# Zentrifugalprojektionsbeschichtung - iCPC - mittels Elektronenstrahl

Von der Fakultät für Maschinenbau

der Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur** 

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Thomas Bernhard Krüssel geboren am 4. Dezember 1971 in Haselünne

2005

- 1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Wilhelm Bach
- 2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Bernd-Arno Behrens
- 3. Referent: Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. mult. Dr. med. h.c. Heinrich Dietrich Haferkamp
- 4. Referent: Prof. Dr.-Ing. Eduard Reithmeier

Tag der Promotion: 28.04.2005

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund sowie dem Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover.

An dieser Stelle gilt mein tiefster Dank denjenigen die mir

Lehrer wie Tai, Paul oder Axim,

Freunde wie Roman und Jockel,

Stütze oder Rückhalt wie meine Eltern Veronika und Bernhard waren und

Regina.

DANKE!!!

# Zusammenfassung

Eine Zielsetzung der heutigen industriellen Forschung und Entwicklung im Bereich der Automobiltechnik ist Substitution Eisenbasis-Legierungen die von durch Leichtmetalllegierungen wie Aluminium oder Magnesium zur Herstellung von Zylinderkurbelgehäusen. erfordert aber u.a. die Überwindung Dieses der werkstoffspezifischen Defizite, wie z.B. einer verminderten Abriebfestigkeit oder ungenügender Notlaufeigenschaften der Randzonen unter den in ZKG vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen. Somit folgt zwingend der Einsatz von Verfahren zur Randzonenmodifikation bzw. -veredlung wie beispielsweise Beschichten.

Eine neue Verfahrenstechnik, die speziell auf die Innenbeschichtung zylindrischer Bauteile abgestimmt ist, stellt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Verfahren der Zentrifugalprojektionsbeschichtung - iCPC - mittels Elektronenstrahl dar. Die grundlegenden Komponenten dieser Technologie bilden eine Vakuum-Elektronenstrahlanlage sowie eine Rotationseinheit, welche einen Stab als Werkstoffquelle (z.B. Mo, Ti oder W) antreibt. Mittels Strahlmodulation wird eine die gesamte Stirnseite bedeckende Strahlfigur eingestellt und der Stab stetig erschmolzen. Infolge der Stabrotation wird die Schmelze zunächst in Partikel zerteilt und die in Richtung der Hülseninnenwand (hier Al-Legierungen) beschleunigten Partikel führen dort zum Schichtaufbau. Die Partikeldurchmesser und Eneraieverluste während des Prozesses sind werkstoffspezifisch und korrelieren mit der Leistungsdichte des Elektronenstrahls sowie der Umdrehungsgeschwindigkeit der Werkstoffquelle.

Anhand der vorgestellten Untersuchungen konnte experimentell die universelle Einsetzbarkeit des Verfahrens zur inneren Beschichtung von Hülsendurchmessern im Bereich von 30 – 120 mm nachgewiesen werden, womit die Grenzen des Verfahrens jedoch noch nicht abgesteckt sind.

Bei der Mehrzahl der untersuchten Beschichtungssysteme ist die Ausbildung eines metallurgischen Verbundes zwischen Schicht und Randzone festzustellen.

Die voranschreitenden Entwicklungen im Bereich der Elektronenstrahltechnologie und die damit verbundene Verringerung von Taktzeiten sowie eine noch weiterreichende Steigerung der Energieeffizienz eröffnen dem vorgestellten Beschichtungsverfahren viele weitere Anwendungsfelder. Diese sind überall dort zu erwarten, wo der Anwendungszweck Schichten bis tief in Strukturen kleinster Werkstückdurchmesser erforderlich macht.

Stichworte: Elektronenstrahl, Zylinderkurbelgehäuse, Beschichtung

## Abstract

An objective of current industrial R&D in the automotive sector is the substitution of ironbased alloys with light metal alloys such as aluminium or magnesium in the manufacture of crankcases. It is necessary, however, to overcome the inherent deficiencies of these materials. These are e.g. reduced abrasion resistance or insufficient dry-running operation properties of contact surfaces that appear in the temperature and pressure conditions of crankcases. Hence, this imposes the use of contact surface modification technologies such as coating.

