritzprozesses, versucht die Unregelmäßigkeiten im Gefügebau (Mikrostruktur) der ersten Versuchsreihe, zu verringern. Des Weiteren wurden dabei auch Haftzug-, sowie Biegeversuche zur näheren Qualitätsüberprüfung der Spritzschicht durchgeführt. Aufgrund dieser Untersuchungsreihen konnte schließlich ein Spritzdraht (A1) ermittelt werden, dessen Spritzschicht allen Anforderungen für den Einsatz des Trockenzyinders hinsichtlich Korrosions- und Verschleißschutz erfüllt.

Abstract

In the present diploma thesis an optimised thermally sprayed coating was developed. The coating is applied by the arc spraying procedure and has to serve the wear protection and corrosion prevention on a drying cylinder for the application in the paper industry. At first a cored wire was analyzed which was available on the market and already used on drying cylinders (Reference). This wire, findings from the references and the experience of the company Andritz on this topic were the bases for the decision background on the coating development. This coating was tested concerning structure, chemical composition, hardness, porosity, adhesive tensile strength, wear, corrosion resistance and residual stress. Several tests were necessary for the selection of the new arc spraying cored-wire, as at the beginning of the development ten wires of the alloying system Fe-Cr-B-C were available on the market. After the first test series six of ten cored-wires were eliminated due to the minimum requirements necessary regarding hardness and microstructure in the cross section polish. In the second test series the irregularities in the microstructure could be diminished by optimization of the arc spraying parameters. Furthermore adhesive tensile strength and a three-point bending tests were performed. On account of these investigation series an arc spraying wire (A1) was determined, for a thermal coating fulfilling all requirements for the drying cylinder in service.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung der Diplomarbeit	1
1.2 Funktion des Zylinders und Belastungen auf die Beschichtung	1
1.3 Arbeitsschritte bei der Herstellung eines Yankees.....	4
1.4 Aufbau einer TISSUE Papiermaschine	4
1.5 Anforderungen an die Beschichtung bzw. Lichtbogenspritzschicht	5
1.6 Vorgehensweise und Ablauf der Diplomarbeit	5
2 Thermisches Spritzen	6
2.1 Einteilung laut DIN EN 657	6
2.2 Was versteht man unter thermischem Spritzen?	6
2.3 Funktion von thermischen Spritzschichten	7
2.4 Verfahren zum thermischen Spritzen	7
2.4.1 Konventionelle Flammgespritzverfahren	7
2.4.2 Plasmaspritzen	8
2.4.3 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)	9
2.4.4 Das Lichtbogenspritzen	10
2.4.4.1 Aufbau der eingesetzten Lichtbogenanlage.....	11
2.5 Oberflächenvorbehandlung	13
2.5.1 Entfetten.....	13
2.5.2 Strahlen (Aufrauen).....	13
2.5.3 Nachreinigung	14
2.6 Charakterisierung der Spritzschicht	15
2.6.1 Schichtaufbau durch Spritzen.....	15
2.6.2 Haftungsmechanismen thermisch gespritzter Schichten.....	17
2.7 Oberflächennachbehandlung.....	20
2.8 Fehler bzw. Mängel an thermisch gespritzten Schichten	20
2.8.1 Risse.....	20
2.8.2 Poren	20
2.8.3 Strahlmitteleinschlüsse	21
2.8.4 Staubteilchen (nichtaufgeschmolzen oder wiedererkaltet).....	22
2.8.5 Oxidhäute	22
2.8.6 Mangelhafte Schichthaftung, Schichtausbrüche und Schichtabplatzer.....	23
2.8.7 Durch Spritzen unerwünscht veränderter Schichtwerkstoff.....	23
2.8.8 Noppen bzw. keilförmige Fehlstellen	24
2.8.9 Spratzer	24
2.8.10 Haftgrund zu rau.....	25
2.8.11 Verunreinigte Spritzpulver, artfremde Schichteinflüsse	25

2.8.12 Pistolenabbrand in der Schicht.....	25
2.9 Grundwerkstoffe (Substrat)	26
2.10 Spritzwerkstoffe	26
2.11 Anwendungsgebiete.....	28
2.12 Einfluss der Parameter auf die Spritzpartikelgröße und Schichteigenschaften.....	28
2.12.1 Spannung.....	29
2.12.2 Stromstärke/ Drahtvorschub.....	29
2.12.3 Zerstäubergasdruck (Druck, Medium).....	29
2.12.4 Spritzabstand.....	29
3 Verwendete Analysegeräte und Verfahren	30
3.1 Härteprüfgerät zur Härtemessung nach Vickers	30
3.2 Herstellung metallographischer Schlitze zur Gefüge- und Strukturuntersuchung von Spritzschichten im Lichtmikroskop (LiMi)	33
3.2.1 Probenentnahme	33
3.2.2 Einbetten	34
3.2.3 Schleifen und Läppen	34
3.2.4 Polieren	35
3.2.5 Reinigen.....	35
3.2.6 Verfahren zur Kontraststeigerung.....	36
3.2.6.1 Ungeätzter Schliff	36
3.2.6.2 Optische Verfahren	36
3.2.6.3 Elektrolytisches und chemisches Ätzen.....	36
3.3 Porositätsbestimmung mittels digitaler Bildanalyse (SW KS 400 und PC) IWS.....	36
3.4 Rasterelektronenmikroskop REM und Energiedispersive Röntgenanalyse EDX.....	37
3.4.1 REM Aufbau.....	37
3.4.2 Sekundärelektronen (SE).....	38
3.4.3 Rückstreuelektronen (Back-Scattered Electrons, BSE).....	38
3.4.4 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX	38
3.4.5 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX mit In Lens Detektor	39
3.5 Haftzugprüfung.....	40
3.5.1 Probenform zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit	40
3.5.2 Probenherstellung / Durchführung der Klebung.....	41
3.6 Biegeprüfung	43
3.6.1 Verfahren zur Messung der Duktilität von metallischen Schutzschichten.....	43
3.6.2 PT-Eindringprüfung	44
3.7 Korrosionsprüfung am IWS	45
3.7.1 Anwendungsbereich NSS-Test.....	45

3.7.2 Prüflösung und Durchführung NSS Test	45
3.7.3 Anforderungen an die Sprühkammer.....	46
3.7.4. Anforderung und Anordnung der Proben	46
3.7.5 NSS-Prüfdauer und Probenentnahme.....	46
3.8 Eigenspannungsmessung mittels Bohrlochmethode am IWS.....	48
3.8.1 Arten von Eigenspannungen	48
3.8.2 Entstehung von Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen	48
3.8.3 Versagensarten von Spritzschichten	50
3.8.4 Verringerung der Eigenspannungen.....	50
3.8.5 Eigenspannungsmessung mittels Bohrlochmethode	51
3.9 Verschleißprüfstand AAG	52
3.9.1 Funktionsweise des Verschleißprüfstandes	52
3.9.2 Probenvorbereitung	53
3.9.3 Ablauf der Verschleißprüfung	53
3.10 Analyse von Spritzfülldraht und Spritzschicht (Magna, Graz)	54
3.10.1 Spritzfülldraht.....	54
3.10.2 ICP-OES Analyse.....	55
3.10.3 GD-OES Analyse.....	56
4 Experimentelle Untersuchungen an Spritzdraht und -schicht der Referenz.....	57
4.1 Probenherstellung am Yankee	57
4.2 Gefüge und Struktur	58
4.3 Auswertung der Porosität	59
4.4 Härtemessung	60
4.5 Haftzugfestigkeit	61
4.6 Ergebnisse Eigenspannungsmessung an Referenz-Probe mittels Bohrlochmethode.....	62
4.7 Korrosionstest / Neutraler Salzsprühnebeltest (NSS) /Referenz und A1	63
4.7.1 Probenherstellung - Referenz.....	63
4.7.2 Visuelle Prüfung des Korrosionsfortschritts - Referenz	64
4.7.3 Anfertigung metallographischer Querschliffe - Referenz	66
4.7.4 Probenherstellung – A1.....	67
4.7.5 Visuelle Prüfung des Korrosionsfortschritts – A1.....	67
4.7.6 Anfertigung metallographischer Querschliffe – A1.....	68
4.8 Verschleißprüfung	70
4.8.1 Auswahl der Spritzschicht im Vergleich zur Referenz	70
4.8.2 Probenherstellung, -eigenschaften und Ergebnisse.....	70
4.9 REM mit EDX Auswertungen und Mapping von Fülldraht und Spritzschicht.....	72
4.9.1 Querschliff Referenz Spritzdraht	72

4.9.2 Querschliff Referenz-Spritzschicht.....	74
4.9.3 Querschliff Referenz-Spritzschicht – EDX mit In Lens Detektor (FELMI ZFE TU Graz).....	77
4.10 ICP und GD-OES Analysen von Referenz Spritzdraht und –schicht (MSF).....	79
5 Metallurgisches System Spritzschicht bzw. Spritzdraht der Referenz.....	81
5.1 Boride	81
5.2 Carbide	82
5.3 Oxide.....	82
5.4 Nitride.....	82
5.5 Einige Karbid- und Nitridbildner im Legierungssystem	83
5.6 Eigenschaften der Legierungsmatrix Fe-Cr-B	83
5.7 Eigenschaften weiterer verwendeten Legierungen	84
6 Schichtentwicklung	85
6.1 Versuchsreihe 1.....	85
6.1.1 Spritzparameter.....	86
6.1.2 Härtemessung	87
6.1.3 Protokolle der Spritzschichten	88
6.2 Versuchsreihe 2.....	93
6.2.1 Spritzparameter.....	94
6.2.2 Protokolle der Spritzschichten	95
6.2.3 Ergebnisse der 3 Punkt-Biegeversuche	99
6.2.4 Porositätsauswertung	101
6.2.5 Haftzugversuche – Probenherstellung und Ergebnisse/ Brucharten	101
7 Zusammenfassung	106
8 Ausblick	108
9 Abbildungsverzeichnis.....	109
10 Tabellenverzeichnis.....	112
11 Formelverzeichnis	112
12 Literaturverzeichnis.....	113
13 Anhang	115
13.1 Kraft-Weg-Verläufe der Haftzugversuche	115
13.2 Kraft-Weg-Verläufe der Biegeversuche (bei Bruch).....	121

Abkürzungsverzeichnis

AAG	Andritz AG
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
ES	Eigenspannung
GD-OES	Glow Discharge-Optical Emission Spectrometry
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel Spraying
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
LB	Lichtbogen
LiMi	Lichtmikroskopie
MW	Mikrowellen
Nip	Abstand der Walzenoberflächen
OES	Optical Emission Spectrometry
PT	Penetrant Testing (Farbeindringprüfung)
REM	Rasterelektronenmikroskopie

1 Einleitung

1.1 Aufgabenstellung der Diplomarbeit [1]

Im Zuge dieser Arbeit soll eine Beschichtung, für einen Trockenzylinder in der Papier-Industrie, entwickelt werden. Diese wird mit dem Prozess des Lichtbogenspritzens aufgebracht und soll den Verschleiß des Zylinders bei der Papiertrocknung verringern und diesen auch vor Korrosion schützen.

Basierend auf der Literatur, Erfahrungen von Drahtlieferanten und Anlagenherstellern, dem Wissen in Andritz und der analysierten Referenz-Schicht soll eine Spritzschicht entwickelt werden. Die Bewertungskriterien der Schicht waren Härte, Porosität und die Oberflächenrauheit nach dem Schleifen. Weiters soll die Haftzugfestigkeit, das Verschleißverhalten, die Korrosionsbeständigkeit und die Verarbeitbarkeit in die Bewertung und Auswahl der Spritzschicht mitberücksichtigt werden.

1.2 Funktion des Zylinders und Belastungen auf die Beschichtung

Mittels des Zylinders, in der Branche „Yankeezyylinder“ genannt (**Abbildung 1** und **Abbildung 2**) wird Tissuepapier im Herstellungsprozess getrocknet, indem das nasse Papierband über die von innen mit Dampf beheizte Zylinderaußenfläche läuft.



Abbildung 1: Fertig beschichteter und polierter Stahlyankee [2]

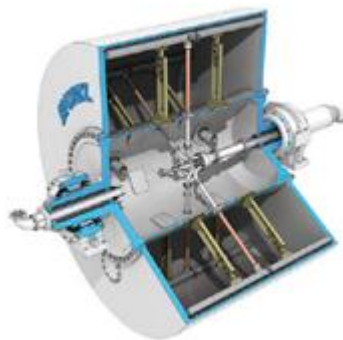


Abbildung 2: Links: Innenleben mit eingebauter Hohlwelle, Rechts: Hohlwelle [2]

¹ Walcher, Pflichtenheft, 2012

² AAG, Yankee Präsentation, 2012

Technische Daten des Yankees:

- Gewicht: 35 to bis 110 to
- Minimale/maximale Zylinderlänge: 3210 mm / 6170 mm (= Beschichtungs- bzw. Schleiflänge)
- Minimaler/maximaler Zylinderdurchmesser: 3658 mm / 6706 mm
- Oberflächenform des Zylinders: gerade und bombiert / max. Bombage 3,2mm im Radius

Tissuepapier (saugfähiges, gekrepptes Papier aus Zellstoff) kommt meist mehrlagig zum Einsatz, wie z.B. für Toilettenpapier, Papierservietten, Küchenwischtücher und Papiertaschentücher. Bei dessen Herstellung ist die Beschichtung bzw. deren Oberfläche drei Arten von Belastungen ausgesetzt:

- **Thermisch:**

Im Betrieb ist die Beschichtung innerhalb der Papierbahn Temperaturen von ca. 100°C, außerhalb der Papierbahn von ca. 150°C, ausgesetzt.

- **Mechanisch:**

Am Trockenzylinder sind drei Schaber (Cut off-, Creping- und Cleaning doctor, siehe **Abbildung 3**) angebracht. Diese üben auf die Beschichtung eine Linienbelastung von ca. 3000N/m aus.

Die maximale Nip Belastung = 140 kN/m mit max. 2 Anpresswalzen bzw. 1 Schuhpresse. Der Nip ist der Abstand zwischen der Anpresswalze und dem Trockenzylinder (**Abbildung 3**). Während das Papier durch den Nip läuft wird Wasser aus dem Papier gepresst.

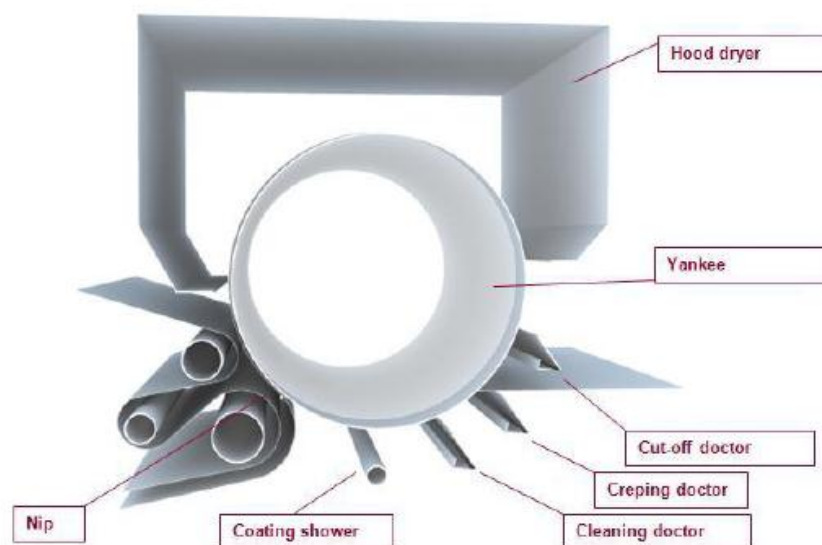


Abbildung 3: Schema eines Trockenzylinders [3]

³ Henrik Jackman, Surface temperature measurement on a Yankee cylinder during operation, 2009, S.3

- **Chemisch:**

Base Coating: Cotac-Haftmittel ist eine Polymerlösung, die bei Betriebstemperatur des Yankees (150°C) einen Film ausbildet und mit den Feinstoffen aus dem Papier den eigentlichen Belag bildet. Durch diesen Belag wird der Schaber vom Yankee und der Yankee von der feuchten Papierbahn durch eine weiche Schicht getrennt. Dadurch wird eine mechanische Abrasion sowie eine chemische Korrosion minimiert.

Modifier: Dies ist ein phosphathaltiges Produkt zur Verbesserung der Protektion des Zylinders, Erhöhung der Schaberstandzeit und macht den Grundbelag (Base Coating) weicher und voluminöser. Der pH Wert des Modifiers liegt zwischen 5 und 8.

Release: Mit dem Release Agents wird der Belag am Zylinder und die Haftung zur Papierbahn gesteuert. Die Release Agents erhöhen die Schaberstandzeit und durch ihre physikalischen Kennwerte den Wärmeübergang⁴.

Oberflächenschutz gegen Korrosion, während der Auslieferung, des Yankees⁵:

1-Schicht: Tectyl 511-M sofort nach dem polieren des Yankees. Beim Tectyl 511 handelt es sich um ein lösungsmittelhaltiges, wasserabweisendes Korrosionsschutzmittel auf Öl-Basis.

2-Schichten Tectyl 506: Dabei handelt es sich um ein lösungsmittelhaltiges Mehrzweck-Korrosionsschutzmittel auf Wachs-Basis. Dieses härtet zu einem braunen, wachsartigen, festen Film aus.

2-Schichten Wachspapier

1-Schicht Lamiflex⁶: PP-Folie mit auf der Innenseite aufgeklebtem 3mm PE-Schaum (soll Schäden, an empfindlichen Stellen der Oberfläche, während der Auslieferung, vermeiden)

Abbildung 4 zeigt das Besprühen des Yankees, während der Tissue-Produktion, mit Modifier und Release Agents.

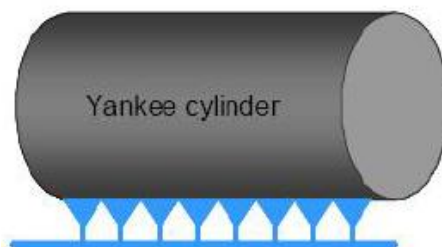


Abbildung 4: Besprühung des Zylinders mit Release und Modifier [7]

⁴ Petrofer Chemie, Produkte-Papierchemikalien, 2012

⁵ www.valvolineurope.com, Kategorie Produkte-Tectyl, 2012

⁶ www.lamiflex.com, Walzen, 2012

⁷ Henrik Jackman, Surface temperature measurement on a Yankee cylinder during operation, 2009, S.18

1.3 Arbeitsschritte bei der Herstellung eines Yankees

1. **Vordrehen:** Beim Trockenzyylinder wird die Bombierung vorgedreht.
2. **Sandstrahlen:** Das Sandstrahlen ist notwendig um eine raue Oberfläche ($R_a = 10\mu\text{m}$) für das Lichtbogenspritzen zu erhalten.
3. **Beschichten – Lichtbogenspritzen:** Beim Lichtbogenspritzen wird die Hartmetall-Legierung aufgespritzt.
4. **Schleifen und Polieren:** Beim Schleifen wird die endgültige geometrische Form (Bombage) und Oberflächenrauigkeit ($R_a 0,4\mu\text{m}$) erzeugt.
5. **Spot Repair, nach Bedarf:** Während dem Schleifen können Hartstoffpartikel aus der Beschichtung herausgerissen werden. Die dadurch entstehenden Löcher werden durch nochmaliges LB-Handpistolenspritzen und anschließendem Schleifen ausgebessert.
6. **Wuchten:** Dabei wird die Unwucht des Zylinders beseitigt, die sonst zu Vibrationen und dadurch verbundenen höheren Verschleiß führen kann. Die Ausgleichsmassen werden im inneren des Zylinders befestigt.

1.4 Aufbau einer TISSUE Papiermaschine

Abbildung 5 zeigt den Aufbau einer TAD-TISSUE Maschine der Type PrimeTAD, der Firma Andritz. Die Herstellung des TISSUE-Papiers erfolgt folgendermaßen: Als erstes wird, über den Stoffauflauf, der Faserstoff auf das Sieb aufgespritzt. Dann läuft das Papier über die TAD Trommel (= Through Air Drying), wobei der Faserstoff mittels Heißluft entwässert und vorgetrocknet wird. Die vollständige Trocknung erfolgt am Yankeezyylinder. Auf diesem, mit Dampf beheizten Zylinder, wird das darüberlaufende Papierband fertig getrocknet. Das Papier hat eine maximale Restfeuchte von 2%. Am Ende der Produktionsstraße wird das getrocknete TISSUE-Papier aufgerollt und steht dann zum Abholen bereit.

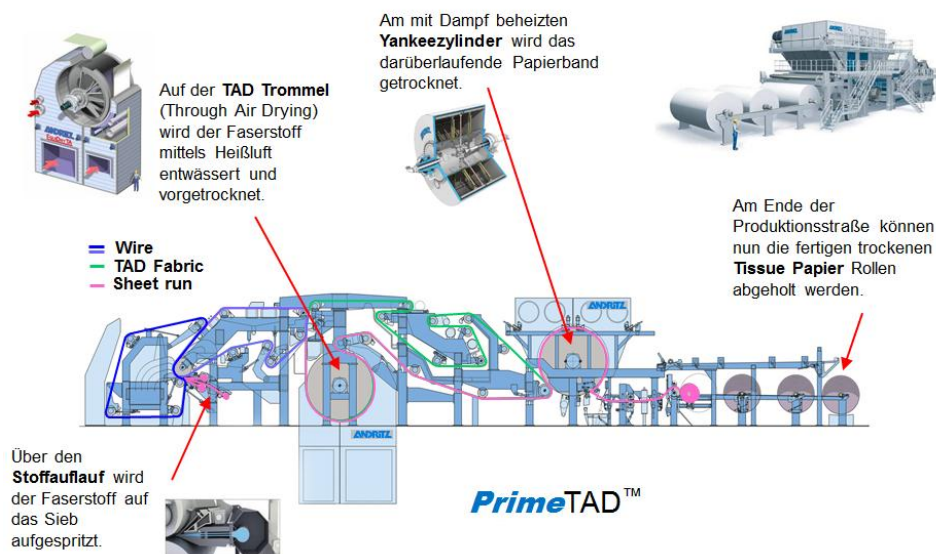


Abbildung 5: Aufbau einer TISSUE Maschine [8]

⁸ AAG, Yankee Präsentation, 2012

1.5 Anforderungen an die Beschichtung bzw. Lichtbogenspritzschicht

Die Beschichtung soll mindestens 0,75 mm dick sein. Die Härte soll mindestens 590 HV 0,3 und maximal 700 HV 0,3 betragen. Die Rauigkeit soll für die Herstellung von Tissue-Papier bei einem Mittenrauwert von Ra 0,3 – 0,45 µm, nach dem Polieren, liegen. Die Porosität der Beschichtung soll im metallographischen Querschliff <5% (200-fache Standardvergrößerung) betragen. Die chemische Zusammensetzung der Beschichtung sollte näherungsweise einer Fe-Cr-B Legierung entsprechen. Diese ist aus der chemischen Analyse der Referenz hervorgegangen.

1.6 Vorgehensweise und Ablauf der Diplomarbeit

Zu Beginn wurden die Eckparameter festgelegt, die die Spritzschicht erfüllen muss. Ein am Markt erhältlicher Draht wurde analysiert, die Ergebnisse der Analysen bildeten Referenzwerte die in die Bewertung miteinbezogen wurden. Im Zuge dieser Arbeiten wurden das Gefüge, der Aufbau, die Porosität, die Härte, Haftzugfestigkeit, Korrosions- und Verschleißverhalten und das Eigenspannungsverhalten ermittelt. Weiters wurden mit Draht- und Anlagenlieferanten Drähte definiert, die für den geforderten Einsatz brauchbar erschienen. Die Auswahl des Drahtes wurde an Hand des Vergleichs zu den Referenzkriterien, Verarbeitungsverhalten, der erzielten Qualität und den Kosten getroffen. Um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen wurde eine REM-EDX Analyse des Spritzdrahtes und der Spritzschicht durchgeführt. Zur Analyse von Bor und Kohlenstoff (mit EDX nicht möglich) in der Spritzdrahtfüllung und in der Spritzschicht wurden eine ICP-OES sowie eine GD-OES-Analyse bei Fa. Magna Steyr Fahrzeugtechnik/ Graz durchgeführt. Um die Elementverteilung in der Spritzschicht zu analysieren, wurden EDX-Analysen mit InLens Detektor am FELMI der TU Graz gemacht. Der Spritzdraht wurde dann als Referenz festgelegt und eine Schichtentwicklung durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe hatte man 10 Spritzdrähte zur Verfügung.

Um praxisnahe Spritzschichten für Untersuchungszwecke zu bekommen, wurden kleine Winkel seitlich an einer Walze (d= 250 mm) angeschraubt und mit den Parametern und bei der Temperatur, wie sie für den Yankee-Zylinder verwendet werden, mit gespritzt (je Draht drei Winkel). Diese wurden dann hinsichtlich Gefüge, Aufbau und Härte bewertet. Es sollte eine Härte von 700 HV 0,3 nicht überschritten werden. Dann wurden die ersten Drähte, die die Mindestanforderungen nicht erfüllten, ausgeschieden. In der zweiten Versuchsreihe standen dann noch vier Drähte zur Verfügung. Diese wurden wiederum verspritzt und auf Gefüge, Aufbau, Härte und Porosität bewertet. Es wurden noch dazu Haftzug- und Biegeversuche durchgeführt, um weitere Qualitätskriterien für die Entscheidungsfindung zu haben. Zuletzt wurden auch Kriterien wie das Förderverhalten des Drahtes an der LB-Anlage, Rauchentwicklung, Schleifbarkeit der Spritzschicht und erreichbare Rauigkeit (Ra= 0,4µm) sowie der Preis in €/kg herangezogen. Daraus ergab sich dann ein optimaler Spritzdraht dessen Spritzschicht – im Vergleich zur Referenz - noch einem Korrosionstest und Verschleißtest unterzogen wurde.

2 Thermisches Spritzen

2.1 Einteilung laut DIN EN 657

Abbildung 6 zeigt die Einteilung der thermischen Spritzverfahren nach DIN EN 657. In der Kategorie „Elektrischer Lichtbogen oder Gasentladung“ finden wir das Lichtbogenspritzen. Das Lichtbogenspritzen ist für diese Arbeit von Bedeutung, da die gesamte Schichtentwicklung auf einer LB-Anlage durchgeführt wurde. Man entschied sich für das Lichtbogenspritzen, weil es die höchste Auftragsleistung (10-25 kg/h), im Gegensatz zu anderen thermischen Spritzverfahren hat.

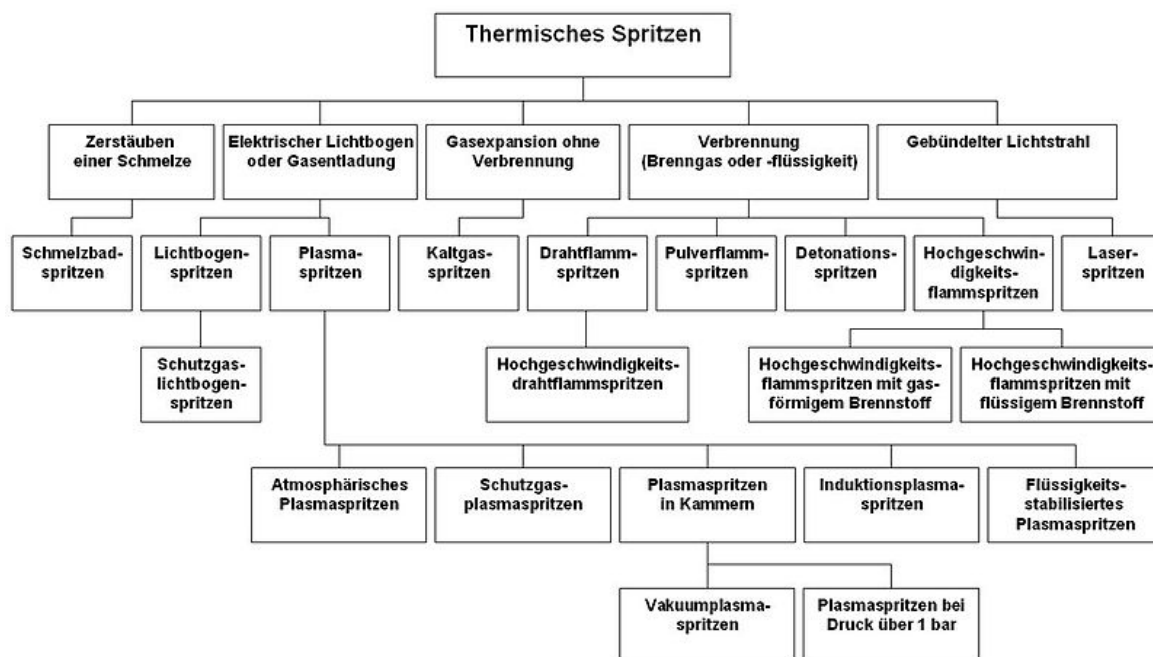


Abbildung 6: Einteilung der Spritzverfahren nach DIN EN 657 [9]

2.2 Was versteht man unter thermischem Spritzen?

Die Definition nach DIN 657 lautet: „Das Aufbringen dieser Schichten erfolgt mittels besonderer Geräte/Anlagen durch Aufschmelzen oder Anschmelzen, Zerstäuben und Aufspritzen des Spritzwerkstoffes mit hoher Geschwindigkeit auf die gereinigte und vorbehandelte Bauteiloberfläche.“ Diese Definition ist nicht ausreichend um das thermische Spritzen zu beschreiben. **Abbildung 7** zeigt eine Prinzipskizze des thermischen Spritzens. Hierbei wird in einer Spritzpistole mit Hilfe von Energie Spritzmaterial aufgeschmolzen. Diese flüssigen oder teigigen Spritzpartikeln werden dann mit Prozessgasen zerstäubt und auf den Grundwerkstoff gespritzt. Die Spritzpartikel erstarren am Grundmaterial und bilden eine geschlossene Schicht.

⁹ DIN EN 657, Thermisches Spritzen – Begriffe und Erklärungen, 2005

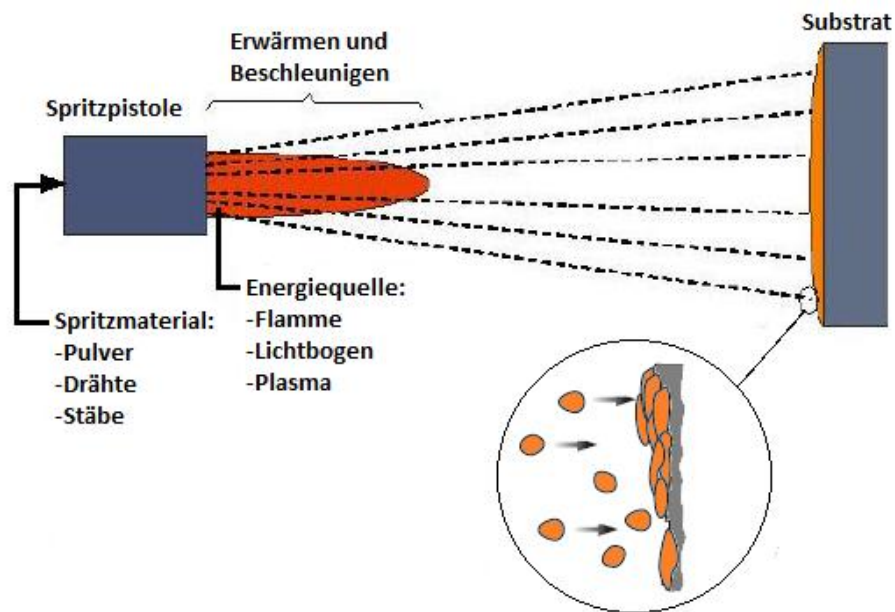


Abbildung 7: Prinzip des Thermischen Spritzens [10]

2.3 Funktion von thermischen Spritzschichten [11]

Einfache und schnelle, relativ unkomplizierte und kostengünstige Veredelung von Oberflächen und Bauteilen aus kostengünstigen Legierungssystemen. Durch das thermische Spritzen können Schutzschichten mit besonderen Eigenschaften auf Bauteile aufgebracht werden.

2.4 Verfahren zum thermischen Spritzen [12]

Neben dem Lichtbogenspritzen (Kapitel 2.4.4) gibt es noch andere Verfahren um eine Spritzschicht aufzubringen. Zum einen gibt es die konventionellen Spritzverfahren wie das Drahtflammspritzen und das Pulverflammspritzen und zum anderen das Plasma- und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (= HVOF).

2.4.1 Konventionelle Flammspritzverfahren

Drahtflammspritzen

Bei diesem Verfahren wird der drahtförmige Spritzzusatz (Fülldraht) mittels einer Brenngas-Sauerstoffflamme aufgeschmolzen. Vorwiegend werden Acetylen, Propan oder Wasserstoff als Brenngase eingesetzt. Der Spritzdraht wird über den kontinuierlichen Vorschub konzentrisch der Flamme zugeführt, wo derselbe aufgeschmolzen und mit Druckluft verdüst auf den Grundwerkstoff aufgeschleudert wird.

¹⁰ Bach und Duda, Moderne Beschichtungsverfahren, 2000

¹¹ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.11

¹² Sulzer Metco, Einführung Thermisches Spritzen, 2012

Die wichtigsten Eigenschaften des Verfahrens sind: [13]

Flammtemperatur: max. 3160°C

Partikelgeschwindigkeit: max. 200 m/s

Auftragsleistung: max. 8 kg/h

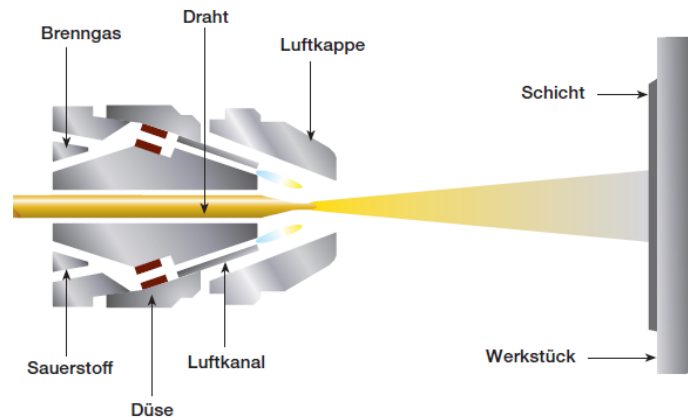


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Drahtflammspritzens [9]

Pulverflammspritzen

Dieses Verfahren hat das gleiche Funktionsprinzip wie das Drahtflammspritzen, mit einem Unterschied, dass der Spritzzusatz im pulverförmigen Zustand vorliegt. Der große Vorteil darin ist, dass eine größere Palette an Zusatzwerkstoffen verwendet werden kann, da sich nicht alle Zusätze als Draht herstellen lassen.

Wichtige Eigenschaften des Verfahrens: Siehe Drahtflammspritzen (siehe **Abbildung 8**)

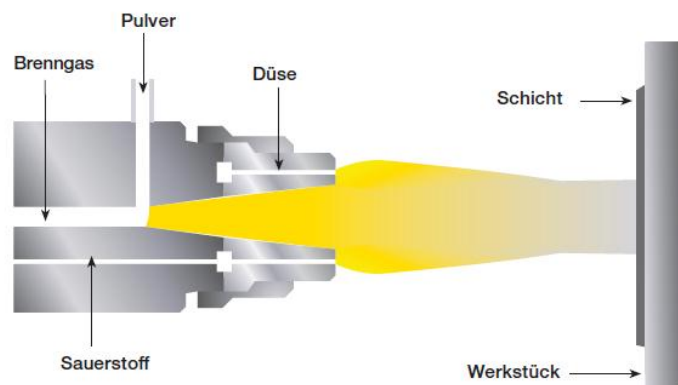


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Pulverflammspritzens [11]

2.4.2 Plasmaspritzen

Der Lichtbogen wird mittels Hochfrequenz zwischen einer Anode und einer Wolframkathode gezündet. Zwischen den Elektroden strömt ein Gas hindurch, welches dabei ionisiert wird. Dadurch entsteht ein Plasmastrahl. Die verwendeten Gase können sein: Argon, Helium, Wasserstoff, Stickstoff oder Gemische. Die dabei entstehenden Temperaturen erreichen

¹³ Linde AG, Das Verfahrensspektrum beim thermischen Spritzen, 1998

Werte bis zu 16000 K. Das Spritzpulver wird von außen in die Plasmaflamme injiziert und durch das Plasmagas auf die Bauteiloberfläche geschleudert.

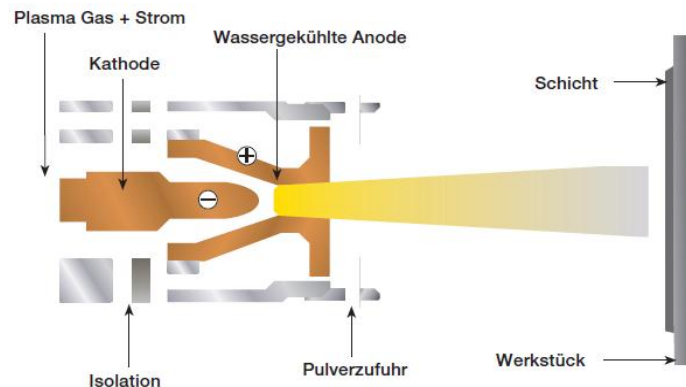


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens [14]

2.4.3 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF)

Das HVOF (high velocity oxy fuel spraying) ist eines der neueren Verfahren und wird im Gegensatz zu den konventionellen Spritzverfahren durch den mit Überschall austretenden Gasstrahl (Geräuschentwicklung von ca. 120 dB) charakterisiert. Somit werden höhere Auftreffgeschwindigkeiten der Spritzpartikel erreicht, was eine verbesserte Schichtqualität mit sich bringt. Anlagentechnisch unterscheidet es sich zum Flammspritzen durch die Expansionsdüse am Brennerende. Als Brenngase kommen nicht nur Acetylen, Propylen, Propan und Wasserstoff zum Einsatz sondern auch Erdgas oder Flüssigbrennstoffe, wie Kerosin.

Diese Schockwellen sind das Ergebnis von stehenden Wellen und stellen Geschwindigkeitsknoten dar. Desto größer die Knotenanzahl, desto größer wird die Gasgeschwindigkeit. Der Knotenwinkel und -abstand stehen im Zusammenhang mit der Gasstrahlgeschwindigkeit¹⁵.

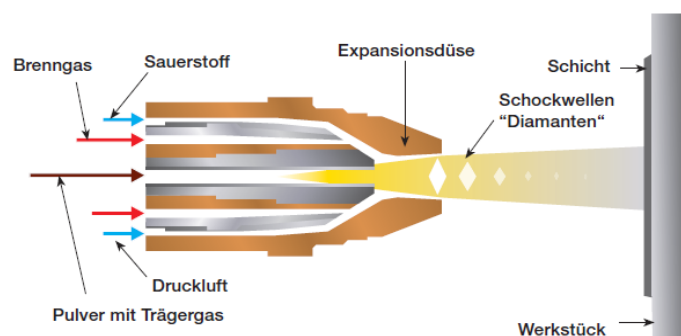


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens [16]

¹⁴ Sulzer Metco, Einführung Thermisches Spritzen, 2012

¹⁵ Fahrenwaldt und Heinrich, Praxiswissen Schweißtechnik, 2012, S.170

¹⁶ Sulzer Metco, Einführung Thermisches Spritzen, 2012

2.4.4 Das Lichtbogenspritzen

Der Lichtbogen bei diesem Verfahren wird zwischen zwei metallischen Drähten (Massiv- oder Fülldraht) gezündet. Die Drähte sind meist aus der gleichen Zusammensetzung. Der Lichtbogen bringt die beiden Drähte zum Aufschmelzen. Mittels Zerstäubergasstrom werden die geschmolzenen Spritzdrähte zerstäubt und auf die vorbehandelte Werkstückoberfläche (Substrat) hin beschleunigt. Die Regelung der Drahtzuführung ist so konzipiert, dass immer so viel Draht nachgeführt wird, so viel wie abgeschmolzen werden kann (ΔI -Regelung). Dies ermöglicht ein konstantes Brennen des Lichtbogens bei etwa 3800°C. Der Lichtbogen wird zwischen den zwei, unter 30°, zueinander angeordneten Drähten, durch Anlegen einer Spannung (Anode und Kathode) mittels Kontaktzündung erzeugt. Bedingt durch die hohen Stromdichten, von über 100 A/mm², beginnen die Drähte sofort zu schmelzen. Die Größe der Spritzpartikel hängt wiederum vom Zerstäubergasdruck ab.

Über die Kontaktrohre wird der Strom in den Spritzdraht geleitet. Voraussetzung für das Lichtbogenspritzen ist ein elektrisch leitfähiger Zusatzwerkstoff. Als Zerstäubergas wird ein gespanntes, nicht brennbares Gas, in der Regel Druckluft (78% O, 21% N, Rest Edelgas) verwendet¹⁷.

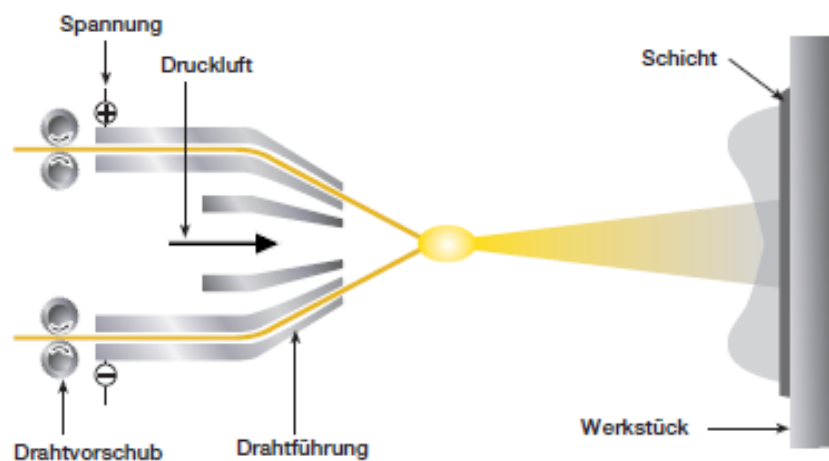


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Lichtbogenspritzens [18]

Lichtbogenprozessdaten [19]:

In **Tabelle 1** sind die wichtigsten Eigenschaften und Merkmale des Lichtbogenspritzens, nach Werkstoffgruppen, aufgelistet:

¹⁷ Bach und Duda, Moderne Beschichtungsverfahren, 2000

¹⁸ Sulzer Metco, Einführung Thermisches Spritzen, 2012

¹⁹ Sulzer Metco, Einführung Thermisches Spritzen, 2012

Eigenschaften, Merkmale	Schichtart	Lichtbogenspritzen
Gastemperatur:		4000 °C (Lichtbogentemp.)
Auftragsleistung:		10 – 25 [kg/h]
Partikelgeschwindigkeit:		150 [m/s]
Zerstäubergasdruck		2 – 6 [bar]
Haftzugfestigkeit (DIN EN 582):	Eisenmetalle	28 – 41 [MPa]
	NE-Metalle	14 – 48 [MPa]
	Selbstfließende Legierungen	15 – 50 [MPa]
Schichtdickenbereich:	Eisenmetalle	0.1 – 2.5 [mm]
	NE-Metalle	0.1 – 5.0 [mm]
Härte:	Eisenmetalle	392 [HV]
	NE-Metalle	345 [HV]
Porosität:	Eisenmetalle	3 – 10 [%]
	NE-Metalle	3 – 10 [%]

Tabelle 1: Lichtbogenprozessdaten

Legierungen mit einem hohen Bor und Siliziumgehalt haben einen stark abgesenkten Schmelzpunkt, aufgrund dessen bezeichnet man solche Legierungen (z.B.:NiCrBSi) als selbstfließende Legierungen.

2.4.4.1 Aufbau der eingesetzten Lichtbogenanlage [20]

Wesentliche Vorteile des Lichtbogenspritzens sind niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten, sowie hohe Auftragsleistungen (siehe **Tabelle 1**) und Wirkungsgrade (bis zu 80%, 20% Spritzverlust (Overspray)). Somit ist eine wirtschaftliche Schichtherstellung möglich, sofern die Drähte elektrisch leitend sind. In **Abbildung 13** ist eine Lichtbogenspritz-Anlage zu sehen, welche mit einer sekundär getakteten Inverter-Stromquelle ausgestattet ist. Der Lichtbogenbrenner ist mit einer Push/Pull Technologie ausgestattet. Diese gewährleistet eine konstante Drahtförderung damit eine ausgezeichnete Prozessstabilität und in weiterer Folge eine entsprechende Schichtqualität.

²⁰ GTV Verschleiß-Schutz GmbH, Betriebsanleitung „Lichtbogen Gleichrichter SPARC 400“, 2012



- 1 Bedienpult zur Eingabe der Spannung, Strom und Druckluft (abnehmbar)
- 2 Anpressdruck-Regelung für den PUSH – Motor
- 3 Hauptschalter
- 4 Schlauchpaket (inkl. Stromkabel, Luftschlauch, Drahtzuführung)
- 5 Drahtspindel
- 6 Aufnahmevorrichtung für Drahtspindeln

Abbildung 13: Lichtbogenanlage

Die technischen Daten sind in **Tabelle 2** angeführt:

Netzspannung:	3 x 400 V, 50 Hz
Leistung:	22 kVA
Leistungsfaktor $\cos\varphi$:	0,98
Netzsicherung:	32 A
Netzanschlussleitung:	4x4 mm ²
Ausgangsstrom:	400 A
Ausgangsspannung:	10 – 70 V

Tabelle 2: Technische Daten der LB-Anlage

Die Anlage hat 4 massive Rollen, an der Unterseite der Anlage befestigt, um einen mobilen Einsatz vor Ort zu ermöglichen. Das Display ist abnehmbar. In dieses werden die Prozessparameter (Spannung U, Strom I, Druck p) eingegeben und gleichzeitig überwacht. Man hat auch die Möglichkeit Rezepturen zu speichern und dann wieder abzurufen.

Lichtbogenbrenner:



- 1 Spritzkopf (inkl. Kupfer-Kontaktdüsen)
- 2 Abschlussmutter für geschlossenes System
- 3 Keramikscheibe
- 4 Anpressdruck-Regelventil für den PULL-Motor
- 5 PULL-Motor
- 6 Abdeckkappe

Abbildung 14: Lichtbogenbrenner

Der Lichtbogenbrenner hat einen integrierten PULL-Motor und eine pneumatische Draht-Klemmvorrichtung. Der Anpressdruck der Klemmung kann über ein Regelventil an der Rückseite eingestellt werden. Außerdem befinden sich die Zerstäuberluftführung und die Drahtführungseinheit im LB-Brenner.

2.5 Oberflächenvorbehandlung [21]

Das Verhalten von einer thermisch gespritzten Schicht, insbesondere ihrer Haftung und Schutzwirkung, wird entscheidend durch die Vorbereitung der Werkstückoberfläche beeinflusst. Die gründliche, fachgerechte Vorbehandlung sowie das sofortige anschließende Spritzen sind von großer Bedeutung um eine ausreichende Haftfestigkeit zu gewährleisten. Das Bauteil muss eine technisch reine Oberfläche aufweisen, d.h. soll frei von Verunreinigungen, wie Öle, Fette, oder ähnliches (z.B. Oxide) sein.

Beim thermischen Spritzen wird in der Regel die Oberfläche vorher aufgeraut. Die Rauheit bewirkt eine gute mechanische Verklammerung der Spritzschicht. Das Aufrauen erfolgt meist durch Strahlen, wodurch die wirksame Oberfläche vergrößert wird. Es muss gewährleistet sein, dass die vorbereitete Oberfläche bis zu Beginn des Spritzens trocken bleibt. Bei der Schichtentwicklung wurden die Proben immer auf 150°C vorgewärmt, dann sandgestrahlt und danach sofort gespritzt.

2.5.1 Entfetten

Bevor die Oberfläche nun bearbeitet wird, müssen ölige und fettige Verunreinigungen sowie auch Rost, Zunder oder ähnliches sorgfältig entfernt werden. Die Entfettung kann durch Erwärmen, Tauchen oder Sprühprozesse mit Unterstützung durch Ultraschall, Bürsten oder Dampfstrahlen, erfolgen. Am besten geeignet sind wässrige Waschlösungen oder organische Lösemittel. Kommen Waschlösungen zur Anwendung werden meist milde alkalische Phosphatreiniger genommen. Anschließend sollte man die Oberflächen noch spülen und trocknen. Bei der Schichtentwicklung wurde das Entfetten durch Erwärmen auf 150°C vorgenommen.

2.5.2 Strahlen (Aufrauen)

Die geforderte Oberflächenrauheit muss durch Einstellen der Strahlparameter an die Arbeitsaufgabe angepasst werden. Beim Strahlen muss die Druckluft trocken und ölfrei sein. Das Strahlmittel darf vorher nicht für andere Zwecke benutzt worden sein (z.B.: Entfernen von Beschichtungen, Strahlen von Kunststoffen) um eine Vermischung mit Verunreinigungen zu vermeiden. Um eine geeignete Rauheit zu erhalten werden bevorzugt scharfkantige Strahlmitteln eingesetzt.