A new process especially adapted to inner coating of hollow cylindrical components is Electron beam Centrifigual Projection Coating (iCPC), which was developed in the course of this study. The basic components of this technology consist of a vacuum electron beam generator and a rotating unit to spin a rod of the material source (e.g. Mo, Ti or W.)

Through modulation of the electron beam a pattern covering the entire surface is generated and the rod is progressively melted. The melt is dispersed into particles that are flung to the shaft wall (an aluminium alloy in this study) by the rotation of the rod. There a metallurgical adhesive coating layer is formed on the substrate. The particle diameter and energy losses of the process are dependent on the source material and correlate with the power density of the electron beam such as the rotational velocity of the rod.

The work presented demonstrates experimentally the universal applicability of the process for coating inner shaft surfaces for diameters ranging from 30 to 120 mm, though these are not to be seen as the limits of the process, as they were not explored.

The majority of the coating systems analysed showed a metallurgical bond between the layer and the substrate.

Continuing developments in the field of electron beam technology and the resulting reduction in cycle times, combined with increases in energy efficiency, provide the described coating process with an expanding range of application opportunities. These include all applications that require coating deep into the structure of even the smallest tool diameters.

Keywords: electron beam, crankcase, coating

# Inhaltsverzeichnis

I	A	okürzungsverz	eichnis	VII
	1.1	Lateinische	Formelzeichen	VII
	1.1	I Griechische	Formelzeichen	X
II	В	egrifflichkeiten		XI
1.	Einle	eitung		1
2.	Stan zum	d von Wissens Leichtbau in d	schaft und Werkstofftechnik Ier Motorentechnik	3
	2.1.	Werkstoffe für	Zylinderkurbelgehäuse	4
	2.2.	Ausführungsva	rianten von Laufflächen	7
		2.2.1. Monolith	nische Ausführung der ZKG	9
		2.2.2. Heterog	ene Ausführung der ZKG	10
		2.2.3. Quasi-m	nonolithische Ausführung der ZKG	11
		2.2.3.1.	Gestaltungsmöglichkeiten bei der Proforminfiltration	10
		2232	Beschichtete Zvlinderbohrungen	12
		2.2.0.2.	Galvanik	
			PVD-Verfahren	16
			Thermisches Spritzen	18
			Laserstrahlverfahren in der Spritztechnik	25
			Elektronenstrahltechnologie	25
	2.3.	Folgerungen		28
3.	Ause	gangssituation	und Zielsetzung	30
	3.1.	Motivation		30
	3.2.	Voraussetzung	en zur Durchführung der Untersuchungen	32
	3.3.	Beschichtungs	aufgabe und Methodik	33
	3.4.	Folgerungen		34
4.	Anla	gen und Mess	methoden	35
	4.1.	Elektronenstra	hlanlage	35
		4.1.1. Energie	einwirkung durch den Elektronenstrahl	39
		4.1.2. Vakuum	während der Prozessführung	41
	4.2.	Zusammenhar geschwindigke	ig zwischen Umdrehungs- it und Partikelgröße	43