²¹ DIN EN ISO 13507, Thermisches Spritzen – Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen, 2001

Strahlmittel²²:

- Elektrokorund und Siliciumcarbid: Aufgrund ihrer sehr hohen Härte (2600 HV) und Scharfkantigkeit haben sie eine sehr intensive Wirkung und kommen deshalb sehr oft bei harten Oberflächen zum Einsatz.
- Hartgußstrahlmittel
- Kupferhütten- und Schmelzkammerschlacke
- Quarzsand
- Elektrisches Aufrauen: Beim elektrischen Aufrauen wird eine Nickelelektrode im Lichtbogen aufgeschmolzen und als feine Teilchen auf die saubere Oberfläche aufgetragen. Der dünne, kraterartige Belag ermöglicht eine gute Verankerung für die Spritzschicht.

Bei allen Versuchen, in dieser Arbeit, wurden mit Edelkorund weiß (> 99,3% Al₂O₃) gestrahlt. Dabei kamen 2 Arten von Korngrößen zum Einsatz zum einen wurde die Strahlanlage mit 50% Edelkorund 20 (850-1180µm) und zum anderen mit 50% Edelkorund 40 (355-500µm) befüllt. Die damit erreichbare Oberflächengüte betrug Sa 2 ½, d.h. Reinigung bis auf eine metallisch fast blanke Oberfläche²³.

Durch das Aufrauen der Substratoberfläche wird die Oberflächenenergie erhöht. Dies äußert sich durch Zunahme der Leerstellenkonzentration, der Versetzungsdichte und der Häufigkeit der Stapelfehler infolge plastischer Verformung in der oberflächennahen Zone²⁴.

2.5.3 Nachreinigung

Die Reinigung von Strahlmittelrückständen und Staub ist von sehr großer Bedeutung für die Haftung der Spritzschicht. Sie erfolgt durch Absaugen oder Abblasen mittels ölfreier, trockener Druckluft.

²² DIN EN ISO 13507, Thermisches Spritzen – Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen, 2001

²³ Fa. Kuhmichel, Produktdatenblätter Edelkorund, 2012

²⁴ Bach, Moderne Beschichtungsverfahren, 2004, S.134

2.6 Charakterisierung der Spritzschicht

2.6.1 Schichtaufbau durch Spritzen [25]

Im Wesentlichen wird das Verhalten der Spritzpartikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche durch ihre Geschwindigkeit, Temperatur und Viskosität im aufgeschmolzenen Zustand bestimmt. Die Spritzteilchen, welche im flüssigen und teigigen Zustand vorliegen, zerplatzen aufgrund der hohen kinetischen Energie. Sie breiten sich flach auf der Oberfläche aus. Dadurch entsteht ein lamellarer Schichtaufbau. Nach dem Aufprall kühlen die Spritzpartikel, infolge der Wärmeableitung an Atmosphäre und Substrat, sehr rasch ab. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wird durch die Partikelgröße sowie den thermophysikalischen Eigenschaften des Spritzwerkstoffes bestimmt. Wir sprechen hier von Erstarrungszeiten von 10^{-8} bis etwa 10^{-4} Sekunden. So hätte ein $100\ \mu\text{m}$ großes Spritzteilchen eine Abkühlgeschwindigkeit von $10^6\ \text{°C/s}$. Aus diesem Grund wird in der thermischen Spritztechnik auch oft von „Rapid Solidification Process“ gesprochen. Aus diesem Grund kommt es zum Vorliegen metastabiler Phasen. Somit kann man auch in metallischen Spritzschichten amorphe Strukturen erkennen und in keramischen Schichten Gitterzustände, wie man sie nur aus dem Hochtemperatur-Modus kennt.

Durch die Überlagerung der aufgeschmolzenen Spritzteilchen bildet sich ein lamellenartiger Schichtaufbau aus. Können nicht alle Spritzpartikel aufgeschmolzen werden, so entsteht, durch die Einlagerung dieser Teilchen Hohlräume, die von den nachfolgenden Spritzpartikeln nicht mehr ausgefüllt werden können, wodurch es zu einer sog. Aufbauporosität kommt. Ein weiterer Teil (20%) der unaufgeschmolzenen bzw. wiedererstarten Partikel prallt beim Auftreffen auf die Substratoberfläche sofort von dieser wieder ab. Dadurch wird auch der Auftragswirkungsgrad verringert.

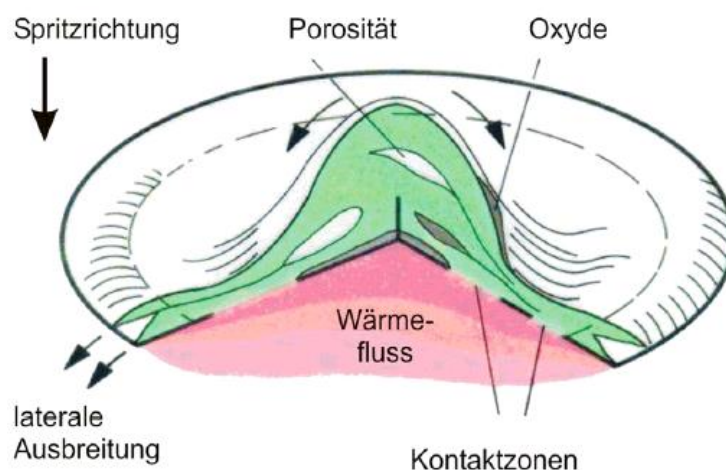


Abbildung 15: Schnitt durch ein schmelzflüssiges Teilchen beim Aufprall auf die Substratoberfläche [26]

²⁵ Lugscheider, Handbuch der thermischen Spritztechnik, 2002, S.7

²⁶ Wilden und Brune, Moderne Beschichtungsverfahren, 1996

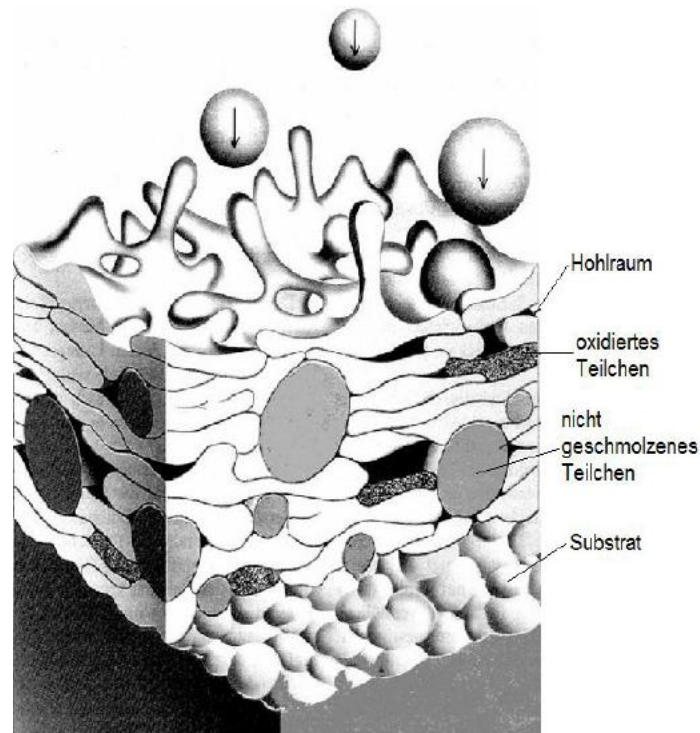


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Spritzschichtentstehung [27]

Die Morphologie thermisch gespritzter Schichten, hat wesentlichen Einfluss auf deren Eigenschaften. Der Aufbau wird vom Spritzverfahren, -zusatz und den eingestellten Parametern (U , I , p) bestimmt. Thermisch gespritzte Schichten sind meist porös, mikrorissig, heterogen und anisotrop (Richtungsabhängigkeit einer Eigenschaft).

Die aufgeschmolzenen Partikel streben die Form einer Kugel an (minimale Oberfläche bei einem bestimmten Volumen). Zwischen dem Schmelzen der Partikel bis zum Auftreffen auf das Substrat müssen diese einen Weg (Spritzabstand) zurücklegen. In dieser „Flugphase“ sind sie der Atmosphäre (Druckluft) und anderen Gasen ausgesetzt.

Den größten Einfluss auf die Spritzpartikel hat dabei der Sauerstoff. Die meisten Metalle besitzen eine hohe Affinität zu ihm. Deswegen wird ein jedes Spritzpartikel von einem Oxidfilm umhüllt. Dieser noch weiche bzw. flüssige Oxidfilm ist für die hohe Mikrohärtigkeit der Spritzschicht verantwortlich. Sobald das Teilchen auf das Grundmaterial trifft, verändert es seine Form erheblich. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der flüssigen und teigigen Spritzpartikel zersprätzen sie beim Auftreffen. Dabei findet eine Umwandlung von kinetischer Energie in Deformations- und Wärmeenergie statt. Die laterale Ausbreitung (**Abbildung 15**) der zerplatzten Partikel hängt von der Tröpfchengröße, Viskosität, Oberflächenspannung, Geschwindigkeit der Spritzpartikel und dem Rauigkeitsprofil der zu beschichtenden Oberfläche ab. Die laterale Ausbreitung der auftreffenden Teilchen ist umso größer, je glatter die Oberfläche ist. Sobald die Teilchen auf der Oberfläche auftreffen breiten sie sich fladenförmig bzw. lamellenartig aus. Ist die Oberfläche aufgeraut so kommt es zu einer Ausbreitungsbehinderung durch die Unebenheiten. Durch den Aufprall der Teilchen wird die umhüllende Oxidhaut, die während der Flugphase gebildet wurde, zum Teil

²⁷ Bach und Duda, Moderne Beschichtungsverfahren, 2000

aufgerissen. Somit können unmittelbar nachfolgende Spritzpartikel miteinander verschmelzen. Sobald die Teilchen aufeinander treffen kommt es zu einem starken Kontakt zwischen Teilchen und Oberfläche. Analysen haben ergeben, dass es zu Erstarrungszeiten zwischen 10^{-8} bis 10^{-4} Sekunden kommt. [28]

2.6.2 Haftungsmechanismen thermisch gespritzter Schichten: [29]

Die wichtigsten Qualitätsmerkmale einer thermisch gespritzten Schicht sind die Haftzugfestigkeit und die Kohäsion. Das heißt, einerseits ist es wichtig eine gute Anbindung zum Grundwerkstoff zu haben und andererseits einen guten Zusammenhalt innerhalb der Spritzschicht. Die Kohäsion und die Haftzugfestigkeit wird durch folgende Mechanismen bewirkt:

- mechanische Verklammerung
- Adhäsion
- Oberflächenenergie
- Diffusionsvorgänge, sowie
- elektrostatische Kräfte.

Diese Haftungsmechanismen treten meist in kombinierter Form auf. Welcher Mechanismus am stärksten ausgeprägt ist hängt von der Partikelgeschwindigkeit und -temperatur sowie auch vom Grundwerkstoff (Werkstoff, Rauheit, Vorwärmtemperatur) selbst ab. Die Überprüfung der Haftung erfolgt mittels Haftzugfestigkeitsprüfung laut DIN EN 582. Mit diesem Versuch wird die Haftzugfestigkeit von thermisch gespritzten Schichten ermittelt. Dabei erfolgt die Krafteinleitung senkrecht zur Haftfläche.

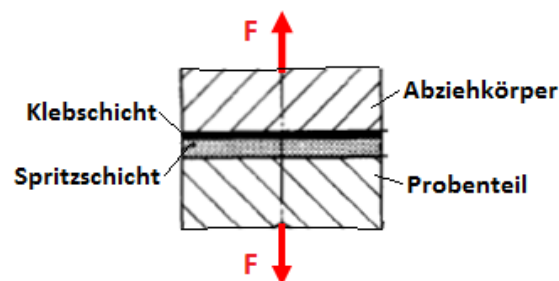


Abbildung 17: Krafteinleitung beim Haftzugversuch lt. DIN EN 582 [30]

Mechanische Verklammerung:

Diese ist der Hauptmechanismus für die Schichthaftung. Durch das Strahlen vor dem Spritzprozess wird die Oberfläche aufgeraut und somit die Substratoberfläche „aktiviert“. Eine aktivierte Substratoberfläche ist gekennzeichnet durch die hohe Oberflächenenergie, hohe Dichte von Gitterfehlstellen - wie Versetzungen, Mikrohohlräumen, Grenzflächen und Gitterdeformationen. Durch das Aufrauen der Substratoberfläche wird die mechanische Verklammerung wesentlich begünstigt. Die schmelzflüssigen Spritzteilchen dringen aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie und Kapillarwirkung in die Unebenheiten und

²⁸ Smolka, Thermisches Spritzen – Ein Leitfaden für den Praktiker, 1985

²⁹ Bach, Moderne Beschichtungsverfahren, 2004

³⁰ DIN EN 582, Thermisches Spritzen – Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993

Hinterschneidungen der Substratoberfläche ein (s. **Abbildung 18**). Dort erstarren sie schlagartig und verankern sich somit formschlüssig.

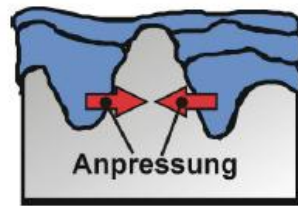


Abbildung 18: Haftmechanismus durch mechanische Verklammerung [31]

Adhäsion:

Die Adhäsion beruht auf Kräften, die die Haftung zwischen zwei festen Grenzflächen bewirken. Man unterscheidet zwischen:

- physikalischer Adhäsion (Physisorption)
- Chemiesorption und
- Epitaxie.

Für die physikalische Adhäsion sind die elektrostatischen Van der Waals-Nebervalenzkräfte verantwortlich. Voraussetzung dafür ist eine saubere und aktivierte Oberfläche, die es möglich macht, dass sich die beiden in Kontakt tretenden Werkstoffe einander auf Gitterdimension nähern.

Unter Chemiesorption versteht man den irreversiblen Austausch von Valenzelektronen. Diese tritt bevorzugt bei Metallen mit unaufgefüllten Elektronenschalen (Übergangsmetalle) auf und sollte eine große Affinität zum absorbierten Stoff haben. Dafür sollte eine ausreichend hohe Aktivierungsenergie der chemischen Umgebung vorliegen.

Die Epitaxie ist jede bleibende oder temporäre strukturspezifische Abscheidung bzw. Reaktionssteuerung einer dispers angelieferten Gasphase auf einem kristallinen Träger. In der thermischen Spritztechnik sprechen wir von Epitaxien, die ein strukturgleiches, orientiertes Anwachsen der Kristallgitteranordnungen eines flüssigen oder gasförmigen Spritzwerkstoffes, in Abhängigkeit vom Kristallgitter des Substratwerkstoffes entsprechen. Die wichtigste Voraussetzung für das Eintreten der Epitaxie ist das Vorliegen reiner metallischer Oberflächen. Eine Voraussetzung, die beim thermischen Spritzen nur sehr schwer zu erreichen ist.



Abbildung 19: Haftmechanismus durch Van der Waals-Kräfte (li.) und chemischer Reaktion (=Phasenbildung) (re.) [27]

³¹ Krüssel B. T., Dissertation, 2005, S.70

Diffusion:

Ist neben der mechanischen Verklammerung der wichtigste Mechanismus für die Haftung. Diese ist eine metallurgische Wechselwirkung von Spritzwerkstoff- und Grundwerkstoff durch Platzwechselforgänge der Atome an der Kontaktfläche. Um die Diffusion zu erhöhen sind die Zufuhr thermischer Energie und eine große Fehlstellendichte der aktivierten Substratoberfläche notwendig. Die Diffusion tritt beim Spritzprozess selbst sowie auch bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung auf. Nach Überschreiten der Aktivierungsenergie können die Atome ihre Gitterplätze verlassen und Wege, die größer als der Atomabstand sind, zurücklegen. Durch die Aktivierungsenergie Q kommt es zu einem großen Diffusionskoeffizienten und dadurch zu einem großen Diffusionsstrom, wie aus der Arrhenius-Gleichung (**Formel 1**) ersichtlich ist. Die Atome können über die Oberflächen-, Korngrenzen- oder Volumendiffusion von der Spritzschicht in den Grundwerkstoff eindringen und umgekehrt. Dabei müssen nicht beide Stoffe schmelzflüssig sein. Die Diffusion nach Auftreffen der Metalltröpfchen auf dem Substrat bzw. auf der bereits erstarrten Spritzschicht und der damit verbundenen Erhöhung der Bindungsenergie ist ein entscheidender Haftmechanismus bei Spritzschichten. Durch Diffusionsvorgänge zwischen Spritzschicht und Grundwerkstoff kann es auch zur Bildung intermediärer Phasen kommen, wenn eine Affinitätsbeziehung zwischen den beiden Partnern besteht.

Alle Diffusions- und Reaktionsmechanismen setzen eine Aktivierung der Atome voraus, welche über die hohe Temperatur an der Grenzschicht erreicht werden kann.

In der Praxis erreicht man dies entweder durch eine hohe Beschichtungstemperatur ($T_{\text{Schicht}}=0,6xT_{\text{S/GW}}$) oder über eine nachfolgende Wärmebehandlung. Diese beiden Möglichkeiten benötigen eine sauerstoffarme Atmosphäre und einen teuren, intermittierenden Produktionsprozess.

$$D_k = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

Formel 1: Arrhenius-Gleichung [26]

D_kGeschwindigkeit der Platzwechselforgänge

D_0Konstante

QAktivierungsenergie [J/mol]

RGaskonstante [J/mol K]

Tabsolute Temperatur [K]

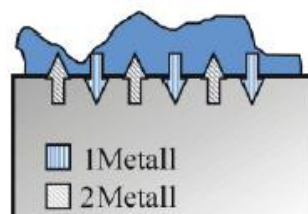


Abbildung 20: Haftmechanismus durch Diffusion [32]

³² Krüssel B. T., Dissertation, 2005, S.70

2.7 Oberflächennachbehandlung [34]

In den meisten Fällen ist es so, dass die Spritzschichten so weiterverwendet, wie sie gefertigt werden. Ist jedoch eine glatte Oberfläche gefordert (wie z.B. bei Druckwalzen) so werden die gespritzten Flächen geschliffen oder überdreht. Bei der Nachbearbeitung ist besonders vorsichtig vorzugehen, da Spritzschichten vorwiegend für Druckbeanspruchungen ausgelegt sind. D.h. beim Drehen und Schleifen entstehen Belastungen quer zur Oberfläche, wodurch es bei nicht sachgemäßer Behandlung, zu Schichtausbrüchen oder -abplatzern kommen kann, wodurch die Schicht unbrauchbar wird.

Spritzschichten die gegen Korrosion oder Hitze schützen sollten, werden manchmal mit einem sog. Siegler versehen. Dabei handelt es sich um dünnflüssige Kunstharzmischungen mit besonderen hitze- und korrosionsschützenden Eigenschaften. Diese Schichten sind so dünn aufgebracht, dass man sie bei der Schichtpräparation (Herstellung metallographischer Schliffe/ Kapitel 3.2) oft übersieht bzw. bei Verwendung von Alkohol bei der Schliffherstellung sie sich weitgehend auflösen.

2.8 Fehler bzw. Mängel an thermisch gespritzten Schichten [35]

2.8.1 Risse

Wenn der Abkühlungsgradient in der Spritzschicht auf dem kälteren Substrat zu hoch ist und der Schichtwerkstoff spröde, so kann es zu Rissen kommen (s. **Abbildung 21** Härte ca. 1100 HV 0,3). Dabei kann es sich um werkstoffspezifische Mikrorisse innerhalb der Schicht bzw. zwischen den Spritzteilchen handeln (z.B.: bei keramischen Schichten). Nicht erwünscht sind segmentartige Rissnetze, die die Schicht ausbröckeln lassen können. Schrumpfrisse, das sind Makrorisse, die parallel oder senkrecht zur Substratoberfläche auftreten, machen die Schicht unbrauchbar.

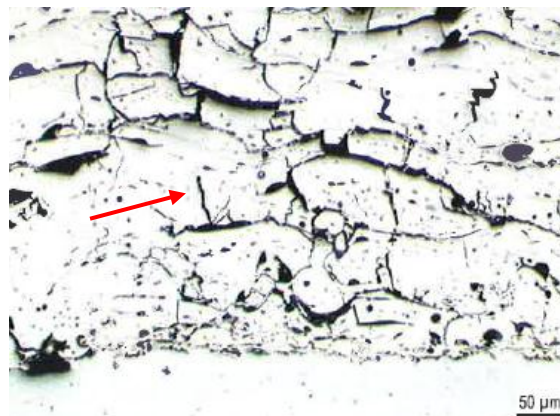


Abbildung 21: Segmentartiges Rissnetz [36]

2.8.2 Poren

Beim Thermischen Spritzen entstehen prozessbedingt, eine große Anzahl an Hohlräumen bzw. Poren die in ihrer Größe variieren und zwischen den einzelnen Spritzteilchen zu finden

³⁴ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.14

³⁵ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.13

³⁶ Traxler, LiMi-Protokoll 95MXC, 2012, S.2

sind. Die Größe und Form der Poren ist abhängig von der Viskosität und der Geschwindigkeit mit der die Spritzpartikel auf die Bauteiloberfläche bzw. das Substrat auftreffen.

Grundsätzlich gilt – je weicher bzw. dünnflüssiger die Spritzpartikel und je höher deren Geschwindigkeit, desto porendichter ist die Spritzschicht. Spritzschichten ohne jegliche Porosität sind - ohne Nachbehandlung - kaum herstellbar. Liegen viele große Poren vor, wirkt sich dies negativ auf die Schicht aus. In der **Abbildung 22** sind alle schwarzen Punkte als Poren.

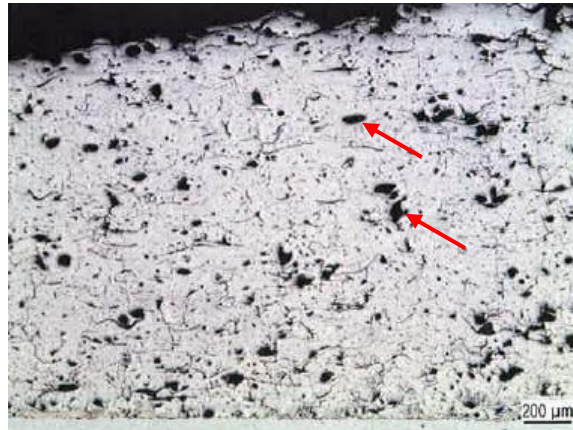


Abbildung 22: Poren [37]

2.8.3 Strahlmitteleinschlüsse

Bevor Bauteile mit einer thermischen Spritzschicht überzogen werden, werden sie im Normalfall kurz vorher gestrahlt (siehe Kapitel 2.5.2). Das Strahlen ist notwendig um eine gleichmäßig raue und frisch gereinigte Oberfläche zu erhalten.

Wird die Substratoberfläche gestrahlt dann bleiben verfahrensbedingt meist eine große Anzahl an Strahlmitteleinschlüssen haften. Nur in den seltensten Fällen sind im LiMi-Bild von Querschliffen Spritzschichten ohne Strahlmittelrückstände zu finden. Gestrahlt wird sehr oft mit Korund Al_2O_3 (Korngrößenverteilung 0,25-1mm). Für einfachere Anwendungen wird aber auch normaler Strahlsand oder andere Strahlmittel (siehe Kapitel 2.5.2) verwendet. Ein zu grobes Strahlmittel und falsche Strahlparameter können zu unerwünscht vielen Strahlmitteleinschlüssen führen. Dies führt dann wiederum zu einer schlechten Schichthaftung oder Schichtfehlern.

³⁷ Traxler, LiMi-Protokoll 95MXC, 2012, S.5

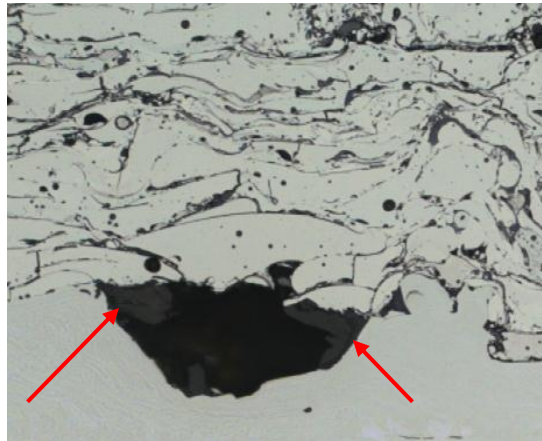


Abbildung 23: Strahlmittelrückstände [38]

2.8.4 Staubteilchen (nichtaufgeschmolzen oder wiedererkaltet)

Innerhalb der Spritzschicht findet man oft auch Staubteilchen. Dabei handelt es sich um Pulverteilchen die so kalt auf die Schicht auftreffen, dass sie sich nicht ausbreiten und verklammern können. Sie werden durch nachfolgende, weiche Spritzteilchen in der Schicht festgehalten. Dabei kann es sich um nichtaufgeschmolzene Pulverteilchen handeln, oder auch um wiedererkaltete Pulverteilchen, die schon aufgeschmolzen waren, aber in der Flugphase von der Pistole zur Schicht jedoch wieder kalt geworden sind. Man kann sie im Schliff als abgerundete bis kugelförmige Form eindeutig identifizieren.

Beide Arten von Staubteilchen sind in der Spritzschicht unerwünscht und wirken sich negativ auf deren Kohäsion aus. Sie sollten daher, so gut es geht, vermieden werden.

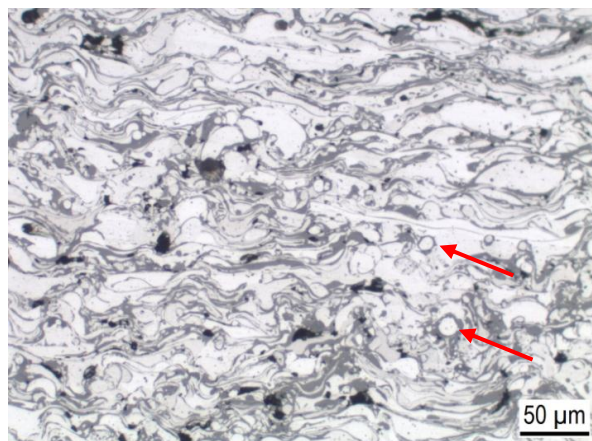


Abbildung 24: Unaufgeschmolzene und wiedererstartete Spritzpartikel [39]

2.8.5 Oxidhäute

Die heißen bzw. flüssigen metallischen Spritzteilchen können zwischen dem Aufschmelzen und dem Auftreffen auf dem Substrat oxidieren, da diese – wie beim hier untersuchten Lichtbogenspritzen – durch einen Druckluftstrahl verspritzt werden. Man kann dann die entstandenen Oxidschichten bzw. -schlieren im Querschliff der Schicht an deren grauen

³⁸ Jesse, LiMi-Protokoll Referenz, 2012

³⁹ Jesse, LiMi-Protokoll An-VP2, 2012, S.2

Eigenfarben erkennen. Eine große Anzahl an dicken Oxidhäuten ist zu vermeiden, da sie die Schichtqualität und die Haftung der Spritzpartikel untereinander mindert (siehe **Abbildung 29**).

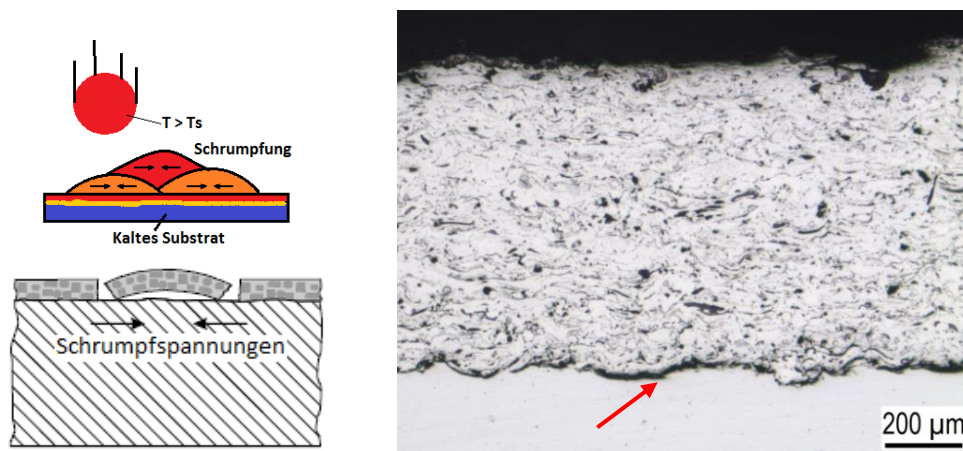
2.8.6 Mangelhafte Schichthaftung, Schichtausbrüche und Schichtabplatzer

Durch die hohen Schrumpfspannungen in der Schicht parallel zur Substratoberfläche, kann es teilweise oder vollständig zur Ablösung derselben kommen. Hauptsächlich wird dies durch eine mangelhafte Substratvorbehandlung hervorgerufen. Eine Ursache wäre, dass zu wenig gestrahlt wurde, oder durch falsches Vorwärmen (üblicherweise auf 150°C), weil dabei sich wieder eine Oxidschicht bilden kann.

Werden mehrere Übergänge (Lagen) gespritzt, so kann es auch zu Problemen in der Schichthaftung zwischen den einzelnen Schichtlagen, welche parallel zur Substratoberfläche liegen, kommen. Brechen diese Schichtlagen nicht am Substrat aus, spricht man von sog. Schichtausbrüchen.

Diese sind also Ablösungen innerhalb der Schicht, entlang einer Grenzfläche, zwischen zwei Schichtlagen. Sie entstehen wenn in mehreren Lagen gespritzt wird und sich die einzelnen Lagen nicht miteinander verbinden.

Hingegen entsprechen die sog. Schichtabplatzer Ausbrüchen die sich am Übergang zwischen Schicht und Substrat abgelöst haben. Bei mangelhaft eingeschmolzenen Schichten treten diese Abplatzer leicht auf.



**Abbildung 25: a) Schichtabplatzung durch Schrumpfspannungen (schematisch) [40],
b) mangelhafte Schichthaftung [41]**

2.8.7 Durch Spritzen unerwünscht veränderter Schichtwerkstoff

Eine lang andauernde und zu hohe Wärmeeinbringung der Spritzenergiequelle (Lichtbogen, Plasma, Flamme) auf den Spritzwerkstoff ist zu vermeiden. Dadurch kann sich dieser unerwünscht verändern. Auch eine zu starke Oxidbildung sei hier erwähnt. Im Schlimmsten Fall kann sich der Spritzwerkstoff so verändern, dass er für den geplanten Einsatz unbrauchbar wird (z.B.: Auflösung von Wolframkarbiden in WC-Co-Spritzschichten). Die WC

⁴⁰ EMPA, Abschlussbericht „Ermüdungsverhalten Thermischer Spritzschichten“, 2000, S.7

⁴¹ Jesse, LiMi-Protokoll GTV 50.98.6/ Versuch3, 2012, S.2

(hier mit roten Pfeilen gekennzeichnet) haben sich durch zu hohe Wärmeeinbringung fast vollständig aufgelöst. Einige Pulverpartikel sind sehr stark oxidiert und vor dem Auftreffen wieder erkaltet und deswegen in der Schicht nicht ausgebreitet (= kugelförmige Staubteilchen).



Abbildung 26: Unerwünscht veränderter Schichtwerkstoff

2.8.8 Noppen bzw. keilförmige Fehlstellen

Es ist möglich, dass sich innerhalb der Spritzschicht örtlich starke Überhöhungen des Haftgrundes (z.B. durch sehr raues Strahlen) oder vereinzelt sehr grobe Spritzpartikel befinden. Somit könnten sich, beim nachfolgenden Überspritzen in mehreren Lagen keilförmige Fehlstellen aufbauen. Diese sind durchsetzt mit vielen Poren und führen zu Inhomogenitäten in der Schicht (Porenanhäufung) und hierdurch kommt es dann zu sog. Pickeln an der Schichtoberfläche. Die korrosionsschützenden Eigenschaften einer Spritzschicht werden dadurch wesentlich herabgesetzt.

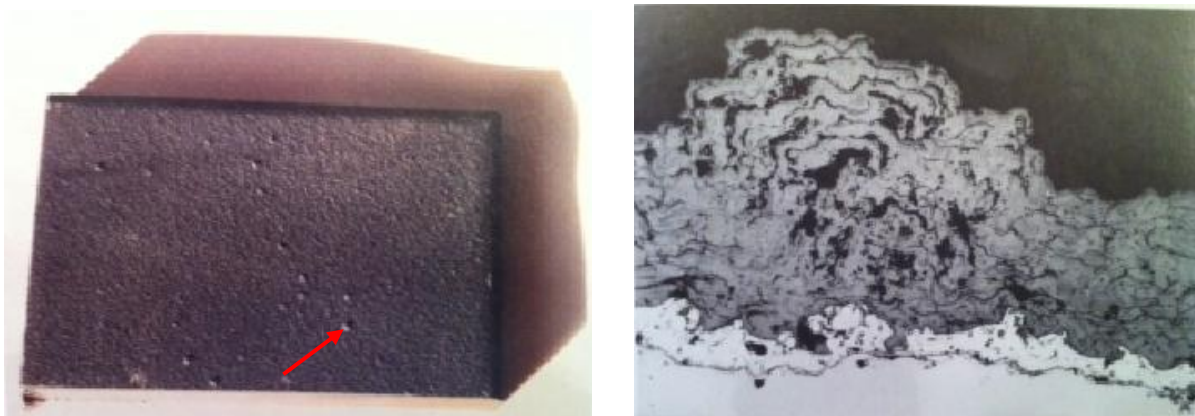


Abbildung 27: li.) Noppen an der Schichtoberfläche, re.) Querschliff einer Schichtnuppe

2.8.9 Spratzer

Spratzer sind grobe Materialteilchen die während des Spritzprozesses in der Schicht sowie auf der Schichtoberfläche zu Fehlern führen. Sie entstehen durch groben Pistolenabbrand, die sich beim Spritzen lösen. Sowie auch aus groben Spritzteilchen, die beim Drahtspritzen entstehen oder durch Materialanschmelzungen von Spritzgut an der Pistole, die sich im Laufe der Zeit lösen und auf die Schicht fliegen. Treten diese Materialteilchen innerhalb der Schicht auf, so bilden sich in der Umgebung dieser Teilchen stark poröse Schichtbereiche.

Die korrosionsschützende Wirkung wird wiederum herabgesetzt (siehe 2.8.8 Noppen). In **Abbildung 28** kann man einen riesigen Metallspratzer aus dem Pistolenabbrand sehen.

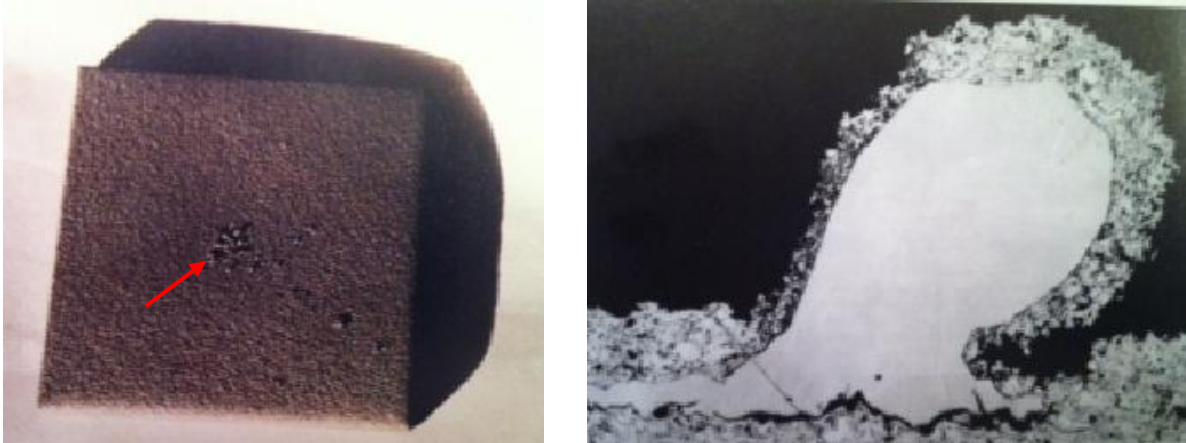


Abbildung 28: li.) Anhäufung von Spratzern in der Mitte der Probe, re.) b) Querschliff der Stelle mit Spratzern

2.8.10 Haftgrund zu rau

Wird eine dünne Deckschicht gespritzt und ist der Haftgrund zu rau, so ist darauf zu achten, dass beim Nachbearbeiten durch Überdrehen oder Überschleifen der Haftgrund nicht offengelegt wird. Tritt dieser Fall ein sollte die gesamte Beschichtung erneuert werden, weil dadurch die Verschleiß- und Korrosionseigenschaften nicht mehr gewährleistet sind.

2.8.11 Verunreinigte Spritzpulver, artfremde Schichteinflüsse

Bei Verfahren in denen Spritzpulver zum Einsatz kommen, ist darauf zu achten, dass nach jedem Legierungswechsel die Pulverbehälter bzw. -förderer vollständig vom vorhergehenden Pulver gereinigt werden. Ansonsten findet man Fremdpartikel in der Spritzschicht, die die Schichtqualität mindern.

Es gibt auch Pulver die schon herstellbedingt verunreinigt sind (z.B. reines Chrom in Chromoxidpulvern). Damit man solche Verunreinigungen von spritzbedingten Pistolenabbrand unterscheiden kann, ist es manchmal auch nötig Pulver auf die Zusammensetzung hin zu analysieren (z.B. per REM EDX), damit man deren Ursache erkennt und auch beseitigen kann.

2.8.12 Pistolenabbrand in der Schicht

Meist kann man auch Fremdteilchen in der Spritzschicht finden, die durch partiellen Materialabbrand aus dem Inneren der Spritzpistole (Spritzdüse) stammen. Dabei handelt es sich meist um Kupfer oder Wolframlegierungen. Kommen diese Teilchen nur vereinzelt und in sehr geringen Mengen in der Schicht, so beeinträchtigen sie die Funktionalität der Schicht normalerweise nicht. Treten unerwünscht viele solcher Fremdteilchen auf, so kann dies zum Verwerfen der Spritzschicht führen. Solche Teilchen vom Pistolenabbrand gehören auch zu den artfremden Schichteinschlüssen.

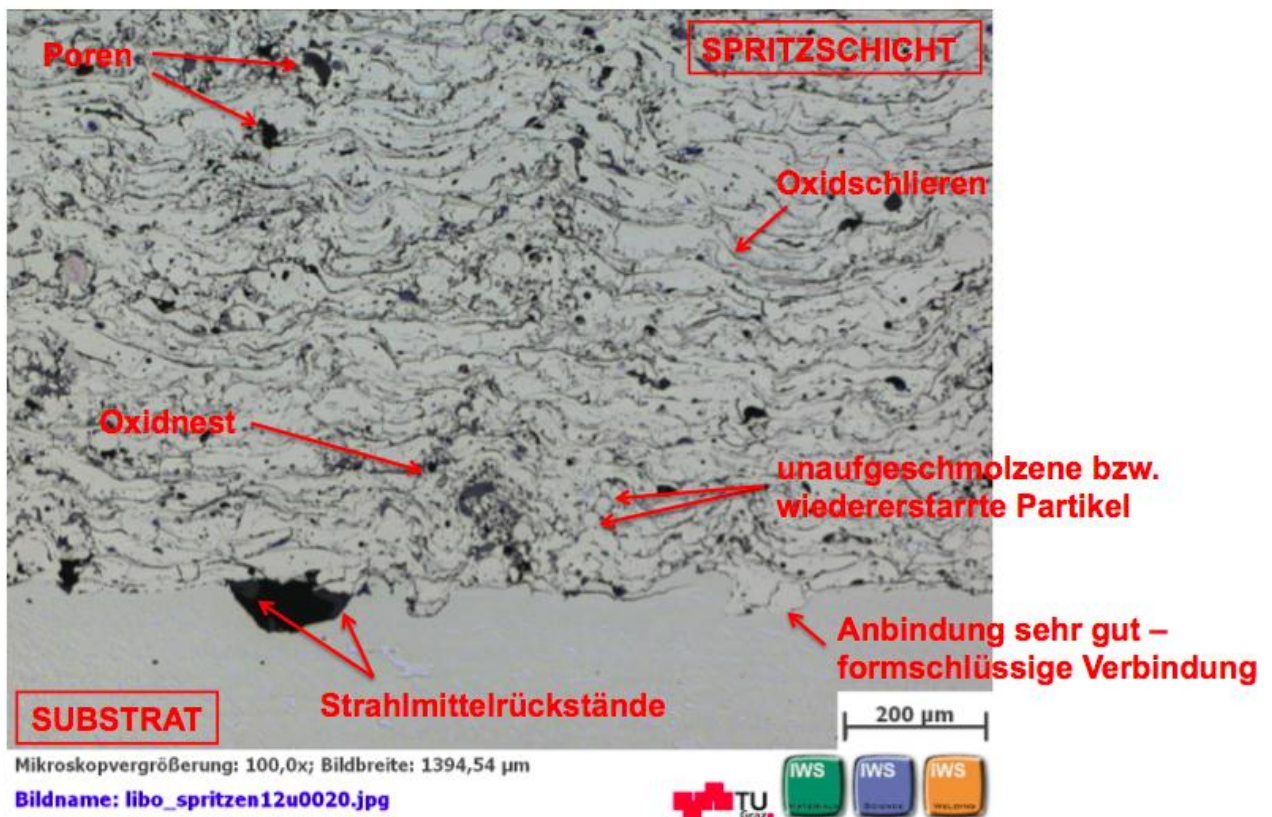


Abbildung 29: Merkmale einer thermisch gespritzten Schicht [42]

2.9 Grundwerkstoffe (Substrat) [43]

Die zu beschichtenden Oberflächen bzw. der Untergrund (Substrat) sind meist metallische Werkstoffe. Die Wärmeeinbringung in das Bauteil ist im Vergleich zu anderen Beschichtungen gering. Dadurch können auch hitzeempfindliche Bauteile aus Kunststoff oder sogar aus Papier beschichtet werden. Im vorliegenden Fall wird der Yankee-Zylinder aus 53,5mm dicken Druckbehälterstahl P 355 NH⁴⁴ gefertigt.

2.10 Spritzwerkstoffe [31]

Bei den Schichtwerkstoffen (zumeist Fülldrähte) bzw. Schichtmaterialien handelt es sich hauptsächlich um Metalle und Metalllegierungen, sowie auch Metalle mit Metallkarbiden, Keramikwerkstoffe, Kunststoffe (Thermoplaste) und Mischungen aus Metall und Keramik (Cermets).

Meistens werden die Spritzwerkstoffe in Pulverform verwendet. Sie können aber auch als Massiv- oder (wie im vorliegenden Fall) als Fülldrähte zur Anwendung kommen. In Sonderfällen werden auch umhüllte Spritzdrähte (z.B. Ni-umhüllt mit Al) eingesetzt. Sehr selten kommen stabförmige Spritzwerkstoffe oder Schnüre zum Einsatz.

Die Pulverform, dessen Korngröße und -größenverteilung innerhalb einer Charge, hat wesentlichen Einfluss auf die Qualität der Spritzschicht.

⁴² Jesse, LiMi-Protokoll Referenz, 2012

⁴³ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.12

⁴⁴ Salzgitter Flachstahl, P355NH Schweißbarer Feinkornbaustahl für Druckbehälter-Datenblatt, 2012

Abbildung 30 zeigt alle in der thermischen Spritztechnik eingesetzten Pulver. Je nach Art der Herstellung und Form werden folgende Pulver unterschieden:

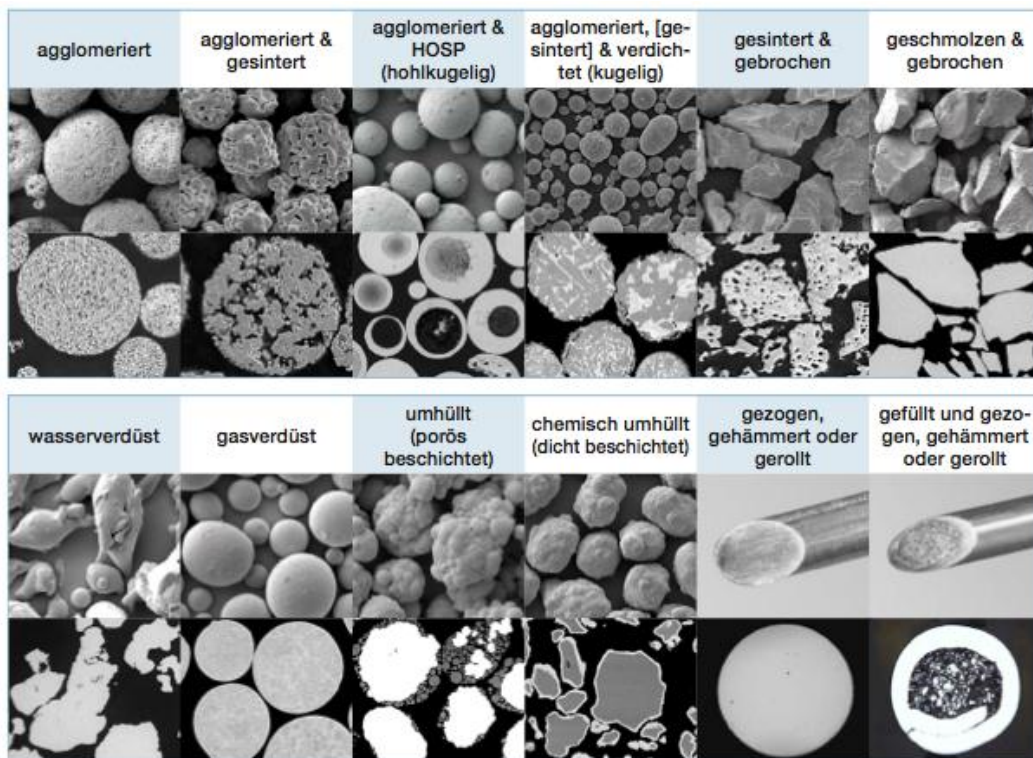


Abbildung 30: Pulverformen für das thermische Spritzen [45]

In **Abbildung 31** kann man die möglichen Drahtvarianten sehen. Durch die Einführung von Fülldrähten ist es möglich, hochlegierte Spritz-Legierungen herzustellen. Diese lassen sich aufgrund ihrer Umformbarkeit nicht als Massivdraht herstellen. Es gibt den mit Falz und den auf Stoß formgeschlossenen Fülldraht sowie den nahtlosen Fülldraht.

Drahtvariante	Massivdraht	Mit Falz formgeschlossener Fülldraht	Auf Stoß formgeschlossener Fülldraht	Nahtloser Fülldraht
Drahtdesign				
Drahtquerschliff				

Abbildung 31: Drahtvarianten – Massivdraht und verschiedene Fülldrähte [46]

⁴⁵ Sulzer Metco, Werkstoffe für das thermische Spritzen, 2012

⁴⁶ Traxler, QM Modul Oberflächentechnik/ Teil: Thermisches Spritzen, 2012, Folie 30

2.11 Anwendungsgebiete [47]

Aufgrund geringer Herstellkosten und ihrer einfachen Auftragung werden thermische Spritzverfahren in sehr vielen Bereichen angewendet. Beispiele dazu sind:

- Verschleißschutz (z.B. hochfester Stahl auf Baustahl, Keramik auf Pumpendichtungen)
- Korrosionsschutz (z.B. Zink auf Stahlteile)
- Korrosion- und Verschleißschutz (z.B. Chromoxid auf Druckwalzen)
- Hitzeschutz (z.B. Zirkonoxid auf Turbinenschaufeln für Flugtriebwerke)
- Leitfähigkeit (z.B. Kupferbeschichtungen auf Papier)
- Erhöhung der biologischen Verträglichkeit (z.B. Hydroxilapatit auf Titanimplantaten)

2.12 Einfluss der Parameter auf die Spritzpartikelgröße und Schichteigenschaften [48]

In **Abbildung 32** ist tendenziell die Abhängigkeit der Partikelgröße von den Spritzparametern dargestellt. Demnach nimmt die Partikelgröße bei Steigerung der Spannung, rapide ab. Der Spritzabstand hat keinen merklichen Einfluss auf die Partikelgröße. Erhöht man den Strom, der im Zusammenhang mit dem Drahtvorschub steht, so sieht man, dass die Partikel etwas an Größe zunehmen. Mit zunehmendem Zerstäubergasdruck nimmt die Partikelgröße auch rapide ab. Diese Tabellen wurden aus internen Unterlagen der AAG entnommen.

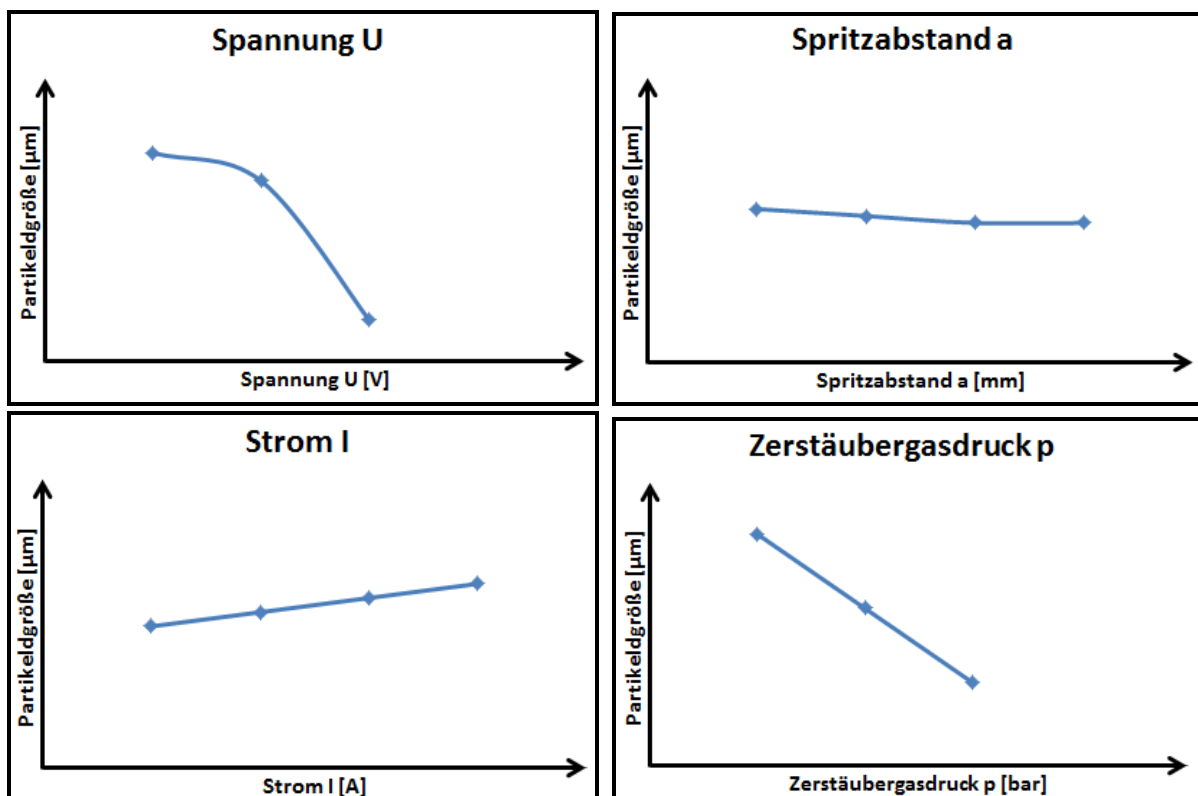


Abbildung 32: Einfluss von Spannung (li.o.), Spritzabstand (re.o.), Strom (li.u.) und Zerstäubergasdruck (re.u.) auf die Partikelgröße

⁴⁷ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.11

⁴⁸ Castolin, Grundlagen der thermischen Spritztechnik, 2012

2.12.1 Spannung

Eine Erhöhung der Spannung (liegt im Bereich von ca. 18 - 40 Volt) bewirkt eine höhere Lichtbogentemperatur, feinere Partikel bzw. Tröpfchen und höheren Oxidgehalt in der Spritzschicht, s. – und vice versa bei Verringerung der Spannung.

2.12.2 Stromstärke/ Drahtvorschub

Ein großer Drahtvorschub (liegt im Bereich von 50 – 350 A bzw. 4,8 – 6,3 m/min) bzw. ein hoher Strom (bei niedrigerer Spannung) bringt höhere Porosität der Spritzschicht und geringeren Oxidgehalt in der Spritzschicht.

Bei niedrigen Drahtvorschub bzw. kleinem Strom kommt es zu feineren Strukturen (bei höheren Spannungen). Die Spritzschicht bekommt auch eine geringere Porosität und höheren Oxidgehalt. Die Wärmeeinbringung ist dabei geringer ($Q=(U \cdot I / v) \cdot \eta$).

2.12.3 Zerstäubergasdruck (Druck, Medium)

Als Medium wird in der Regel Druckluft verwendet. Hohe Zerstäubergasdrücke (liegen im Bereich von 2-6 bar) bewirken feinere Tröpfchen und damit verbunden feinere Strukturen, höheren Oxidgehalt sowie geringere Porosität in der Spritzschicht (bei höhere Spannungen) – bei niedrigen Zerstäubergasdrücken vice versa.

2.12.4 Spritzabstand

Großer Spritzabstand verringert die Wärmeeinbringung und damit die Eigenspannungen in der Spritzschicht, erhöht jedoch den Oxidgehalt in derselben – kleiner Spritzabstand vice versa.

3 Verwendete Analysegeräte und Verfahren

3.1 Härteprüfgerät zur Härtemessung nach Vickers [49]

Der Eindringkörper aus Diamant ist eine stumpfe (136°), quadratische Diamantpyramide. Bei der Härtemessung sollte man darauf achten, dass der Diamant keinen Stößen und Verkantungen ausgesetzt ist, da er darauf sehr empfindlich reagiert und es zum Bruch kommen kann. Vorwiegend wird dieses Verfahren zur Härtemessung von sehr harten Materialien und dünnen Schichten angewendet.

Prüfkraft: Die Pyramide liefert geometrisch ähnliche Eindrücke. Aus diesem Grund ist die Prüfkraft zwischen 98...980 N ohne Einfluss auf den Härtewert. Aus den beiden Diagonalen (**Abbildung 33**) wird das arithmetische Mittel gebildet. Die Prüfkraft multipliziert mit dem Faktor 0,1891 dividiert durch das quadrierte arithmetische Mittel derselben ergibt die Vickershärte.

Übliche normierte Prüfkraft sind: 49 / 98 / 196 / 294 / 490 / 980 N

Die Prüfkraft wird zumeist in etwa 5 s stoßfrei auf den Höchstwert aufgebracht und wirkt dann 10 bis 15 s ein.

In Abhängigkeit der Prüfkraft wird die Härteprüfung nach Vickers in Makro-, Kleinlast und Mikrohartprüfung eingeteilt:

Bereiche der Prüfkraft, F N	Härtesymbol	Bezeichnung
$F \geq 49,03$	$\geq HV 5$	Vickers-Härteprüfung
$1,961 \leq F < 49,03$	HV 0,2 bis $< HV 5$	Vickers-Kleinkraftprüfung
$0,098 07 \leq F < 1,961$	HV 0,01 bis $< HV 0,2$	Vickers-Mikrohartprüfung

Tabelle 3: Bereiche der Prüfkraft [50]

In diesem Teil von ISO 6507 sind die Eindruckdiagonalen zwischen 0,020 mm und 1,400 mm festgelegt. Die Vickershärte ergibt sich aus der Prüfkraft durch die Oberfläche des Eindrucks.

⁴⁹ Weißbach, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, 1998, S.330

⁵⁰ DIN EN ISO 6507-1, Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers, 2005, S.4

Symbol/ Abkürzung	Benennung
α	Winkel zwischen gegenüberliegenden Flächen des pyramidenförmigen Eindringkörpers (136°)
F	Prüfkraft in N
d	arithmetischer Mittelwert der beiden Diagonalenlängen d_1 und d_2 (nach Bild 1) in mm
HV	Vickershärte = Konstante \times $\frac{\text{Prüfkraft}}{\text{Oberfläche des Eindrucks}}$ $= 0,102 \frac{2 F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$
ANMERKUNG Konstante = $0,102 = \frac{1}{9,806\ 65}$, wobei 9,806 65 der Umrechnungsfaktor von kgf in Newton ist.	

Tabelle 4: Abkürzungen bei der HV Berechnung [41]

In unserem Fall wurden lichtbogengespritzte Schichten, ca. 0,8 mm dick, mit der Vickers-Kleinkrafthärteprüfung HV0,3 geprüft.

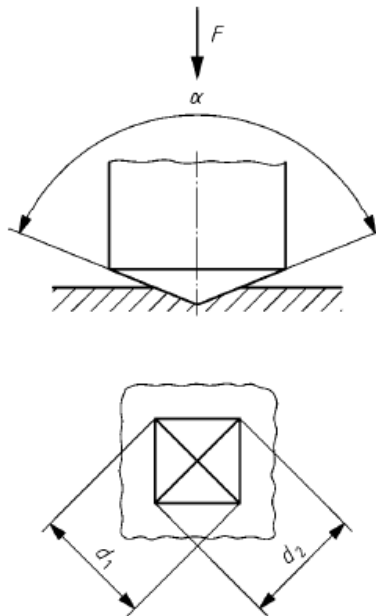


Abbildung 33: Prinzip der Vickershärtemessung nach DIN 6507-1 [51]

Ein Beispiel für eine Vickershärteangabe ist in **Abbildung 34** aus [42] dargestellt:

⁵¹ DIN EN ISO 6507-1, Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers, 2005, S.5

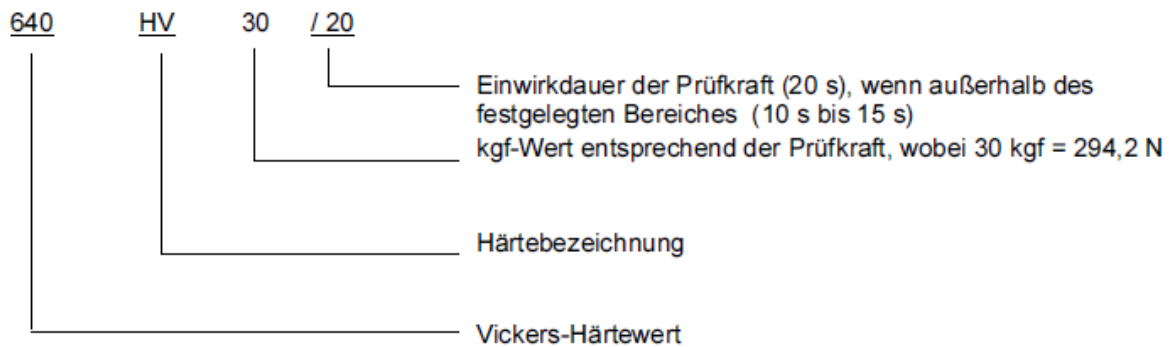


Abbildung 34: Beispiel einer Vickershärte Messangabe [52]

Verwendetes Härtemessgerät der Firma Emco:



Abbildung 35: Härtemessgerät M1C 010 der Fa. Emco [53]

Universal-Härteprüfeinrichtung M1C 010 (EMCOTEST): [44]

- Zweite Kamera für Übersichtsfeld 40 x 50 mm
- 4-fach Revolver
- Vollautomatischer mannloser Prüfablauf (inkl. Mehrfachproben)
- Einsatz für folgende Prüfverfahren:
- Vickers DIN EN ISO 6507, HV 0,1 – HV 10
- Knoop ISO 4545
- Brinell DIN EN ISO 6506, bis HBW 2,5/31,25
- Rockwell DIN EN ISO 6508, HR 15-N, HR 30-N, HR 15-T, HR 30-T
- Steuerung erfolgt über ecos SW

Probenvorbereitung:

Die zu prüfende Oberfläche sollte frei von Zunder, Fremdkörpern und Schmierstoffen sein und sollte glatt und eben sein. Aufgrund der geringen Eindringtiefe bei der Vickers-Mikrohärtemessung, wird empfohlen die Oberfläche vorher mit einem geeigneten Polier- oder Elektropolierverfahren zu bearbeiten. Die Probendicke muss mindestens das 1,5fache der mittleren Diagonallänge betragen⁵⁴.

⁵² DIN EN ISO 6507-1, Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers, 2005, S.6

⁵³ Emcotest, Zubehör-Ausgabe, 2008

⁵⁴ DIN EN ISO 6507-1, Metallische Werkstoffe – Härteprüfung nach Vickers, 2005

3.2 Herstellung metallographischer Schilfe zur Gefüge- und Strukturuntersuchung von Spritzschichten im Lichtmikroskop (LiMi)

3.2.1 Probenentnahme [55]

Die Vorgehensweise bei der Schlifffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten ist in **Abbildung 36** dargestellt.-Dabei ist darauf zu achten, dass die Spritzschicht während der Probenentnahme nur Druck- und Scherspannungen ausgesetzt ist. Wird die Beschichtung auf Zug beansprucht, so kann es sein, dass es zu Ablösung der Schicht vom Substrat kommt.

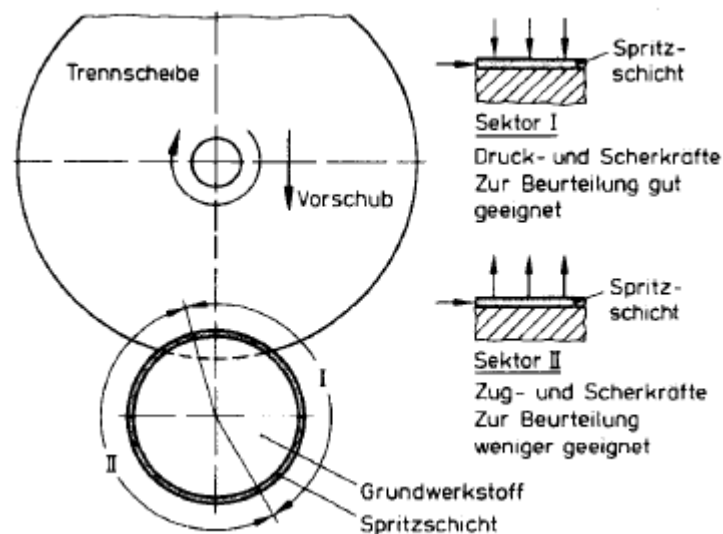


Abbildung 36: normgerechte Probenentnahme für thermische Spritzschichten [56]

Für die korrekte Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten ist die Probenentnahme von entscheidender Bedeutung. Diese erfolgt durch Nasstrennen, mit Schnittrichtung zum Grundwerkstoff. Sollten runde Proben vorliegen, ist es wichtig, dass nur der Sektor 1 (**Abbildung 36**) für die Beurteilung der Spritzschicht verwendet wird.

Bei spröden Schichten ist es möglich, vor dem Trennen, die Schicht mit Kunstharz zu infiltrieren um Randausbrüche oder Abplatzungen zu vermeiden. Im anderen Fall ist die Probe grob vor zu trennen und anschließend im Vakuum zu infiltrieren und dann nach zu trennen.

Bei metallischen Werkstoffen werden meist dünne, gummi- oder kunstharzgebundene Aluminiumoxid- oder Siliciumcarbid- Trennscheiben verwendet. Die maximale Umfangsgeschwindigkeit der Trennscheibe sollte 45 m/s betragen. Grundsätzlich gilt aber: Für harte Werkstoffe weiche Trennscheiben und für weiche Werkstoffe harte Trennscheiben verwenden.

⁵⁵ DVS-Merkblatt 2310-1, Anleitung zur Schlifffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten, 1999

⁵⁶ DVS-Merkblatt 2310-1, Anleitung zur Schlifffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten, 1999, S.2

Die kunstharzgebundenen Trennschieben kommen vorwiegend bei keramischen Werkstoffen zum Einsatz. Verwendet man andere so kann es zu starken Ausbrüchen an den Spritzschichten kommen, die dann wiederum durch langes Schleifen beseitigt werden müssen. Zum Trennen von keramischen Werkstoffen beträgt die maximale Umfangsgeschwindigkeit der Trennscheibe 15 m/s.

Eine Überhitzung und mechanische Überbeanspruchung der Spritzschicht sollte vermieden werden. Vorwiegend wird mit konstantem Vorschub der Trennscheibe gegenüber konstantem Druck gearbeitet. Die Proben können dauerhaft auf der Rückseite graviert werden. Jedoch sollte man anschließend die Kennzeichnung auf die Einbettmasse übertragen.

3.2.2 Einbetten

Alle zu untersuchenden Proben müssen eingebettet werden. Auch bei einem Einsatz von halbautomatischen Schleif- und Polierprozessen sollte eingebettet werden, um das Einspannen im Probenhalter zu vereinfachen. Es gibt das Warm- und Kalteinbetten in Kunstharzen.

Warmeinbetten: Die Proben mit dem Einbettmittel werden gleichzeitig, in beheizte Einbettpressen, erhitzt. Dabei werden sie unter konstantem Druck belastet. Druck und Aushärtetemperatur ist laut Herstellerangaben zu wählen. Sehr empfindliche Schichten können beim Warmeinbetten geschädigt werden. Dadurch sollte man das Warmeinbetten bevorzugt bei metallischen Schichten anwenden.

Kalteinbetten: Dafür stehen aushärtbare Kunstharze zur Verfügung. Um Schliffe mit einer guten Randschärfe zu erhalten, ist es notwendig Einbettmittel mit geringster Schrumpfung zu wählen, um die Bildung eines Spalts zwischen Probe und Einbettmittel zu vermeiden. Damit stark poröse Schichten möglichst geringen mechanischen und thermischen Beanspruchungen ausgesetzt sind und um Ausbrüche in den Schichten zu vermeiden, ist ein Einbetten im Vakuum in kaltaushärtenden Kunststoffen zu empfehlen. Deshalb sollte man bei keramische Spritzschichten immer kalt einbetten. Bei sehr dünnen Schichten (z.B. 10 µm dick) ist ein Schrägschliff und/oder ein stromloses Beschichten mit Kupfer oder Nickel notwendig, um die Randschärfe und den Kontrast zwischen Spritzschicht und Einbettmittel zu verbessern.

3.2.3 Schleifen und Läppen

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten ist es notwendig, dass die Schleif- und Polierprozesse halb- und vollautomatisch ausgeführt werden. Dadurch kann die notwendige Konstanz des Anpressdruckes erreicht werden.

Sehr oft zum Einsatz kommt das Nassschleifen mit gebundenem oder losem Schleifkorn (z.B.: wasserfeste SiC-Papiere, Diamantschleifpads, Diamantsuspensionen). Dabei wird Material aus der Anschlifffläche herausgetrennt. Währenddessen kommt es zu einer Verformung in den oberflächennahen Bereichen. Die durch Rauheit (Kratztiefe) und Verformung gestörten Oberflächenbereiche hängen von der Korngröße des Schleifmittels, dem Anpressdruck und der Härte von Substrat und Grundwerkstoff ab.

Sollten durch die Probenahme Trennbeschädigungen an der Spritzschicht oder gestörte Oberflächen aufgetreten sein, so müssen diese von grober zu feiner Schleifkörnung gehend abgetragen werden. Der Wechsel zu feinerem Schleifpapier darf erst dann gemacht werden, wenn die Schleifriefen der vorhergehenden Schleifkörnung nicht mehr zu erkennen sind. Missachtet man diese Vorgehensweise, so kommt es zu keiner Qualitätsverbesserung des Schliffs.

Muss von Hand geschliffen werden, so sollte die Probe beim Wechsel auf die nächst feinere Körnung um 90° versetzt werden.

3.2.4 Polieren

Wie beim Schleifen ist es wichtig den Polierprozess halb- oder vollautomatisch auszuführen. Nur so kann die Reproduzierbarkeit gewährleistet werden. Poliert wird in mehreren Stufen auf Poliertüchern unterschiedlicher Art mit Diamantpasten, -sprays, oder -suspensionen und kolloidalen Oxidsuspensionen. Die notwendigen Polierstufen und Polierzeiten richten sich nach dem Grad der Schädigung der vorhergehenden Bearbeitung. Bei den Schicht-/Grundwerkstoff Proben müssen in den ersten Polierstufen mit harten Tüchern poliert werden, um sie randscharf und relieffrei zu bekommen. Erst bei den letzten Polierstufen sind weiche Poliertücher und feinste Körnungen zu verwenden. Das Poliermittel muss härter sein als die härteste Komponente der Spritzschicht. Poliermittel-Lieferanten empfehlen für die zu präparierenden Werkstoffe geeignete Schmiermittel und Poliertücher. Aufgrund der Heterogenität der Spritzschicht können diese nicht elektrolytisch poliert werden. Durch die elektrochemischen Potentialunterschiede einzelner Phasen kann es zum selektiven Materialabtrag kommen und den wahren Gefügestand verfälschen.

3.2.5 Reinigen

Die Proben sollten nach jedem Polier- und Schleifschritt gereinigt und unter dem Mikroskop auf Präparationsfehler hin überprüft werden.

Folgende Vorgehensweise ist zu empfehlen:

- Abspülen unter starken Wasserstrahl
- Spülen mit Alkohol
- Reinigen im Ultraschallbad
- Spülen mit Alkohol
- Trocknen im warmen Luftstrom (z.B. Fön)
- Überprüfen des Schliffs im Mikroskop (Kratzer, Ausbrüche)

Der fertige metallographische Schliff sollte frei von Ausbrüchen und Kratzern sein und auch keine Poliermittelrückstände oder Feuchtigkeit in vorhandenen Hohlräumen mehr sichtbar sein. Bei porösen Schichten ist dies jedoch schwer zu erreichen.

3.2.6 Verfahren zur Kontraststeigerung

Eingeteilt werden diese in physikalische, chemische und elektrochemische Verfahren.

3.2.6.1 Ungeätzter Schliff

Die wichtigsten Eigenschaften einer Spritzschicht lassen sich am ungeätzten Schliff erkennen. Einzelheiten, wie Materialtrennung und Poren, lassen sich am besten identifizieren. Bei metallischen Schichten mit eingelagerten Hartstoffen oder harten Phasen wird auch am ungeätzten Schliff kontrolliert, ob die kleinen unvermeidbaren Ausbrüche durch das Polieren beseitigt worden sind und dass bei metallischen Schichten die Poren nicht zugeschmiert worden sind.

3.2.6.2 Optische Verfahren

- Auflicht-Interferenzkontrast: Höhenunterschiede der durch den Poliervorgang entsteht, wird genutzt zum Sichtbarmachen des Gefüges.
- Auflicht-Dunkelfeld-Beleuchtung: Beim Dunkelfeld erscheinen Kratzer, Risse der Phasengrenzen hell, bestimmte Phasen zeigen auch eine eigene Farbe (z.B. rotes Fe_2O_3) oder sind an ihrer opaken (lichtundurchlässigen) Eigenschaft auffindbar.
- Polarisiertes Auflicht: Im polarisierten Licht sind optisch anisotrope Phasen (solche, die nicht den kubischen Kristallsystemen angehören) an verschiedenen Farbtönungen bzw. Aufhellungen zu erkennen. Man kann damit also zwischen glasig-amorphen und kubisch kristallinen Phasen unterscheiden.
- Aufbringen von Interferenzschichten: Aufdampfen geeigneter Substanzen oder Zerstäuben von Metallen auf die Schlißfläche.

3.2.6.3 Elektrolytisches und chemisches Ätzen

Beim elektrochemischen (anodischen) Ätzen sind geeignete Ätzlösungen zu verwenden und die Ätzbedingungen einzuhalten. Achtung: Ist der elektrochemische Potentialunterschied zu hoch so ist das Verfahren nicht zu empfehlen.

Chemische Ätzmittel sind vorwiegend nur für duktile Metalle und Metalllegierungen gedacht. Durch Potentialunterschiede der einzelnen Phasen kann es zu starkem Materialabtrag kommen, was wiederum zu Fehlinterpretationen führen kann.

3.3 Porositätsbestimmung mittels digitaler Bildanalyse (SW KS 400 und PC) IWS

Die Ermittlung der Porosität erfolgte mit dem Bildanalyseprogramm KS-400 von Fa. Karl-Zeiss. Dieses ist seit 1999 am Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik in Verwendung. Die Porositätsmessung erfolgte an einem Schwarz/Weiß-Querschliff pro Spritzschicht. Dabei wurde bei allen Querschliffaufnahmen die gleiche Vergrößerung (100fach) und Auflösung (1292x890dpi) genommen. Das Verfahren basiert auf Grauwertdifferenzierung, d.h. alles was schwarz erscheint wird als Pore indentifiziert und flächenmäßig, in Prozent, ausgewertet.

3.4 Rasterelektronenmikroskop REM und Energiedispersive Röntgenanalyse EDX [57]

3.4.1 REM Aufbau

In **Abbildung 37** kann man einen stark vereinfachten Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops REM sehen.

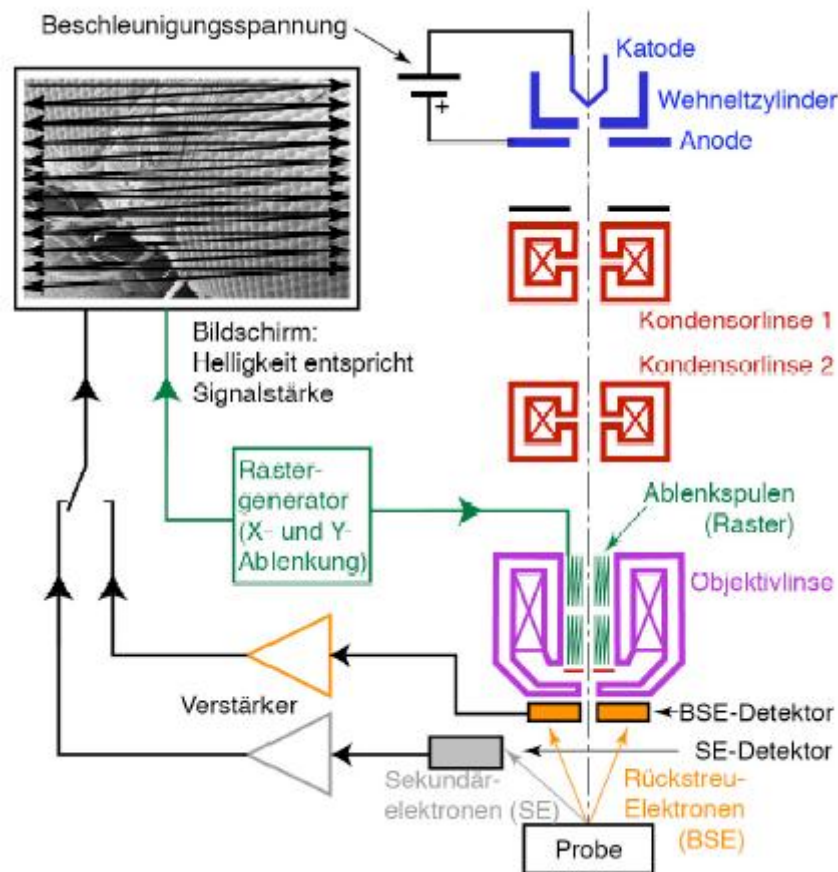


Abbildung 37: Schematischer Aufbau eines REM [58]

Ein Elektronenstrahl wird in einer Elektronenkanone erzeugt. Diese Elektronen werden durch eine Wolframkathode durch Glühemission emittiert und erhalten ihre Energie durch die angelegte Spannung zwischen Anode und Kathode, die im Bereich von 1-30 kV liegt. Die Energie des Elektronenstrahls wird in Elektronenvolt eV (Elementarladung e mal Beschleunigungsspannung U) angegeben. Der Wehneltzylinder wird benötigt, um den Strahl zu fokussieren. Im weiteren Verlauf bis zur Probe wird der Strahl durch elektromagnetische Linsen (Kondensorlinse 1 und 2, Objektivlinse) fokussiert. Die elektromagnetischen Linsen bestehen aus einer stromdurchflossenen Spule und einem ferromagnetischen Kern. Die Brennweiteinstellung erfolgt über den Strom, der durch die Spule fließt. Die Kondensorlinse 1 und 2 mit der Strahlstromblende dienen der Einstellung des Strahlstroms. Die Objektivlinse hat die Aufgabe den Strahl auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Der

⁵⁷ Uni Heidelberg, REM Skriptum, 2012

⁵⁸ Uni Heidelberg, REM Skriptum, 2012

Abstand zwischen Probe und Objektivlinse wird als Arbeitsabstand bezeichnet und hat Werte von 5 bis 50mm. Damit die Elektronen nicht auf Gasteilchen treffen wird der Elektronenstrahl im Hochvakuum ($p \leq 10^{-3}$ Pa bzw. 10^{-5} mbar) geführt, d.h. Evakuierung des REM vor Inbetriebnahme.

Die Bildentstehung erfolgt durch zeilenweises abtasten (schwarze Pfeile in **Abbildung 37**) der Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl. Ablenkspulen die ein Magnetfeld quer zur Strahlrichtung erzeugen, haben die Aufgabe die Größe der abzutastenden Fläche zu steuern. Je geringer die Ablenkung ist, desto kleiner die Fläche, die vom Strahl abgetastet wird und umso höher die Vergrößerung.

3.4.2 Sekundärelektronen (SE)

Sind Elektronen die durch den primären Elektronenstrahl aus der Probenoberfläche herausgeschlagen werden. Die Energie der SE liegt etwa bei 5eV. Nur solche die in geringer Tiefe (<2nm) erzeugt werden, können vom SE-Detektor erfasst werden. Ein Primärelektron, das senkrecht auf die Oberfläche trifft, erzeugt im Mittel 0,1 (Kohlenstoff) bis 2 (Gold) Sekundärelektronen. Trifft ein Primärstrahl auf eine Kante, so werden seitlich mehr SE die Probe verlassen, so dass feine Objekte und Kanten sehr hell erscheinen. Dies bewirkt das SE-Bilder von 3D Objekten plastisch wirken.

3.4.3 Rückstreuelektronen (Back-Scattered Electrons, BSE)

Dabei handelt es sich um rückgestreute Primärelektronen die beim Auftreffen vom positiven Atomkern abgelenkt werden. Nach mehreren Ablenkungen kann ein Primärelektron die Probe wieder verlassen. Dabei ist der Energieverlust der Primärelektronen gering, somit haben BSE folglich eine hohe Energie. Der Ablenkwinkel α nimmt mit der Kernladungszahl Z (entspricht der Ordnungszahl) zu, somit werden mit zunehmenden Z mehr Elektronen rückgestreut. Besteht eine Probe aus mehreren Elementen so ist die mittlere Ordnungszahl maßgebend. Das BSE-Bild liefert den Materialkontrast. Die Helligkeit nimmt mit der mittleren Ordnungszahl zu.

3.4.4 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX [59]

Diese ermöglicht eine schnelle Elementenbestimmung aus einem Impulsspektrum. Zur Emission von Röntgenstrahlen muss das Atom angeregt werden. Das passiert durch Beschuss mit Elektronen. Dabei wird ein Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen. Dieser Zustand ist instabil, was wiederum dazu führt, dass die Lücke sofort von einem energiereicheren Elektron eines höheren Orbitals aufgefüllt wird. Diese Energiedifferenz wird in Form von Röntgenstrahlung frei. Die dabei entstandene Röntgenstrahlung ist charakteristisch für das Element. Im EDX (EDS)-Spektrum wird die Signalintensität in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenquanten aufgetragen.

⁵⁹ Quality-analysis, Rasterelektronenmikroskopie, 2012

Mit der EDX Analyse können auch Flächenscans nach bestimmten Elementen gemacht werden (Mapping). Neben diesen beiden Möglichkeiten (Punkt, Fläche) können auch Linescans durchgeführt werden. Im Zuge dieser Arbeit kommt der Flächenscan bei einer lichtbogengespritzten Beschichtung und einem Fülldraht zur Anwendung. Es wurde auch ein Linescan an einer Spritzschicht durchgeführt (siehe Kapitel 4.8.2).

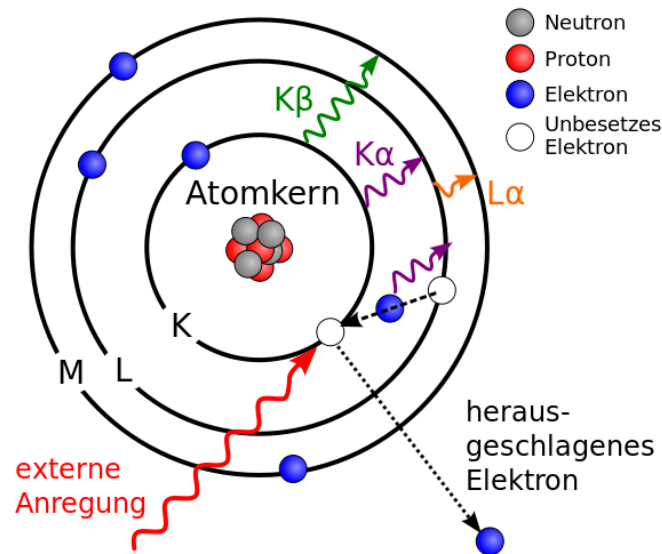


Abbildung 38: Angeregte Elektronen und Emission von Strahlungsquanten zur Elementaranalyse EDX [60]

Alle hier durchgeführten REM-Analysen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop REM, Type LEO 1450VP der Fa. ZEISS durchgeführt. Bei der EDX Auswertung kam ein Röntgenspektrometer der Type BRUKER QUANTAX 400 zur Anwendung.

3.4.5 Energiedispersive Röntgenanalyse EDX mit In Lens Detektor

Diese wurde am Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforschung der TU Graz (FELMI ZFE) mit dem Elektronenmikroskop LEO 1530 Gemini durchgeführt. Der Vorteil des SE In Lens Detektors ist, dass mit geringem Arbeitsabstand und geringer Beschleunigungsspannung gearbeitet werden kann und damit auch leichte Elemente detektiert – wie etwa Bor oder Kohlenstoff – oder sehr dünne Oberflächenschichten mit Sekundärelektronen sichtbar gemacht werden können.

3.5 Haftzugprüfung

Der Stirnzugversuch wird zur Ermittlung der Haftzugfestigkeit thermisch gespritzter Schichten nach DIN 582 [61] verwendet. Bei dieser Prüfung wird die Schichtfestigkeit und/oder die Haftung zwischen der Spritzschicht und dem Grundwerkstoff bestimmt. Hauptsächlich wird die Prüfung dazu verwendet um den Einfluss des Grundwerkstoffes und des Spritzwerkstoffes, die Vorbereitung der Werkstückoberfläche und die Spritzbedingungen auf die Haftzugfestigkeit zu beurteilen. Der Haftzugversuch ist nicht geeignet für sehr dünne und poröse Schichten - hierbei sollte der Biegeversuch angewandt werden.

Gemäß Definition ist die Haftzugfestigkeit R_H „die im Stirnzugversuch ermittelte Festigkeit, die sich ergibt aus dem Quotienten der Höchstkraft F_m und dem Probenquerschnitt an der Bruchfläche.“ [62]

Zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit wurde eine Zugprüfmaschine laut EN 10002-2 der Klasse 1 [54] mit einer Spannvorrichtung verwendet werden, die ein zentrisches Einspannen und Beanspruchen der Zugprobe sicherstellen soll.



Abbildung 39: Universalprüfmaschine Fa. Zwick [63]

Universalprüfmaschine Zwick-Modell 1387

Zur Prüfung mit ruhender, zügiger, schwellender oder wechselnder Beanspruchung

Kraft-Weg-Funktion

Elektronische Kraft- und Verformungsmessung

Max. Prüfkraft: 200 kN

Min. Prüfkraft: 4 kN

Güteklasse 1

3.5.1 Probenform zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit

Hierzu werden die Probenformen A und B sowie die Durchmesser 25mm und 40mm eingesetzt, wie in **Abbildung 40** dargestellt.

⁶¹ DIN EN 582, Thermisches Spritzen – Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993

⁶² DIN EN 582, Thermisches Spritzen – Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993, S.3

⁶³ Zwick GmbH & Co. KG, Betriebsanleitung „Universalprüfmaschine Zwick-Modell 1387“

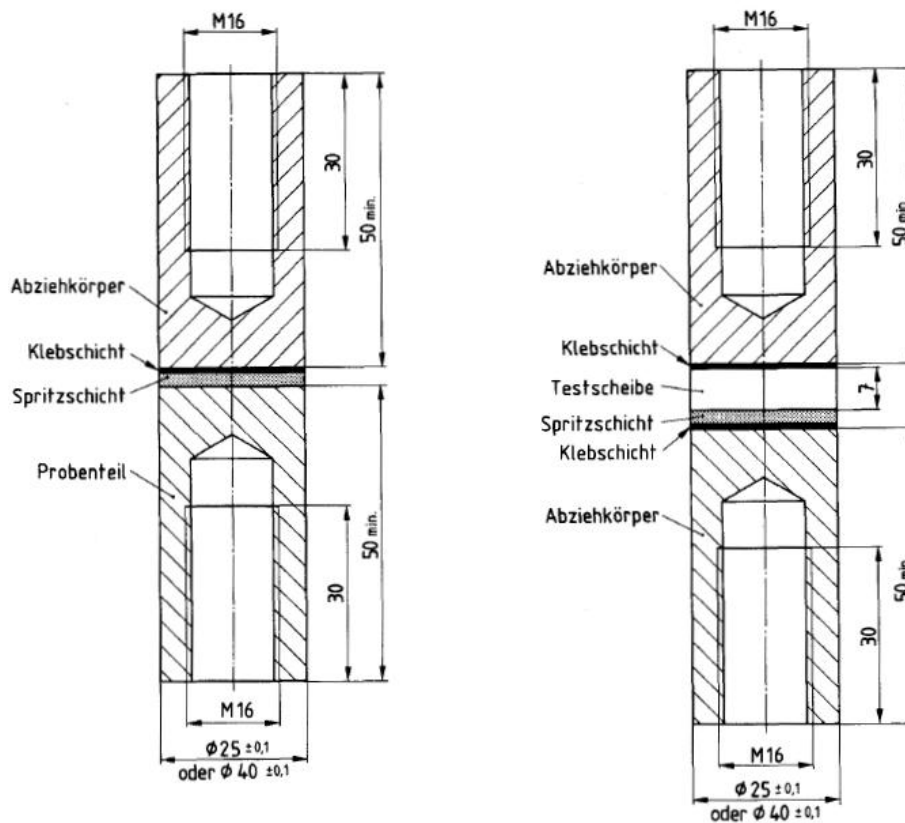


Abbildung 40: Bestimmung der Haftzugfestigkeit im Stirnzugversuch / li. Probe A, re. Probe B [64]

Zur Probenform A gehören der Probenteil, auf die die Spritzschicht aufgebracht wurde, und der auf der Spritzschicht aufgeklebte Abziehkörper – zu B gehören zwei Abziehkörper und eine zu verklebende und einseitig beschichtete Testscheibe. Bei der Verklebung der Proben ist darauf zu achten, dass die Proben auch zylindrisch aufeinander geklebt sind um Biegebeanspruchungen beim Zugversuch zu vermeiden bzw. die Probenachse rechtwinkelig zur beschichteten Fläche liegt. Werden Grundwerkstoff geringerer Festigkeiten verwendet, so ist darauf zu achten, dass das Gewinde eine entsprechende Länge oder Durchmesser hat.

3.5.2 Probenherstellung / Durchführung der Klebung

Die Stirnseite der Probe wird entsprechend vorbehandelt (Sandstrahlen) und dann gespritzt. Der zylindrische Teil der Probe muss „maskiert“, d.h. abgedeckt, werden, damit er frei vom Spritzwerkstoff bleibt. Die Proben sollten so vorbehandelt werden, wie das Werkstück in der Fertigung und es sollten die gleichen Spritzbedingungen wie in der Fertigung herrschen. Danach wird die Spritzschichtoberfläche klebegerecht vorbereitet. Die Spritzschicht wird dabei auf einen Ra-Wert von $0,45\mu\text{m}$ geschliffen und danach mit Ethanol gesäubert. Dann ist darauf zu achten, dass die Oberfläche rechtwinkelig zur Probenachse ist. Nach der Oberflächenvorbereitung wird der Abziehkörper, welcher auch geschliffen und mit Ethanol gesäubert ist, auf die Spritzschicht aufgeklebt und in einem Schraubstock handfest geklemmt

⁶⁴ DIN EN 582, Thermisches Spritzen – Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993, S.4

(siehe **Abbildung 41**). Das Klemmen im Schraubstock ist notwendig um ein verrutschen des Stempels, während des Klebeprozesses im Ofen bei 190°C, zu vermeiden.



Abbildung 41: Probenherstellung für den Haftzugversuch

Als Klebstoff wird der FM 1000 Film adhesive (Fa. Sulzer Metco AG/CH) verwendet [65], siehe **Abbildung 42** – siehe das Datenblatt im Anhang.



Abbildung 42: Klebepads FM 1000 / Fa. Sulzer Metco AG/CH

Die Vorgehensweise beim Kleben ist wie folgt: Den Ofen auf 180 – 190°C vorwärmen, dann die Proben für 2h in den Ofen geben. Anschließend die Proben aus dem Ofen nehmen und auf Raumtemperatur abkühlen lassen und Haftzugversuch durchführen.

Es müssen mindestens 3 Proben geprüft werden, die in einem Spritzzyklus beschichtet worden sind. [66]

⁶⁵ Sulzer Metco AG (Schweiz), Klebepads FM 1000, 2012

⁶⁶ DIN EN 582, Thermisches Spritzen – Ermittlung der Haftzugfestigkeit, 1993

3.6 Biegeprüfung

Für den 3-Punkt-Biegeversuch wird die gleiche Maschine wie für den Haftzugversuch in Kapitel 3.5 verwendet. Es wurden ein Biegedorn und zwei Auflager in der Maschine installiert. Die schematische Darstellung des 3-Punkt-Biegeversuchs ist in **Abbildung 44** zu sehen. Alle Biegeversuche wurden in der AAG durchgeführt.

3.6.1 Verfahren zur Messung der Duktilität von metallischen Schutzschichten [67]

Die beschriebene Vorgehensweise schließt die Prüfung einer Beschichtung auf einem Grundwerkstoff ein. Bei dieser Prüfung ist mit besonderer Sorgfalt vorzugehen, da es wichtig ist exakt den Punkt zu ermitteln, an dem die Spritzschicht reißt. Die erfolgt durch visuelle Prüfung oder mit Hilfe einer Lupe. Bei den hier durchgeführten Riss-Untersuchungen wurde zusätzlich eine PT-Prüfung durchgeführt. Der Grundwerkstoff sollte – wie im vorliegenden Fall **S355** – sehr duktil sein.

Das Prinzip der Prüfung ist, dass eine Kraft quer zur Probe angreift, die meist mittig angesetzt wird. Der Prüfaufbau dazu ist in **Abbildung 43** zu sehen.

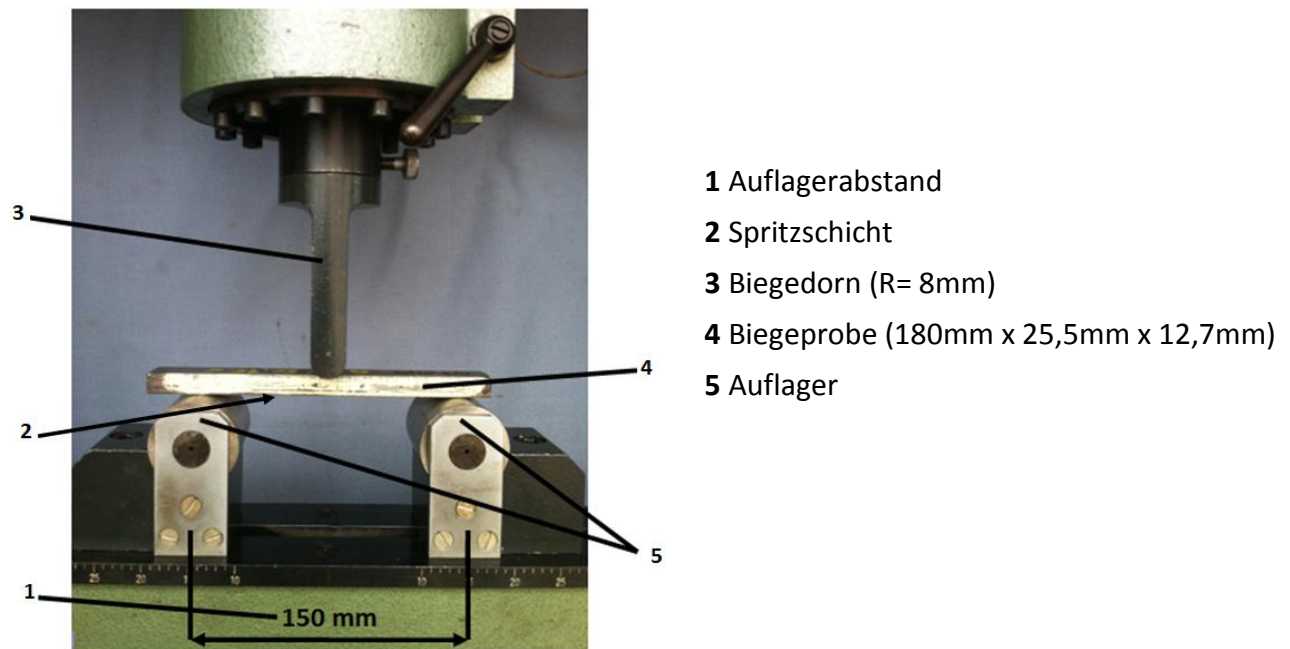


Abbildung 43: Aufbau 3-Punkt-Biegeversuch AAG

Für die Durchführung der Biegeversuche wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick eingesetzt, siehe **Abbildung 39**. Die Spritzschicht wurde während der Prüfung in regelmäßigen Zeitabständen kontrolliert, um exakt den Zeitpunkt zu bestimmen, zu dem die Schicht reißt.

Wenn es zu keiner Knickung kommt und der Rißbildungsbeginn genau nachgewiesen werden kann, ergibt sich die in Prozent angegebene Duktilität D nach **Formel 2**:

⁶⁷ DIN EN ISO 8401, Metallische Schutzschichten – Verfahren zur Messung der Duktilität, 1994

$$D = \frac{4 \delta s}{l^2} \times 100$$

δdie Gesamtdicke
 sdie senkrechte Verschiebung (= Durchbiegung)
 ldie Meßlänge (= Auflagerabstand)

Formel 2: Duktilität D der Spritzschicht [68]

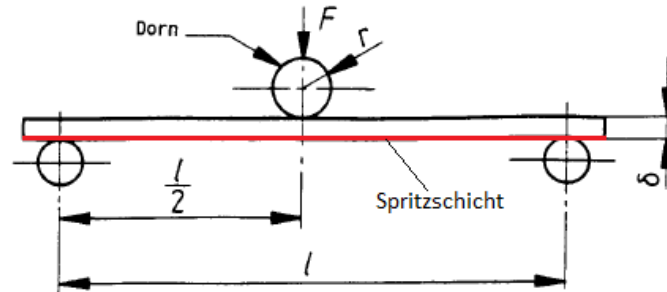


Abbildung 44: Schematische Darstellung 3-Punkt-Biegeversuch [68]

3.6.2 PT-Eindringprüfung [69]

Die PT-Prüfung gehört zu den zerstörungsfreien Prüfungen. Oberflächenrisse sind für das menschliche Auge normalerweise sehr schwer zu erkennen, weil die Rissöffnung an der Oberfläche keinen optischen Kontrast zur Umgebung besitzt, was mit der PT-Prüfung bewerkstelligt wird. Diese basiert auf dem Eindringen des Prüfmittels in den Riss und dem Heraussaugen desselben durch den Entwickler, wodurch der Riss sichtbar wird.

Die Eindringprüfung besteht aus folgenden Verfahrensschritten:

- Vorbereiten der Oberfläche des Prüflings (= Reinigen)
- Aufbringen des Eindringmittels
- Zwischenreinigung
- Aufbringen des Entwicklers
- Auswertung und Beurteilung
- Dokumentation

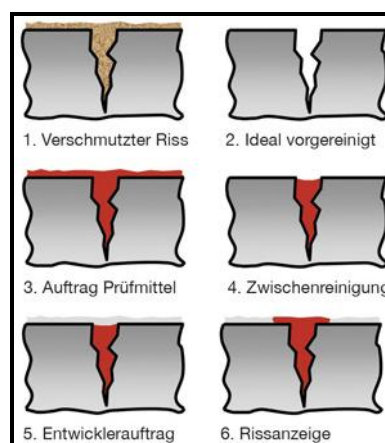


Abbildung 45: PT-Prüfung [70]

⁶⁸ DIN EN ISO 8401, Metallische Schutzschichten – Verfahren zur Messung der Duktilität, 1994

⁶⁹ Bösch, Skriptum „Zerstörungsfreie Prüfverfahren“, 2011

⁷⁰ Karl Deutsch Prüf- und Messgerätebau GmbH & Co KG, Basiswissen zum Farbeindringverfahren, 2012

3.7 Korrosionsprüfung am IWS

Das Korrosionsmedium das im Betrieb des Yankee-Zylinders vorliegt ist eine Polymerlösung (siehe Base Coating Kapitel 1.2) bei einer Temperatur von ca. 150°C und einem pH-Wert zwischen 5 und 8. Da damit keine Korrosionsprüfung in überschaubaren Zeiträumen möglich war bzw. die Korrosionsprüftruhe nicht bei so hohen Temperaturen betrieben werden kann, wurde die standardisierte Salzsprühnebelprüfung (NSS) nach EN ISO 9227 [71] durchgeführt. NSS Korrosionsprüfungen sind sehr gut geeignet den Einfluss von Poren, Schwachstellen und Schäden in organischen und anorganischen Beschichtungen auf Korrosionsbeständigkeit relativ schnell zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit wurde der NSS Test herangezogen um legierungstechnisch ähnlichen Spritzschichten hinsichtlich Korrosionsfortschritt und Erscheinungsbild zu vergleichen.

In dieser Arbeit wurde eine Fe-Cr-B mit einer Fe-Cr-Nb-B Spritzschicht im NSS-Test verglichen.

3.7.1 Anwendungsbereich NSS-Test

Die EN ISO 9227 legt das Gerät, die Reagenzien und das Verfahren bei der Durchführung des NSS-Tests (neutral salt spray) zum Beurteilen der Korrosionsbeständigkeit von metallischen Werkstoffen fest. Die Maße der Proben und die Dauer der Beanspruchung sind produktspezifisch zu wählen bzw. frei wählbar. Der NSS-Test ist anwendbar für:

- Metalle und deren Legierungen
- Metallüberzüge (anodisch oder kathodisch wirksame)
- Umwandlungsschichten
- Anodische Oxidschichten
- organische Beschichtungen auf metallischen Werkstoffen

3.7.2 Prüflösung und Durchführung NSS Test

Zur Herstellung der Prüflösung wird NaCl in destilliertem oder entionisiertem Wasser mit einer Leitfähigkeit von maximal 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) gelöst, wobei eine NaCl-Konzentration von $50 \pm 5 \text{ g/l}$ eingestellt wird. Die Dichte der Lösung soll zwischen 1,029 und 1,036 kg/l bei 25°C liegen. Die Lösung wird bei Betrieb der Korrosionsprüftruhe versprüht, wobei sich dieses Aerosol auf die eingelegten Proben niederschlägt und Korrosion bewirkt. Die abfließende Lösung wird im Niederschlagsgefäß aufgefangen.