		4.2.1. Antriebseinheiten	. 44
		4.2.2. Kontrolle der Umdrehungsgeschwindigkeit	. 46
	4.3.	Probenhalterung	. 48
	4.4.	Charakterisierung erzeugter Schichten	. 50
	4.5.	Folgerungen	. 51
5.	Theo	pretische Grundlagen	. 52
	5.1.	Schnellthermoanalyse durch Messung von Schmelzmassendifferenzen	. 52
	5.2.	Wärmehaushalt im Verlauf des Beschichtungsprozesses	. 57
	5.3.	Energiefluss im aufzuschmelzenden Schichtwerkstoff	. 58
	5.4.	Wärmehaushalt der Partikel	. 61
	5.5.	Wärmehaushalt des Substrates	. 66
	5.6.	Haftungsmechanismen bei schichtbildenden Verfahren	. 68
		5.6.1. Verklammerung	. 70
		5.6.2. Diffusion	. 71
		5.6.3. Metallurgische / Chemische Reaktionen	. 73
	5.7.	Zusammenhang zwischen Partikelgeschwindigkeit und Schichteigenschaften	. 73
	5.8.	Rotatorisches Dispergieren von Schmelzen	. 75
	5.9.	Folgerungen	. 75
6.	Vers	suchsprogramm und Ergebnisse	. 76
	6.1.	Versuchswerkstoffe	. 76
		6.1.1. Substrate und deren Vorbereitung	. 76
		6.1.2. Auftragwerkstoffe	. 80
	6.2.	Strahlparameter für Beschichtungsprozesse	. 82
	6.3.	Untersuchungen zum Abschmelzverhalten	. 86
	6.4.	Beschichtungen	. 89
		6.4.1. Partikelverbund und Aufbau mittels iCPC hergestellter Schichten	. 89
		6.4.2. Abschmelzgravur der Stabstirnseite am Beispiel von Molybdän	. 92
		6.4.3. Auswirkung unterschiedlicher Umdrehungs- geschwindigkeiten auf die Schichtbildung	. 94
		6.4.4. Molybdänbeschichtung von Aluminiumsubstraten mittels iCPC	. 98
		6.4.5. Titan-Beschichtung von Aluminium	102

8	Litoratur	116
7.	Zusammenfassung und Ausblick	113
	6.5. Folgerungen	111
	auf Aluminium-Substrat	107
	6.4.6. Aluminium-Wolfram-Partikelverbund	

# I Abkürzungsverzeichnis

APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen		
DeGun	Detonation Gun Spraying		
EB	Electron <b>b</b> eam		
EB-PVD	Electronbeam Physical Vapour Deposition		
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analyse		
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse		
GJL	Lamellarer <b>G</b> rau <b>g</b> uss (ehemals: GG)		
GJS	Globulitischer Grauguss / Sphäroguss (ehemals: GGG)		
GJV	Vermikularguss (ehemals: GGV)		
HVOF	High Velocity Oxigen-Fuel Spraying		
iCPC	internal Centrifugal Projection Coating		
Lokasil	Localized Silicon (eingedeutscht)		
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying		
MMC	Metal Matrix Composite		
NDC	New Die-Cast		
NVEB	Nonvac-Electronbeam		
PVD	Physical Vapour Deposition		
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop		
ТЕМ	Transmissions-Elektronen-Mikroskop		
VPS	Vakuum Plasmaspritzen		
ZKG	Zylinderkurbelgehäuse		