Der pH-Wert soll so eingestellt werden, dass die aufgefangene, in der Prüfkammer versprühte, Lösung einen pH-Wert von 6,5 bis 7,2 bei 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) hat. Der pH-Wert sollte regelmäßig mittels potentiometrischer Messung oder mit einem pH-Papier kontrolliert werden. pH-Wert Korrekturen können durch Zugabe von Salzsäure bzw. Natriumhydroxid- oder Natriumhydrogencarbonat-Lösungen vorgenommen werden.

⁷¹ ÖNORM EN ISO 9227, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen, 2006

Der pH-Wert ändert sich durch die Abgabe von Kohlendioxid während dem Sprühen und bei Erwärmen der Lösung auf über 35°C vor dem Einfüllen oder durch Herstellen der Lösung mit frisch gekochtem Wasser.

3.7.3 Anforderungen an die Sprühkammer

Diese sollte mindestens ein Volumen von 0,4 m³ haben, damit der Sprühnebel gleichmäßig verteilt werden kann. Bei großen Sprühkammern muss darauf geachtet werden, dass die Verteilung und Homogenität des Sprühnebels eingehalten wird. Es sollten zwei Auffanggefäße vorhanden sein, die chemisch beständig sind. Meist sind dies zwei Trichter verbunden mit zwei Messzylindern. Ideal sind Trichter mit einem Durchmesser von 100mm. Die Auffanggefäße werden dort aufgestellt wo sich die Korrosionsproben befinden.

3.7.4. Anforderung und Anordnung der Proben

Die Anzahl, Art, Form und ihre Maße sollten produktspezifisch gewählt werden. Falls aber nicht anders festgelegt, müssen Probenplatten annähernd die Maße 150x100x1 haben. Die Proben müssen vor dem Prüfen gereinigt werden, falls es nicht anders festgelegt wurde. Das Reinigungsverfahren hängt vom Werkstoff, der Oberfläche und seinen Verunreinigungen ab. Lösungsmittel die die Oberfläche der Probe angreifen, sollten nicht verwendet werden. Beim Trennen der Proben von einem Gegenstand muss darauf geachtet werden, dass die Schnittkanten nicht beschädigt werden. Ansonsten müssen die Kanten mittels Wachs oder einem Klebeband geschützt werden.

Die Proben dürfen nicht direkt vom Sprühstrahl getroffen werden, wobei der Sprühstrahlwinkel idealerweise einen Winkel zwischen 15° und 25° zur Senkrechten haben soll. Die Proben sollten auch nicht an den Wänden der Prüfkammer kontaktieren und sollten so angeordnet sein, dass sie ständig dem Sprühnebel ausgesetzt sind.

Prüfverfahren	Neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS - Test)
Temperatur	(35 ± 2) °C
Durchschnittliche Auffangmenge bei einer horizontalen Auffangfläche von 80 cm ²	(1,5 ± 0,5) ml/h
NaCl - Konzentration (aufgefangene Lösung)	(50 ± 5) g/l
pH Wert (aufgefangene Lösung)	6,5 bis 7,2

Tabelle 5: Betriebsbedingungen NSS-Test [72]

3.7.5 NSS-Prüfdauer und Probenentnahme

Die Korrosionsbeanspruchung im NSS-Test sollte den Spezifikationen für den zu prüfenden Werkstoff angepasst sein. Ansonsten werden die folgenden Zeitabschnitte empfohlen:

⁷² ÖNORM EN ISO 9227, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen, 2006

2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h und 1000h.

Das Unterbrechen des Sprühens sollte vermieden werden. Die Korrosionstruhe sollte nach den jeweiligen Prüfzeitpunkten nur zur kurzen visuellen Kontrolle der Proben bzw. zur Probenentnahme geöffnet werden.

Nach Ende der Korrosionsbeanspruchung sollten die Proben nach deren Entnahme 0,5h – 1h getrocknet und anschließend abgespült werden, um die Korrosionsprodukte nicht zu entfernen. Am besten ist es die Proben mit Leitungswasser (max. 40°C) zu spülen und anschließend in einem Luftstrom (nicht über 2kPa) zu trocknen.

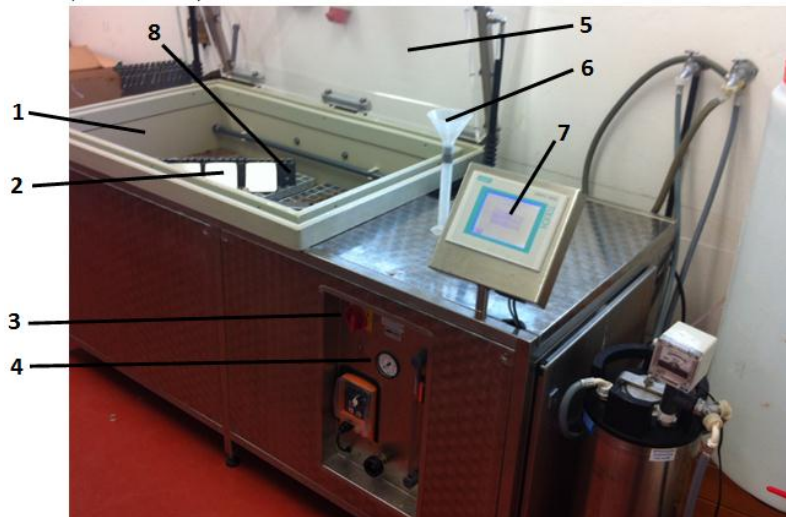


Abbildung 46: Korrosionstruhe HKT 500 am IWS der TU Graz – Ansicht 1

- 1 Prüfkammer
- 2 Korrosionsproben
- 3 Hauptschalter
- 4 Druckmessgerät
- 5 Deckel
- 6 Auffanggefäß für Kondensat
- 7 Bedienbildschirm
- 8 Probenleiste
- 9 Rührwerk
- 10 Solebehälter
- 11 Probenhalter
- 12 Düse
- 13 Spülanlage Prüfraumwände

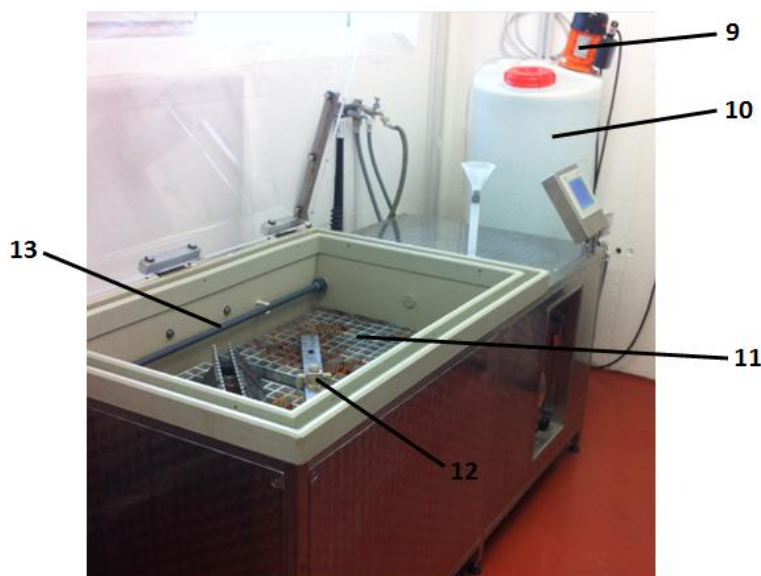


Abbildung 47: Korrosionstruhe HKT 500 am IWS der TU Graz – Ansicht 2

Weiters in der Prüfkammer vorhanden (in **Abbildung 46** und **Abbildung 47** nicht sichtbar): Wasserabfluss, Luftablass, Kondensat Ansaugleitung, Temperaturregler und ein Leitrohr zum Verteilen des Salzsprühnebels. Rechts der Prüfkammer, unter dem Bedienpult, befinden sich noch ein Kompressor und ein Luftbefeuchter, sowie eine Kondensatpumpe mit Heizung.

3.8 Eigenspannungsmessung mittels Bohrlochmethode am IWS

3.8.1 Arten von Eigenspannungen [73]

Unter Eigenspannungen (ES) versteht man mikroskopische oder makroskopische innere Verspannungen eines Körpers ohne dass irgendwelche äußeren Kräfte vorliegen. Diese werden in 3 Kategorien eingeteilt:

ES 1.Art: Diese erstrecken sich über makroskopische Werkstoffbereiche. Die damit verbundenen Kräfte sind in jeder Schnittfläche über den gesamten Körper im Gleichgewicht.

ES 2.Art: Diese erstrecken sich über kleinere Werkstoffbereiche (Korn oder Kornbereiche) nahezu homogen. Greift man in das Kräfte- und Momentengleichgewicht ein so treten sichtbare Maßänderungen auf.

ES 3.Art: Diese erstrecken sich über kleinste Werkstoffbereiche (mikroskopisch bzw. submikroskopisch) und sind inhomogen. Bei Eingriff ins Kräfte- und Momentengleichgewicht treten keine makroskopischen Maßänderungen auf.

Bei technischen Werkstoffen kommt es meist zur Überlagerung dieser drei Arten. Durch das Zusammenwirken mit den Betriebsbeanspruchungen, kommt es zumeist zu einer Verringerung der Lebensdauer.

3.8.2 Entstehung von Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen

Hierbei sind zwei makroskopische Effekte für die Entstehung von Eigenspannungen zu nennen. Der „Bimetalleffekt“ und der „Kugelstrahleffekt“. Einen Überblick über die Ursachen für die Entstehung von Eigenspannungen in Spritzschichten zeigt **Abbildung 48**.

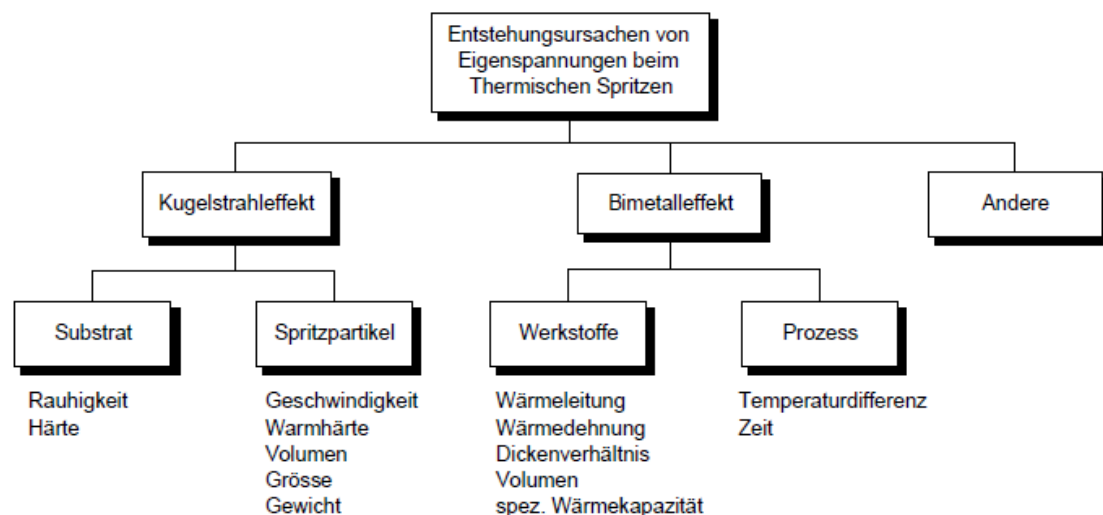


Abbildung 48: Ursachen für Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen [74]

Der Kugelstrahleffekt beschreibt das Auftreffen harter und schnell fliegender Spritzpartikel, die beim Auftreffen auf das „weiche“ Substrat treffen, die Oberfläche verdichten und damit Druckeigenspannungen erzeugen. Die beim Spritzprozess entscheidenden Parameter sind

⁷³ Lugscheider, Handbuch der thermischen Spritztechnik, 2002, S.154

⁷⁴ EMPA, Abschlussbericht „Ermüdungsverhalten Thermischer Spritzschichten“, 2000

die Partikelgeschwindigkeit, deren Masse und Warmhärte, sowie auch die Härte des verwendeten Substratmaterials. Der Kugelstrahleffekt tritt vorwiegend beim Spritzen von harten Werkstoffen wie z.B.: Wolframkarbid auf. Der Bimetalleffekt tritt bei ungleichmäßiger Wärmedehnung auf. Dieser Effekt tritt nach Abschluss des Spritzvorganges in der Schicht und im Substrat auf. Die schematische Darstellung der Eigenspannungen durch den Bimetalleffekt ist in **Abbildung 49** dargestellt.

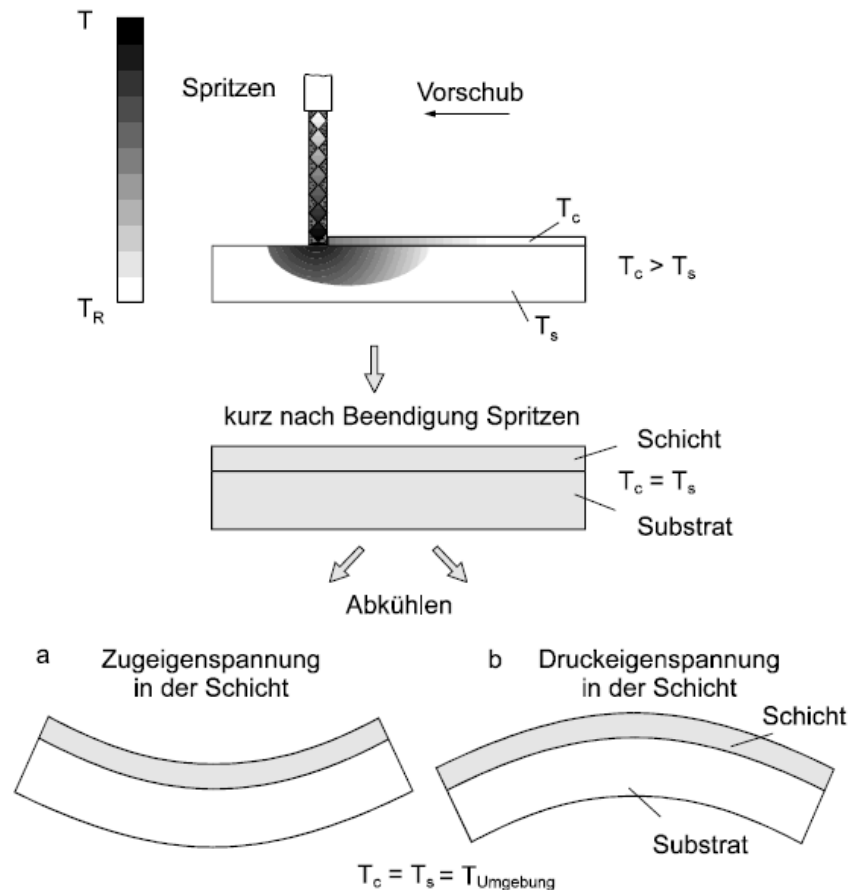


Abbildung 49: Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen durch den Bimetalleffekt [75]

Die Werkstückoberfläche wird beim ersten Pass* durch die auftreffenden heißen Spritzpartikel erwärmt. Die Partikel werden auf die Oberfläche geschleudert und erstarren sofort. Dabei geben sie Wärme an das Bauteil ab. In Abhängigkeit vom Volumen der Spritzpartikel und der Wärmeleitfähigkeit wird das Bauteil aufgeheizt und entsprechend dem Wärmeausdehnungskoeffizient ausgedehnt. Die Anzahl der Übergänge richtet sich nach der Auftragsrate und der geforderten Schichtdicke. Bei jedem Pass wird Wärme an das Bauteil abgegeben. Nach Beendigung des Spritzvorgangs kühlt das Bauteil ab und bedingt durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten, der Schicht und des Substratmaterials, entstehen Eigenspannungen. Die maximalen Eigenspannungen ergeben sich aus der Temperaturdifferenz nach dem Spritzen, dem Verhältnis der

⁷⁵ EMPA, Abschlussbericht „Ermüdungsverhalten Thermischer Spritzschichten“, 2000, S.5

*1 Pass = 1mal über den Yankee spritzen; 2 Pässe = 1 Übergang

Wärmeausdehnungskoeffizienten, der E-Module und dem Dickenverhältnis Schicht/Substrat. Eine quantitative Bestimmung bzw. eine Trennung der Eigenspannungen die durch den Kugelstrahl- bzw. Bimetalleffekt hervorgerufen werden, ist nicht möglich, da diese immer überlagert auftreten.

3.8.3 Versagensarten von Spritzschichten

Es gibt 3 Versagensarten die unmittelbar nach oder während dem Abkühlen auftreten (siehe **Abbildung 50**):

- Wärmerisse senkrecht zur Oberfläche ohne (1) und mit Ablösen der Spritzschicht (2) entstehen durch Zugeigenspannungen in Längsrichtung durch das kältere Substrat , das eine Dehnungsbehinderung bewirkt
- Zum Abblättern kommt es, wenn die Druckeigenspannungen in der Spritzschicht oberhalb der Druckfestigkeit liegen.
- Bindungsfehler werden sowohl durch Zug- als auch durch Druckeigenspannungen in der Schicht oder zwischen Schicht und Substrat ausgelöst.

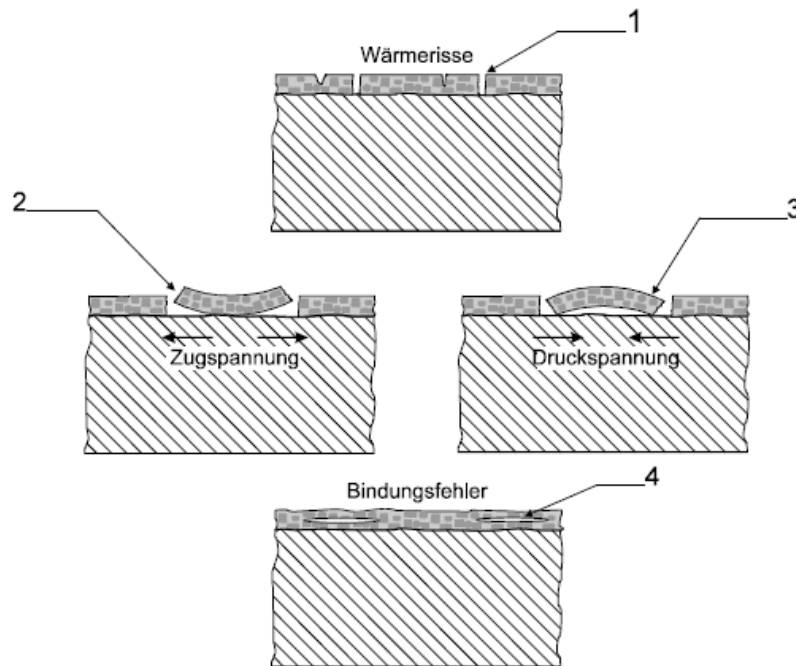


Abbildung 50: Schichtversagen durch Eigenspannungen [76]

3.8.4 Verringerung der Eigenspannungen

Die Eigenspannungen können maximal der Fließgrenze der Spritzschicht entsprechen. Erfolgt das thermische Spritzen bei Betriebstemperatur des Yankee-Zylinders (150°C), so reduzieren sich die Eigenspannungen auf die Warmfließgrenze der Spritzschicht.

⁷⁶ EMPA, Abschlussbericht „Ermüdungsverhalten Thermischer Spritzschichten“, 2000, S.7

3.8.5 Eigenspannungsmessung mittels Bohrlochmethode

Die Bohrlochmethode gilt nur in oberflächennahen Bereichen als zuverlässig und setzt voraus, dass der E-Modul des Spritzwerkstoffs bekannt ist. Bei diesem Verfahren wird ein ca. $\varnothing 1$ mm Loch in die Beschichtung eingebracht. Dabei sind 3 Dehnmessstreifen (DMS) um das Bohrloch angebracht. Die beim Bohren frei werdenden Kräfte und Momente wirken sich im DMS als Dehnung aus und werden von der DMS-Rosette aufgezeichnet. Mit diesen Werten und den Materialkennwerten lässt sich der Eigenspannungsverlauf in Tiefenrichtung errechnen.

Der Messvorgang besteht aus 6 grundsätzlichen Schritten [77]

1. 3- Element-DMS-Rosette auf den Punkt des Bauteils anbringen, wo die ES bestimmt werden soll
 2. Gitterelemente der DMS-Rosette verdrahten und an eine statische Dehnmessbrücke mit hinreichender Kanalzahl anschließen
 3. Bohrvorrichtung am Bauteil anbringen und über der Zentriermarkierung der DMS-Rosette zentrieren.
 4. Nach dem Nullabgleich der DMS-Schaltung wird das Loch geringer Tiefe in das Bauteil durch das Rosettenzentrum gebohrt.
 5. Dabei werden Dehnungen ausgelöst, die mit den ES korrespondieren
- Durch mathematische Beziehungen werden aus den Dehnungen die Haupteigenspannungen und ihre Winkelorientierung berechnet⁷⁸.

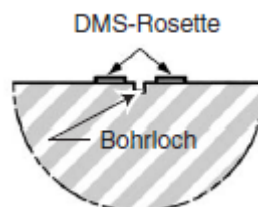


Abbildung 51: Prinzip der DMS-Bohrlochmethode

Zur Messung der Eigenspannung wurde das Messgerät der Firma SINT Technology der Type Restan MTS3000 verwendet. In **Abbildung 52** ist der Aufbau des Messgerätes zu sehen.

⁷⁷ Micro-Measurements, Die Messung von Eigenspannungen mit dem DMS-Bohrlochverfahren, 2010, S.1

⁷⁸ Micro-Measurements, Die Messung von Eigenspannungen mit dem DMS-Bohrlochverfahren, 2010, S.7



Abbildung 52: Eigenspannungsmessgerät Restan MTS3000 am IWS der TU Graz [79]

3.9 Verschleißprüfstand AAG [80]

3.9.1 Funktionsweise des Verschleißprüfstandes

In **Abbildung 53** sieht man den Aufbau des Verschleißprüfstandes der AAG. Die Kraftmessdose (1) ist mit dem Laptop verbunden. Am Laptop befindet sich die Eingabesoftware. Hier werden die Belastung (49 kg) und der Durchmesser der Walze (11) eingegeben. Dann werden die Proben (7 Streifen) in den Probenhalter eingelegt (**Abbildung 54**) und fixiert. Der Probenhalter wird nun über Führungssäulen (8) in Richtung Walze (11) bewegt. Anschließend wird der Nullpunkt gesetzt, d.h. der Probenhalter inkl. den Proben, wird bis zum Kontakt mit der Walze (11), nach unten bewegt. Sobald das abgeschlossen ist kann mit der Verschleißprüfung begonnen werden.

Versuchsaufbau AAG Standard: Selbst entwickelter Verschleißprüfstand der Firma Andritz.

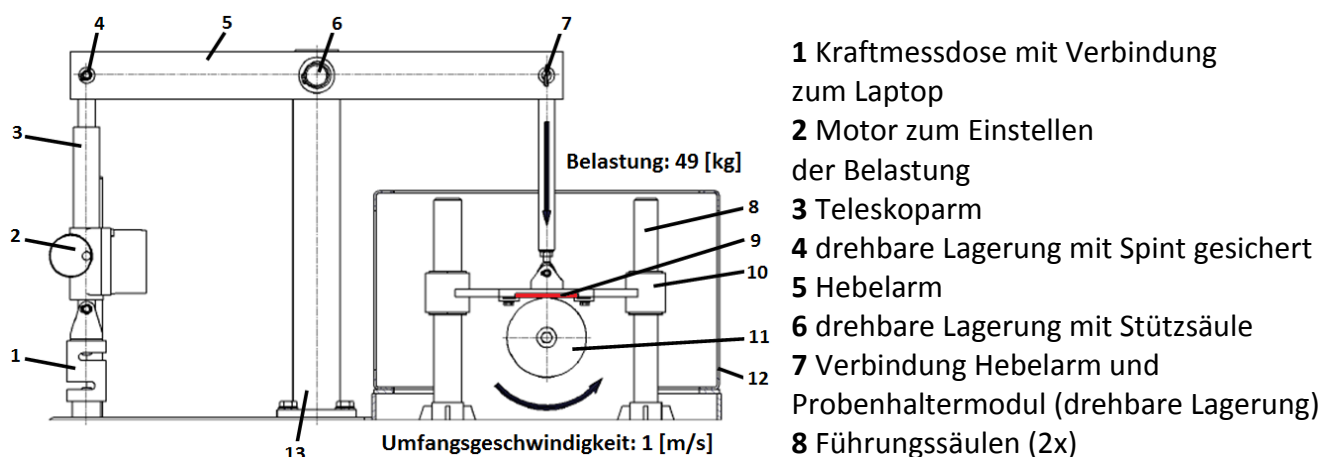


Abbildung 53: Verschleißprüfstand AAG

⁷⁹ Sintechology, Restan MTS3000, 2012

⁸⁰ Knafl, Diplomarbeit in Arbeit, 2012

3.9.2 Probenvorbereitung

Als erstes wurden Platten der Dimension 100x100x5mm beschichtet. Diese wurden im gleichen Arbeitsgang, wie die Korrosionsproben (**Abbildung 46**) gespritzt. Danach wurden die Proben bzw. Platten auf einen Ra-Wert von $0,9\mu\text{m}$ geschliffen und mittels Wasserstrahlschneiden (bei Fa. Horn GmbH & CoKG in Ratten) in jeweils 7 Streifen der Größe von $79 \times 10 \times 5 \text{mm}^3$ geschnitten.

3.9.3 Ablauf der Verschleißprüfung

Als erstes werden die o.g. 7 Streifen, einer auf Verschleiß zu prüfenden Spritzschicht, in den Probenhalter eingebaut, siehe **Abbildung 54**.

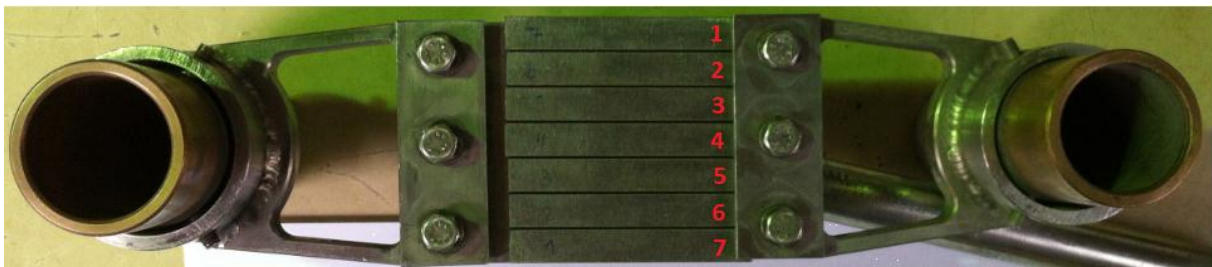


Abbildung 54: Probenhalter Verschleißprüfstand mit eingespannten Proben

Dann wird der Probenhalter entlang der Führungssäulen in die Prüfkammer geschoben und mit dem Hebelarm mittels Bolzensteckverbindung und Splint verbunden. Die Prüfkammer wird anschließend mit Wasser gefüllt und der Nullpunkt manuell durch Antasten der Walze an die Probenstreifen eingestellt, siehe **Abbildung 55**.

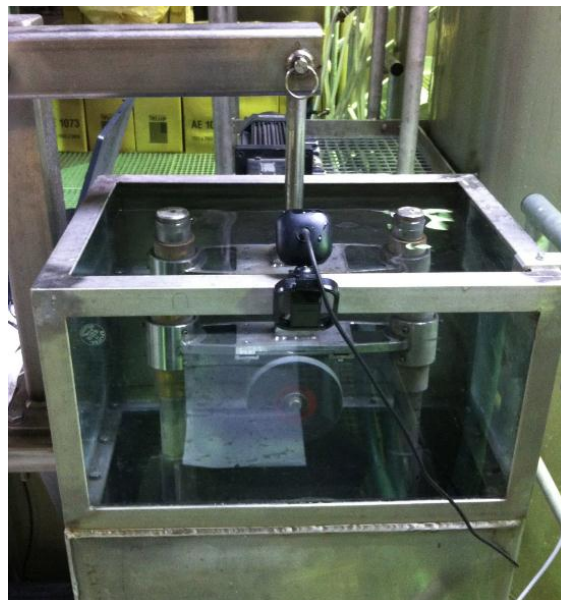


Abbildung 55: Verschleißprüfstand-Prüfkammer mit Wasser befüllt

Sobald die Prüfbedingungen im Programm (Software der Fa. National Instruments) am Laptop eingegeben wurden, kann mit der Verschleißprüfung begonnen werden. Die Verschleißrate wurde mittels Gewichtsverlust ermittelt (**Formel 3**). Dafür wurden alle 12h

eine Streifenprobe herausgenommen und gewogen. Dafür wurde eine Waage (SARTORIUS analytic A200S) mit Gramm-Anzeige (Genauigkeit: 0,0001g) verwendet. Die Gesamtdauer der Verschleißprüfung betrug 60h.

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

Formel 3: Gewichtsverlust durch Verschleißabtrag

m_0 Gewicht vor Beginn der Verschleißprüfung

m_1Gewicht nach Ende des Prüf-Intervalls

In **Tabelle 6** sind die Prüfbedingungen zusammengefasst.

Probengröße (Streifen mit Spritzschicht)	79x10x5mm³ (max. Höhe 10mm)
Durchmesser der Walze	100,6 mm
Walze	SC 24 WMP (Polierkörper P6, Fa. LUKAS)
Drehzahl der Walze	190 U/min
Umfangsgeschwindigkeit	1 m/s
Belastung (Linienbelastung)	49 kg zu Beginn des Versuchs / nach jeder Probenentnahme wurde um 1/7 reduziert.
Probenentnahme-Intervalle	12h, 24h, 36h, 48h, 60h

Tabelle 6: Verschleißprüfung thermischer Spritzschichten / Prüfbedingungen

3.10 Analyse von Spritzfülldraht und Spritzschicht (Magna, Graz)

3.10.1 Spritzfülldraht

Es wurde eine Materialanalyse des Referenz-Fülldrahtes durchgeführt. Dabei wurde der Mantel bzw. das Fülldrahtrohrchen und die Pulverfüllung mittels ICP-OES analysiert.

Abbildung 56 zeigt einen Querschliff des Referenzfülldrahtes.

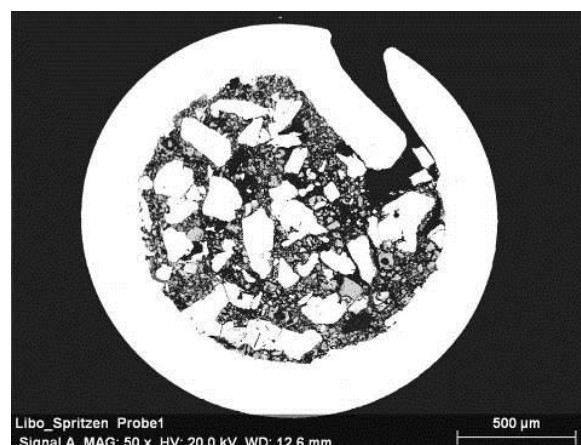


Abbildung 56: Metallographischer Querschliff Referenz-Fülldraht im REM - bestehend aus Röhren (Mantel) und Füllung (Pulver)

Nach Umschmelzen des Fülldrahtes (Mantel und Pulver) wurde die Gesamtanalyse ebenfalls mittels ICP-OES gemäß DIN EN ISO 11885⁸¹ nach MW-Druckaufschluss sowie Fülldraht mittels Funkenemissionsspektrometrie nach Umschmelzprozess durchgeführt. Beim MW-Druckaufschlussverfahren werden die Analyte vollständig in Lösung übergeführt und anschließend in flüssiger Form dem Analyseverfahren (ICP-OES) zugeführt. Ziel des MW-Druckaufschlusses ist die komplette Zersetzung des Feststoffes (Matrix) unter Vermeidung von Analytverlusten⁸².

3.10.2 ICP-OES Analyse [83]

Das Prinzip der ICP-OES (Optical Emission Spectrometry) basiert auf der optischen Analyse der im Plasma emittierten Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich. Die im Plasma angeregten Atome bzw. Ionen sind für das jeweilige chemische Element charakteristisch. Die emittierte elektromagnetische Strahlung ist für das Element kennzeichnend und kann dementsprechend identifiziert werden. In der **Abbildung 57** ist schematisch dargestellt, wie die Elektronen durch Anregung im Plasma in ein höheres Energieniveau gebracht werden.

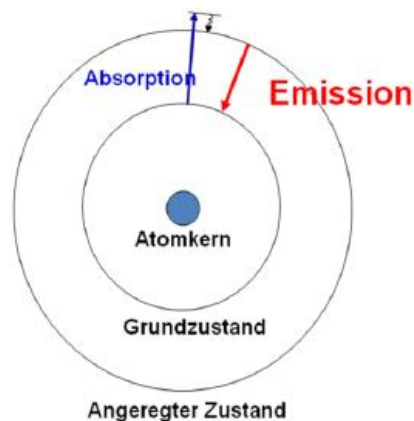


Abbildung 57: Anregung eines Elektrons [84]

Im diesem Fall werden sie aus dem Atom entfernt (Ionisierung). Dieser Zustand der Elektronen ist nicht stabil und das Elektron springt in ein energetisch niedrigeres Orbital. Dieser Energieunterschied wird in Form von elektromagnetischer Strahlung, vorwiegend im ultravioletten (190-380nm) und sichtbaren Bereich (380-780nm) abgegeben. Die freiwerdende Energie errechnet sich nach **Formel 4**:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

Formel 4: Freiwerdende Energie der ICP-OES Analyse

νFrequenz [1/s]

hPlanck'sches Wirkungsquantum $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js

λWellenlänge [m]

cLichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^8$ m/s

⁸¹ DIN EN ISO 11885, Bestimmung von ausgewählten Elementen durch ICP-OES, 2007

⁸² Gutwerk, speedwave-Kompetenz im Druckaufschluss, 2011, S.1

⁸³ Uni-Frankfurt, Kurzschrift-ICPOES, 2012

⁸⁴ Uni-Frankfurt, Kurzschrift-ICPOES, 2012

Das Spektrum, der emittierten Strahlen, enthält die für das Element charakteristischen Linien. Da etliche Elemente sehr viele Linien haben, ist die genaue Auftrennung der Spektren in der Optik des Emissionsspektrometers von Bedeutung. Die Intensität der Linien korreliert mit der Konzentration des jeweiligen Elements. Die Elementkonzentrationen lassen sich somit über geeignete Kalibrierungsstandards ermitteln. Die Beziehung zwischen Linienintensität und Konzentration ist nur bis zu einer bestimmten Konzentration linear. [85]

3.10.3 GD-OES Analyse [85]

Dabei handelt es sich um eine elektrochemische Analysemethode für metallische Oberflächen. Sie arbeitet nach dem Prinzip der optischen Emissionsspektrometrie. Die Anregung erfolgt über eine instationäre Bogenentladung.

Zur Probenvorbereitung sollte die Oberfläche sauber und glatt sein, um verlässliche und reproduzierbare Messungen zu erhalten.

Bei der Analyse wird ein Niederspannungsbogen zwischen der Oberfläche der zu analysierenden Probe und einer Gegenelektrode erzeugt. Der Generator liefert die Funkenenergie. Die Analysenmethode ist also dieselbe wie bei ICP-OES (3.11.2)

⁸⁵ Gorlier, Funken – OES, 2004, S.1

4 Experimentelle Untersuchungen an Spritzdraht und -schicht der Referenz

Im Zuge dieser Arbeit wurde im ersten Schritt ein Referenz-Fülldraht analysiert. Dieser wurde als Referenz festgelegt, weil er in der Papierindustrie auf Yankee-Trockenzylindern schon erfolgreich zum Einsatz gekommen ist.

Bei der weiteren Entwicklung, eines eigenen Fülldrahtes zum Lichtbogenspritzen, wurden dann zum Teil Vergleiche zur Referenz gezogen, hinsichtlich Schichtaufbau, Härte, Porosität, Haftzugfestigkeit, Korrosionstest, Verschleißprüfung, Eigenspannungsmessung, EDX- und chemische Analyse.

4.1 Probenherstellung am Yankee

Um die physikalischen und chemischen Werte der Referenz Spritzschicht zu erhalten, wird ein Probering eingerollt und seitlich am Yankee angeschweißt. Die Probe hatte vor dem Einrollen eine Länge von ca. 11,5 m und einen Querschnitt von 100x29 mm². Dieser Probering durchlief den gesamten Yankee-Finishing Prozess. Dieser besteht aus folgenden Schritten:

- Vordrehen (Bombierung)
- Sandstrahlen (Ra 10µm)
- Lichtbogenspritzen (Schichtdicke 1,2 mm) sowie
- Schleifen und Polieren

Die Parameter beim Lichtbogenspritzen sind in **Tabelle 7** zusammengestellt. Die Schicht wurde mit drei, zur gleichen Zeit spritzenden, LB-Anlagen aufgetragen.

			SPRITZPARAMETER			
Drahtbezeichnung	3 LB-Anlagen	Haftgrund (HG) / Deckschicht (DS)	Strom [A]	Spannung [V]	Druckluft [bar]	Spritzabstand [mm]
Referenz	1, 2, 3	HG	240	34	2,5	90
	1	DS	300	34	3,8	90
	2	DS	300	34	3,8	90
	3	DS	300	34	4,4	90

Tabelle 7: Spritzparameter der Referenz

Nach dem Polieren sollte die Schichtdicke 0,75mm betragen und die mittlere Rautiefe Ra 0,35-0,45µm betragen. Die Rautiefe und die Porosität müssen eingehalten werden, damit die Chemikalien (Kapitel 1.2) vom Zylinder aufgenommen werden können. Die Probenherstellung erfolgte am ungarischen Standort der AAG in Tiszakecske. Nach dem

letzten Prozessschritt wurde der Ring vom Yankee geschnitten, in der Mitte geteilt (aus Transportgründen) und nach Graz gebracht.

4.2 Gefüge und Struktur

Zur Beurteilung des Gefüges und der Struktur wird ein Segment des Proberings verwendet, siehe **Abbildung 58**. Daraus werden 3 Längsschliffe (L1, L2, L3) und 3 Querschliffe (Q1, Q2, Q3) geschnitten, eingebettet, geschliffen, poliert und dann im Lichtmikroskop dokumentiert.

Gemäß visueller Beurteilung der Referenz-Spritzschicht ist diese Spritzschicht grundsätzlich in Ordnung, da keine wesentlichen Auffälligkeiten (wie z.B. Noppen oder Einschlüsse) zu erkennen sind. Eine Hälfte des Ringes wurde geschliffen, die andere nicht (siehe **Abbildung 58**).

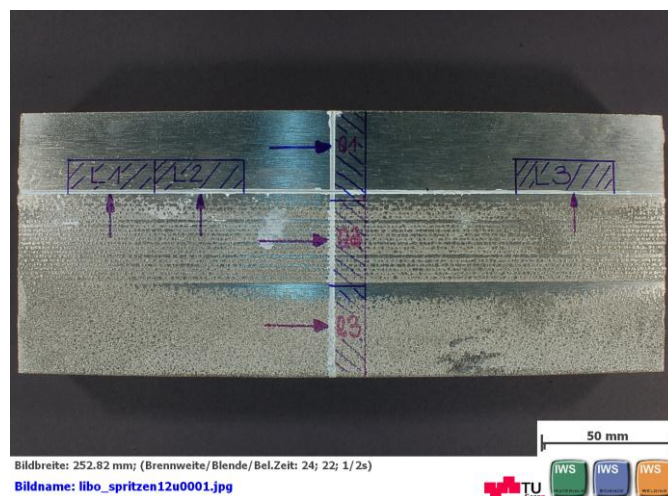


Abbildung 58: Probensegment der Referenz, Übersicht der Schliff-Entnahmen

Spritzvorbereitung	Spritzprozess	Spritzzusatz	Dicke der Spritzschicht	Probenbezeichnung	Probenmaße
Vorwärmen auf ca. 150°C Sandstrahlen	LB	Fe-Cr-B	ca. 0,9 mm	L1, L2, L3 Q1, Q2, Q3	40x29x10

Tabelle 8: Spritzvorbereitung und Probenmaße der Referenz

Der Probering wurde auf 150°C vorgewärmt und anschließend sandgestrahlt (siehe **Tabelle 8**). Die Spritzschicht wurde mittels LB-Spritzen aufgebracht und hatte eine Dicke von ca. 0,9mm. Durch die chemischen Analysen ergab sich ein Spritzzusatz auf Fe-Cr-B Basis (siehe Kapitel 4.10).

In den metallographischen Querschliffen L1 und Q1 kann man einen sehr ähnlichen Schichtaufbau im Längs- und Querschliff erkennen, d.h. es gibt also keinen Unterschied in der Schichtqualität in Längs- und Querrichtung. Zu sehen sind sehr viele wiedererstartete

bzw. ungeschmolzene Partikel unterschiedlicher Größe. Die Oxidschlieren und auch die Oxidpartikel sind gleichmäßig verteilt und sind nicht sehr groß, wobei nur wenige Oxidnester auftreten. Es treten nur wenige runde sowie längliche kleine Poren auf. Da nur wenige Strahlmitteleinschlüsse vorhanden sind, ist von einer sehr guten Anbindung der Spritzschicht zum Substrat auszugehen, siehe **Abbildung 59**.

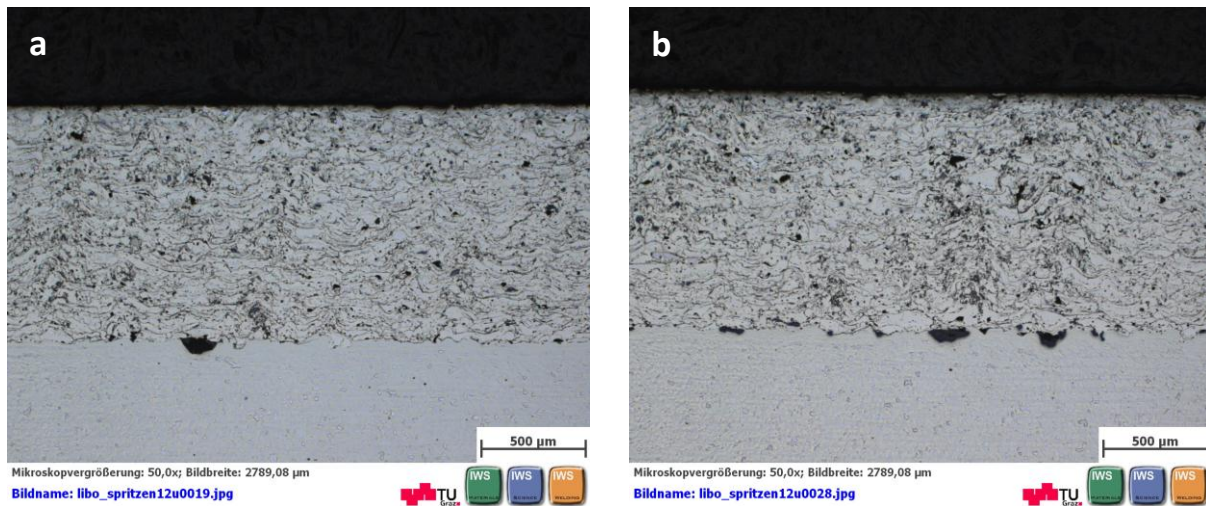


Abbildung 59: Referenz-Spritzschicht im LiMi / a) Längsschliff 1 Mitte, b) Querschliff 1 Mitte

4.3 Auswertung der Porosität

Die Quantifizierung der Poren erfolgte mittels digitaler Bildanalyse mit der Software KS 400 von Zeiss.

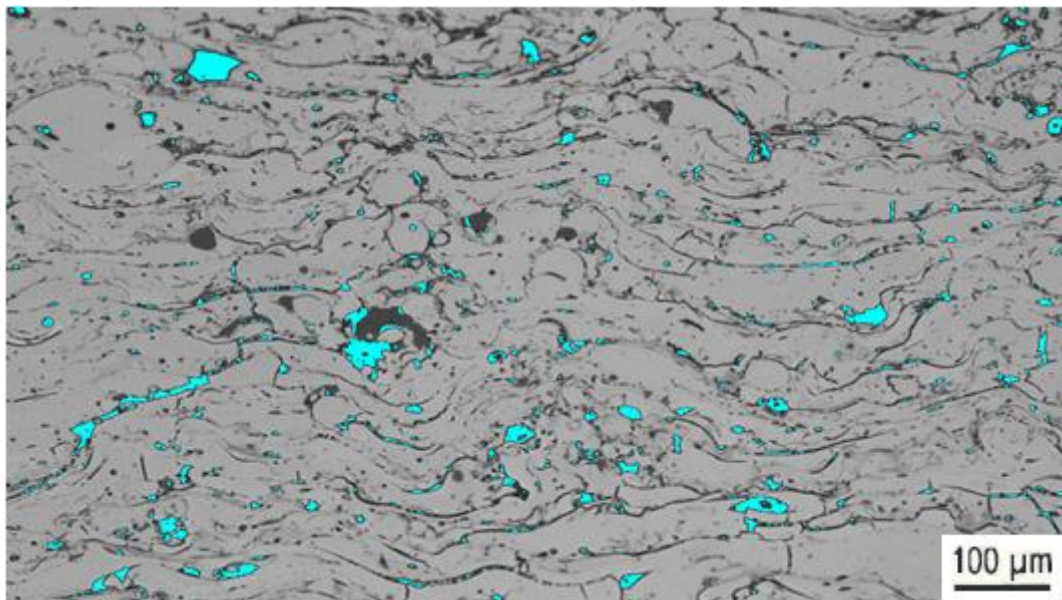


Abbildung 60: Porositätsauswertung der Referenz

Die Bildauswertung ergab für **Abbildung 60** eine Porosität von ca. 2Flächen%.

4.4 Härtemessung

Diese wurde im IWS Labor der TUG mit der Härteprüfmaschine emcoTEST M1C 010 durchgeführt. Es wird eine Vickers-Kleinlasthärteprüfung laut DIN EN ISO 6507-1, welche für thermisch gespritzte Schichten geeignet ist, angewendet. Es wurden 10 Messpunkte manuell angefahren und vermessen. Aus den Diagonalen (in μm) des Eindrucks und der Prüfkraft (ca. 300g Prüfgewicht) ergibt sich dann der Härtewert in HV0,3.

Aufgrund der hohen Porosität der Spritzschicht, ergeben sich auch eine Vielzahl an ungültigen Messungen. Es wurde stets darauf geachtet, dass die Geometrie des Härteeindrucks gültig ist, d.h. dass die Längen der Diagonalen nicht zu unterschiedlich sind. In **Abbildung 61** sind eine gültige sowie auch eine ungültige Härtemessung zu sehen.

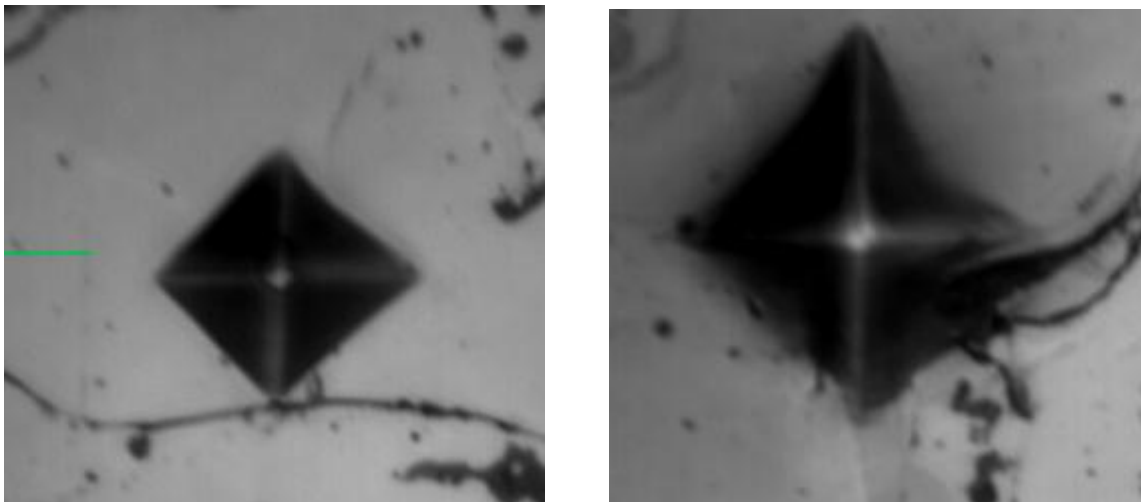


Abbildung 61: Härtemessung eines gültigen (li.) und eines ungültigen (re.) Härteeindrucks

Nach 8 gültigen Vickers- Mikrohärtemessungen wurde ein Härtemittelwert von 620 HV0,3 ermittelt.

Tabelle Ergebnisse der Härtemessungen HV0,3:

Messpunkt	Härte	Methode	$D=(D1+D2)/2$	D1 [μm]	D2 [μm]
1	456	HV 0,3	34,92	33,62	36,22
2	568	HV 0,3	31,29	30,88	31,70
3	518	HV 0,3	32,77	31,29	34,24
4	516	HV 0,3	32,83	32,39	33,28
5	743	HV 0,3	27,36	27,32	27,39
6	682	HV 0,3	28,55	28,14	28,96
7	938	HV 0,3	24,34	23,97	24,72
8	535	HV 0,3	32,25	31,91	32,59
Mittelwert	620	HV 0,3			

Tabelle 9: Ergebnisse der Referenz-Härtemessung HV0,3

4.5 Haftzugfestigkeit

Die Haftzugversuche wurden im Labor der AAG durchgeführt in Anlehnung an die Norm DIN EN 582. Die verwendete Prüfmaschine ist eine der Fa. ZWICK.