# I.I Lateinische Formelzeichen

А	[mm]	Arbeitsabstand
$A_q$	[cm <sup>2</sup> ]	Querschnittsfläche
$A_{F}$	[mm]	Fokusabstand
Ai	[-]	Amplitude
а	[cm <sup>2</sup> *s⁻¹]	Temperaturleitfähigkeit
b	[W*s <sup>1/2</sup> *m <sup>-2</sup> *K <sup>-1</sup> ]	Durchwärmzahl
b <sub>P</sub>	[W*s <sup>1/2</sup> *m <sup>-2</sup> *K <sup>-1</sup> ]	Durchwärmzahl des Partikelwerkstoffs
$b_{Sub}$	[W*s <sup>1/2</sup> *m <sup>-2</sup> *K <sup>-1</sup> ]	Durchwärmzahl des Substratwerkstoffs
с	[m%]	Massenkonzentration eines Elementes in einem System
Cp	[J*kg⁻¹*K⁻¹]	spezifische Wärme
d	[cm]	mittlerer Partikeldurchmesser
di	[mm]	Hülseninnendurchmesser
D	[cm]	Durchmesser des abschmelzenden Schichtwerkstoffes
D <sub>k</sub>	[cm <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup> ]	Diffusionskoeffizient
$D_0$	[cm <sup>2</sup> *s⁻¹]	werkstoffspez., temperaturabh. Diffusionskoeffizient
Fo	[N]	Kraft infolge der Oberflächenspannung
$F_Z$	[N]	auf Partikel wirkende Zentripetalkraft
I <sub>B</sub>	[A]	Strahlstrom
$I_{FS}$	[mm]	Freistrahllänge
IL	[A]	Linsenstrom
J	[Atome*m <sup>-2</sup> *s <sup>-1</sup> ]	Diffusionsstrom
L	[cm]	Länge
$L_{c}$	[cm]	korrigierte Stablänge
$L_{sp}$	[kJ*g⁻¹]	Schmelzenthalpie
Μ	[g]	aufgeschmolzene Masse
m <sub>e</sub>	[kg]	Elektronenmasse; 9,1093897 *10 <sup>-31</sup> kg
m <sub>P</sub>	[g]	Partikelmasse
р	[bar]	Druck
p <sub>A</sub>	[bar]	Arbeitskammerdruck
p <sub>E</sub>	[bar]	Druck im Strahlerzeugerraum
р <sub>к</sub>	[bar]	Kammerdruck
Q	[J*mol⁻¹]	Aktivierungsenergie für Diffusionsvorgänge
$Q_d$	[kJ*cm⁻²]	Energiedichte

$Q_{\scriptscriptstyle L}$	[W]	Über die Stirnseite eines Stabes gegenüber der Wärmequelle abgegebene Wärme
$\dot{Q}_0$	[W]	Wärmestrom am Ort x=0
$\Delta \dot{Q}$	[W]	Wärmestrom über den Stabumfang
$q_0$	[kJ*s⁻¹*cm⁻²]	Threshold–Leistungsdichte
$q_{\scriptscriptstyle E_0}$	[kJ*s <sup>-1</sup> *cm <sup>-2</sup> ]	Threshold–Leistungsdichte der Energiequelle
$\dot{q}_s$	[W*m <sup>-2</sup> ]	Wärmestromdichte
R	[J*mol⁻¹*K⁻¹]	universelle Gaskonstante
R <sub>elektr.</sub>	[S]	elektrische Leitfähigkeit
r	[m]	universelle radiale Positionsangabe
r <sub>P</sub>	[mm]	Partikelradius
S	[cm <sup>2</sup> ]	Fläche des Aufheizflecks
Т	[K]	Temperatur
t	[s]	Zeit
Τ <sub>B</sub>	[°C]	Siedepunkt
t <sub>B</sub>	[s]	Strahlwirkdauer
$T_i$	[K]	Interface-Temperatur
$T_p$	[K]	Partikeltemperatur
Ts	[K]	Schmelztemperatur
Τ <sub>υ</sub>	[K]	Schmelzeunterkühlung
$T_{Sub}$	[K]	Substrattemperatur
t <sub>1</sub> , t <sub>2</sub>	[s]	Einwirkdauer
T <sub>0</sub>	[K]	Umgebungstemperatur
U	[cm]	Umfang
U <sub>B</sub>	[V]	Beschleunigungsspannung
Us	[V]	Steuerspannung
V	[cm <sup>3</sup> ]	Volumen
Ŵ	[W*m⁻³]	Leistungsdichte
$\Delta_{W}$	[nm]	Wirkdistanz der Van der Waals-Kräfte
Y	[mm]	Abstand von der primären Abschmelzebene
y, x, x <sub>0</sub>	[cm]	Koordinaten