Da nur Kreissegmente für Versuche und Analysen zur Verfügung standen, mussten daraus geeignete Proben für den Haftzugversuch gewonnen werden. Daher wurden daraus Quader der Dimension $30 \times 30 \times 29 \text{ mm}^3$ herausgeschnitten und auf der Rückseite mit einem M8 Gewinde versehen, um es in die Vorrichtung der Zugmaschine geeignet einzuspannen. Für den Zugversuch wurde eine Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min . gewählt. Der Versuchsaufbau ist in ersichtlich.

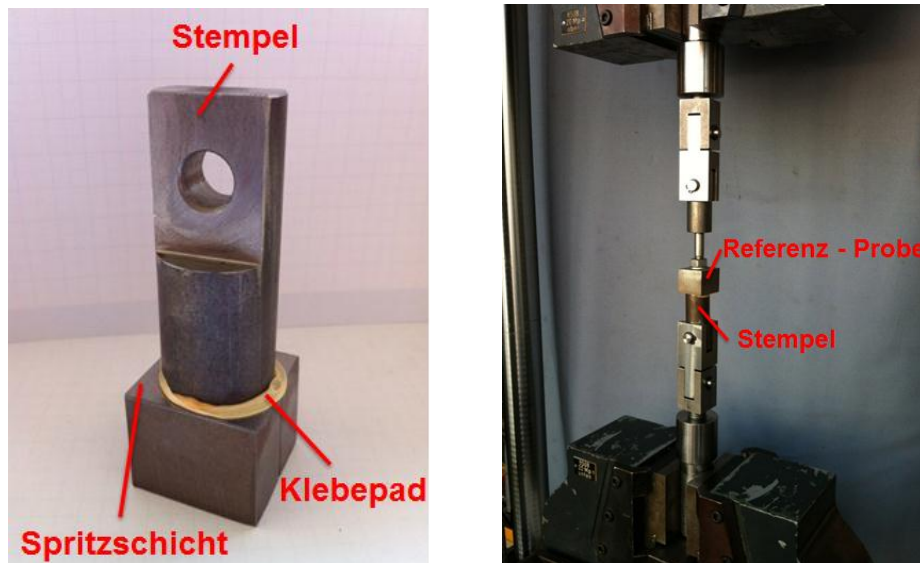


Abbildung 62: Stempel auf Spritzschicht geklebt (li.), Versuchsaufbau – Haftzugversuch (re.)

In der **Tabelle 10** sind die Ergebnisse der durchgeführten Haftzugversuche dargestellt. Die Haftfestigkeit der Schicht ergibt sich daraus zu $48,6 \text{ MPa}$, wobei es bei allen 4 Versuchen zu Adhäsionsbruch gekommen ist, d.h. die Lichtbogenspritzschicht hat sich vom Substrat gelöst. Alle weiteren Bruchbilder und zugehörigen Kraft-Weg-Verläufe der Versuche 1 bis 4 sind im Anhang (Kapitel 12.1) zu sehen.

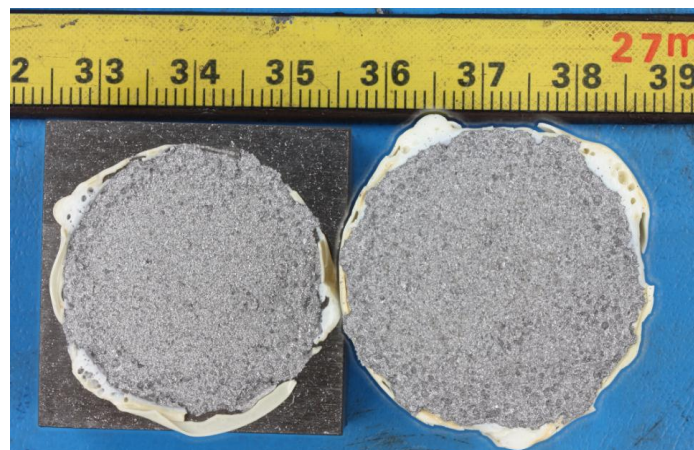


Abbildung 63: Bruchaussehen des Versuchs 3 (Adhäsionsbruch)

Haftzugversuche der Referenz Spritzschicht					
	Rm		Fm		Bruchlage
Versuch 1	43,7	MPa	21,47	kN	Adhäsionsbruch
Versuch 2	50,1	MPa	24,60	kN	Adhäsionsbruch
Versuch 3	52,0	MPa	25,54	kN	Adhäsionsbruch
Versuch 4	48,5	MPa	23,64	kN	Adhäsionsbruch
average	48,6	MPa			

Tabelle 10: Haftzugergebnisse der Referenz

4.6 Ergebnisse Eigenspannungsmessung an Referenz-Probe mittels Bohrlochmethode

In **Abbildung 64** kann man den Probering, auf dem die ES-Messung durchgeführt wurde sehen.

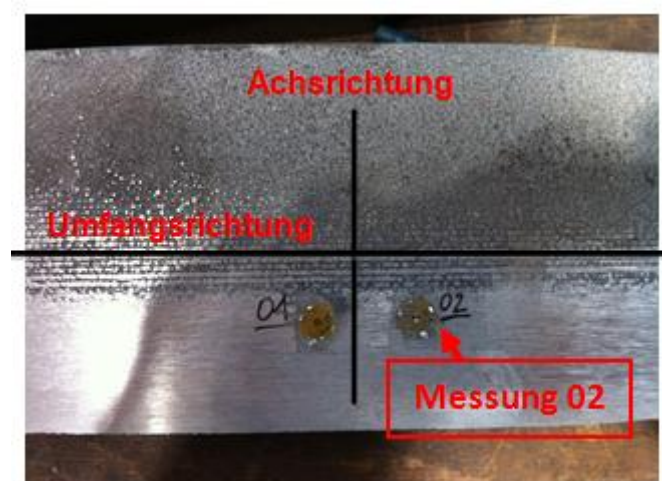


Abbildung 64: ES-Messung am Probering (Länge: 1,2m)

Es ist zu bedenken, dass der Eigenspannungszustand durch das Herausschneiden bzw. Freischneiden des 100 mm breiten Ringes vom Yankee-Trockenzylinder verändert worden ist, sowie auch das weitere Zerschneiden in Segmente. Die Messung wurde im geschliffenen Bereich durchgeführt (**Abbildung 64**). Erst die Messung 02 war als gültige Messung zu sehen, da bei der ersten Messung der Bohrer gebrochen war. Daraufhin wurde anstatt des Wolframkarbid-Bohrers ein Diamantbohrer verwendet.

Am Beginn der ES-Messung, also nahe der Oberfläche, sind die Spannungen nahezu Null. Mit der Tiefe nehmen diese zu, bis sie ihr Maximum in Umfangsrichtung bei 0,2 mm und in Achsrichtung bei 0,3 mm Tiefe erreichen. Nach dem die Spannung ihr Maximum bei 520MPa bzw. 350MPa erreicht hat, ist ein Spannungsabbau zu erkennen der vermutlich auf die Anlasswirkung zurückzuführen ist, **Abbildung 65**. D.h. am Trockenzylinder werden pro Pass 0,05 mm an Schichtdicke aufgebracht. Das schichtweise Auftragen führt zu einem

mehrmaligen Erwärmen der Spritzschicht. Bei jeder Überfahrt erreicht die Schicht Temperaturen von ca. 550°C, die zum Abbau innerer Spannungen führen.

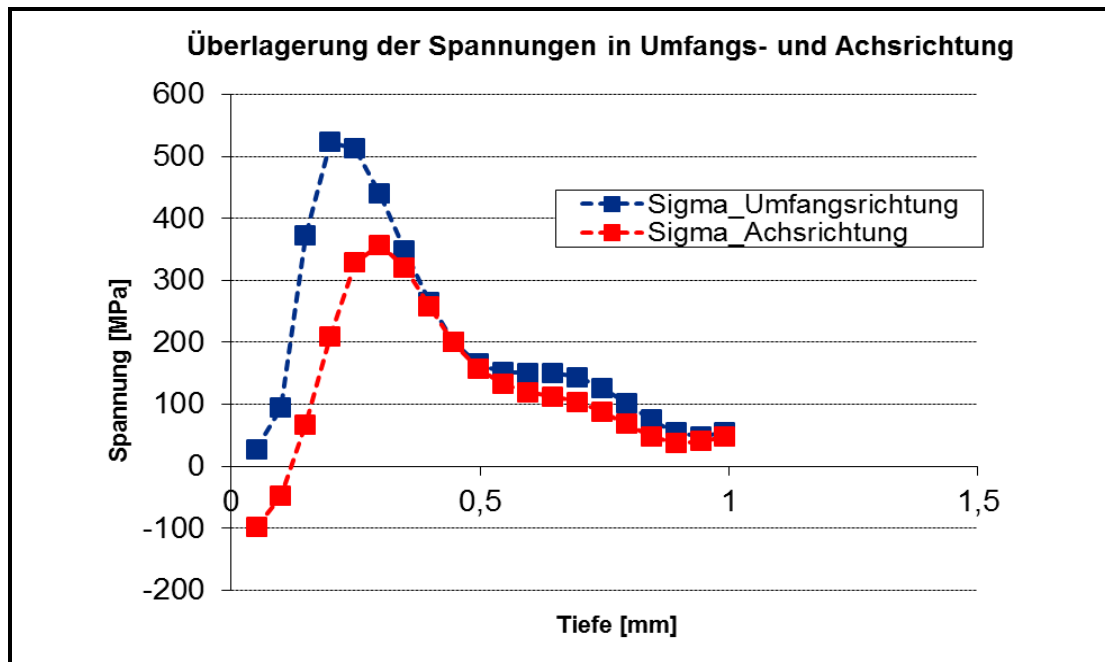


Abbildung 65: Überlagerung der Spannungen in Umfangs- und Achsrichtung der Referenz

4.7 Korrosionstest / Neutraler Salzsprühnebeltest (NSS) /Referenz und A1

4.7.1 Probenherstellung - Referenz

Aus einem Segment des Proberings wurden 12 Proben mit den Abmaßen von 100x100x25mm³, gemäß DVS Merkblatt 2310-1 normgerecht abgetrennt bzw. hergestellt (siehe dazu Anleitung zur Schliffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten DVS Merkblatt 2310-1⁸⁶). Für den Korrosionsversuch entschied man sich für 12 Proben mit dieser Dimension.

Da die Proben von einem Kreissegment getrennt wurden, waren diese leicht konvex (Radius des Yankees ca. 1830mm) und haben nicht der Norm für den NSS-Test (ÖNORM EN ISO 9227) entsprochen. Daher wurden alle 12 Proben eben geschliffen. Da die Spritzschichtdicke rund 1,2 mm betrug, war ein Ebenschleifen problemlos möglich. Nach dem Schleifen war die Schicht noch ca. 0,75mm dick (s. **Abbildung 69**), was als Mindestschichtdicke für den Einsatz am Yankeezyylinder festgelegt ist⁸⁷.

⁸⁶ DVS-Merkblatt 2310-1, Anleitung zur Schliffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten, 1999, S.2

⁸⁷ Walcher, Pflichtenheft, 2012

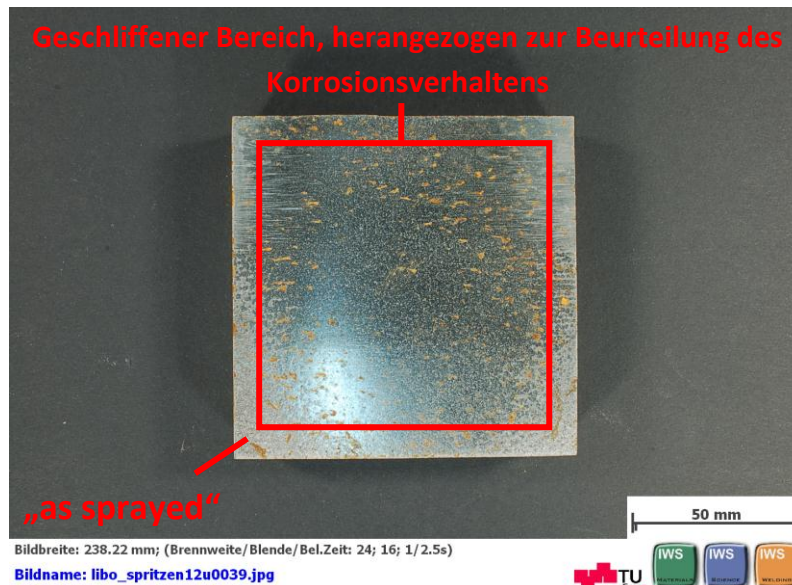


Abbildung 66: Korrosionsprobe Referenz 100x100x25mm³, eben geschliffen, nach 2h NSS-Test

Durch das Schleifen wurde eine mittlere Rautiefe Ra von 1,14 µm eingestellt. Die Temperatur der Prüfkammer betrug während der gesamten Prüfung 35°C. Der Solebehälter wurde zu Beginn der Prüfung mit der Lösung befüllt. Dabei wurden 130 Liter Wasser mit 6,5 kg NaCl gelöst. Der pH-Wert wurde potentiometrisch ermittelt und hatte am Anfang einen Wert von 6,62. Die Dichte betrug $\rho = 1,035 \text{ kg/m}^3$. Die Entnahme der Proben erfolgte laut Empfehlung der Norm. Zyklische Entnahme: 2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h und 1000h. In **Abbildung 67** ist die Anordnung der Proben in der Prüfkammer dargestellt.

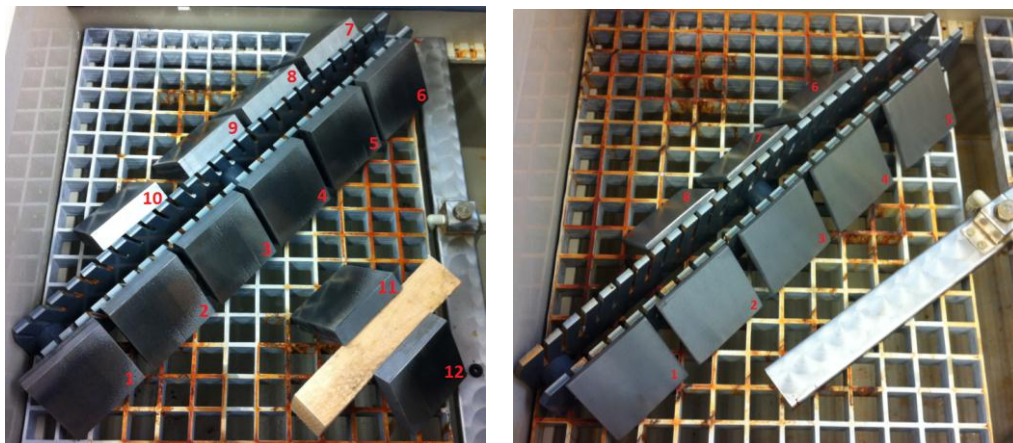
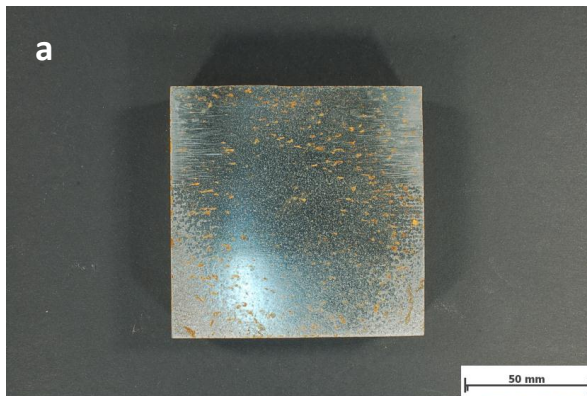


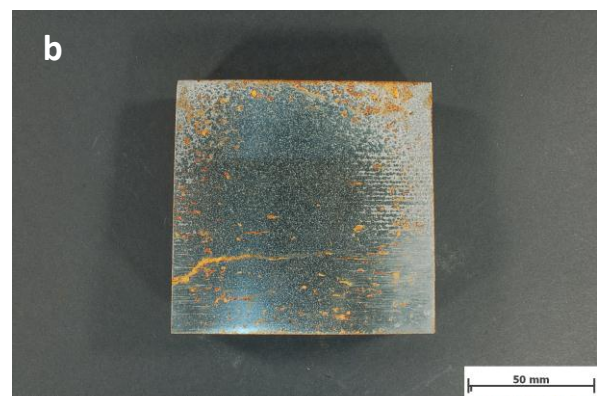
Abbildung 67: Anordnung der Proben in der Prüfkammer Referenz (li.), A1 (re.) / IWS TU Graz

4.7.2 Visuelle Prüfung des Korrosionsfortschritts - Referenz

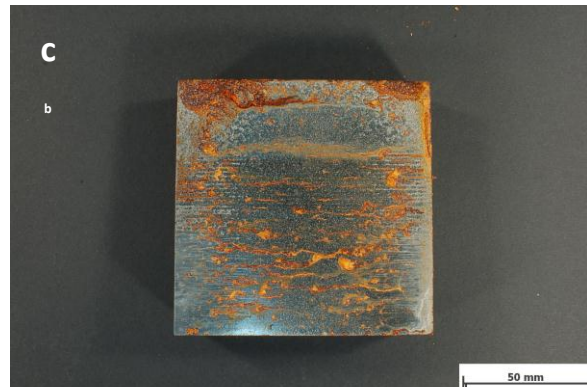
Erste Korrosionsstellen sind bereits nach 2h NSS-Test aufgetreten. Der Angriff des Mediums erfolgt in den nach oben hin offenen Poren (vgl. Abb. Metallographie). Nach 8 Proben, d.h. nach einem Zeitintervall von 287h wurde der NSS-Test abgebrochen da sich bereits ein Rostbelag über allen Probeoberflächen gebildet hat bzw. keine metallische Oberfläche mehr zu erkennen war.



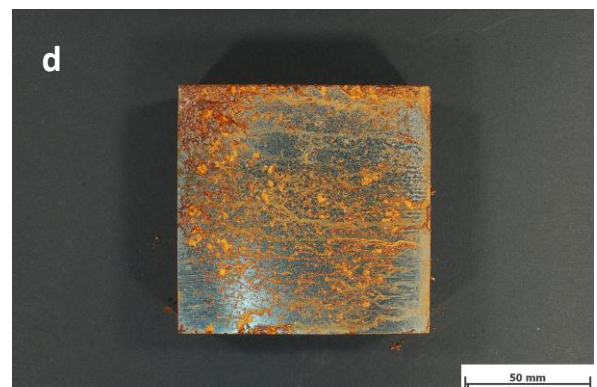
Bildbreite: 238.22 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 16; 1/2.5s)
 Bildname: libo_spritzen12u0039.jpg



Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 16; 1/2.5s)
 Bildname: libo_spritzen12u0040.jpg



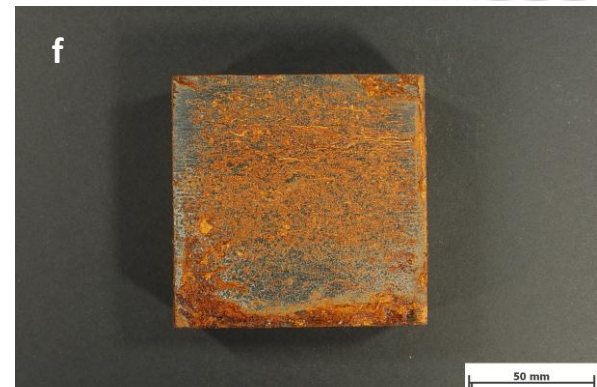
Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 20; 1/1.6s)
 Bildname: libo_spritzen12u0041.jpg



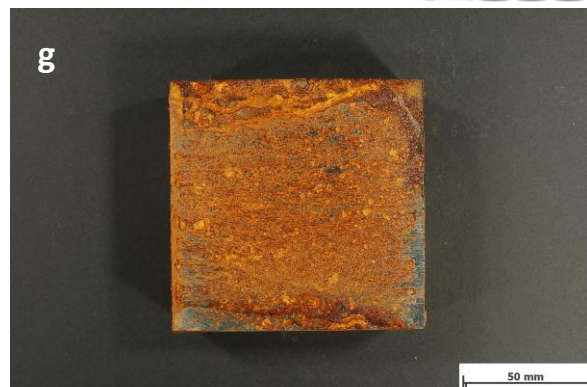
Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 16; 1/3s)
 Bildname: libo_spritzen12u0042.jpg



Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 9; 1/8s)
 Bildname: libo_spritzen12u0044.jpg



Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 9; 1/8s)
 Bildname: libo_spritzen12u0045.jpg



Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 9; 1/10s)
 Bildname: libo_spritzen12u0046.jpg



Bildbreite: 233.35 mm; (Brennweite/Blende/Bel.Zeit: 24; 9; 1/8s)
 Bildname: libo_spritzen12u0047.jpg



Abbildung 68: Korrosionsfortschritt nach a)2h, b)6h, c)24h, d)48h, e)96h, f)168h, g)240h, h)287h

4.7.3 Anfertigung metallographischer Querschliffe - Referenz

Von den Proben, die nach 6h, 48h, 168h und 287h entnommen wurden, sind Schliffe angefertigt und im Lichtmikroskop untersucht worden.

An den lichtmikroskopischen Aufnahmen in **Abbildung 69** ist zu sehen, dass nach 6h noch kein Korrosionsschaden eingetreten ist. Erst nach 48h wurde ein gleichmäßiger Flächenabtrag festgestellt. An den Proben nach 168h und 287h NSS-Test war zu sehen, dass das Korrosionsmedium in die, nach oben hin offenen, Poren eindringt und sich entlang des lamellenartigen Gefüges parallel zu Oberfläche in einer Tiefe von 0,3mm fortpflanzt. Wie aus den Eigenspannungsmessungen hervorgegangen ist, liegt die höchste Eigenspannung in eben dieser etwa 0,3mm Tiefe. Das heißt, dass es sich hier möglicherweise um Spannungsrisskorrosion handelt. Positiv zu erwähnen ist, dass es zu keinem Angriff des Substrates nach 287h NSS-Test gekommen ist.

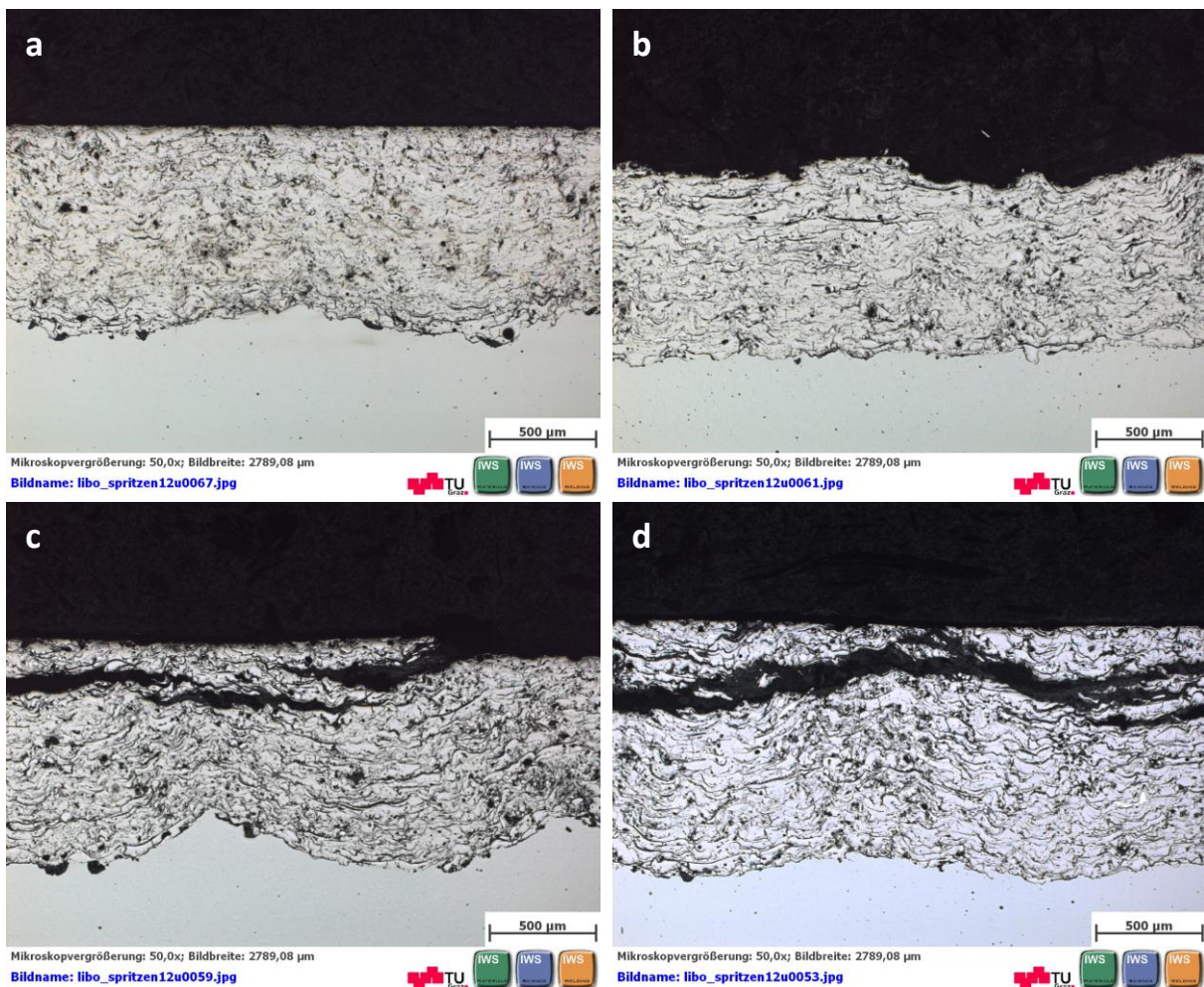


Abbildung 69: Metallographische Querschliffe nach a)6h, b)48h, c)168h, d)287h im Lichtmikroskop, ungeätzt

4.7.4 Probenherstellung – A1

Die A1-Spritzschicht wurde, mit der LB-Anlage OSU der Fa. Sulzer, auf Platten der Dimension 100x100x6mm³ aufgebracht und anschließend auf einen mittleren Rauheitswert von 0,45 µm geschliffen (Schichtdicke ca. 0,4mm). Das Korrosionsmedium wurde auf die gleichen Werte wie bei der Referenz-Korrosionsprüfung eingestellt.

4.7.5 Visuelle Prüfung des Korrosionsfortschritts – A1

Wie auch bei der Referenz sind bereits nach 2h NSS-Test erste Rostbeläge zu erkennen. Der Angriff des Mediums (NaCl) beginnt auch an den nach oben hin offenen Poren als erstes. Der NSS-Test wurde nach 287h (8 Proben) wiederum abgebrochen um die Referenz mit der A1-Spritzschicht im Querschliff vergleichen zu können. Vergleicht man die Korrosionsfortschrittsbilder nach 287h so kann man sehen, dass an der A1-Spritzschicht noch metallische Oberfläche (ca. 10%), im Gegensatz zur Referenz, zu erkennen ist.

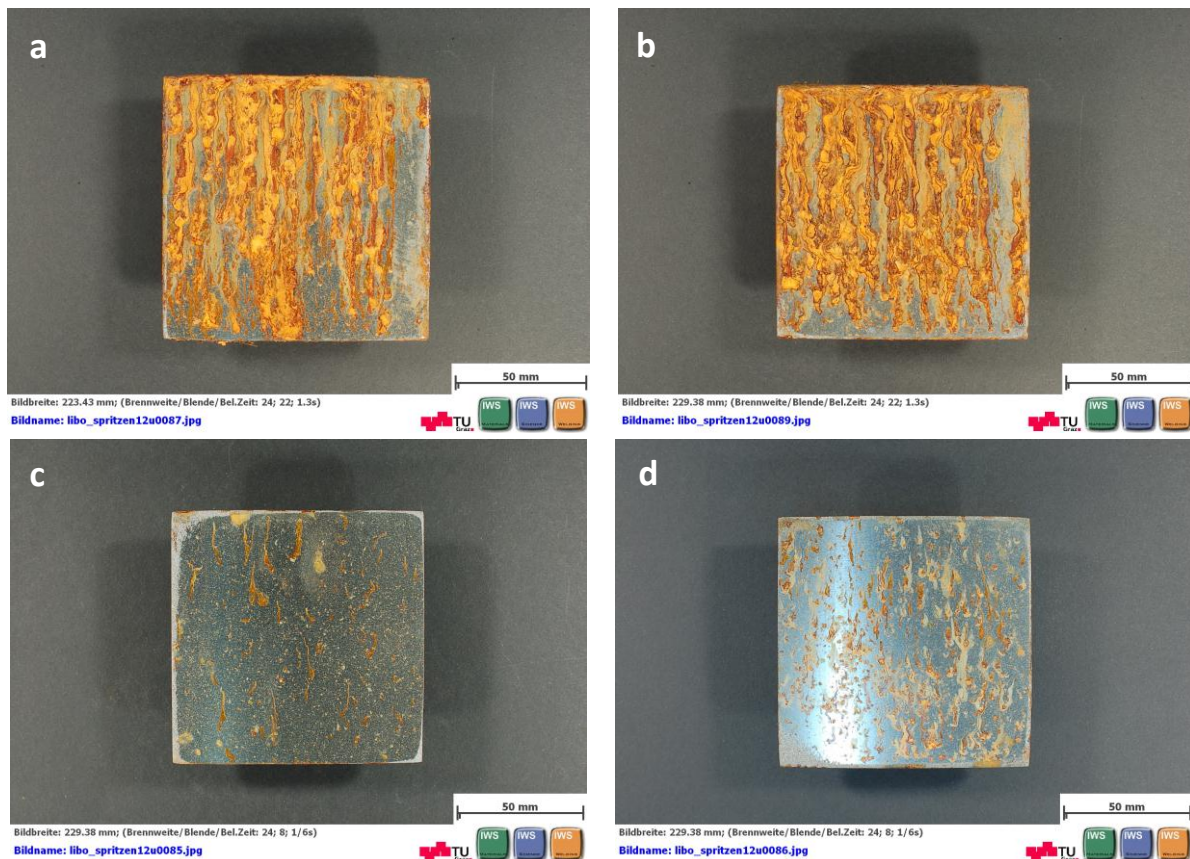


Abbildung 70: Korrosionsfortschritt nach a) 2h, b) 6h, c) 24h, d) 48h

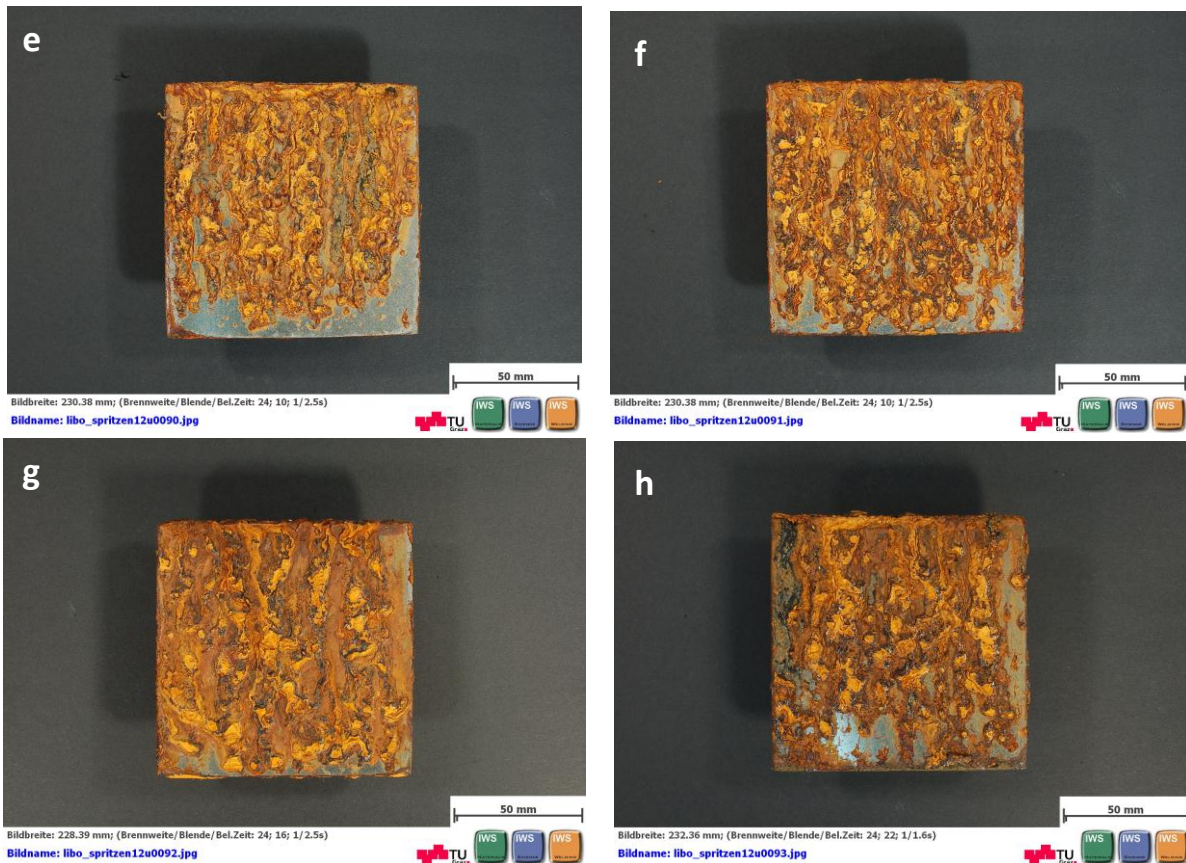
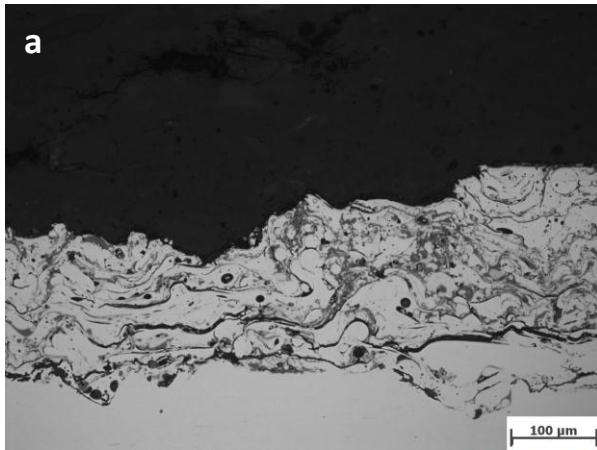


Abbildung 71: Korrosionsfortschritt nach e) 96h, f) 168h, g) 240h, h) 287h

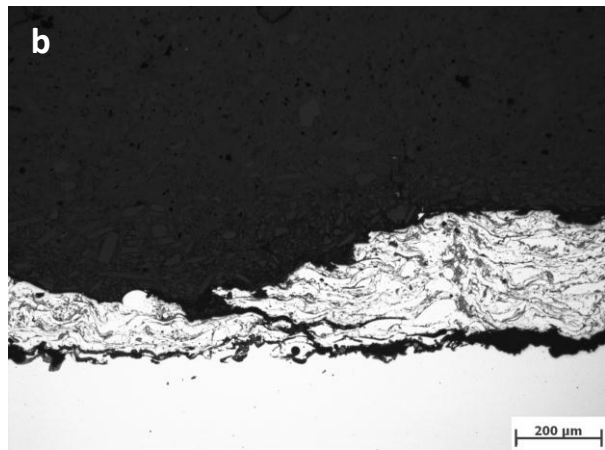
4.7.6 Anfertigung metallographischer Querschliffe – A1

Es wurde wiederum von den Proben, die nach 6h, 48h, 168h und 287h entnommen wurden, Schliffe angefertigt und im Lichtmikroskop untersucht.

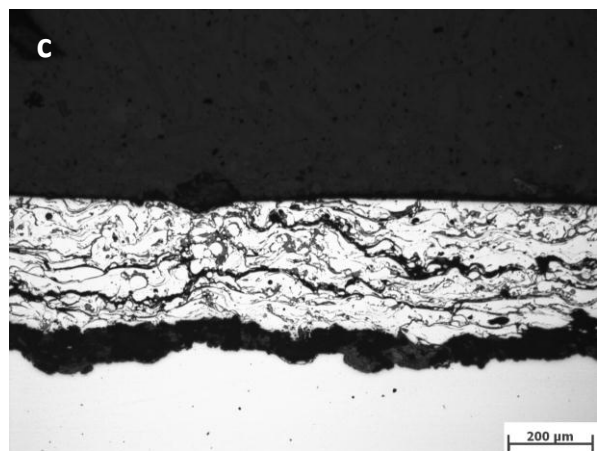
An der Aufnahme **Abbildung 72 a** kann man sehen, dass bereits nach 6h ein Korrosionsschaden aufgetreten ist. Es kommt zu einem flächenmäßigen Abtrag, wie es der Fall bei der Referenz erst nach 48h ist. An der Probe nach 48h sieht man, dass sich das Medium entlang einer Oxidschliere fortpflanzt bis es schlussendlich das Substrat erreicht. Es kommt zum Ablösen der Spritzschicht vom Substrat. An den Proben nach 168h und 287h sieht man, dass sich die Spritzschicht komplett vom Substrat gelöst hat. Bei der Referenz konnte man ein Fortschreiten der Korrosion in der Tiefe (0,3mm) der höchsten Eigenspannung feststellen. Ob es hier zur Ablösung der Schicht aufgrund von zu hohen Eigenspannungen am Interface kommt oder ob es sich um evtl. eine schlechte Substratvorbehandlung (zu wenig gestrahlt) handelt müsste in weiteren Versuchen untersucht werden.



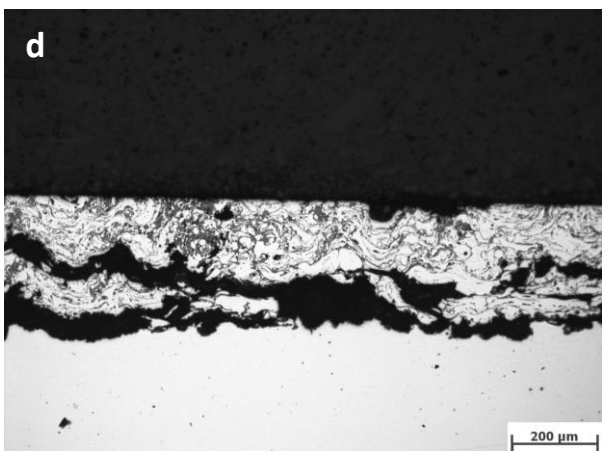
Mikroskopvergrößerung: 200,0x; Bildbreite: 697,27 μm
 Bildname: libo_spritzen12u0101.jpg



Mikroskopvergrößerung: 100,0x; Bildbreite: 1394,54 μm
 Bildname: libo_spritzen12u0104.jpg



Mikroskopvergrößerung: 100,0x; Bildbreite: 1394,54 μm
 Bildname: libo_spritzen12u0103.jpg



Mikroskopvergrößerung: 100,0x; Bildbreite: 1394,54 μm
 Bildname: libo_spritzen12u0109.jpg



Abbildung 72: Korrosionsfortschritt am Schliff nach a)6h, b)48h, c)168h, d)287h

4.8 Verschleißprüfung

4.8.1 Auswahl der Spritzschicht im Vergleich zur Referenz

Es wurde die Referenz und die A1 Spritzschicht auf Verschleiß geprüft. Die Letztere wurde mit einem Spritzdraht hergestellt, der insgesamt die besten Verarbeitungs- und Schichteigenschaften aufweist. Dazu wurden am Markt verfügbare Spritz- bzw. Fülldrähte der Legierungssysteme verglichen, siehe **Tabelle 11**.

Drahtbezeichnung	Legierungssystem
GTV 50.98.6	Fe-Cr-Si-B-Mn
GTV 50.97.6	Fe-Cr-C-Si-B
SM 8222	Fe-Cr-C-Mn
SM 8295	Fe-Cr-B-Mn-Si
Castolin 595	Fe-Cr-B-Mn-Si
An-35-Sp	Fe-Cr-B
A1	Fe-Cr-Nb-B-C
Mogul R50	Fe-Cr-B-Si-Mn
Metcoloy 5	Fe-Cr-Mn-Ni-Si-C
Metcoloy 2	Fe-Cr-Mn-Ni-C-Si

Tabelle 11: Legierungssysteme der verfügbaren Spritz- bzw. Fülldrähte

4.8.2 Probenherstellung, -eigenschaften und Ergebnisse

In der **Tabelle 12** kann man die Daten der Probenvorbereitung für den Verschleißtest sehen. Man versuchte die Referenz auf einen Ra-Wert von 0,45µm zu schleifen, was aber nicht möglich war.

	REFERENZ	A1
mittlere Rautiefe Ra	1,14µm	0,45µm
Härte	620 HV0,3	685 HV0,3
Schichtdicke	0,9mm	0,35mm

Tabelle 12: Probenherstellung für Verschleißversuch Referenz und A1

Die Verschleißprüfung für beide Spritzschichten erfolgte ausschließlich unter den in Kapitel 3.10.3/ **Tabelle 6** angeführten Prüfbedingungen. Die Ergebnisse der Referenzprobe und der A1-Probe sind in **Tabelle 13** sowie **Tabelle 14** dargestellt.

Prüfdauer [h]	Probe	Masse vor Prüfung [g]	Masse nach Prüfung [g]	Δ [g]
12	E-1-2	27,4810	27,4685	0,0125
24	E-1-3	27,5381	27,5148	0,0233
36	E-1-4	27,5671	27,5313	0,0358
48	E-1-5	27,4356	27,3929	0,0427
60	E-1-6	27,2708	27,2614	0,0094

Tabelle 13: Verschleißergebnisse der Referenz

Prüfdauer [h]	Probe	Masse vor Prüfung [g]	Masse nach Prüfung [g]	Δ [g]
12	A1	32,9687	32,9643	0,0044
24	A1	32,8635	32,8384	0,0251
36	A1	32,9385	32,9187	0,0198
48	A1	32,9566	32,9380	0,0186
60	A1	33,0945	33,0835	0,0110

Tabelle 14: Verschleißergebnisse A1-Spritzdraht

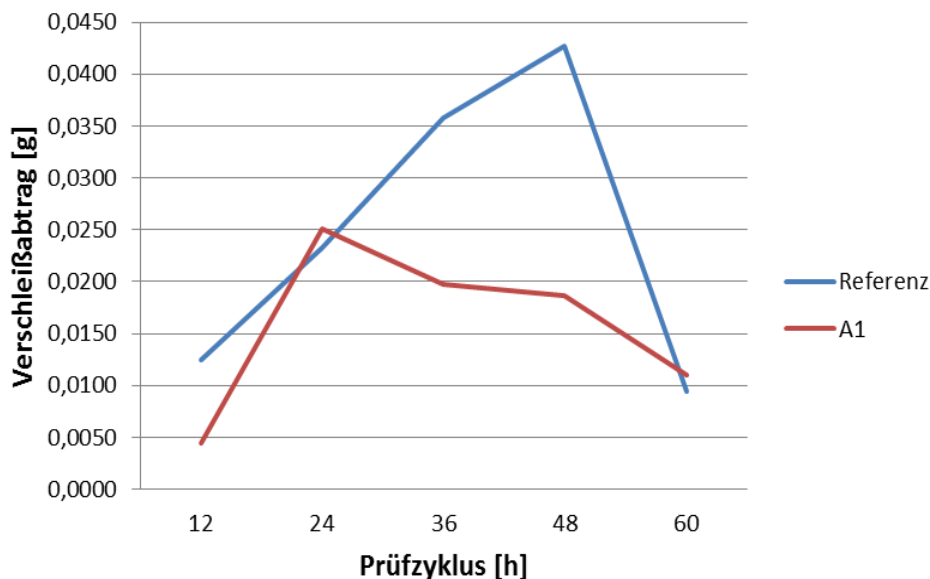


Abbildung 73: Verlauf Massenverlust durch Verschleiß - Vergleich Referenz mit A1

Der Massenverlust der Referenz steigt bis zu einer Prüfzeit von 36h relativ konstant an und beträgt ca. 2mg/h. Im Zeitintervall von 36 bis 48h verringert sich dieser auf 0,5mg/h. Worauf die Massenzunahme im Zeitintervall von 48h auf 60h zurückzuführen ist, muss noch näher untersucht werden.

Der Masseverlust des A1 steigt bis zu einer Prüfzeit von 24h sehr schnell an und beträgt 1mg/h. Ab 24h Prüfzeit nimmt der Masseverlust ab, d.h. der Probe-Streifen 3 hat nach 36 h einen geringeren Verschleißabtrag als Streifen 2 nach 24h. Der Masseverlust nimmt im Zeitintervall von 36h bis 60h weiter ab. Worauf dies zurückzuführen ist muss noch näher untersucht werden – möglicherweise kann dies auf einen Korrosionsangriff zurückgeführt werden.

Fazit:

Vergleicht man den Gesamtmasseverlust vom A1- und Referenz-Spritzdraht so sieht man, dass der A1 einen um 36% geringeren Verschleißabtrag zur Referenz hat.

Der Gesamtgewichtsverlust des A1 beträgt 78,9mg und der der Referenz 123,7mg bei einer Prüfzeit von 60h. Das ergibt einen durchschnittlichen Gewichtsverlust des A1 Spritzdrahtes von 15,8mg/Intervall und der Referenz von 24,7mg/Intervall.

4.9 REM mit EDX Auswertungen und Mapping von Fülldraht und Spritzschicht

4.9.1 Querschliff Referenz Spritzdraht

Hierbei handelt es sich um einen Fülldraht, der bereits auf Yankee-Trockenzylindern mittels Lichtbogenspritz-Prozess mit Erfolg eingesetzt wurde. In **Abbildung 75a** ist eine REM-Aufnahme des metallographischen Querschliffes (RE-Bild), sowie die EDX-Elementen-Mappings von Fe, Cr, Si, Mg und Al dargestellt. Zu sehen ist, dass das Fülldraht-Band aus Eisen Fe, d.h. aus unlegiertem Stahl, besteht.

Im Inneren bzw. im Füllungspulver sind lediglich Fe-Spuren zu erkennen. Der Hauptbestandteil der Füllung (ca. 80%) besteht aus Cr-Körnern, die bis zu etwa 0,2mm groß sind. Einige Körner bestehen aus Silizium Si bzw. sind Si-hältig. Die Mappings von Mg und Al decken sich, d.h. einige Körner, die beide Elemente enthalten, sind zu finden. Es konnte weder in der Füllung, noch im Band Mangan gefunden werden. Über den Anteil bzw. der Verteilung von Kohlenstoff C und Bor B können hier keine Aussagen getroffen werden, da diese „leichten“ Elemente geringer Ordnungszahl mit dem REM EDX-Detektor des IWS Instituts nicht analysiert werden können. In **Abbildung 76** sind das EDX-Gesamtspektrum und das zugehörige Gesamtmapping zu sehen. Es treten keine weiteren metallischen Elemente, wie in **Abbildung 76** dargestellt, auf. Künftig sollte überprüft werden, ob nicht auch Sauerstoff bzw. Metalloxide in der Füllung vorliegen.

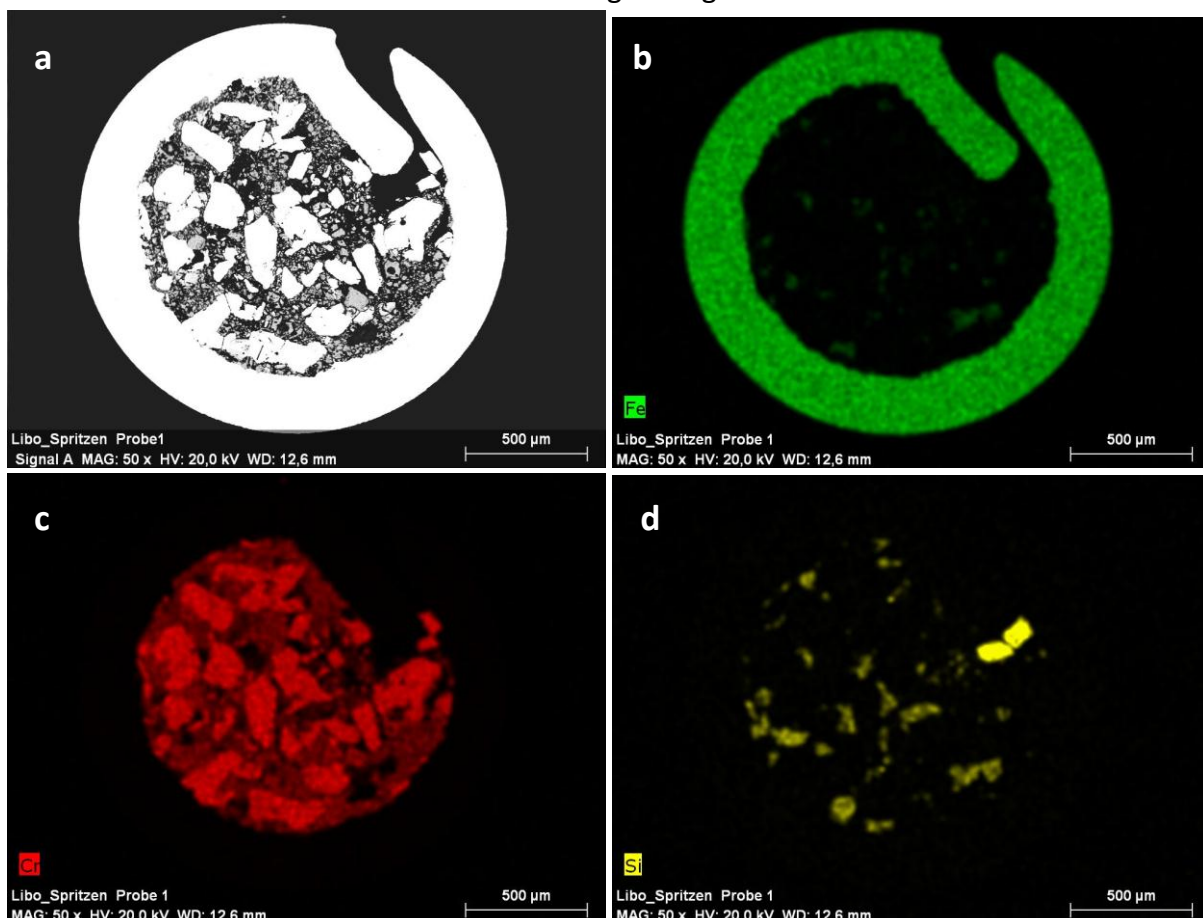


Abbildung 74: a) REM Aufnahme des Querschliffes (RE Bild) sowie EDX-Elementen-Mappings von b)Fe-Mantel, c)Cr, d)Si - Referenz Fülldraht

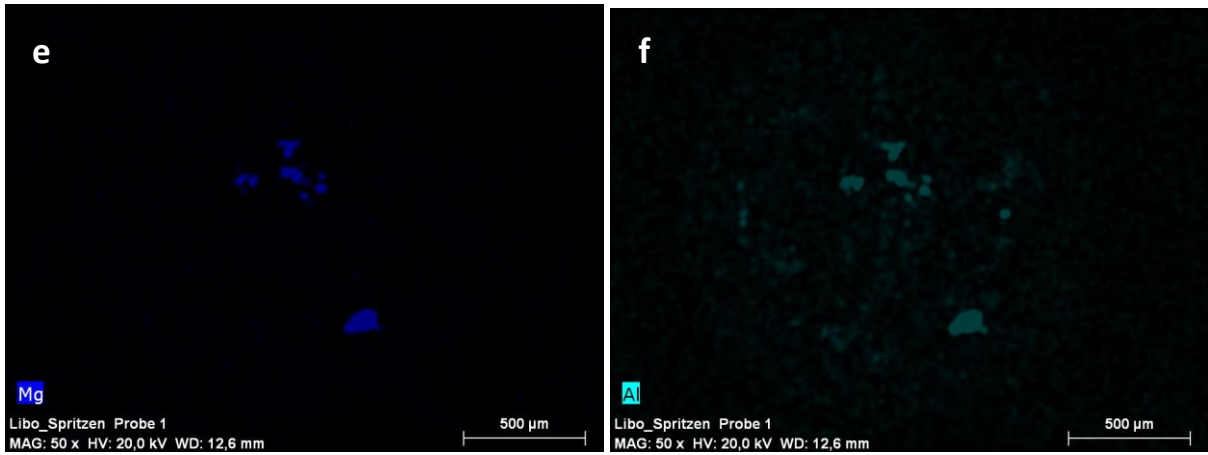


Abbildung 75: EDX-Elementen-Mappings von e)Mg, f)Al - Referenz Fülldraht

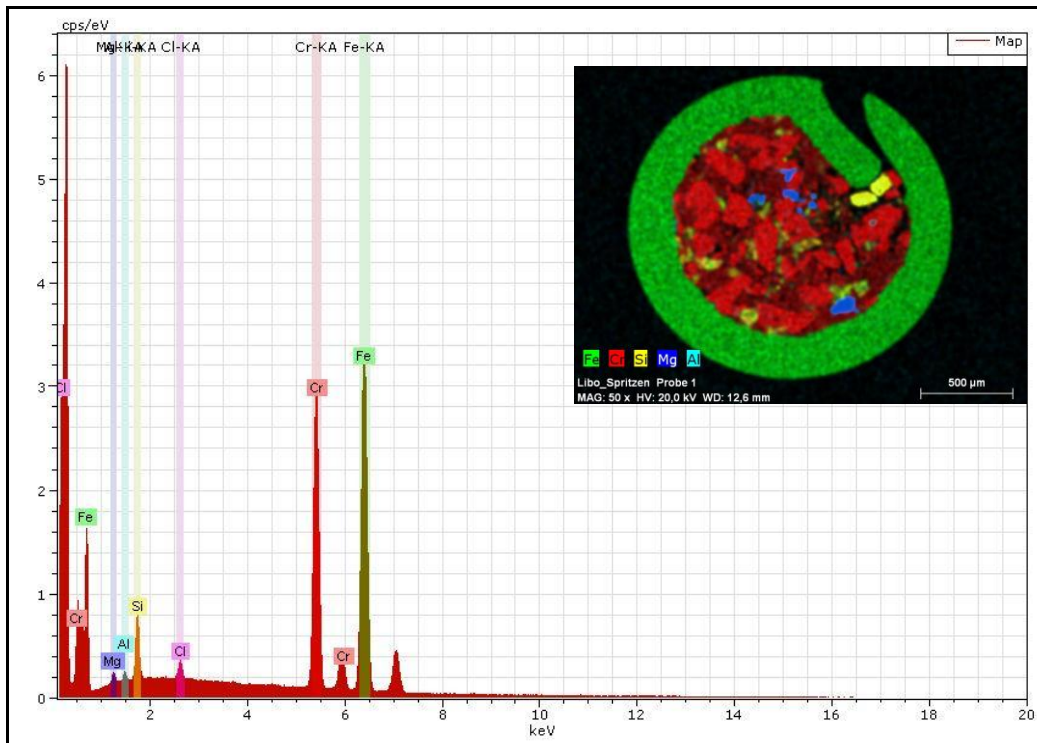


Abbildung 76: EDX-Gesamtspektrum und zugehöriges Gesamtmapping – Referenz Fülldraht

4.9.2 Querschliff Referenz-Spritzschicht

In **Abbildung 77** ist ein Ausschnitt der Spritzschicht im REM zu sehen (SE Bild). Links ist das Einbettmittel zu sehen, rechts das Substrat (S355 Stahl). Entlang des grünen Pfeiles wurde über den Querschnitt der Spritzschicht ein EDX-Linescan der Elemente Fe, Cr, Si, C und Al durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Fe-Gehalt im Bereich von 55% und der Cr-Gehalt bei ca. 35% liegt. Diese zwei Hauptbestandteile zeigen relativ starke Streuungen, was in der „Natur“ des Lichtbogenspritz-Prozesses (mit Druckluft bzw. ohne Schutzgas) liegt, sowie der relativ groben Cr-Körner in der Füllung. Die Konzentration der Elemente Si, Al bzw. C liegen unter 5%, wobei Si und Al kleine Konzentrationen zeigen. **Abbildung 77** zeigt einen EDX-Linescan aus einem Teilbereich der des Spritzschicht Querschliffes. Wiederum zeigt sich die relativ inhomogene Verteilung von Fe und Cr und auch die vereinzelt Peaks von Al und Si. Auffällig ist ein rundliches Partikel in dem ein höherer Cr-Gehalt festgestellt wurde. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um ein nicht ganz aufgeschmolzenes Cr-Korn aus der Fülldraht-Füllung. Ferner zu sehen sind Poren (schwarz erscheinend) und mittelgraue, oxydische Partikel.

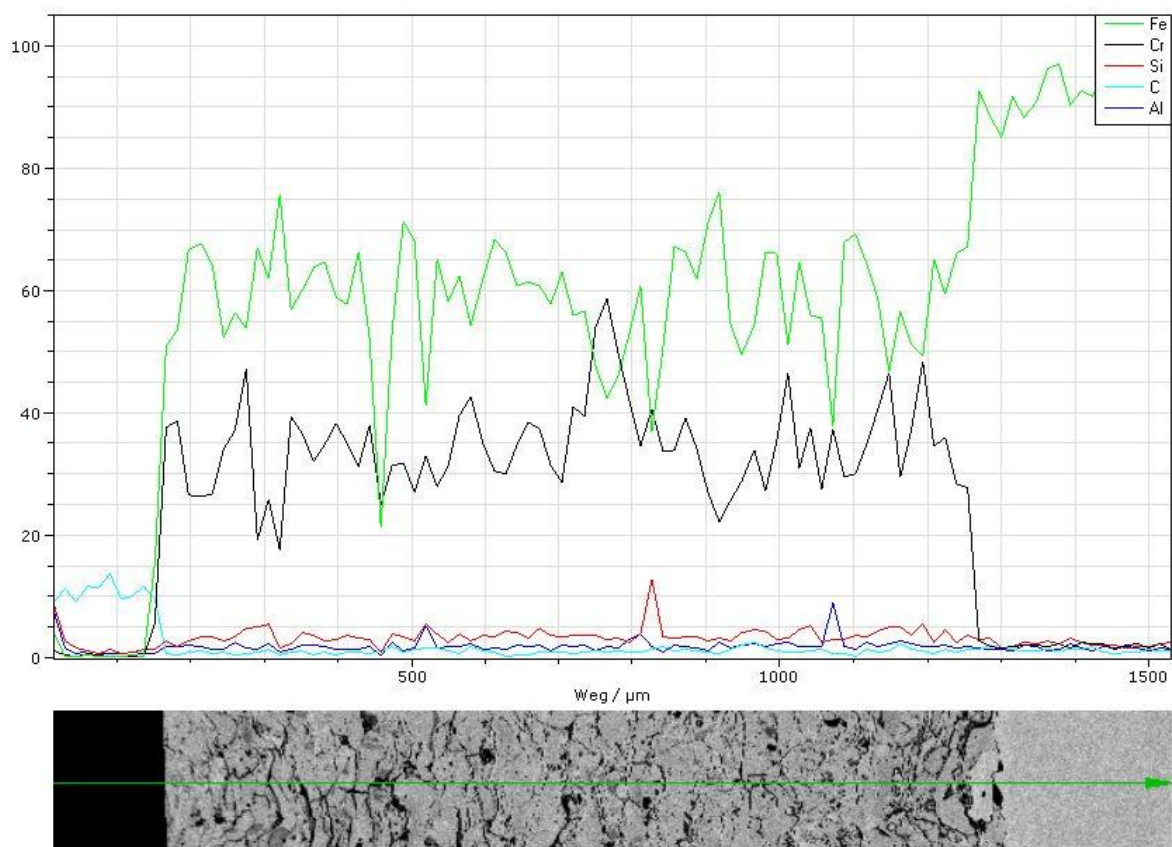


Abbildung 77: Linescan über die Spritzschichtdicke – Referenz / IWS TU Graz

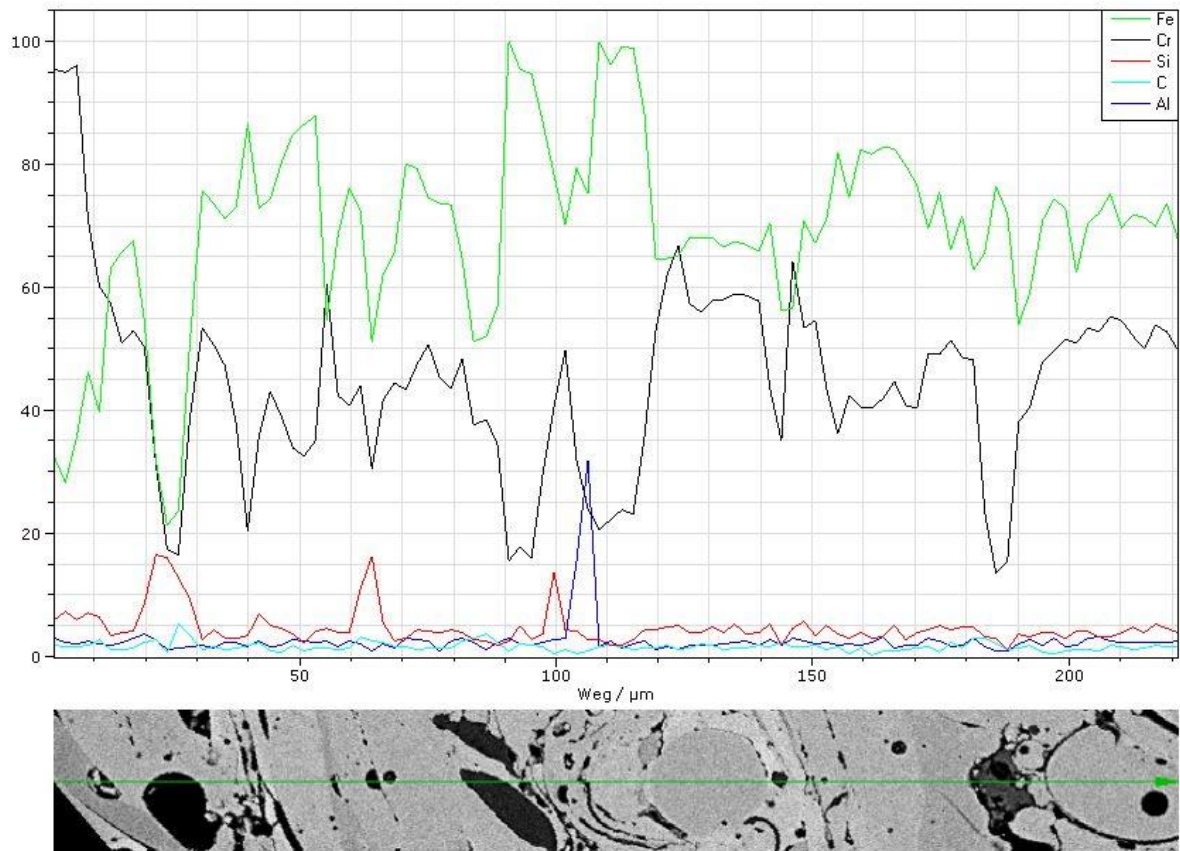


Abbildung 78: Linescan über Teilbereich der Spritzschichtdicke – Referenz / IWS TU Graz

In **Abbildung 79a** ist eine REM-Aufnahme (RE Bild) im Bereich des Linescans in **Abbildung 78** zu sehen. Das Eisen Fe ist bis auf die auftretenden Poren sehr gleichmäßig verteilt. Chrom Cr zeigt eine ebenso gleichmäßige Verteilung, wobei einige kleinere Bereiche auftreten in denen kein Cr vorhanden ist (schwarz). Ein höherer Sauerstoff-Gehalt tritt im Bereich der Poren auf. Al und C zeigen nur wenige Partikel in denen diese Elemente in höherer Konzentration vorkommen.

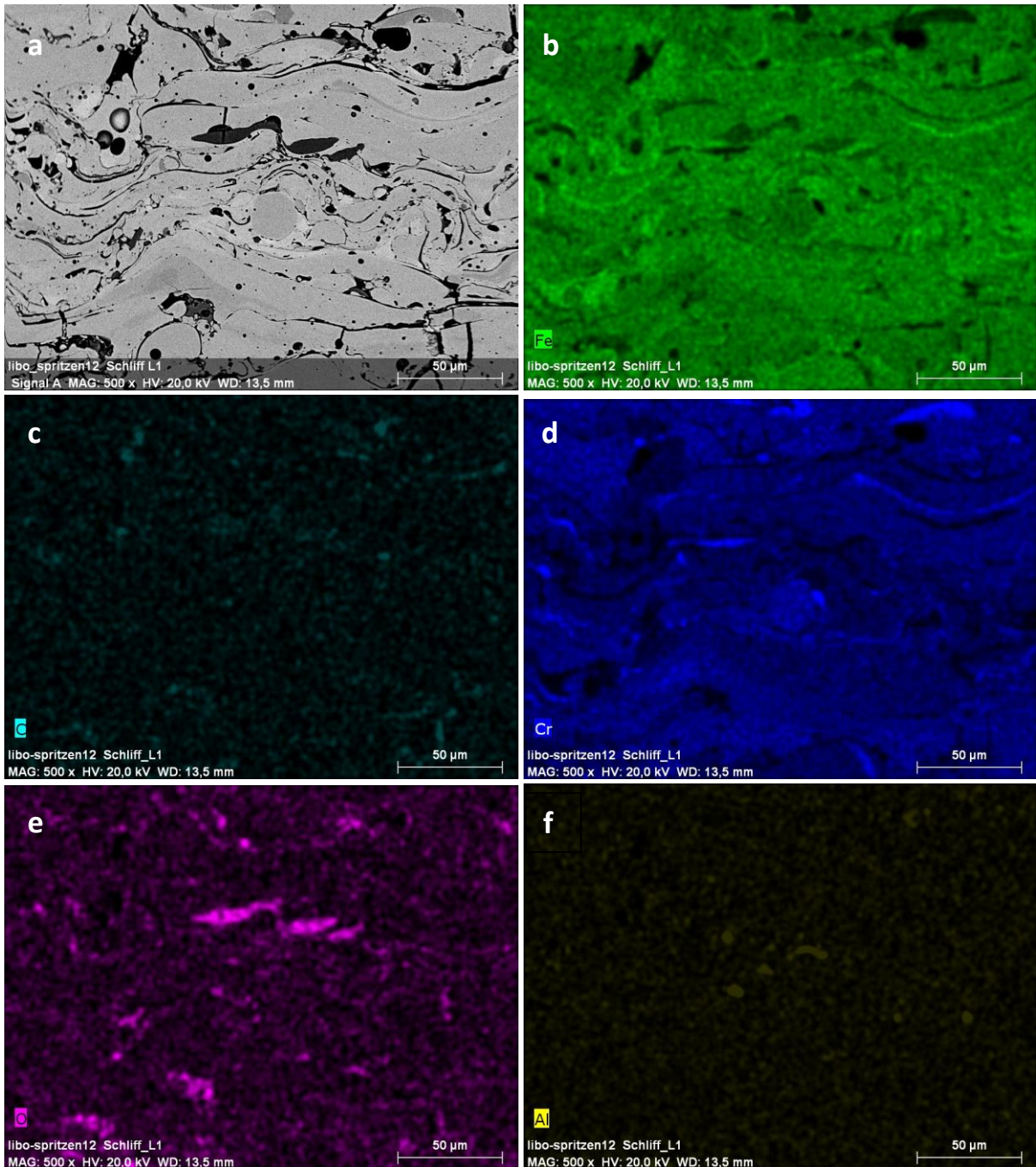


Abbildung 79: a) REM-Aufnahme des metallographischen Schliffes (RE Bild) sowie EDX-Elementen-Mappings von b)Fe, c)C, d)Cr, e)O, f)Al - Referenz-Spritzschicht

In **Abbildung 80** kann man das EDX-Gesamtspektrum und das zugehörige überlagerte Mapping der Elemente Fe, Cr und O sehen. Es treten im Gesamtspektrum die Elemente Fe, Cr, Si und Al auf. Vergleicht man das relative Peak-Verhältnis Fe/Cr mit dem Gesamtspektrum des Fülldrahtes in **Abbildung 76**, so ist zu erkennen, dass durch den Spritzprozess mehr Cr als Fe verloren geht (Abbrand in Form von Staub bzw. Schmauch).

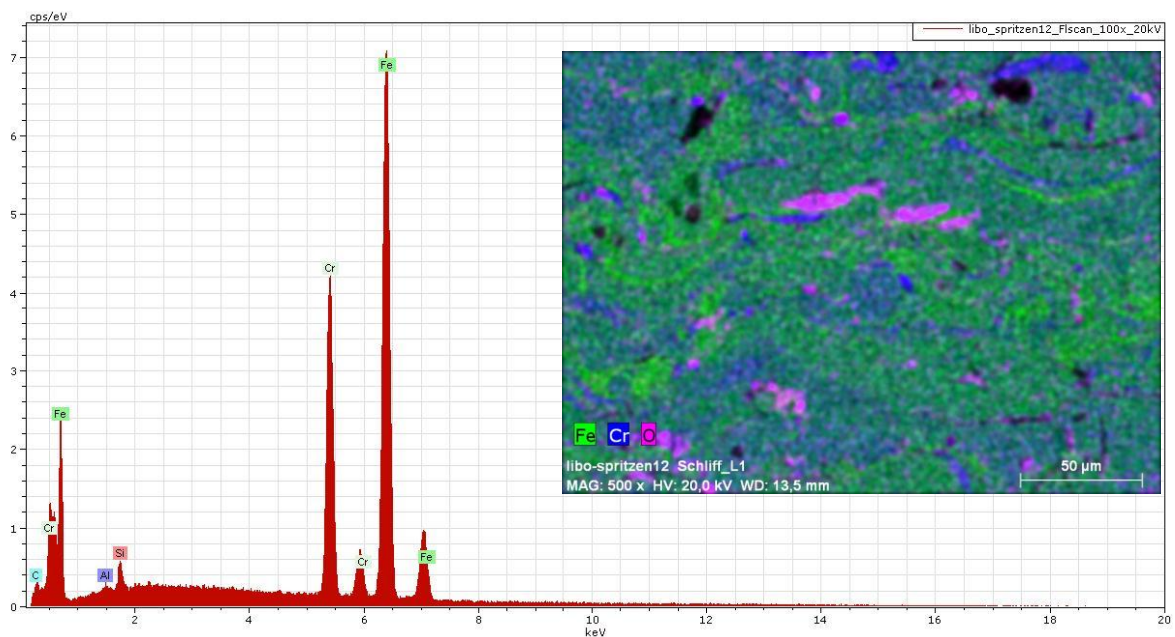


Abbildung 80: EDX-Gesamtspektrum & zugehöriges Mapping Fe-Cr-O – Referenz Spritzschicht / IWS TU Graz (20 keV)

4.9.3 Querschliff Referenz-Spritzschicht – EDX mit In Lens Detektor (FELMI ZFE TU Graz)

Diese Analysen mit dem In Lens Detektor wurden durchgeführt, um festzustellen in welcher Form die leichten Elemente Bor B und Kohlenstoff C vorliegen, da diese Teil des Legierungssystems Fe-Cr-B-(C) sind. An Hand der durchgeführten Spotskans ist ersichtlich, dass B sowie auch C in den oxydischen Bereichen der Spritzschicht vorkommt, d.h. es liegen darin vermutlich B-Oxide vor, **Abbildung 82**. Des Weiteren wurden Fe- und Cr-Oxide detektiert, sowie Bor-Carbide und Cr-Carbide.

Es ist bekannt, dass harte Partikel, wie die detektierten Carbide und Oxide auf Grund ihrer Härte die Verschleißbeständigkeit deutlich erhöhen. Wie hoch der Anteil bzw. das Verhältnis derselben zueinander sein soll, wäre künftig noch näher zu analysieren. Ebenso muss bedacht werden, dass nicht zu viel Chrom in Form von Carbiden und Oxiden abgebunden wird, um nicht unter die Resistenzgrenze (<13%) zu fallen, was sich in der Folge wahrscheinlich in einer deutlichen Verringerung der Korrosionsbeständigkeit niederschlagen würde, da dabei zu wenig Cr vorliegen würde, um Passivschichten aufzubauen.

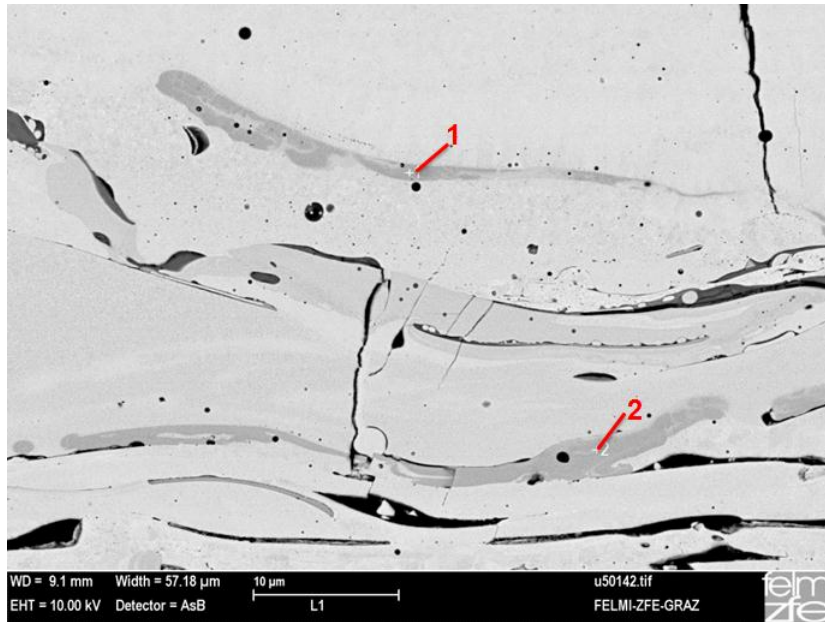


Abbildung 81: REM Aufnahme Spritzschicht Querschliff (RE Bild) – Teilbereich Referenz Spritzschicht; Spotskans 1 und 2 / LEO 1530 Gemini am FELMI-ZFE TU Graz

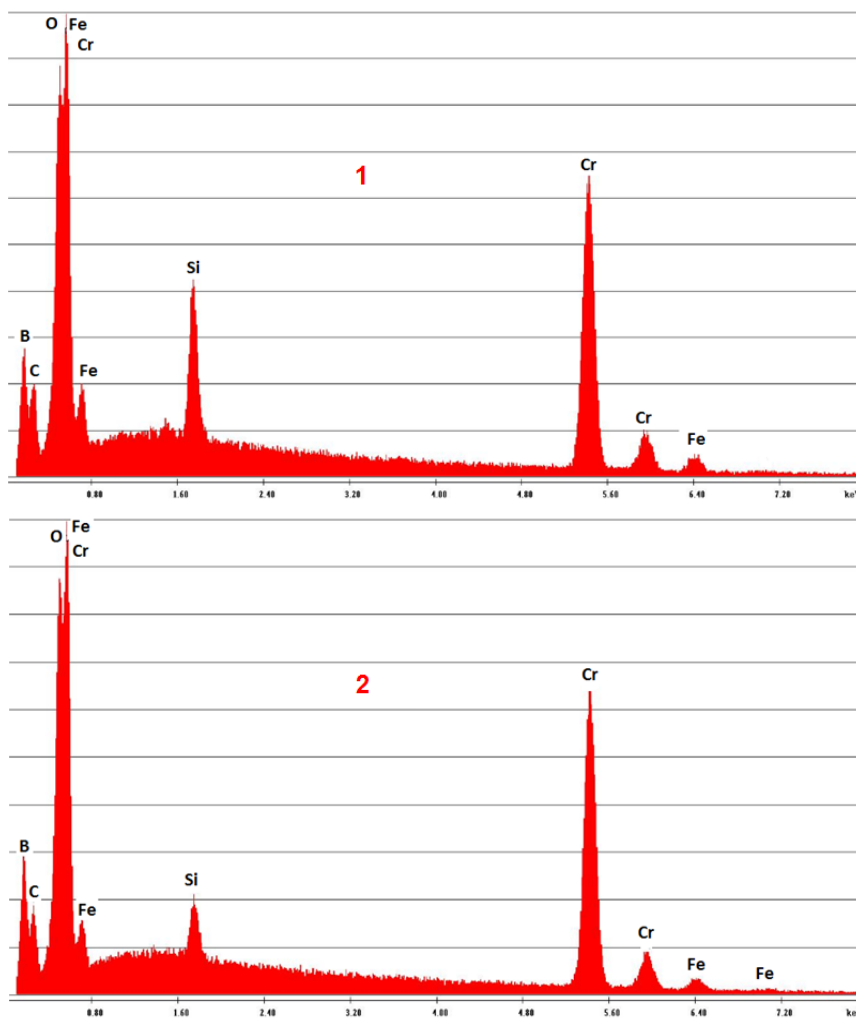


Abbildung 82: EDX-Spektren der Spotskans 1 und 2 in Abbildung 81 (ca. 7keV)

4.10 ICP und GD-OES Analysen von Referenz Spritzdraht und –schicht (MSF)

Diese chemischen Analysen wurden von Fa. Magna Steyr Fahrzeugtechnik (MSF) durchgeführt. Das Fülldraht-Röhrchen (s. **Abbildung 75 b**) aus Eisen ist mit Bor legiert. Des Weiteren beinhaltet es noch Cr und Mn, sowie Spuren von Al. Das Füllungspulver besteht hauptsächlich aus Cr und beinhaltet relativ viel B. Neben Mn treten Fe, Mg und Al in Spuren auf, siehe **Tabelle 15**.

Fülldraht Röhrchen	Fe	Cr	B	Mn	Al	
[wt.%]	Matrix	0,169	0,157	0,146	0,027	
Füllungspulver	Fe	Cr	B	Mn	Al	Mg
[wt.%]	0,61	82	3,38	2,05	0,489	0,495

Tabelle 15: Chemische Analysen ICP-OES von Fülldraht Röhrchen und -Pulver [88]

Die Ergebnisse der ICP-OES Analyse beziehen sich auf den Elementzustand der Legierungszusätze als Wägeform. Höhere Wertigkeitsstufen wie Oxide, Nitride und Carbide werden nicht berücksichtigt. C, Si, P und S wurden mit der ICP-OES Analyse nicht bestimmt. Dafür musste die Funkenemissionsanalyse angewendet werden. Für diese Analyse wurde der Draht geschmolzen und anschließend mit einem Funken beschossen um die Legierungszusammensetzung des Spritzdrahtes zu ermitteln. Bestimmt man die rechnerische Durchschnittsanalyse gewichtet über die Mischungsregel, so zeigen sich deutliche Abweichungen. Worauf dies zurückzuführen ist soll an Hand von Massenbilanzen (Zubrand durch Sauerstoff, Verlust durch Abbrand bzw. Staubeentwicklung) noch näher untersucht werden), siehe **Tabelle 16**.

Fülldraht umgeschmolzen	Fe	Cr	B	Mn	Si	N	C
[wt.%]	68,7	26,81	1,04	1,09	1,83	0,136	0,09
Fülldraht (Mantel mit Pulver) rechnerisch	Fe	Cr	B	Mn	Al	Mg	
[wt.%]	Matrix	24	2,88	1,05	0,284	0,251	
Spritzschicht	Fe	Cr	B	Mn	Al	Si	C (Ti)
[wt.%]	Matrix	25,83	3,58	0,53	0,42	1,25	0,53 (0,13)

Tabelle 16: Funkenemissionsanalyse vom Fülldraht nach Umschmelzprozess [89] sowie rechnerisch und Analyse der Spritzschicht

Charakteristisch für den Referenz-Fülldraht ist also das Fülldraht-Röhrchen aus niedriglegiertem Stahl, wobei der B-Gehalt bemerkenswert ist. Das Füllungspulver wird vom

⁸⁸ Fa. Magna Steyr Fahrzeugtechnik, Test Report – Werkstofftechnik WT26406, 14.05.2012

⁸⁹ Fa. Magna Steyr Fahrzeugtechnik, Test Report – Werkstofftechnik WT26801, 14.06.2012

Cr- und B-Gehalt bestimmt, neben Mn, Si und auch geringen Gehalten an Al und Mg (in den EDX-Mappings zu sehen), die vermutlich der Stabilisierung des Lichtbogens dienen. Die Zusammensetzung der Spritzschicht korreliert relativ gut mit dem umgeschmolzenen Fülldraht. Hierbei brennt Cr, Mn und Si etwas ab, hingegen hat man einen Zubrand an C. Worauf die Erhöhung des B-Gehaltes zurückzuführen ist, muss noch näher untersucht werden (evtl. auf den Abbrand bzw. die Oxidation durch die Druckluft). Insgesamt ergibt sich also beim umgeschmolzenen Fülldraht bzw. der Spritzschicht ein Fe-Cr-B-(Mn) Legierungssystem.

5 Metallurgisches System Spritzschicht bzw. Spritzdraht der Referenz [36]

Es sollen hier im komplexen metallurgischen System der Spritzschicht bzw. des Spritzprozesses prinzipielle Überlegungen hinsichtlich der Bildung von Ausscheidungen bzw. Partikel insbesondere Boride und Carbide sowie – von der Verwendung der Druckluft als Trägermedium der Tropfen her kommend – Oxide und Nitride angestellt werden, da diese die Verschleißbeständigkeit im Wesentlichen bestimmen.

Zum näheren Verständnis bzw. zur Charakterisierung der Ausscheidungen und Partikel sind insbesondere strukturempfindliche Methoden, etwa Röntgenbeugung (pulverisieren der Spritzschicht sofern möglich) und Mikrosondenuntersuchung zu empfehlen. Falls submikrometer Teilchen vorliegen, wäre auch die gezielte Anwendung von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ratsam. [90]

5.1 Boride

Alle metallischen Legierungselemente die in der chemischen und der EDX-Analyse detektiert wurden (Fe, Cr, Si, Mn, Mg, Al) können Boride bilden. Da diese zumeist hohe Härte haben, steigern diese die Verschleißbeständigkeit der Spritzschicht. Da die Hauptlegierungselemente Fe und Cr sind bzw. die Spritzschicht zu ca. 70% Fe und 25% Cr besteht sind v. a. diese hinsichtlich Boride zu betrachten. Nimmt man einen B-Gehalt von 4% an (vgl. chemische Analyse, **Tabelle 16/** Kap. 4.10), so sind jedenfalls die Bildung von Boriden Fe_2B und Cr_2B zu erwarten, siehe **Abbildung 83**.

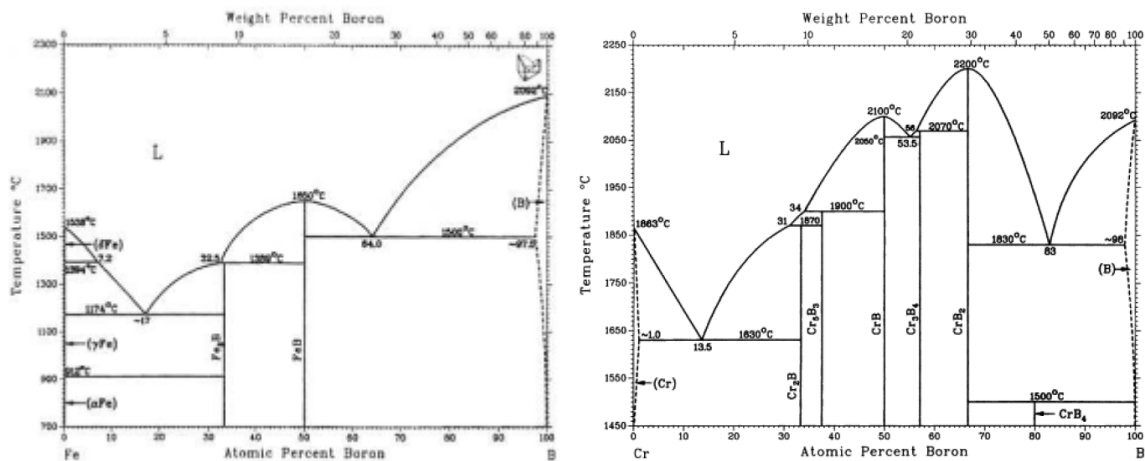


Abbildung 83: Eisen-Bor (li.) und Chrom-Bor (re.) Zweistoffsystem [91]

Zu bedenken ist, dass es sich hier um Gleichgewichtsdiagramme handelt und der hochdynamische Prozess des Lichtbogenspritzens natürlich weit davon entfernt ist, da sehr schnelle Abkühlgeschwindigkeiten auftreten (vgl. Kap. 2.6.1 Schichtaufbau durch Spritzen, S.15).

⁹⁰ Glezer A. M.; Structure and Mechanical Properties of Fe-Cr-B-Alloys at the Transition From the Amorphous to the Crystalline Condition, 1987

⁹¹ Komsanti Chokethawai, Microstructural Evolution in Fe-Cr-B based Alloy Powder and Thermally Sprayed Coatings and Their Wear Performance, 2010, S.72

5.2 Carbide

Die Hauptlegierungselemente Fe und Cr können eine Reihe von Carbiden bilden, z.B. Fe_3C , Cr_{23}C_6 etc.

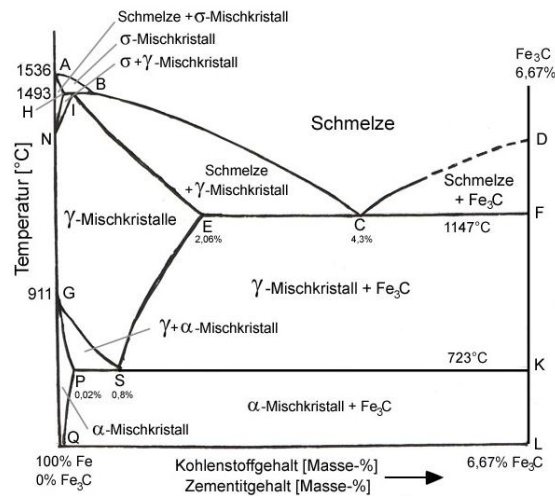


Abbildung 84: Fe-C-Diagramm [92]

Da die Affinität von B und Ti (3,58 bzw. 0,13% lt. **Tabelle 16**) zu C höher ist und auch der C-Gehalt (0,53% lt. **Tabelle 16**) relativ gering ist, nehmen hier vermutlich die Fe- und Cr-Carbide eine untergeordnete Rolle ein.

5.3 Oxide

In der EDX-Analyse mit In Lens wurde Bor nur in den oxydischen Bereichen der Spritzschicht wiedergefunden (**Abbildung 82**), d.h. vermutlich liegt dieses darinnen als Oxid (wie z.B. B_2O_3) oder als Mischoxid mit anderen Legierungselementen vor. Die oxydischen Bereiche bzw. Lamellen stammen von der Grenzflächenreaktion des Sauerstoffs (der im Lichtbogen großteils dissoziiert vorliegen sollte) mit den Tröpfchen, in der kurzen Zeit während diese auf das Substrat geblasen werden und dort erstarren. Die oxydischen Bereiche sollten gemäß dem EDX Mapping (**Abbildung 80**) in etwa 10Flächen% der Spritzschicht betragen.

Der zusätzliche Abbrand von Legierungselementen durch den Sauerstoff der als Staub verloren geht bzw. die Ausbringung sollte an Hand einer Massenbilanz (Gewicht Spritzschicht / Fülldraht) bestimmt werden können.

5.4 Nitride

Da Stickstoff als reaktionsträges Gas mit hoher Bindungsenergie (3fach Bindung) nur zu einem geringen Teil im Lichtbogen dissoziiert vorliegen sollte. Ist auch die Bildung etwa von BN oder TiN nur in geringem Umfang zu erwarten. Demnach wurden in den oxydischen Bereichen (In Lens, **Abbildung 82**) auch kein Stickstoff detektiert. Inwieweit Stickstoff bzw. Nitride in der metallischen Matrix der Spritzschicht vorliegt, sollte durch die o.g. Methoden überprüft werden.

⁹² Maschinenbau-Wissen, Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, 2012

5.5 Einige Karbid- und Nitridbildner im Legierungssystem^[93]

Die Reaktionsintensität der Karbidbildner hat folgende Abstufung: Ti, Nb, V, B, W, Fe, Mo, Cr, Mn, Zr. Je höher diese Affinität, desto höher auch deren Stabilität bzw. deren Bindungsenergie.

Bor (Schmelzpunkt 2050 °C) bildet Karbide und Nitride. Die Mikrohärtigkeit von Bor liegt bei 3700 HV. Bornitrid BN ist weit härter als alle anderen Nitride. Die Härte kann aufgrund der Sprödigkeit derselben schwierig ermittelt werden.

Silizium (Schmelzpunkt 1410 °C): Siliziumkarbid hat hohe Temperaturbeständigkeit und einen hohen Abriebwiderstand.

Titan (Schmelzpunkt 1668 °C): Von allen Karbidbildnern hat es die höchste Affinität zu C. Titankarbid ist erst bei 1200°C löslich.

Niob (Schmelzpunkt 2468 °C) tritt in Legierungssystemen stets zusammen mit Tantal auf, da sie ähnliche Eigenschaften haben. Beide Stoffe sind Karbid- und Nitridbildner. NbC hat eine Mikrohärtigkeit von 2400 HV und TaC 1800 HV. Niobkarbide lösen sich erst bei sehr hohen Temperaturen. Niob wird zur Festigkeits- und Härtesteigerung und zur Stabilisierung des Gefüges austenitischer korrosionsbeständiger Stähle verwendet.

Chrom (Schmelzpunkt 1845°C): Chrom ist ein Karbidbildner und diese steigern die Verschleißfestigkeit. Für die Korrosionsbeständigkeit ist ein mindest Cr-Gehalt von 13% erforderlich, welches in der Grundmasse gelöst sein muss. Cr schnürt den Austenitbereich ab und erweitert dadurch den Ferrit-Bereich. Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit werden verringert. Die Wärmeausdehnung wird gesenkt.

5.6 Eigenschaften der Legierungsmatrix Fe-Cr-B [94]

Diese hängen stark von der Konzentration der interstitiell gelösten Atome, hier v.a. B und C, ab.

Fe-Cr-B Basislegierungen sind alternativen zu WC-Co und NiCr-Cr₃C₂, wegen ihrer hohen Härte, niedrigen Dichte und der thermischen Beständigkeit bei höheren Temperaturen.

Die Fe-Cr-B Legierung besteht aus einer Fe-Matrix mit einem hohen Cr Gehalt um Oxidations- und Korrosionsresistent zu sein während die keramische Phase (Bor) Oxidationsresistent und mit der hohen Härte sehr Verschleißfest ist.

Fe-Cr-B Basislegierungen kommen hauptsächlich dort zur Anwendung wo hohe Temperaturen herrschen, sowie Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit gefragt ist. Diese Legierung wird in verschiedenen industriellen Anwendungen eingesetzt wie zum Beispiel: Raumfahrtindustrie, Energieindustrie, etc.

⁹³ Wiegand H., Werkstoff-Konstruktion-Fertigung / Volume 10-Issue 12, 1979, S.469

⁹⁴ Komsanti Chokethawai, Microstructural Evolution in Fe-Cr-B based Alloy Powder and Thermally Sprayed Coatings and Their Wear Performance, 2010

5.7 Eigenschaften weiterer verwendeten Legierungen [95]

Mangan (Schmelzpunkt 1536°C): Mn senkt die kritische Abkühlgeschwindigkeit sehr stark ab und erhöht somit die Härbarkeit. Die Streckgrenze sowie Festigkeit werden durch Zusatz von Mn erhöht. Gehalte über 4% führen auch bei langsamer Abkühlung zu sprödem martensitischem Gefüge. Durch Mn erhöht sich der Wärmeausdehnungskoeffizient, während sich aber die Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit senkt.

Nickel (Schmelzpunkt 1455°C): Ist kein Karbidbildner. Ni erweitert stark das Austenitgebiet. Nickel macht den Stahl allein durch hohe Prozentsätze nur rostträge. Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit werden durch Ni stark vermindert.

Metallkarbidschichten [96]

Durch Zugabe von Metallkarbiden in den Schichtwerkstoff bzw. Spritzschicht, können diese ihre Härte deutlich steigern. Wolframkarbid in Kobaltbindematrix WC-Co wird am häufigsten verwendet. Weitere Beispiele, zur Anhebung der Verschleißfestigkeit von Spritzschichten sind Chromkarbide Cr_3C_2 . Es werden auch die Hartphasen der sogenannten „selbstfließenden Schichten“ hinzu gezählt. Eine Härtesteigerung wird durch Karbide und Boride erreicht. Bei den selbstfließenden Schichten werden geeignete Legierungen, meist aus Nickel, Chrom, Bor und Silizium (NiCrBSi) auf die Oberfläche gespritzt und dann, je nach Spritzverfahren, gleichzeitig oder nachfolgend eingeschmolzen. Dabei sollte die Schicht soweit aufgeschmolzen werden bis sie teigig ist und die Bauteiloberfläche minimal mit aufschmilzt. Dabei verbinden sich die Schichtporen mit anderen inneren Hohlräumen und steigen nach oben auf bzw. verschwinden dann an der Schichtoberfläche. Beim einstufigen Einschmelz-Spritzverfahren findet das Einschmelzen gleich beim Spritzen statt. Beim zweistufigen Verfahren wird das Aufschmelzen erst nach dem Schichtspritzen gemacht. Die Schicht wird so lange erhitzt bis der sogenannte „nasse Schein“ entsteht. Die Schicht ist dabei rotglühend. Um eine mit dem Substrat fest verbundene (verschmolzene) Schicht zu erhalten sollte entsprechend langsam abgekühlt werden. Diese Schichten sind meist sehr porenarm und weisen durch ihre Vielzahl an Hartphasen eine hohe Härte und Verschleißfestigkeit auf. Meist wird danach noch auf Maß geschliffen.

⁹⁵ Böhler Welding, Wissenswertes für den Schweißer, 2004, S.5-18

⁹⁶ Leistner, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, 2001, S.21

6 Schichtentwicklung

Zu Beginn der eigenen Schichtentwicklung standen uns 10 Spritzdrähte zum Testen zur Verfügung. Davon waren 9 Fülldrähte und ein Massivdraht.

6.1 Versuchsreihe 1

Der Massivdraht Metcoloy 2 (Fe-Cr-Mn-Ni-C-Si) wurde in die Versuchsreihe 1 mitaufgenommen, weil man wusste, dass dieser bereits auf Trockenzyindern zum Einsatz gekommen ist. Bei dem GTV 50.98.6 (Fe-Cr-Si-B-Mn) handelt es sich um eine Sonderanfertigung. Dieser Draht wurde aus 2 Spritzdrähten, welche auch schon in der P&P im Einsatz waren, ermittelt. Bei den restlichen Drähten handelt es sich um Standarddrähte, die die Anlagen- bzw. Drahthersteller, aufgrund unserer Spezifikation, als passend für unsere Anwendung gesehen hatten. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick aller Spritzdrähte mit ihren chemischen Zusammensetzungen (laut Datenblatt).

	Fe	Cr	B	C	Si	Nb	Mn	Ni	Al	N	P	S	Other
GTV 50.98.6	Rest	25	1,3		2		1	0,01	0,2	0,2			
GTV 50.97.6	Rest	28	1	4,8	1,4						0,011	0,007	
SM 8222	Rest	28		5			1						1,5
SM 8295	Rest	27,5	3,7		1,6		1,7						
Castolin 595	Rest	28	3,7		1,7		2						
An-35-Sp	Rest	29	3,9										
A1	Rest	18	0,4	0,125		2							
Mogul R50	Rest	30	3		1,3		1						
Metcoloy 5	Rest	18		0,15	1		8,5	5					
Metcoloy 2	Rest	13		0,35	0,25		0,5	0,5					

Tabelle 17: Chemische Analysen der ausgewählten Spritzdrähte / Massivdraht Metcoloy 2, alle übrigen Fülldrähte

Alle 10 Spritzdrähte wurden mit der Lichtbogenanlage, die in Kapitel 2.4.4.1 beschrieben ist verspritzt. In **Tabelle 18** sind die verwendeten Spritzparameter zu sehen. Bei den Spritzversuchen wurde jedes Mal auf 150°C vorgewärmt und das Substrat mit Edelkorund 20/40 auf einen Ra-Wert von ca. 10,39µm sandgestrahlt. Man kann auch in **Tabelle 18** sehen, dass der GTV 50.97.6 mit zwei unterschiedlichen Parametern, sowie auch der GTV 50.98.6 mit drei unterschiedlichen Parametern, verspritzt wurden. Weiters wurde eine Kombination aus den beiden Spritzdrähten SM 8222 und SM 8295 verspritzt.

6.1.1 Spritzparameter

		BAUTEILVORBEREITUNG				SPRITZPARAMETER					
Versuchsnummer	Drahtbezeichnung	Sandstrahlmittel	Rz [μm]	Ra [μm]	Vorwärmtemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Strom [A]	Spannung [V]	Druckluft [bar]	Umfangsgeschwindigkeit [m/min.]	Vorschub Brenner [mm/min.]	Spritzabstand [mm]
1	GTV 50.97.6	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	32	4	60	400	160
2	GTV 50.98.6	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	27	3,2	60	400	160
3	GTV 50.98.6	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	32	4,5	60	400	160
4	GTV 50.98.6	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	32	2,4	60	400	160
5	GTV 50.97.6	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	32	4,5	60	400	160
6	SM 8222	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	28	4	60	400	160
7	SM 8222/ SM 8295	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	33	4	60	400	160
8	SM 8295	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	33	4	60	400	160
9	Castolin 595	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	30	4	60	400	160
10	An-35-Sp	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	250	37	4,7	60	400	160
11	A1	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	190	34	4,9	60	400	160
12	Mogul R50	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	30	6	60	400	160
13	Metcoloy 5	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	30	4,5	60	400	160
14	Metcoloy 2	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	150 $^{\circ}\text{C}$	200	30	4,5	60	400	160

Tabelle 18: Verwendete Spritzparameter der getesteten Drähte

In **Tabelle 19** kann man die Auswertung der Vickershärtemessung sehen. In der äußersten rechten Spalte sind die ermittelten Härte-Werte zu sehen. In der dritten Spalte von links kann man die Härte-Werte sehen, welche von den Herstellern angegeben wurden. Diese wurden zum Vergleich mit unseren Härte-Werten in die Tabelle mitaufgenommen. Der Spritzdraht Mogul R50 ist in der **Tabelle 19** nicht mehr zu finden, da er während dem Spritzen der Proben schon ausgeschieden wurde. Der Grund für das Ausscheiden war die schlechte Verarbeitbarkeit des Drahtes. Dieser ließ sich nicht fördern und brach schon bei der kleinsten Knickung. Bei den Drähten GTV 50.97.6, GTV 50.98.6 und Metcoloy konnten nicht alle 7 Härtemessungen gemacht werden, da die Schicht so porös war, dass keine weiteren Stellen gefunden werden konnten um eine gültige Härtemessung zu bekommen.