# I.II Griechische Formelzeichen

α	[W*m⁻²*K⁻¹]	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_{_K}$	[°]	Öffnungswinkel des Elektronenstrahls im virtuellen Crossover
$\alpha_{\scriptscriptstyle L}$	[W*m <sup>-2</sup> *K <sup>-1</sup> ]	Wärmeübergangskoeffizient an der Stirnseite eines Stabes
δ	[cm]	Dicke der Schmelzschicht
η	[-]	Absorptionsrate der Energie
ε	[-]	Emissionsgrad
λ	[W*K <sup>-1</sup> *m <sup>-1</sup> ]	Wärmeleitfähigkeit
ν	[m*s⁻¹]	Umfangsgeschwindigkeit
φ	[°]	Phasenwinkel
ρ	[g*cm⁻³]	Dichte
$ ho_{\scriptscriptstyle L}$	[g*cm⁻³]	Dichte einer Schmelze
$\nabla$	[-]	Laplace-Operator
$\sigma_{\rm B}$	[W*m <sup>-2</sup> *K <sup>-4</sup> ]	Stefan-Boltzmann-Konstante $(5,67051 \pm 0,00019)10^{-8}$
σ	[-]	Abweichung vom statistischen Mittelwert
$\sigma_{O}$	[µN*m]	Oberflächenspannung
θ	[K]	Relativtemperatur
$\vartheta_0$	[K]	maximale Stabtemperatur an der Mantelfläche
$\vartheta_{\!\scriptscriptstyle L}$	[K]	Stabtemperatur bei der Länge L
$\vartheta_{\!\scriptscriptstyle U}$	[K]	Umgebungstemperatur
ζ	[-]	rationale Zahl, zwischen 0 und 1
ω	[rad*s⁻¹]	Winkelgeschwindigkeit

# Sonstige

$\emptyset_{F}$	[mm]	Fokusdurchmesser
Ø	[mm]	Durchmesser

## II Begrifflichkeiten

## <u>Werkstoff</u>

- Auftragwerkstoff: Werkstoff, der mittels eines technischen Prozesses auf eine Oberfläche aufgebracht oder in sie eingearbeitet wird. Während des Prozesses kann der Auftragwerkstoff teilflüssig, flüssig oder fest sein.
- Interface: Grenzbereich eines Bauteils mit einem Übergang, z.B. zwischen Substrat und aufgebrachter Schicht.
- Keim:Stabile Anhäufung von Atomen in einer Schmelze, der einenAusgangspunkt für die Erstarrung darstellt.
- Legierung: Definiertes Gemisch von verschiedenen Elementen, das zumeist über den schmelzflüssigen Zustand erstarrt.
- Lokasil: Aluminiumlegierung mit hohem Siliziumanteil; AlSi17Cu4Mg. Während der Erstarrung bilden sich plattenförmige Siliziumausscheidungen, welche durch eine nachgeschaltete Bearbeitung freigelegt werden.
- Randzone: Grenzbereich eines Bauteils oder Werkstoffes zu einem anderen Werkstoff oder der (Prozess-) Atmosphäre.
- Substrat: Grundwerkstoff oder Bauteil auf dem eine Schicht aufgebracht wird.
- Schichtwerkstoff: Werkstoff in Pulver-, Draht-, Stab- oder anderer Ausgangsform, der über einen technischen Prozess auf einen Grundwerkstoff aufgetragen wird.
- Unterkühlung: Negative Differenz zwischen der Schmelzetemperatur und der Erstarrungstemperatur.

Tribologie Lehre vom Verschleiß an Bauteilen. Ein tribologisches System bilden die aufeinander wirkenden Komponenten eines Bauteils oder einer Anlage samt den Hilfs-/Betriebsstoffen und der Umgebung.