6.1.2 Härtemessung

Proben-Nr.:	Bezeichnung	Härte (Soll)	Härteprüfung - HV0,3							
1	GTV 50.97.6	595 HV0,3	564	1200	662	919	966	720	1192	889
2	GTV 50.98.6	520-600 HV0,3	465	523	429	530	530	499	*	496
3	GTV 50.98.6	520-600 HV0,3	586	652	406	579	550	459	*	539
4	GTV 50.98.6	520-600 HV0,3	618	505	579	572	543	511	*	555
5	GTV 50.97.6	595 HV0,3	890	1109	662	1171	810	786	*	905
6	SM 8222	675-700 HV0,3	635	1238	644	730	1109	680	1016	865
7	SM 8222/ SM 8295		982	999	1149	890	982	690	1052	963
8	SM 8295	450-500 HV0,3	1330	823	798	966	690	786	1280	953
9	Castolin 595	1200 HV0,3	710	626	763	671	775	720	836	729
10	An-35-Sp	860 HV0,1	710	1070	1109	1089	862	690	798	904
11	A1	650 HV0,1	700	644	710	720	798	530	690	685
12	Metcoloy 5	84 HRB	331	366	362	334	*			348
13	Metcoloy 2	327 HV0,3	530	543	572	505	420	550	444	509

* Es konnten keine weiteren gültigen Messungen mehr gemacht werden (Schicht war zu porös)

Tabelle 19: Ergebnisse der Härtemessung HV0,3 der untersuchten Spritzschichten

In den **Tabellen 20 bis 24** kann man die Auswertung der metallographischen Schliffe, derjenigen Spritzdrähte sehen, welche der geforderten Härte (max.700 HV0,3), lt. Tabelle 19, entsprochen haben. Diese Spritzdrähte waren GTV 50.98.6 Versuch 2,3 und 4, A1 und Metcoloy 2. Von diesen 3 Spritzdrähten wurde jeweils ein Protokoll angefertigt. In den Protokollen zu finden sind die visuelle Beurteilung, die Metallographie und die Härte. Diese Bewertungen wurden anhand der Bilder, die sich im Protokoll befinden, gemacht.

6.1.3 Protokolle der Spritzschichten

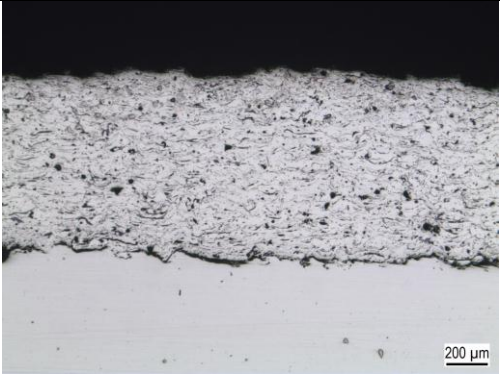

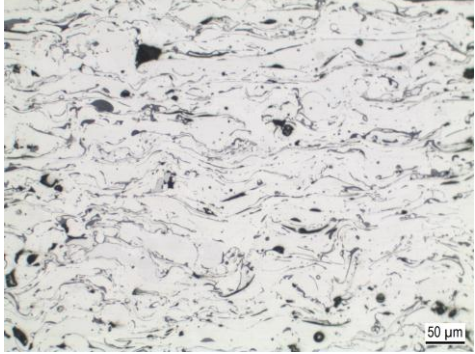
<p>Visuelle Beurteilung:</p>	<p>In Ordnung; keine Auffälligkeiten; Der Winkel wurde in der Mitte geteilt</p>
<p>Metallographie:</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Schicht ist vom Substrat abgesprungen (hohe Eigenspannungen) • Porosität: <5% - gleichmäßig verteilt • Strahlmitteleinschlüsse sind wenige bis keine zu erkennen • Risse sind keine vorhanden • Sehr lamellarer Aufbau der Schicht • Viele Oxidschlieren sind gleichmäßig verteilt • Einige unaufgeschmolzene bzw. wiedererstarre Partikel unterschiedlicher Größe sind zu sehen
<p>Härte der Schicht:</p>	<p>496 HV 0,3</p>
<p>Fotos:</p>	
	

Tabelle 20: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 2 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

Visuelle Beurteilung:	In Ordnung; keine Auffälligkeiten; Der Winkel wurde in der Mitte geteilt
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Schicht ist vom Substrat abgesprungen (hohe Eigenspannungen) • Porosität: <5% - gleichmäßig verteilt • Strahlmitteleinschlüsse sind wenige bis keine zu erkennen • Risse sind keine vorhanden • Sehr lamellarer Aufbau der Schicht • Viele Oxidschlieren sind gleichmäßig verteilt • Einige unaufgeschmolzene bzw. wiedererstartete Partikel unterschiedlicher Größe sind zu sehen
Härte der Schicht:	539 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 21: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 3 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

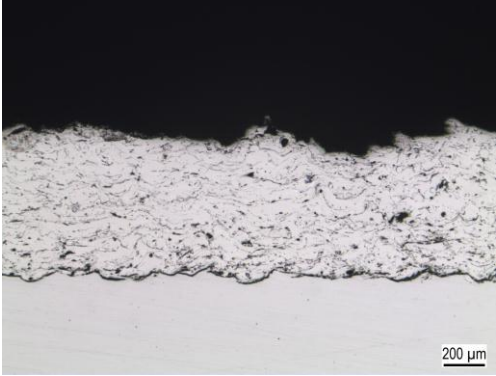
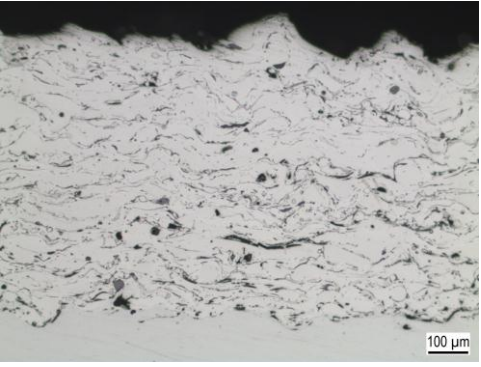
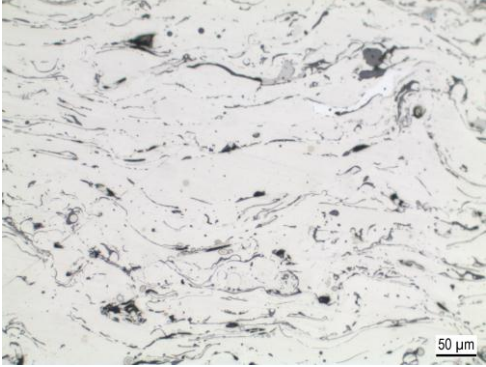
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung; keine Auffälligkeiten; Der Winkel wurde in der Mitte geteilt
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Substratanbindung bei geringstem Zerstäubergasdruck (2,4 bar) • Porosität: <5% - gleichmäßig verteilt • Strahlmitteleinschlüsse sind wenige bis keine zu erkennen • Risse sind keine vorhanden • Sehr lamellarer Aufbau der Schicht • Viele Oxidschlieren sind gleichmäßig verteilt • Einige unaufgeschmolzene bzw. wiedererstarre Partikel unterschiedlicher Größe sind zu sehen
Härte der Schicht:	555 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 22: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 4 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

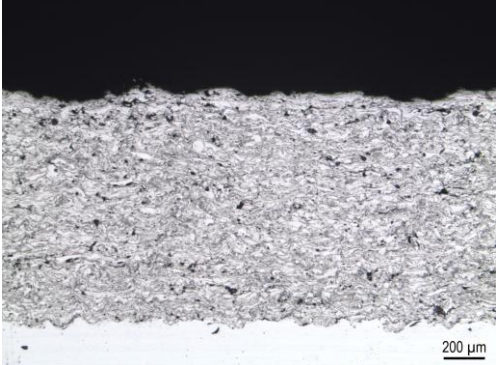

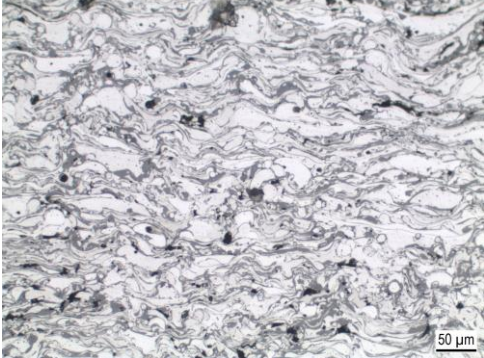
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung; Die Schicht passt sich sehr gut an die Kontur an den Enden des Winkels an. Der Winkel wurde in der Mitte geteilt
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat ausgezeichnet • Porosität: <5% • Strahlmitteleinschlüsse nicht vorhanden • Sehr viele unaufgeschmolzene wiedererstartete Partikel • Sehr, sehr viele Oxidschlieren gleichmäßig verteilt • Keine Risse
Härte der Schicht:	685 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 23: Spritzdraht A1 / Versuch 11 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte



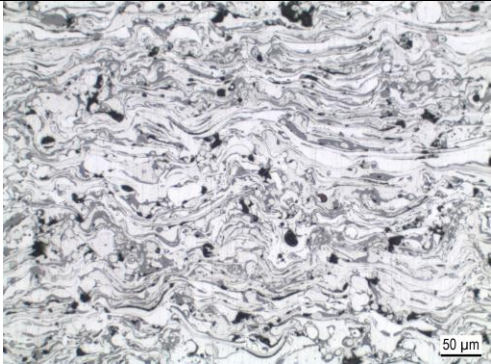
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung; keine Auffälligkeiten; Der Winkel wurde in der Mitte halbiert
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat sehr gut • Porosität < 5% - längliche Poren • Sehr, sehr viele unaufgeschmolzene bzw. wiedererstarre Partikel unterschiedlicher Größe • Kurze horizontale Risse • Lamellarer Aufbau • Oxidschlieren gleichmäßig verteilt
Härte der Schicht:	509 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 24: Spritzdraht Metcoloy 2 / Versuch 14 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

6.2 Versuchsreihe 2

Die vier Fülldrähte GTV 50.91.6, SM 8295, A1, sowie der Massivdraht Metcoloy 2 sind auf Grund ihres Schichtaufbaus sowie ihrer Härten in die nähere Auswahl gekommen.

	Fe	Cr	B	C	Si	Nb	Mn	Ni
GTV 50.91.6	Rest	29	3,8		1,6		1,6	
SM 8295	Rest	27,5	3,7		1,6		1,7	
A1	Rest	18	0,4	0,125		2		
Metcoloy 2	Rest	13		0,35	0,25		0,5	0,5

Tabelle 25: Legierungszusammensetzung der Spritzdrähte für die Versuchsreihe 2

Die Spritzdrähte GTV 50.91.6 und SM 8295 stammen von unterschiedlichen Herstellern und haben aber die gleiche chemische Zusammensetzung. Jedoch wird der GTV 50.91.6 um ca. 10€ preiswerter als der SM 8295 am Markt angeboten. Daher wurde er auf evtl. verarbeitungstechnische Nachteile hin mit untersucht.

6.2.1 Spritzparameter

In der Tabelle 21 kann man die Parameter für die Versuchsreihe 2 sehen. Hier wurde ein Haftgrund gespritzt. Der Haftgrund wurde mit dem artgleichen Spritzdraht durchgeführt, wie für die Deckschicht. Die aufgebrauchte Schichtdicke des Haftgrundes betrug ca. 0,1mm. Die Überlegung war es durch Verringerung des Spritzabstandes (80 mm) und Herabsetzen des Zerstäubergasdruckes (ca. 2bar) die Anbindung zum Substrat zu verbessern. Verringert man den Spritzabstand so trifft der Spritzpartikel mit höherer Temperatur auf das Substrat auf. Wird beim Auftreffen die Schmelztemperatur des Substrats erreicht so kann es auch zu Mikroverschweißungen am Interface kommen. Durch Minimierung des Zerstäubergasdruckes kommt es zu einem geringeren Eintrag an Oxyden in die Spritzschicht – siehe Kapitel 2.12/S.28

Versuchsnummer	Drahtbezeichnung	Haftgrund (HG) / Deckschicht (DS)	BAUTEILVORBEREITUNG				SPRITZPARAMETER					
			Sandstrahlmittel	Rz [µm]	Ra [µm]	Vorwärmtemperatur [°C]	Strom [A]	Spannung [V]	Druckluft [bar]	Umfangsgeschwindigkeit [m/min.]	Vorschub Brenner [mm/min.]	Spritzabstand [mm]
1	GTV 50.91.6	HG	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	160 °C	180	35	2,2	60	400	80
		200					33	4,5	60	400	150	
2	Metco 8295	HG	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	160 °C	200	35	2,5	60	400	80
		200					33,5	4	60	400	160	
3	A1	HG	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	160 °C	180	34	2	60	400	80
		180					32	4,3	60	400	160	
4	Metcoloy 2	HG	EK 20/ EK 40	48,7	10,39	160 °C	210	30	2	60	400	80
		210					30	4	60	400	160	

Tabelle 26: Verwendete Spritzparameter der getesteten Drähte, Versuchsreihe 2

In den Tabellen 27 bis 30 sind die Protokolle der o.g. Spritzdrähte zu sehen. Diese Protokolle zeigen die Bewertung der Spritzschicht am Schliff. Die Bewertung erfolgte nach den Punkten die in Kapitel 2.8 (Merkmale thermisch gespritzter Schichten) beschrieben wurden. Für die Bewertung wurden jeweils 3 Schliffbilder mit unterschiedlichen Auflösungen (200µm, 100 µm, 50 µm) im Lichtmikroskop herangezogen. Die Härte ist im Protokoll auch eingetragen.

6.2.2 Protokolle der Spritzschichten

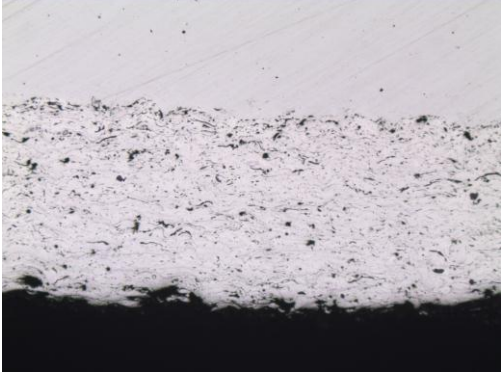
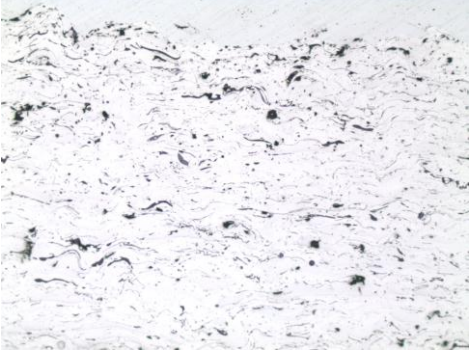
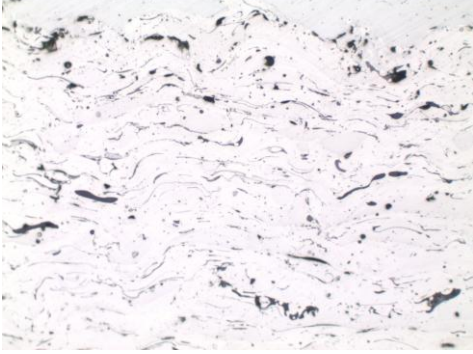
<p>Visuelle Beurteilung:</p>	<p>In Ordnung, keine besonderen Auffälligkeiten erkennbar Schliffe wurden aus der Leiste entnommen</p>
<p>Metallographie:</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat ist sehr gut • Porosität fast schon zu gering <3% • lamellarer Aufbau • Viele Mikroverschweißungen (sehr gute Kohäsion) • Sehr dünne langgezogene, gleichmäßig verteilte Oxidschlieren • So gut wie keine unaufgeschmolzenen bzw. wiedererstarteten Partikel • Keine Risse sichtbar • Keine Strahlmittelrückstände am Interface erkennbar
<p>Härte der Schicht:</p>	<p>953 HV 0,3</p>
<p>Fotos:</p>	
	

Tabelle 27: Spritzdraht SM 8295 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

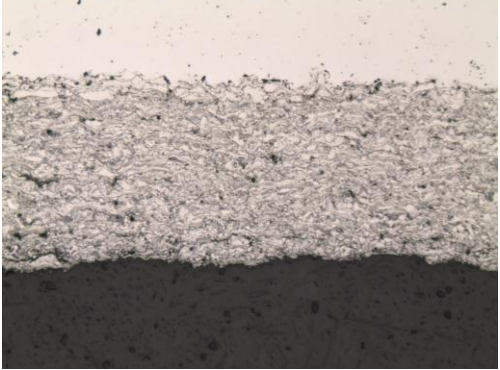
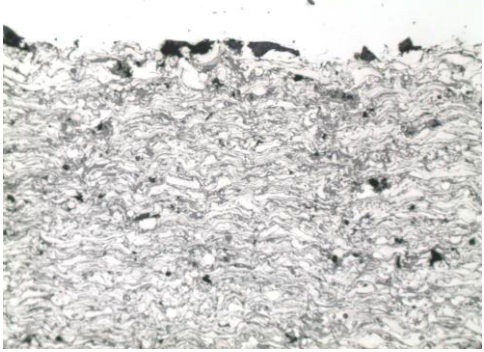
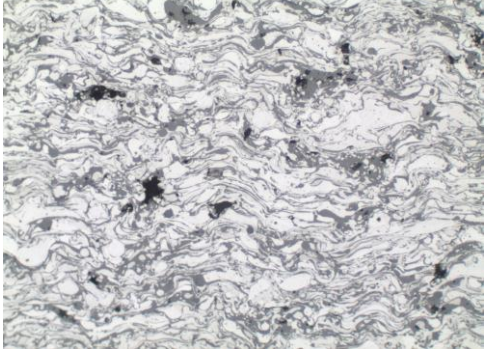
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung; Die Schicht passt sich sehr gut an die Kontur an den Enden an. Schliffe wurden aus der Leiste entnommen
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat ausgezeichnet • Porosität: <5% • Strahlmitteleinschlüsse nicht vorhanden • Sehr viele unaufgeschmolzene wiedererstartete Partikel • viele Oxidschlieren gleichmäßig verteilt • Keine Risse
Härte der Schicht:	685 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 28: Spritzdraht A1 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte


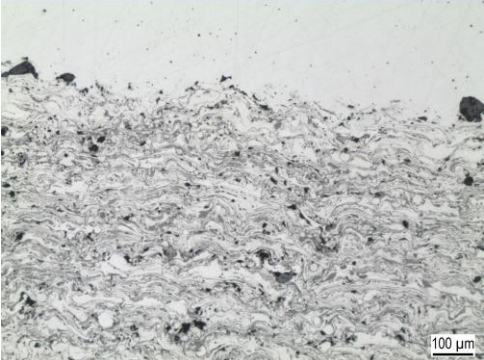
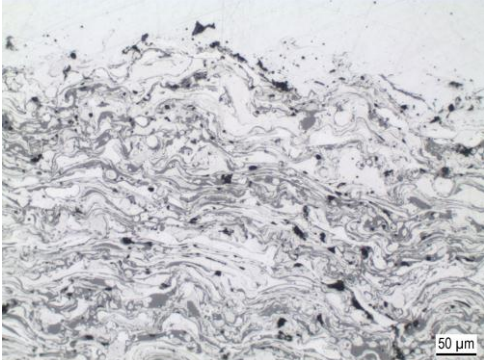
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung, keine besonderen Auffälligkeiten erkennbar Schliffe wurden aus der Leiste entnommen
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat sehr gut • Porosität < 5% - längliche Poren • viele unaufgeschmolzene bzw. wiedererstarre Partikel unterschiedlicher Größe • Kurze horizontale Risse • Lamellarer Aufbau • Sehr viele Oxidschlieren gleichmäßig verteilt
Härte der Schicht:	509 HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 29: Spritzdraht Metcoloy 2 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

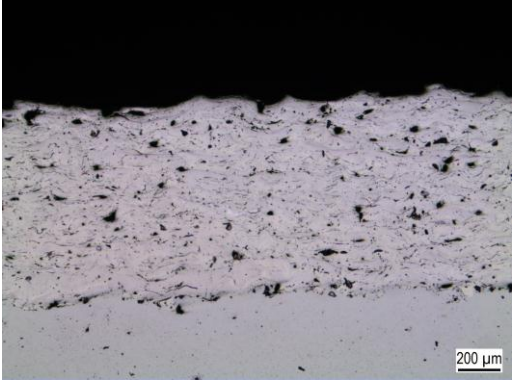

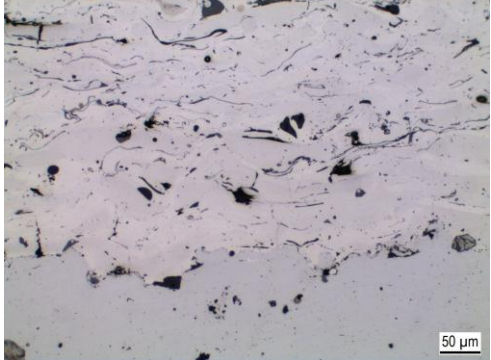
Visuelle Beurteilung:	In Ordnung, keine besonderen Auffälligkeiten erkennbar Schliffe wurden aus der Leiste entnommen
Metallographie:	<ul style="list-style-type: none"> • Anbindung zum Substrat ist sehr gut • Porosität fast schon zu gering <3% (visuell abgeschätzt) • Sehr lamellarer Aufbau • Viele Mikroverschweißungen (sehr gute Kohäsion) • Sehr dünne langgezogene, gleichmäßig verteilte Oxidschlieren • So gut wie keine unaufgeschmolzenen bzw. wiedererstarteten Partikel • Keine Risse sichtbar • Keine Strahlmittelrückstände am Interface erkennbar
Härte der Schicht:	803HV 0,3
Fotos:	
	

Tabelle 30: Spritzdraht GTV 50.91.6 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte

6.2.3 Ergebnisse der 3 Punkt-Biegeversuche

Es wurden von jedem Spritzdraht bzw. jeder Spritzschicht 6 Proben mit der Dimension 150x20x12,5mm³ hergestellt. Um die Duktilität der Schichten zu prüfen wurden die Proben beginnend von 0,6 bis 1,2mm durchgebogen (in 0,1mm Stufen). Um den Rissbeginn zu ermitteln wurde nach dem jeweiligen Biegeversuch eine PT-Prüfung durchgeführt. Als Substratwerkstoff wurde ein S355 verwendet.

In **Tabelle 31** kann man die Gesamtdicke δ der Probe sowie die Durchbiegung s bei Risseintritt sehen. Der Auflagerabstand l war in allen Versuchen 150mm. Die Duktilität der Spritzschichten wurde mit der in der Norm angegebenen Formel berechnet. (siehe Kapitel 3.6.1). Im Anhang (Kapitel 12.2) befinden sich die zugehörigen Kraft-Weg-Verläufe.

Duktilitätsbestimmung				
	δ [mm]	s [mm]	l [mm]	D [%]
GTV 50.98.6	12,5	0,95	150	0,21
A1	12,5	0,6	150	0,13
Metcoloy 2	12,5	1,2	150	0,27
SM 8295	12,5	0,9	150	0,20
GTV 50.91.6	12,5	0,8	150	0,18

Tabelle 31: Duktilitätsbestimmung an den letzten 5 Spritzschichten

In der **Abbildung 85** wurden alle Spritzdrähte, hinsichtlich Duktilität in einer Grafik gegenübergestellt.

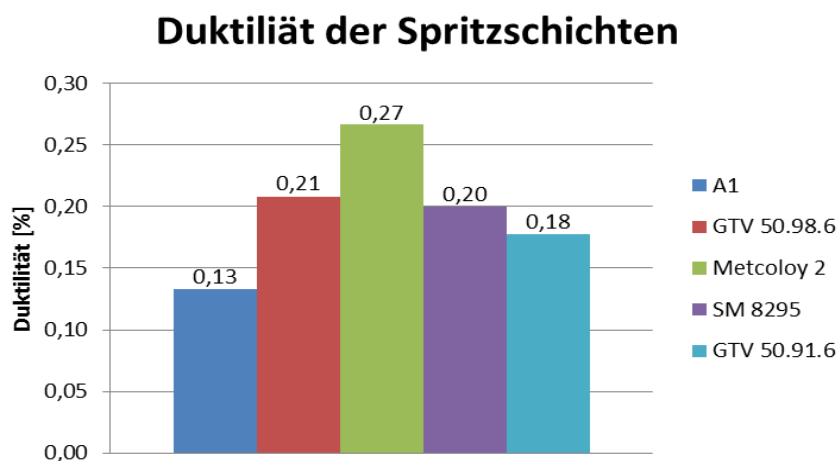


Abbildung 85: Übersicht der Duktilitätsauswertung

Die Ergebnisse der maximalen Biegemomente sowie der maximalen Biegespannungen, der jeweiligen Spritzdrähte, kann man in **Tabelle 32** sehen. Diese Werte wurden nach **Formel 5** berechnet.

Ermittelte Festigkeitswerte aus dem 3-Punkt-Biegeversuch							
	b [mm]	h [mm]	W [mm ³]	F _{max.} [N]	l [mm]	M _{bmax.} [Nmm]	σ _{bmax.} [N/mm ²]
GTV 50.98.6	25,5	12,3	643	7346	150	275475	428
A1	25,5	12,5	664	5046	150	189225	285
Metcoloy 2	25,5	12,7	685	8394	150	314775	459
SM 8295	25,5	12,5	664	6901	150	258788	390
GTV 50.91.6	25,5	12,7	685	6456	150	242100	353

Tabelle 32: Festigkeitswerte aus dem 3-Punkt-Biegeversuch

Die Maximalkraft F_{max.} beim Risseintritt der Probe wurde ermittelt und die zugehörige Biegefestigkeit σ_{bmax.} in [N/mm²] nach Formel 6 berechnet:

$$\sigma_{bmax.} = \frac{3Fl}{2bh^2} \qquad M_{bmax.} = \frac{Fxl}{4}$$

Formel 5: Berechnung der Biegefestigkeit (li.) und des maximalen Biegemoments (re.)

σ_{bmax.}Biegefestigkeit [N/mm²]

M_{bmax.}Maximales Biegemoment bis zum Risseintritt [Nmm]

F.....Maximale Kraft, die auf den Probekörper ausgeübt wird [N]

l.....Abstand zwischen den Auflagern [mm]

b.....Breite des Probekörpers [mm]

h.....Höhe des Probekörpers [mm]

Aus dem 3-Punkt-Biegeversuch geht hervor, dass der Massivdraht Metcoloy 2 am duktilsten im Schichtaufbau ist, da er erst ab einer Durchbiegung von 1,2mm in der PT-Prüfung einen Riss zeigt - Hingegen zeigt der A1 schon bei 0,6mm Durchbiegung den ersten Riss, **Abbildung 86**.



Abbildung 86: PT-Prüfung vom A1, Riss bei s=0,6mm

6.2.4 Porositätsauswertung

In **Abbildung 87** sind die metallographischen Querschliffe dargestellt an denen die Porositätsauswertungen im Lichtmikroskop mit Hilfe der Software KS 400 durchgeführt worden sind. Bei allen Bildern handelt es sich um eine 100-fache Vergrößerung. Der Maßstab konnte im Bild nicht angegeben werden, da die Bildanalyse mittels Grauwertstufung verfälscht worden wäre.

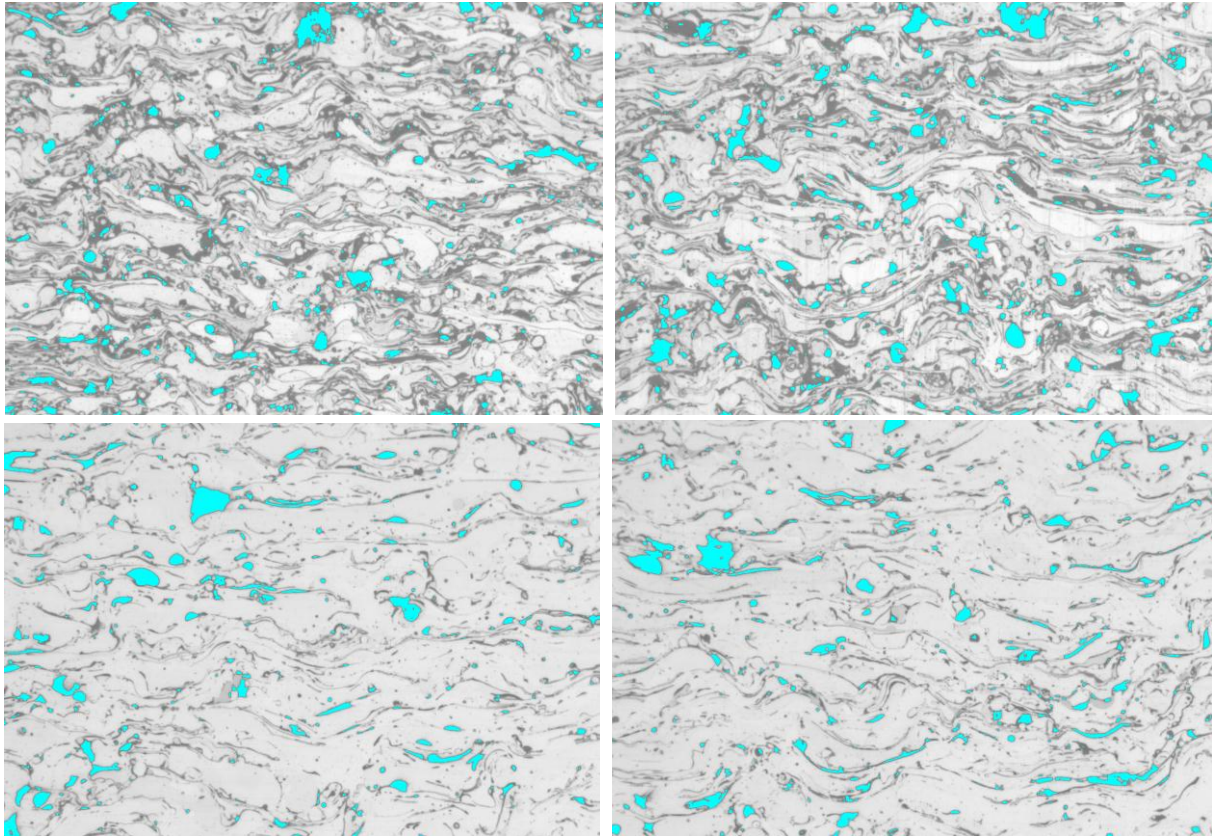


Abbildung 87: Porositätsauswertung 3% bei A1 (li.o.) / 5% bei Metcoloy 2 (re.o.) / 3% bei SM 8295 (li.u.) und 3% bei GTV 50.91.6 (re.u.)

6.2.5 Haftzugversuche – Probenherstellung und Ergebnisse/ Brucharten

Grundlage für die Haftzugversuche ist die DIN EN 582. Der Versuch musste etwas abgeändert werden, um die Haftzugversuche der Versuchsreihe 2 mit der Referenz in weiterer Folge vergleichen zu können. Bei der Referenz stand ein Ring der Länge 1,2m und 100mm Breite sowie 25mm dick als Probenmaterial zur Verfügung. Um daraus sinnvolle Haftzugproben zu fertigen, ohne die Spritzschicht dabei zu beschädigen, wurden Vierkant Proben 30mm lang und 30mm breit herausgeschnitten und dann die Spritzschicht für den Haftzugversuch auf 0,8mm bei einer Rautiefe R_a von $0,4\mu\text{m}$ plan geschliffen und anschließend mit FM 1000 Kleber (Fa. Sulzer) verklebt. Das Schleifen war auch notwendig um die geringe Konkavität vom Radius des Yankee-Zylinders der Proben weg zu bekommen. Durch diese Vorgehensweise war es möglich Haftzugwerte der Referenzschicht zu bekommen.

Für den Haftzugversuch wurde auf den 30x30mm Vierkant-Proben eine 1mm dicke Spritzschicht mit den Spritzdrähten aus der Versuchsreihe 2 aufgebracht (**Tabelle 25/S.93**). Von jedem Spritzdraht wurden 6 Proben gespritzt. Die dazugehörigen Spritzparameter können der **Tabelle 26/S.94** entnommen werden. Im Kapitel 3.5.2 / **Abbildung 41**, kann man sehen wie die Proben seitlich an einer Walze (d= 250 mm) mittels Winkeln befestigt wurden. An allen 4 Seiten der Probe wurde eine Abdeckpaste Solution R104® aufgetragen, damit die Spritzschicht nicht seitlich an den Proben haften bleibt.

Beim Kleben wurde darauf geachtet, dass die Achse des aufgeklebten Stempels mit dem Mittelpunkt der Vierkantprobe fluchtet. Für das Kleben, der Stempel (**Abbildung 41**) auf den Vierkant Proben, wurde uns von der Fa. Sulzer der Klebstoff FM 1000 empfohlen. Laut Angaben im Datenblatt hat dieser eine Festigkeit von 100MPa bei Raumtemperatur.

Zur Durchführung der Versuche wurde die Universalprüfmaschine 1387 der Fa. Zwick (**Abbildung 39**) verwendet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug dabei 1mm/min. Die Auswertung der Haftzugversuche erfolgte rechnerunterstützt mit Aufzeichnung des Kraft-Weg-Verlaufs.

Beim Metcoloy 2 sind bei allen 6 Versuchen Mischbrüche, d.h. teilweiser Bruch der Spritzschicht und teilweise am Interface (ca. 45% Adhäsionbruch zwischen Schicht und Grundwerkstoff) aufgetreten. Die Haftzugfestigkeit liegt bei ca. 49MPa – **Abbildung 88**.

Versuch Nr.	Rm [MPa]	Fm [kN]	Bruchlage
1	55,4	27,2	Mischbruch
2	49,6	24,4	Mischbruch
3	42,7	21,0	Mischbruch
4	50,6	24,8	Mischbruch
5	46,7	22,9	Mischbruch
6	50,0	24,6	Mischbruch
Mittelwert	49,2		



Abbildung 88: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen / Metcoloy 2

Bei A1 treten ebenso Mischbrüche auf, ca. 10% Adhäsionsbruch zwischen Klebstoff und Schicht, der Rest Schichtkohäsionsbruch. Wobei die Haftzugfestigkeit mit 38MPa deutlich geringer ist als jene von Metcoloy 2, was jedoch auch auf Klebefehler zurück zu führen sein kann – **Abbildung 89**.

Versuch Nr.	Rm [MPa]	Fm [kN]	Bruchlage
1	42,1	20,6	Kohäsionsbruch/ Klebung
2	39,6	19,4	Kohäsionsbruch
3	33,7	16,5	Kohäsionsbruch/ Klebung
4	33,8	16,6	Kohäsionsbruch/ Klebung
5	37,4	18,4	Kohäsionsbruch
6	39,0	19,2	Kohäsionsbruch
Mittelwert	37,6		



Abbildung 89: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen A1

Beim SM 8295 treten bei allen 6 Versuchen Kohäsionsbrüche der Schicht auf, d.h. die Bruchfläche liegt vollständig in der Spritzschicht (optimale Klebung). Die Haftzugfestigkeit erreicht im Vergleich zu den 3 anderen Spritzschichten mit ca. 59MPa die höchsten Werte, - **Abbildung 90**.

Versuch Nr.	Rm [MPa]	Fm [kN]	Bruchlage
1	63,9	31,4	Kohäsionsbruch
2	66,4	32,6	Kohäsionsbruch
3	58,2	28,5	Kohäsionsbruch
4	50,5	24,8	Kohäsionsbruch
5	50,9	25,0	Kohäsionsbruch
6	67,0	32,9	Kohäsionsbruch
Mittelwert	59,5		

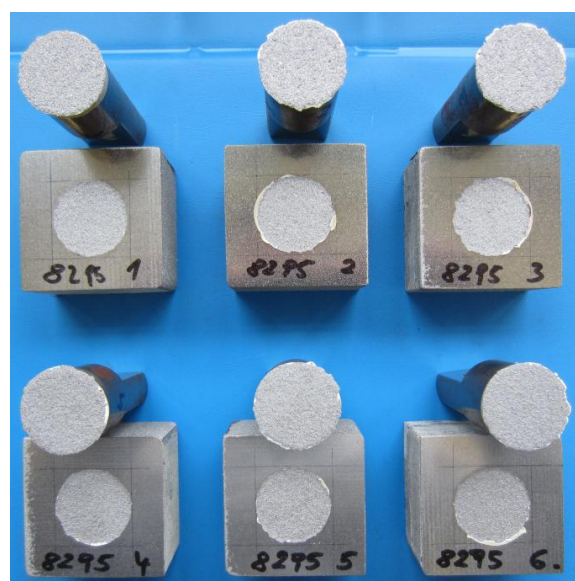


Abbildung 90: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen / SM 8295

Der GTV 50.91.6 (Legierungstyp bzw. chem. Analyse wie SM 8295) zeigt hingegen Mischbrüche, einerseits teilweise zwischen Klebstoff und Schicht und andererseits zwischen Stempel und Klebstoff. Es werden nur ca. 21MPa Haftzugfestigkeit (bezogen auf Stempelgesamtfläche) gemessen, was unter der Mindesthaftzugfestigkeit von 28MPa liegt.

Versuch Nr.	Rm [MPa]	Fm [kN]	Bruchlage
1	15,4	7,6	Kohäsionsbruch/ Klebung
2	21,8	10,7	Kohäsionsbruch
3	25,8	12,7	Kohäsionsbruch
4	38,0	18,7	Kohäsionsbruch
5	9,7	4,8	Kohäsionsbruch/ Klebung
6	16,8	8,2	Kohäsionsbruch/ Klebung
Mittelwert	21,3		

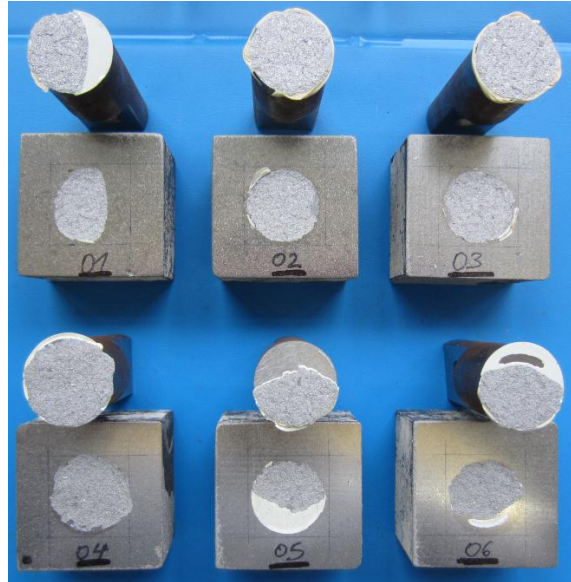


Abbildung 91: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen GTV 50.91.6

Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit Referenz

Bei den durchgeführten Haftzugversuchen waren die meisten Brüche in der Spritzschicht zu finden. Diese wurden als „Kohäsionsbrüche“ definiert, d.h. die Kohäsion der Spritzschicht (nicht jene des Klebstoffes) ist verloren gegangen.

Es wurde stets versucht die Haftzugstempel zentrisch auf den Gegenstempel zu kleben, was aber nicht immer möglich war. Beim GTV 50.91.6 und A1 ist es zu Klebefehlstellen gekommen, welche unvermeidbar waren. Es ist daher davon auszugehen, dass die Haftzugfestigkeiten der Mischbrüche (Spritzschicht-Kohäsions-/Stempel-Adhäsionsbruch) noch höher liegen sollten, da zu Ermittlung der Haftfestigkeit bei diesen Versuchen auch mit der gesamten Klebefläche ($\varnothing 25\text{mm}^2 \cdot \pi/4$) gerechnet wurde.

Im Vergleich der Haftzugfestigkeit zur Referenz liegt der Metcoloy 2 auf dem gleichen Niveau, SM 8295 deutlich darüber und A1 sowie GTV 50.91.6 darunter bzw. deutlich darunter, siehe **Abbildung 92**. Alle zu diesen Versuchen zugehörigen Kraft-Weg-Verläufe sind im Anhang (Kapitel 12.1) abgebildet.

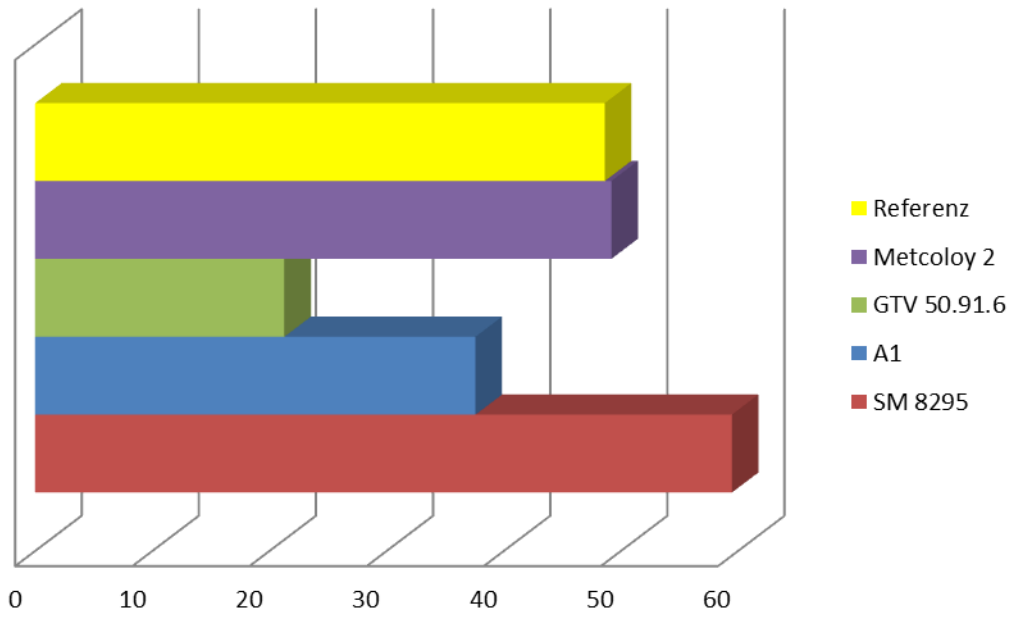


Abbildung 92: Vergleich der Haftzugfestigkeiten mit Referenz

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde eine Spritzschicht für den Einsatz auf Yankee-Trockenzylindern entwickelt. Diese wird mit dem Verfahren des Lichtbogenspritzens aufgetragen. Bevor die Entwicklung begann wurde eine LB-Spritzschicht, welche auf Trockenzylindern bereits eingesetzt war, analysiert. Diese wurde als erstes auf Gefüge, Aufbau, Härte und Porosität untersucht. Diese Untersuchung hat eine Härte von 620 HV0,3 und eine Porosität von 2Flächen% ergeben. Das Gefüge zeigte einen gleichen Aufbau im Längs- und Querschliff. Es waren auch viele wiedererstartete bzw. ungeschmolzene Partikel unterschiedlicher Größe zu sehen. Auch die Oxidschlieren waren gleichmäßig verteilt. Weiteres wurden auch einige Oxidnester gefunden. Durch die geringen Strahlmitteleinschlüsse war eine gute Anbindung zum Substrat zu erkennen.

Dann wurden vier Haftzugversuche mit der Referenz gemacht. Der durchschnittliche Haftzugwert, der vier Versuche, betrug 48,6MPa. Bei allen vier Versuchen wurde ein Adhäsionsbruch identifiziert.

Anschließend wurde noch ein Verschleiß- und NSS-Test, sowie eine Eigenspannungsmessung, durchgeführt.

Beim NSS-Test konnte man bereits die ersten Korrosionserscheinungen nach 2h Test in Form von Rost erkennen. Im Schliffbild konnte man dann einen lokalen Angriff des Korrosionsmediums (NaCl) an den, nach oben hin offenen Poren, feststellen. Dann wandert das Korrosionsmedium entlang einer Oxidschliere, in 0,3mm Tiefe, weiter. Genau in dieser Tiefe erreichte die Eigenspannungsmessung ihren Maximalwert von ca. 500MPa (Zugspannung), weshalb man von „Spannungsrissskorrosion“ sprechen kann. Das Positive am NSS-Test war, dass das Korrosionsmedium nicht das Substrat (nach 287h Prüfzeit) angriff.

Der Verschleißtest zeigte einen kontinuierlichen Abtrag (durchschnittlich 10,86mg/12h) bis 48h. Im letzten Zyklus gab es einen rapiden Abfall des Verschleißabtrages, welcher noch genau analysiert gehört (evtl. Korrosionseinfluss).

Um die chemische Zusammensetzung des Spritzdrahtes zu ermitteln wurden dann noch eine REM EDX Analyse am IWS der TU Graz sowie eine ICP-OES und GD-OES Untersuchung bei der Fa. Magna Steyr Fahrzeugtechnik durchgeführt. Aus diesen Analysen ging hervor, dass es sich dabei um einen Lichtbogenspritzdraht auf Fe-Cr-B-Basis handelt. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse und der daraus gewonnen Erkenntnisse konnte die Entwicklung der Spritzschicht gestartet werden.

Für die Entwicklung der Spritzschicht standen zu Beginn zehn Lichtbogen-Spritzdrähte zur Verfügung. Diese wurden aufgrund der Referenz, dem vorliegenden Knowhow im Hause Andritz und durch Empfehlungen der Spritzdraht- und Anlagenhersteller ausgewählt. Mit den zehn Spritzdrähten wurden in der ersten Versuchsreihe Winkel gespritzt, die in weiterer Folge in der Mitte zerschnitten wurden. Ein Teil wurde für Querschliffe verwendet, mit dem anderen Teil Härtemessungen durchgeführt. Aus diesen Messungen ging hervor, dass sechs Drähte ausgeschieden werden mussten, da sie der Mindestanforderung (590 HV0,3 – 700 HV0,3) nicht entsprachen. Die letzten vier Spritzdrähte waren der GTV 50.98.6, der A1, der SM8295 und der Metcoloy2. Zu diesen wurden dann noch ein weiterer Spritzdraht, der GTV

50.91.6., in die Versuchsreihe mit aufgenommen. Der Grund der Aufnahme in die Versuchsreihe war dieser, dass man erfahren hatte, dass der SM8295 als „das Maß aller Dinge“ für den Einsatz auf Trockenzyindern ist. Der GTV 50.91.6 hat die gleiche chemische Zusammensetzung wie der SM8295, wobei der Unterschied im Preis liegt.

Danach wurden Biegeproben (150x20x12,5mm³ mit ca.0,8mm geschliffener Spritzschichtdicke) gespritzt. Diese wurden hinsichtlich Duktilität der Spritzschicht überprüft. Dabei schnitt der Metcoloy2 mit einer Durchbiegung von 1,2mm am besten ab. Der Risseintritt wurde zuerst visuell und anschließend mit der PT-Prüfung ermittelt. Im Zuge der Biegeprobenherstellung wurden wieder Schliffe der Spritzschichten hergestellt, dabei musste man feststellen, dass der GTV 50.98.6 jedes Mal durch zu hohe Eigenspannungen sich vom Substrat löste und damit wurde er ausgeschieden. Man hatte den Spritzdraht bereits in der ersten Versuchsreihe versucht, durch Optimierung der Parameter, in den Griff zu bekommen. Der GTV 50.98.6 hatte ein zu kleines Verarbeitungsfenster (Parametervariation beim LB-Spritzen), worauf das Risiko der Ablösung der Schicht vom Substrat, während dem Papier-Trocknungsprozess, zu groß erschien.

In der zweiten Versuchsreihe standen noch die vier Spritzdrähte GTV 50.91.6, SM8295, A1 und Metcoloy2 zur Verfügung. Diese wurden auf Winkeln und Quader verspritzt. Winkeln einerseits um wiederum Schliffe anzufertigen und Quader um Haftzugversuche durchführen zu können. Bei den Haftzugversuchen schnitt der SM8295 mit 59,58MPa am besten ab. Diese vier Drähte wurden zu guter Letzt noch auf Probezylindern gespritzt, um die Schleifbarkeit der Spritzschicht zu beurteilen. Bei diesen Schleifversuchen konnte der A1 überzeugen, da nach dem Schleifen, kein Spot-Repair (Reparatur abgeplatzter Schichtteilchen) gemacht werden musste, was bei den anderen Spritzdrähten jedoch der Fall war. Nachdem man alle Ergebnisse ermittelt hatte wurde eine Entscheidung getroffen. Der A1-Spritzdraht konnte in Summe überzeugen und wurde als der geeignetste Spritzdraht ausgewählt.

Mit dem A1-Draht wurde dann noch ein NSS- und Verschleißtest durchgeführt. Der Abtrag durch Verschleiß betrug 15,8mg/12h, was im Vergleich zur Referenz (123,7mg/12h) wesentlich geringer ist.

Beim Korrosionstest konnte der A1-Spritzdraht, aufgrund des wesentlich geringeren Anteils an Chrom (A1 18%, Referenz 24%), nicht gut abschneiden. Nach 6h NSS-Test sind die Korrosionserscheinungen ähnlich wie bei der Referenz. Nach 48h dringt das Korrosionsmedium weiter zum Substrat durch, wo es zum Ablösen der Spritzschicht vom Substrat kommt.

Die Korrosion hat beim Yankee-Trockenzylinder im Papier-Produktionsbetrieb eine untergeordnete Bedeutung, da der Yankee ständig mit Chemikalien besprüht wird die korrosionsmindernd wirken. Es ist auch nochmal darauf hinzuweisen, dass dieser Test zusätzlich durchgeführt wurde und auch das aggressive Korrosionsmedium (5%NaCl-Lösung) in der Praxis am Yankee-Zylinder nicht vorliegt.

Der A1-Fülldraht wurde schlussendlich noch an einem Probering, der den Dimensionen in etwa einem Yankee entspricht, erprobt. Nachdem alle Einstellungen, hinsichtlich

Drahtklemmung der Förderrollen und Vorschub (Push-Pull Einheit) an der LB-Anlage getroffen waren, wurde der erste Yankee-Trockenzylinder gespritzt.

8 Ausblick

Zur Visualisierung der Einflüsse der Parameter auf den Lichtbogenspritzprozess (Drahtvorschub und Strom, Spannung, Zerstäubergasdruck u.a.) sind High Speed Camera Aufnahmen zu empfehlen, um die Tropfenbildung im Kurzschluss der beiden Drähte und das Verhalten der metallischen Tropfen beim Aufschlagen auf die Spritzschicht zu analysieren.

Für die Quantifizierung des Legierungsab- und -zubrandes sind Massenbilanzen zu erstellen, mit Hilfe des Metergewichtes von Fülldrahtröhrchen und -füllung und deren chemischen Zusammensetzungen, im Vergleich zu Spritzschichtgewicht und -zusammensetzung.

Um die metallurgischen Phasen und Ausscheidungen der Spritzschicht zu bestimmen bzw. zum näheren Verständnis des metallurgischen Systems, wird eine röntgenographische Beugungsanalyse der Spritzschicht vorgeschlagen.

Zu empfehlen sind weitere Eigenspannungsmessungen an der Spritzschicht und Korrosionsversuche (NSS Test), um den Einfluss ersterer auf den Korrosionsverlauf und die Substratanbindung in Kombination mit den Haftzugversuchen zu analysieren. Ebenso ist bei den Verschleißtests in Wasser zu überprüfen, ob hierbei Korrosion auftritt und somit die Ergebnisse der Verschleißrate verfälschen würde.

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fertig beschichteter und polierter Stahlyankee	1
Abbildung 2: Links: Innenleben mit eingebauter Hohlwelle, Rechts: Hohlwelle	1
Abbildung 3: Schema eines Trockenzylinders	2
Abbildung 4: Besprühung des Zylinders mit Release und Modifier	3
Abbildung 5: Aufbau einer TISSUE Maschine	4
Abbildung 6: Einteilung der Spritzverfahren nach DIN EN 657	6
Abbildung 7: Prinzip des Thermischen Spritzens	7
Abbildung 8: Schematische Darstellung des Drahtflammspritzens	8
Abbildung 9: Schematische Darstellung des Pulverflammspritzens	8
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Plasmaspritzens	9
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens	9
Abbildung 12: Schematische Darstellung des Lichtbogenspritzens	10
Abbildung 13: Lichtbogenanlage	12
Abbildung 14: Lichtbogenbrenner.....	12
Abbildung 15: Schnitt durch ein schmelzflüssiges Teilchen beim Aufprall auf die Substratoberfläche	15
Abbildung 16: Schematische Darstellung der Spritzschichtentstehung.....	16
Abbildung 17: Krafteinleitung beim Haftzugversuch lt. DIN EN 582	17
Abbildung 18: Haftmechanismus durch mechanische Verklammerung	18
Abbildung 19: Haftmechanismus durch Van der Waals-Kräfte und chemischer Reaktion.....	18
Abbildung 20: Haftmechanismus durch Diffusion.....	19
Abbildung 22: Poren	21
Abbildung 23: Strahlmittelrückstände	22
Abbildung 24: Unaufgeschmolzene und wiedererstartete Spritzpartikel.....	22
Abbildung 25: Schichtabplatzung durch Schrumpfspannungen (schematisch),	23
Abbildung 26: Unerwünscht veränderter Schichtwerkstoff	24
Abbildung 27: Noppen an der Schichtoberfläche, re.)Querschliff einer Schichtnuppe	24
Abbildung 28: Anhäufung von Spratzern in der Mitte der Probe	25
Abbildung 29: Merkmale einer thermisch gespritzten Schicht.....	26
Abbildung 30: Pulverformen für das thermische Spritzen	27
Abbildung 31: Drahtvarianten – Massivdraht und verschiedene Fülldrähte	27
Abbildung 32: Einfluss von Spannung, Spritzabstand, Strom und Zerstäubergasdruck	28
Abbildung 33: Prinzip der Vickershärtemessung nach DIN 6507-1.....	31
Abbildung 34: Beispiel einer Vickershärte Messangabe	32
Abbildung 35: Härtemessgerät M1C 010 der Fa. Emco	32
Abbildung 36: normgerechte Probenentnahme für thermische Spritzschichten.....	33
Abbildung 37: Schematischer Aufbau eines REM	37
Abbildung 38: Angeregte Elektronen und Emittierung von Strahlungsquanten	39
Abbildung 39: Universalprüfmaschine Fa. Zwick	40
Abbildung 40: Bestimmung der Haftzugfestigkeit im Stirnzugversuch / li. Probe A, re. Probe B	41
Abbildung 41: Probenherstellung für den Haftzugversuch.....	42
Abbildung 42: Klebepads FM 1000 / Fa. Sulzer Metco AG/CH.....	42
Abbildung 43: Aufbau 3-Punkt-Biegeversuch AAG	43
Abbildung 44: Schematische Darstellung 3-Punkt-Biegeversuch.....	44
Abbildung 45: PT-Prüfung	44

Abbildung 46: Korrosionstruhe HKT 500 am IWS der TU Graz – Ansicht 1	47
Abbildung 47: Korrosionstruhe HKT 500 am IWS der TU Graz – Ansicht 2	47
Abbildung 48: Ursachen für Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen	48
Abbildung 49: Eigenspannungen beim Thermischen Spritzen durch den Bimetalleffekt.....	49
Abbildung 50: Schichtversagen durch Eigenspannungen	50
Abbildung 51: Prinzip der DMS-Bohrlochmethode	51
Abbildung 52: Eigenspannungsmessgerät Restan MTS3000 am IWS der TU Graz	52
Abbildung 53: Verschleißprüfstand AAG.....	52
Abbildung 54: Probenhalter Verschleißprüfstand mit eingespannten Proben.....	53
Abbildung 55: Verschleißprüfstand-Prüfkammer mit Wasser befüllt.....	53
Abbildung 56: Metallographischer Querschliff Referenz-Fülldraht im REM.....	54
Abbildung 57: Anregung eines Elektrons	55
Abbildung 58: Probensegment der Referenz, Übersicht der Schliff-Entnahmen	58
Abbildung 59: Referenz-Spritzschicht im LiMi / a) Längsschliff 1 Mitte, b) Querschliff 1 Mitte	59
Abbildung 60: Porositätsauswertung der Referenz	59
Abbildung 61: Härtemessung eines gültigen (li.) und eines ungültigen (re.) Härteeindrucks	60
Abbildung 62: Stempel auf Spritzschicht geklebt (li.), Versuchsaufbau – Haftzugversuch (re.)	61
Abbildung 63: Bruchaussehen des Versuchs 3 (Adhäsionsbruch).....	61
Abbildung 64: ES-Messung am Probering (Länge: 1,2m)	62
Abbildung 65: Überlagerung der Spannungen in Umfangs- und Achsrichtung der Referenz.....	63
Abbildung 66: Korrosionsprobe Referenz 100x100x25mm ³ , eben geschliffen, nach 2h NSS-Test.....	64
Abbildung 67: Anordnung der Proben in der Prüfkammer Referenz (li.), A1 (re.) / IWS TU Graz	64
Abbildung 68: Korrosionsfortschritt nach a)2h, b)6h, c)24h, d)48h, e)96h, f)168h, g)240h, h)287h ...	65
Abbildung 69: Metallographische Querschliffe nach a)6h, b)48h, c)168h, d)287h	66
Abbildung 70: Korrosionsfortschritt nach a)2h, b)6h, c)24h, d)48h	67
Abbildung 72: Korrosionsfortschritt am Schliff nach a)6h, b)48h, c)168h, d)287h.....	69
Abbildung 73: Verlauf Massenverlust durch Verschleiß - Vergleich Referenz mit A1	71
Abbildung 74: a) REM Aufnahme des Querschliffes (RE Bild) sowie EDX-Elementen-Mappings	72
Abbildung 75: EDX-Elementen-Mappings von e)Mg, f)Al - Referenz Fülldraht	73
Abbildung 76: EDX-Gesamtspektrum und zugehöriges Gesamtmapping – Referenz Fülldraht	73
Abbildung 77: Linescan über die Spritzschichtdicke – Referenz / IWS TU Graz.....	74
Abbildung 78: Linescan über Teilbereich der Spritzschichtdicke – Referenz / IWS TU Graz	75
Abbildung 79: a) REM-Aufnahme des metallographischen Schliffes (RE Bild).....	76
Abbildung 80: EDX-Gesamtspektrum & zugehöriges Mapping Fe-Cr-O	77
Abbildung 81: REM Aufnahme Spritzschicht Querschliff (RE Bild).....	78
Abbildung 82: EDX-Spektren der Spotskans 1 und 2 in Abbildung 81 (ca. 7keV).....	78
Abbildung 83: Eisen-Bor (li.) und Chrom-Bor (re.) Zweistoffsystem	81
Abbildung 84: Fe-C-Diagramm	82
Abbildung 85: Übersicht der Duktilitätsauswertung.....	99
Abbildung 86: PT-Prüfung vom A1, Riss bei s=0,6mm	100
Abbildung 87: Porositätsauswertung	101
Abbildung 88: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen / Metcoloy 2.....	102
Abbildung 89: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen A1	103
Abbildung 90: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen / SM 8295.....	103
Abbildung 91: Ergebnisse Haftzugversuche und Bruchaussehen GTV 50.91.6.....	104
Abbildung 92: Vergleich der Haftzugfestigkeiten mit Referenz	105

Abbildung 93: Haftzugversuch Referenz Versuch 2 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.) ...	116
Abbildung 94: Haftzugversuch Referenz Versuch 3 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.) ...	116
Abbildung 95: Haftzugversuch Referenz Versuch 4 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.) ...	116
Abbildung 96: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)	117
Abbildung 97: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)	117
Abbildung 98: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)	117
Abbildung 99: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)	118
Abbildung 100: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)	118
Abbildung 101: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)	118
Abbildung 102: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 2 (li.), Versuch 3 (re.)	119
Abbildung 103: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 4 (li.), Versuch 5 (re.)	119
Abbildung 104: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 6	119
Abbildung 105: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)	120
Abbildung 106: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)	120
Abbildung 107: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)	120
Abbildung 108: Biegeverlauf bei Bruch A1 (li.) und Metcoloy 2 (re.)	121
Abbildung 109: Biegeverlauf bei Bruch GTV 50.91.6 (li.) und SM 8295 (re.)	121
Abbildung 110: Biegeverlauf bei Bruch GTV 50.91.6 (li.) und SM 8295 (re.)	122

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Lichtbogenprozessdaten.....	11
Tabelle 2: Technische Daten der LB-Anlage	12
Tabelle 4: Abkürzungen bei der HV Berechnung.....	31
Tabelle 5: Betriebsbedingungen NSS-Test	46
Tabelle 6: Verschleißprüfung thermischer Spritzschichten / Prüfbedingungen	54
Tabelle 7: Spritzparameter der Referenz	57
Tabelle 8: Spritzvorbereitung und Probenmaße der Referenz	58
Tabelle 9: Ergebnisse der Referenz-Härtemessung HV0,3.....	60
Tabelle 10: Haftzugergebnisse der Referenz.....	62
Tabelle 11: Legierungssysteme der verfügbaren Spritz- bzw. Fülldrähte	70
Tabelle 12: Probenherstellung für Verschleißversuch Referenz und A1.....	70
Tabelle 13: Verschleißergebnisse der Referenz	70
Tabelle 14: Verschleißergebnisse A1-Spritzdraht	71
Tabelle 15: Chemische Analysen ICP-OES von Fülldrahtröhrchen und -Pulver.....	79
Tabelle 16: Funkenemissionsanalyse vom Fülldraht nach Umschmelzprozess	79
Tabelle 17: Chemische Analysen der ausgewählten Spritzdrähte	85
Tabelle 18: Verwendete Spritzparameter der getesteten Drähte	86
Tabelle 19: Ergebnisse der Härtemessung HV0,3 der untersuchten Spritzschichten	87
Tabelle 20: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 2 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte ...	88
Tabelle 21: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 3 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte ...	89
Tabelle 22: Spritzdraht GTV 50.98.6 / Versuch 4 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte ...	90
Tabelle 23: Spritzdraht A1 / Versuch 11 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte	91
Tabelle 24: Spritzdraht Metcoloy 2 / Versuch 14 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte ..	92
Tabelle 25: Legierungszusammensetzung der Spritzdrähte für die Versuchsreihe 2	93
Tabelle 26: Verwendete Spritzparameter der getesteten Drähte, Versuchsreihe 2	94
Tabelle 27: Spritzdraht SM 8295 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte.....	95
Tabelle 28: Spritzdraht A1 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte.....	96
Tabelle 29: Spritzdraht Metcoloy 2 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte.....	97
Tabelle 30: Spritzdraht GTV 50.91.6 - Visuelle Beurteilung, Metallographie und Härte	98
Tabelle 31: Duktilitätsbestimmung an den letzten 5 Spritzschichten.....	99
Tabelle 32: Festigkeitswerte aus dem 3-Punkt-Biegeversuch.....	100

11 Formelverzeichnis

Formel 1: Arrhenius-Gleichung	19
Formel 2: Duktilität D der Spritzschicht	44
Formel 3: Gewichtsverlust durch Verschleißabtrag	54
Formel 4: Freiwerdende Energie der ICP-OES Analyse	55
Formel 5: Berechnung der Biegefestigkeit (li.) und des maximalen Biegemoments (re.)	100

12 Literaturverzeichnis

- W. Weißbach**, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung, Braunschweig: Vieweg, 1998.
- E. Lugscheider**, Handbuch der thermischen Spritztechnik, Aachen: DVS Verlag, 2002.
- E. Leistner**, Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung Thermischer Spritzschichten, Düsseldorf: DVS Verlag, 2001.
- F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann und T. Wenz**, Moderne Beschichtungsverfahren, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2004.
- E. Walcher**, „Pflichtenheft Yankee Finishing,“ Graz, 2012.
- F.-W. Bach und T. Duda**, Moderne Beschichtungsverfahren, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2000.
- Linspray**, „Das Verfahrensspektrum beim Thermischen Spritzen,“ in Linde AG, 1998.
- K. Smolka**, Thermische Spritzen - Ein Leitfaden für den Praktiker, DVS Verlag, 1985.
- J. Wilden und M. Brune**, Moderne Beschichtungsverfahren, 1996.
- C. Komsanti**, Microstructural Evolution in Fe-Cr-B based Alloy Powder and Thermally Sprayed Coatings and their Wear Performance, Nottingham, 2010.
- H. Wiegand**, Werkstoff - Konstruktion - Fertigung, Weinheim: Verlag Chemie, 1979.
- Böhler**, Wissenswertes für den Schweißer, Böhler Schweißtechnik, 2003.
- A. M. Glezer, B. V. Molotilov, V. P. Ovcharov, O. L. Utevs kaya und Y. U. E. Chicherin**, Structure and Mechanical Properties of Fe-Cr-B Alloys at the Transition From the Amorphous to the Crystalline Condition, Fiz. Met. Metalloved. Vol. 64, no. 6, pp. 1106-1109., 1987.
- E. D. Hornbogen und H. D. Warlimont**, Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen, Springer Verlag, 2006.
- H. Fahrenwaldt und V. Schuler**, Praxiswissen Schweißtechnik, Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- H. Jackman**, Surface temperature measurement on a Yankee cylinder during operation, Karlstads: Karlstads Universitet, 2009.
- B. T. Krüssel**, Dissertation: Zentrifugalprojektionsbeschichtung - iCPC - mittels Elektronenstrahl, Hannover: Fakultät für Maschinenbau der Universität Hannover, 2005.
- Magna Steyr Fahrzeugtechnik & Co KG**, „Test Report - Werkstofftechnik,“ Magna Steyr, Graz, 2012.

Andritz AG, „Yankee Präsentation“, Graz, 2012.

M. Traxler, „Thermisches Spritzen Präsentation,“ Andritz AG, Graz, 2012.

GTV Verschleisschutz, Betriebsanleitung, „Lichtbogen Gleichrichter SPARC 400,“ Luckenbach, 2012.

Fa.Zwick, Betriebsanleitung, „Universalprüfmaschine Zwick-Modell 1387,“ Ulm.

Sulzer Metco AG, Klebepads, „Klebepads FM 1000,“, Schweiz, 2012.

L. Bösch, Skriptum Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Graz.

M. Traxler, „LiMi-Protokoll,“ AAG Graz, 2012.

M. Jesse, „LiMi-Protokoll,“ AAG Graz, 2012.

M. Traxler, QM Modul Oberflächentechnik/ Teil: Thermisches Spritzen, Graz: AAG, 2012.

J. Knafel, Vergleich der Verschleißentwicklung von thermisch gespritzten Oberflächen im Bezug auf die Oberflächenbeschaffenheit und Schichtdicke am Prüfstand, Graz: Diplomarbeit am IWS TU Graz, 2012.

Normen

Ö NORM EN ISO 9227, 2006, Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen.

DIN EN 657, 2005, Thermisches Spritzen - Begriffe und Einteilung.

DIN EN ISO 13507, 2001, Thermisches Spritzen - Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen .

DIN EN ISO 14923, 2003, Thermisches Spritzen - Merkmale und Prüfung von thermisch gespritzten Schichten.

DIN EN ISO 6507-1, 2005, Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers.

DVS Merkblatt 2310-1, 1999, Anleitung zur Schlifffherstellung und Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten.

DIN EN 582, 1993, Thermisches Spritzen - Ermittlung der Haftzugfestigkeit.

DIN EN ISO 8401, 1994, Metallische Schutzschichten - Verfahren zur Messung der Duktilität.

DIN EN ISO 11885, 2007, Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES).

Internet

- http://www.sulzer.com/Thermal_Spray_V4.pdf. [11 November 2012].
- http://www.sulzer.com/TS_MaterialGuide_EN_052012.pdf. [4 Juli 2012].
- http://www.docstoc.com/EWE_Thermisches_Spritzen_20115_20Oberflchentechnik. [5 August 2012].
- <http://www.tu-chemnitz.de/mb/WerkzMasch/ausstattung.php>. [7 November 2012].
- <http://www.quality-analysis.de/partikelanalyse-mittels-rem-edx.php>. [14 November 2012].
- <http://www.rzuser-uni-heidelberg.de/REM-Skriptum.pdf>. [21 September 2012].
- http://karldeutsch.de/KD_GENERAL_KnowledgeBase.html. [23 November 2012].
- <http://blh.de/appl/TN-503-6.pdf>. [8 August 2012].
- <http://www.empa.ch/>. [1 November 2012].
- http://www.sintechnology.com/RESTAN_MTS3000.html. [7 Oktober 2012].
- <http://www.geologie.uni-frankfurt.de/Kurzskript-20ICPOES.pdf>. [10 Oktober 2012].
- <http://philippe.gorlier.voila.net/Documents/Geraeteoes.pdf>. [14 Oktober 2012].
- <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>. [2 Dezember 2012].
- http://www.valvolineurope.com/general_industry/tectyl_506. [9 Dezember 2012].
- <http://www.lamiflex.com/de/walzen.html>. [9 Dezember 2012].
- <http://www.petrofer.com/produkte/papierchemikalien.html>. [9 Dezember 2012].
- <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/Berghof2.pdf>. [10 Dezember 2012].
- http://www.kuhmichel.com,/files/datenblatt_edelkorund.pdf. [10 Dezember 2012].
- <http://www.salzgitterflachstahl.de/Druckbehaelter/P355NH>. [12 Dezember 2012].
- <http://www.maschinenbau-wissen.de/eisen-kohlenstoff-diagramm>. [15 Dezember 2012].

13 Anhang

13.1 Kraft-Weg-Verläufe der Haftzugversuche

Referenz:

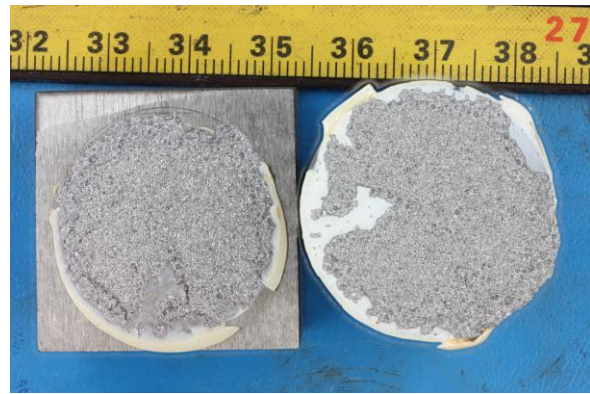
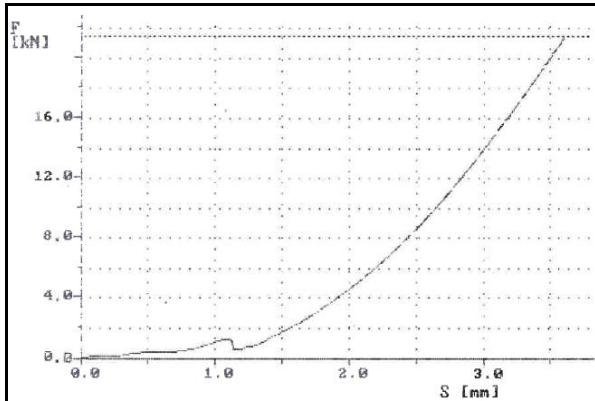


Abbildung 93: Haftzugversuch Referenz Versuch 1 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.)

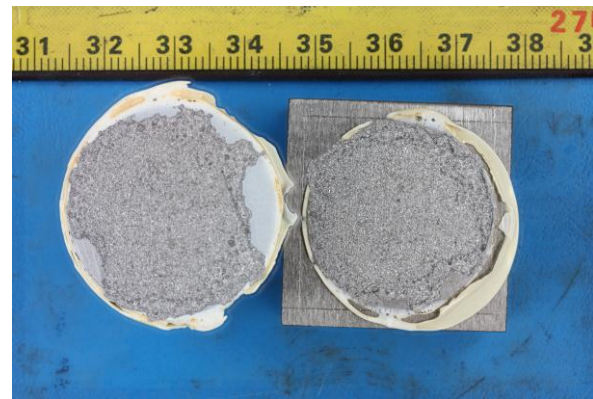
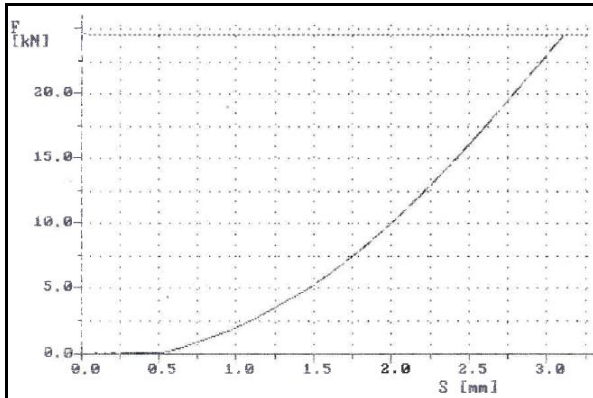


Abbildung 94: Haftzugversuch Referenz Versuch 2 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.)

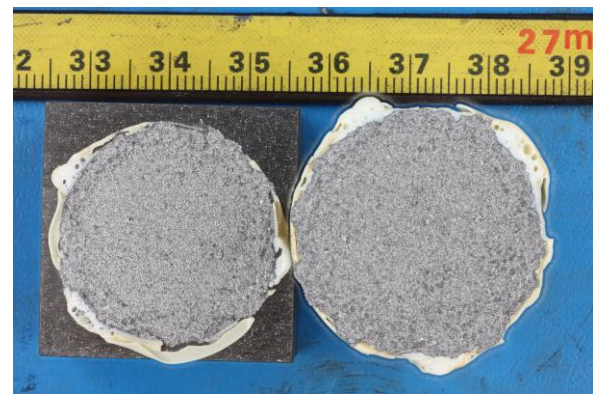
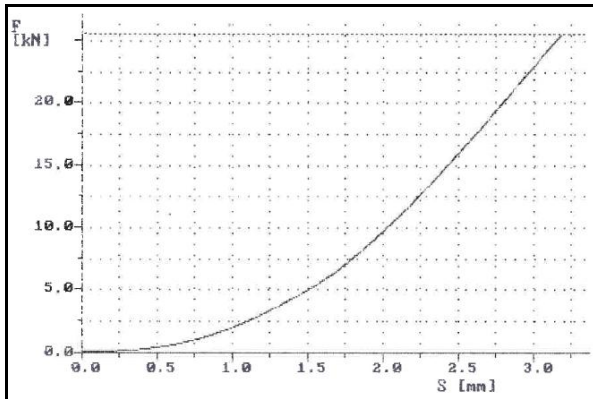


Abbildung 95: Haftzugversuch Referenz Versuch 3 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.)

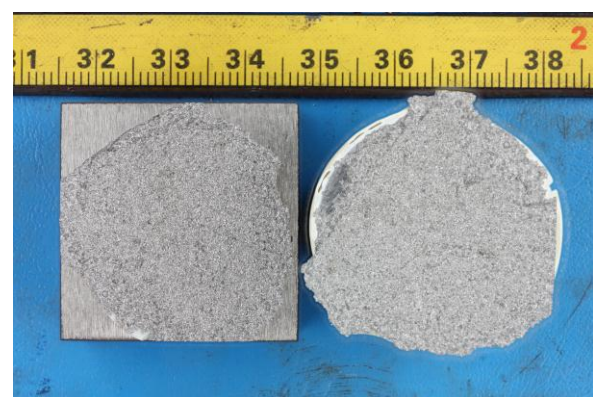
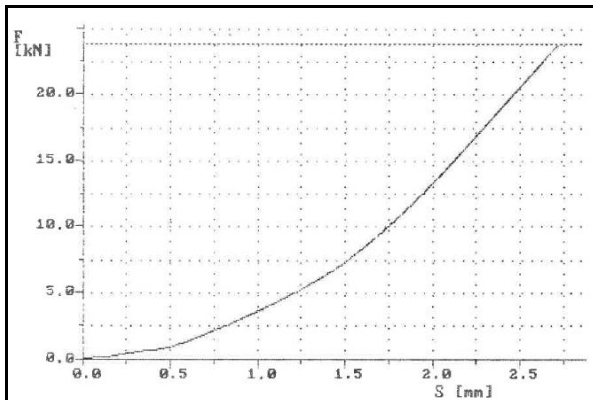


Abbildung 96: Haftzugversuch Referenz Versuch 4 - Kraft-Weg-Verlauf (li.), Bruchaussehen (re.)

A1:

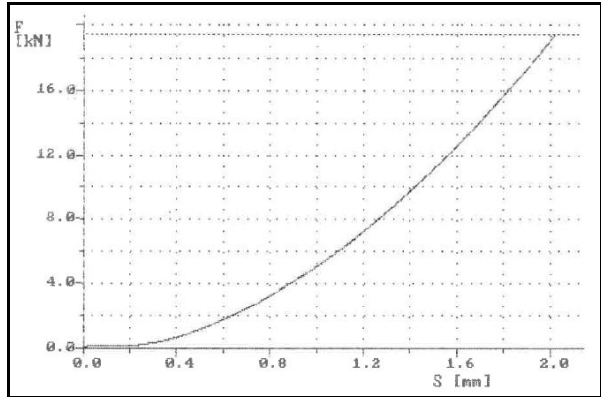
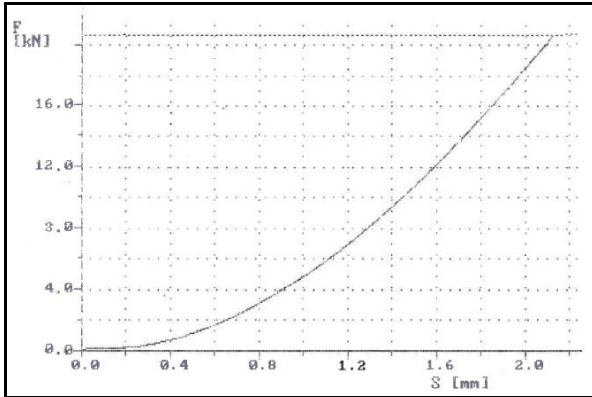


Abbildung 97: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)

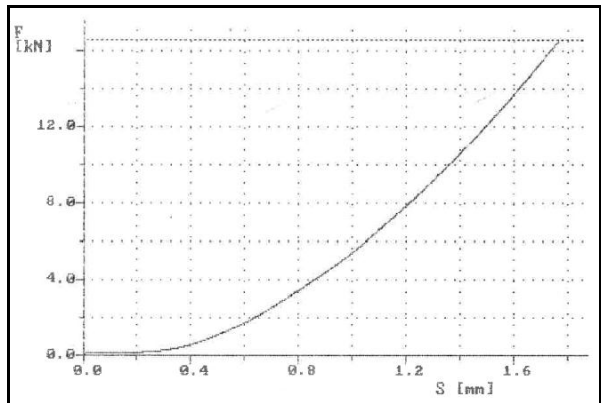
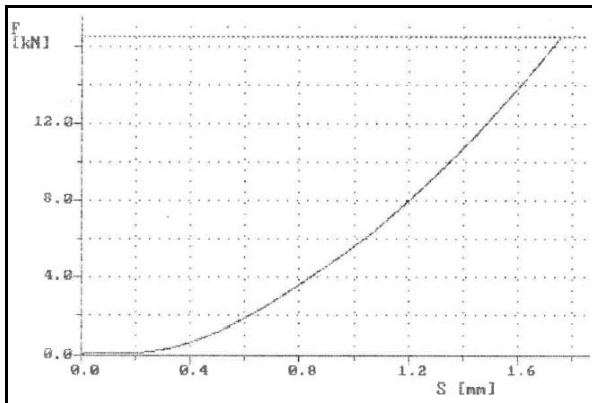


Abbildung 98: : Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)

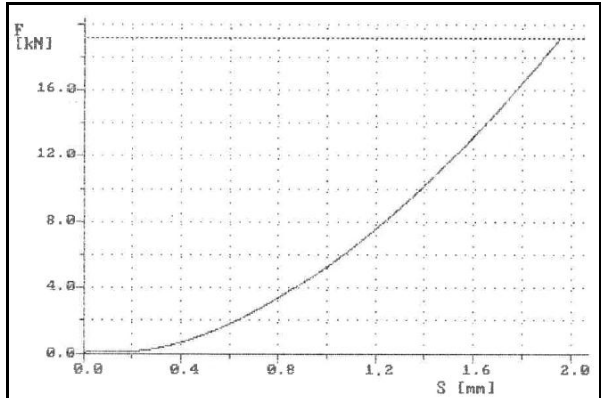
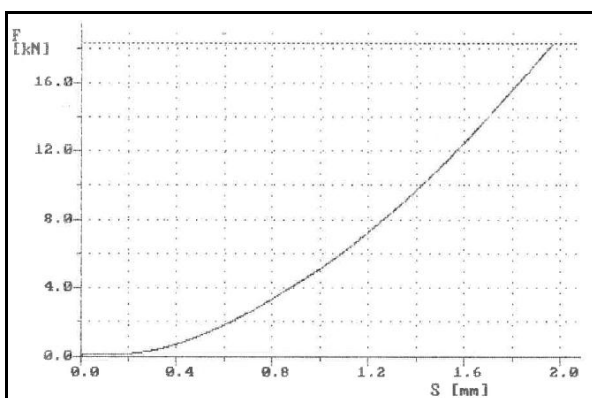


Abbildung 99: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch A1 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)

Metcoloy 2:

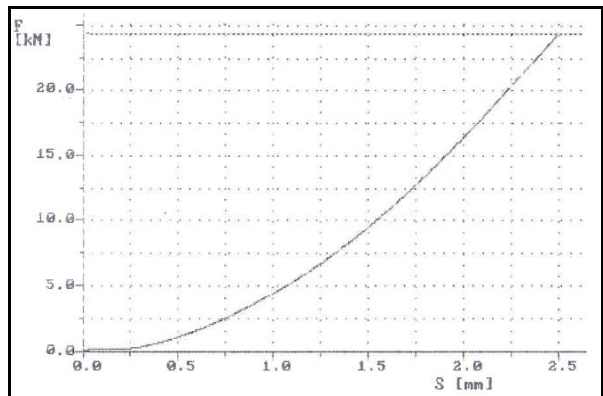
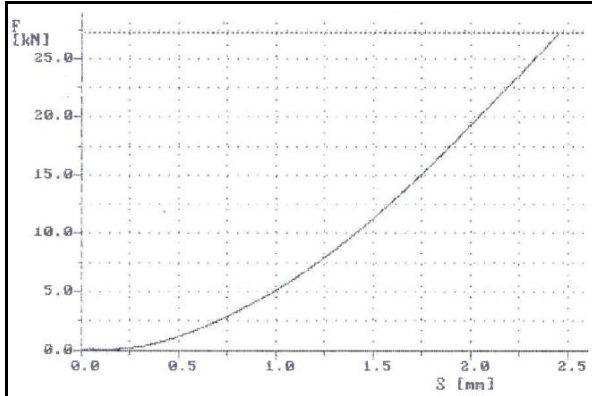


Abbildung 100: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)

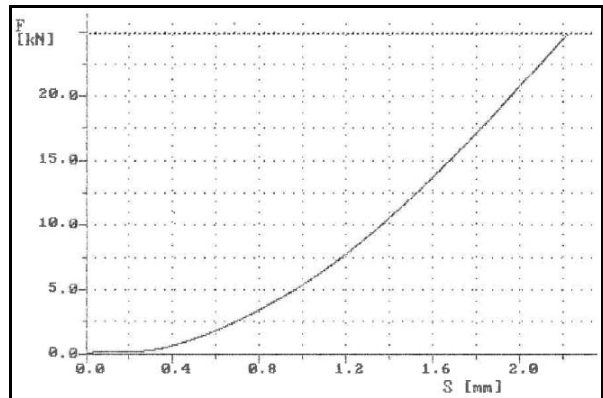
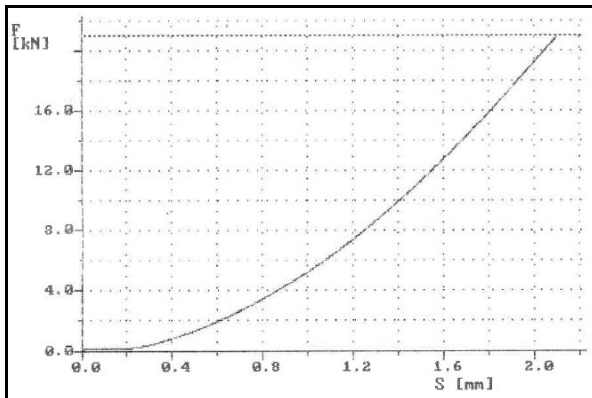


Abbildung 101: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)

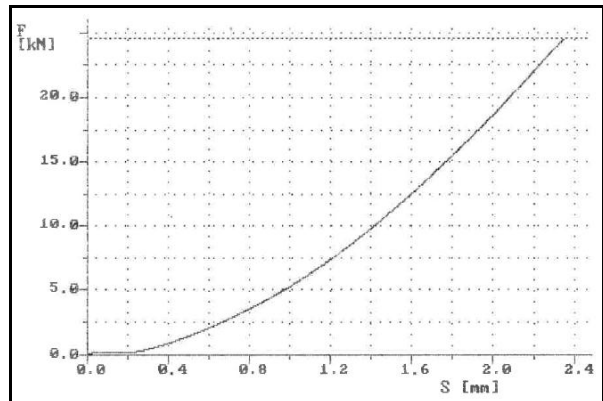
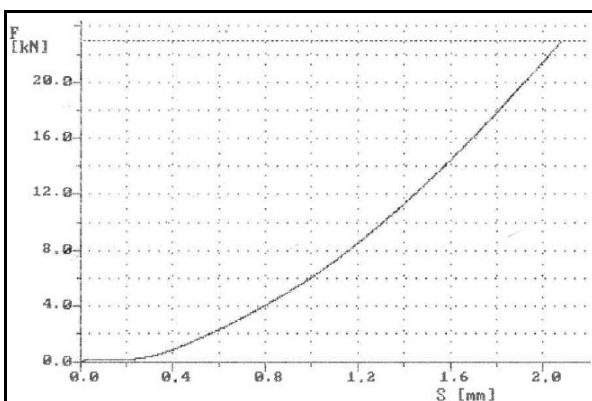


Abbildung 102: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch Metcoloy2 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)

GTV 50.91.6:

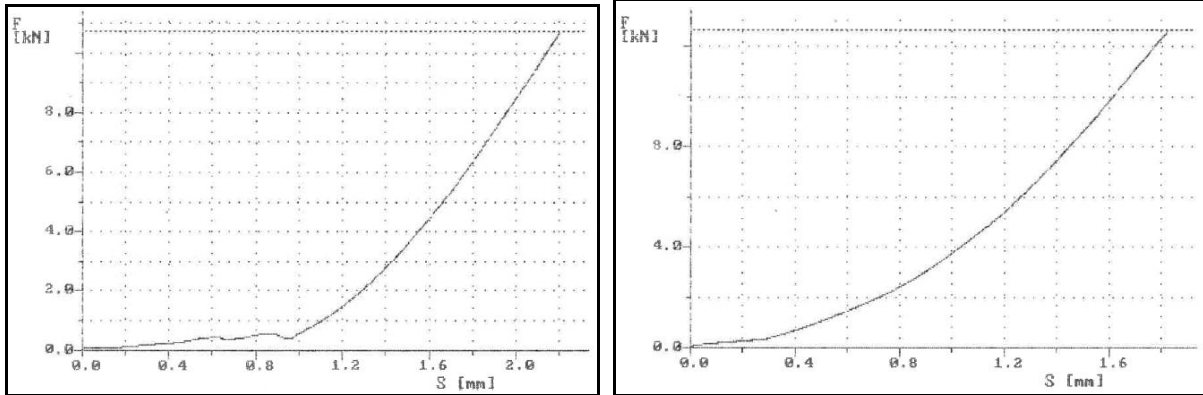


Abbildung 103: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 2 (li.), Versuch 3 (re.)

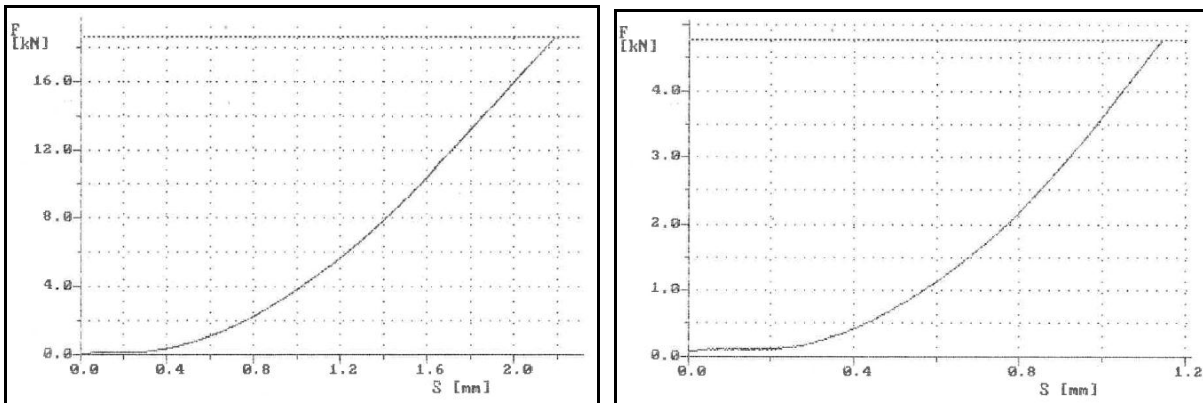


Abbildung 104: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 4 (li.), Versuch 5 (re.)

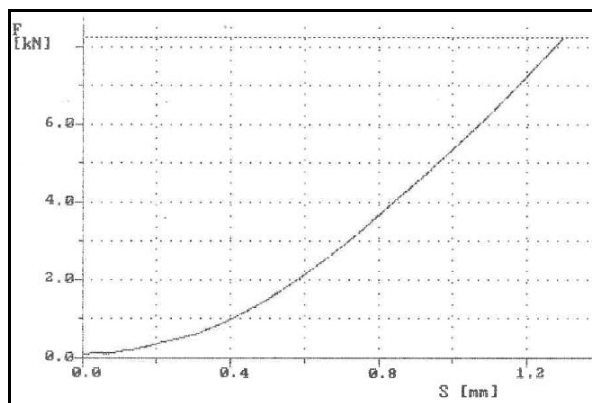


Abbildung 105: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch GTV 50.91.6 Versuch 6

SM 8295:

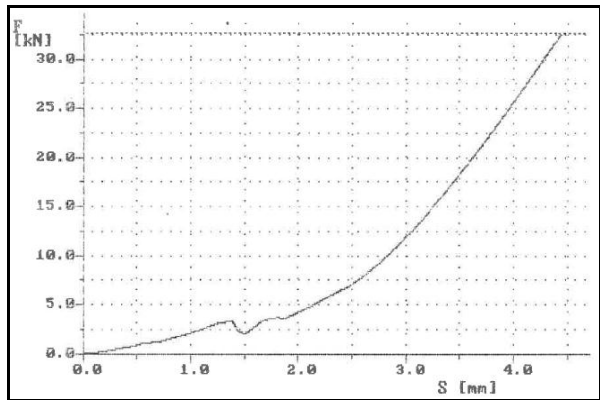
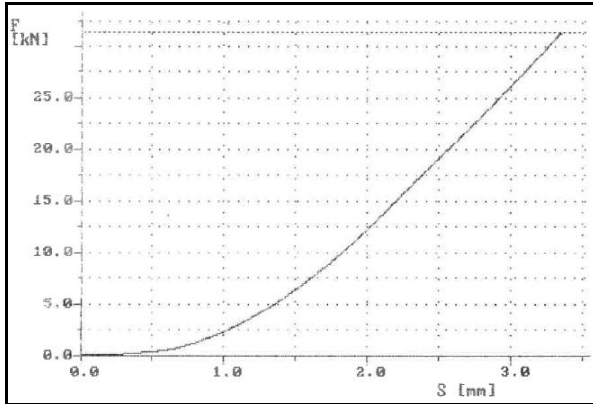


Abbildung 106: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 1 (li.), Versuch 2 (re.)

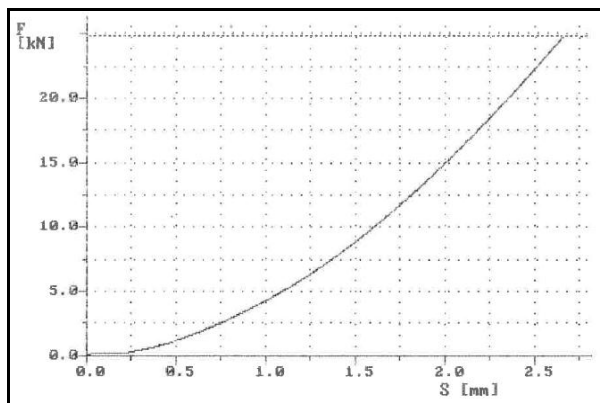
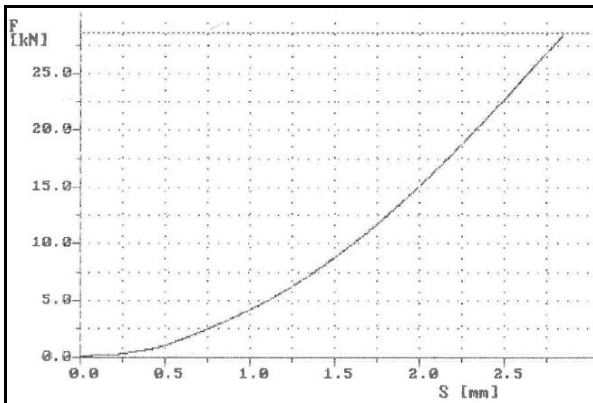


Abbildung 107: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 3 (li.), Versuch 4 (re.)

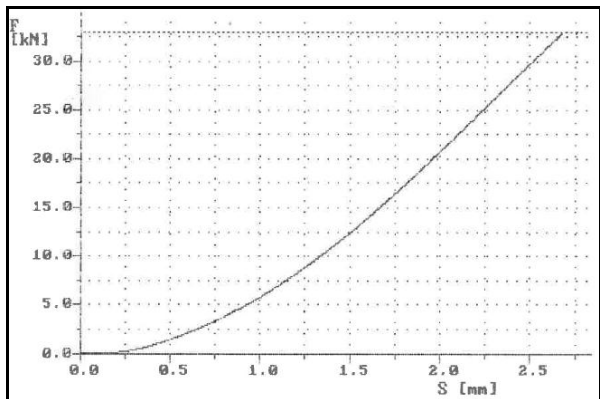
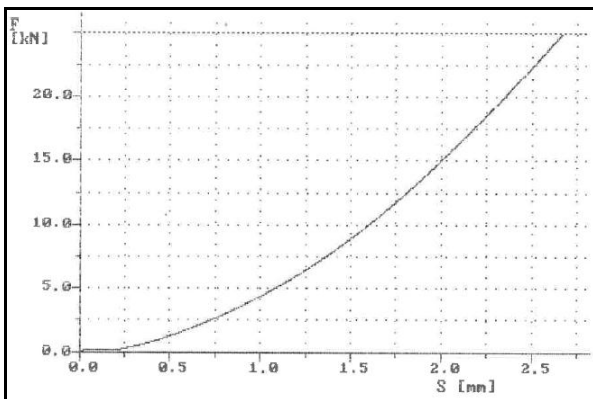


Abbildung 108: Kraft-Weg-Verlauf Haftzugversuch SM 8295 Versuch 5 (li.), Versuch 6 (re.)

13.2 Kraft-Weg-Verläufe der Biegeversuche (bei Bruch)

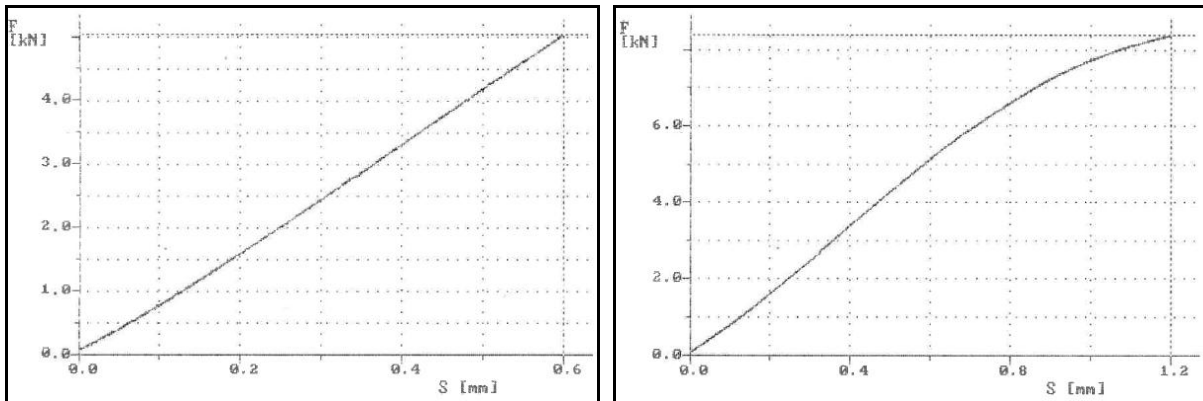


Abbildung 109: Biegeverlauf bei Bruch A1 (li.) und Metcoloy 2 (re.)

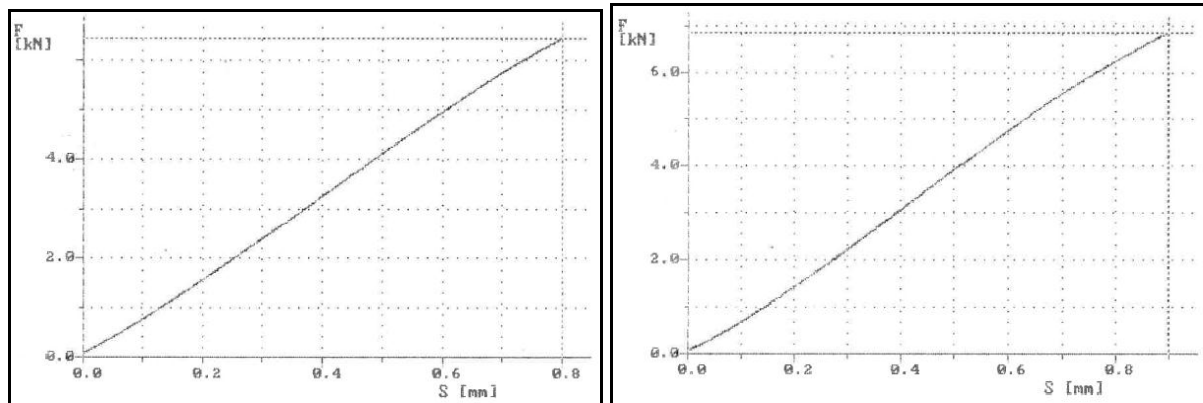


Abbildung 110: Biegeverlauf bei Bruch GTV 50.91.6 (li.) und SM 8295 (re.)