Zusatzwerkstoff siehe Schichtwerkstoff

<u>Anlagen</u>

- AblenksystemSpulensystemineinemElektronenstrahlerzeugerzurAblenkung einesElektronenstrahls aus der Ausgangslage.
- Anode Elektrisch positiver Pol. In der Elektronenstrahltechnik häufig röhrenförmig ausgeführt, wodurch die Elektronen die Anode passieren können und nicht absorbiert werden.
- Arbeitsabstand Abstand zwischen dem Strahlaustrittspunkt aus der Elektronenstrahlkanone und der Wirkebene/Objektebene.
- Arbeitskammer Raum mit definierter Atmosphäre, in dem z.B. ein Elektronenstrahl mit einem Werkstück in Wechselwirkung tritt.
- Crossover Kreuzungspunkt der Flugbahn von Elektronen im Elektronenstrahl. Als virtueller Crossover wird die Spitze des aus einer Verlängerung der Mantellinien des Elektronenstrahls resultierenden Kegels bezeichnet.
- EB-Erzeuger Bereich einer Elektronenstrahlanlage, in dem der Elektronenstrahl erzeugt, fokussiert und evtl. abgelenkt wird.
- Elektronenstrahl Aus Elektronen mit hoher Geschwindigkeit (bis zu 1/3 der Lichtgeschwindigkeit) bestehender Strahl, der mit einem Objekt in der Arbeitsebene in Wechselwirkung tritt und somit analytisch oder als Energiequelle genutzt werden kann. Kurzform: EB.

Fokussierspule	Ringwicklung mit ferritischer Ummantelung, die als Sammellinse für Elektronen und somit fokussierend wirkt.				
Fokusabstand	Abstand zwischen der Fokussierspule und dem Fokuspunkt des Elektronenstrahls.				
Katode	Elektrisch negativer Pol. In der Elektronenstrahltechnik zumeist aus einem Wolframelement bestehend, welches infolge thermischer Energiezufuhr und einem elektrischen Potenzialunterschied zur Anode hin Elektronen emittiert.				
Linsenstrom	Stromfluss in der Fokussierspule, von dem die magnetische Feldstärke direkt abhängt.				
Steuerelektrode	Ermöglicht durch Variation der Steuerspannung eine stufenlose Einstellung des Strahlstromes im Arbeitsbereich.				
Triodensystem	System aus Anode, Katode und Steuerelektrode im Bereich des Elektronenstrahlerzeugers.				
<u>Prozess</u>					
Lauffläche	Innere Fläche eines Zylinders im Verbrennungsmotor entlang welcher sich der Kolben bewegt; Kontaktfläche zwischen Kolben respektive Kolbenringen und der Zylinderwand.				
Liner	In den Zylinder eines Verbrennungsmotors eingebrachtes, röhrenförmiges Element, dessen innere Oberfläche die Lauffläche für den Kolben bildet.				
Objektebene	Wirkebene der Elektronen auf einem Werkstück in einer Elektronenstrahlanlage.				

# 1. Einleitung

Aluminiumlegierungen, die bis zu Beginn der 80er Jahre vorrangig in der Luft- und Raumfahrtechnik als Konstruktionswerkstoff Beachtung gefunden haben, erlangen ab diesem Zeitpunkt nicht nur für die Karosseriebauer sondern auch im Bereich der Motorentechnik zunehmendes Interesse. Im Zuge der Versuche zur Energieeinsparung durch Massenreduktion zur Senkung des Kraftstoffverbrauchs im allgemeinen Automobilbereich, ist seit ungefähr diesem Zeitpunkt zunehmend die Bestrebung zu erkennen, Eisengusswerkstoffe, wie z.B. Lamellar-, Vermikular- oder Sphäroguss, durch Aluminiumlegierungen zu substituieren [Erd99].



Bild 1-1: ZKG aus GJL, AlSi9Cu3 und AZ91 (Magnesium-Basislegierung) [Arn97]

Ein deutliches Potenzial zur Masseneinsparung weisen Motorblöcke auf: Bei einem 4-Zylinder-Motor kann dessen Gewicht mittels der Substitution von Eisengusswerkstoffen durch Aluminium um 30 - 35% reduziert werden [Fis99]. Die gegenüber Eisengusswerkstoffen verschiedenen physikalischen und mechanischtechnologischen Eigenschaften von Aluminium beinhalten jedoch auch noch zu lösende konstruktive sowie technische Aufgabenstellungen, um die aus der Substitution resultierenden Vorteile auszuschöpfen [Sac98]. Aus verschiedenen Gründen sind Zylinderlaufflächen aus Aluminiumbasislegierungen als direkte Laufpartner zwischen Kolben und Zylinder ungeeignet. So zeichnet sich Aluminium bei Raumtemperatur zwar durch eine hohe spezifische Festigkeit und eine gute Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu den eingesetzten Eisenlegierungen aus, besitzt jedoch einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt und eine damit einhergehende wesentlich niedrigere Hochtemperaturfestigkeit [Alu98]. Die Verbrennungsdrücke und -temperaturen betragen maximal 110 bar/3000 K in Ottomotoren bzw. 180 bar/3500 K in Dieselmotoren. Bei der Verbrennung entstehende Abgase weisen bei Ottomotoren Temperaturen bis 1000 ℃ auf, bei Dieselmotoren bis 800 ℃ [Flo03]. Die geringe Hochtemperaturfestigkeit von Aluminium führt dazu, dass Aluminium bei den dargestellten Temperaturen nicht als direkter Reibpartner für die Kolbenringe im Bereich der Zylinderwand einsetzbar ist, während Eisenwerkstoffe in diesem Temperaturfenster noch hervorragende Festigkeitswerte aufweisen.

Um eine ausreichende mechanische Formfestigkeit sowie Verschleißbeständigkeit und somit eine hinreichende Lebensdauer der Aluminiummotoren zu erreichen, müssen die inneren Randzonen der Zylinder einer Modifikation unterzogen werden [Flo03].

# 2. Stand von Wissenschaft und Werkstofftechnik zum Leichtbau in der Motorentechnik

Die Grundlage für die Herstellung aller industriellen Produkte stellen Werkstoffe, Hilfsstoffe und Energie dar. Bei ersterem kann es sich beispielsweise um Holz, Textilien oder andere verarbeitbare Materialien handeln. Für technische Anwendungen sind es die Metalle und deren Legierungen, welche die wesentlichen Konstruktionswerkstoffe bilden. Häufig ist es auf Grund des äußeren oder inneren Beanspruchungskollektives erforderlich, unterschiedliche Werkstoffe und damit Werkstoffeigenschaften zu kombinieren, um ein gebrauchsfähiges Bauteil herzustellen [Ber00]. In der heutigen Technik ist eine Vielzahl derartiger Paarungen zu finden, z.B. Korrosionsschutzschichten bei Chemiebehältern, im Kesselbau, in der Luftfahrt, usw. [Dor02, NN99, Pen00, Tuc02].

Von heutzutage herausragendem Interesse ist der Einsatz von Werkstoffpaarungen in der Motorentechnik. So führt u.a. die aus der Höhe des Treibstoffbedarfes resultierende Brisanz hinsichtlich Aspekten wie Umweltschutz und Energieverbrauch bei Verbrennungsmotoren zum Bestreben, den Treibstoffverbrauch solcher Fahrzeuge zu reduzieren. Eine Reduktion des Verbrauches steht dabei in einem direkten Zusammenhang mit der Fahrzeugmasse, deren Minderung, bei gleichbleibender Ausstattung, lediglich über eine Substitution derzeit verwendeter Werkstoffsysteme durch solche mit geringerer Masse durchführbar ist. Während bisherige Werkstoffsysteme, ohne zusätzliche Oberflächenbehandlung im Bereich der Laufflächen. geeignet sind, dem technologischen Belastungskollektiv standzuhalten, ist dieses bei den angestrebten Lösungen auf Basis von Leichtmetalllegierungen, wie Aluminium oder Magnesium, nicht gegeben. Vor diesem ist die derzeitige Entwicklung zu sehen, bei der Hintergrund solche Werkstoffpaarungen zunehmend an Bedeutung gewinnen, welche die erforderlichen technologischen Eigenschaften am Ort der auftretenden Belastung in hinreichendem Maße bereitstellen. Im konkreten Fall der Motorentechnik werden die Randzonen der Zylinder zur Brennkammer hin erhöhten thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt, denen jedoch eine Beschichtung aus geeignetem Werkstoff genügt, in der Regel mit Dicken < 1 mm. Diese Schicht befindet sich auf einer Trägermatrix, für welche infolge der Beschichtung andere Belastungskriterien als im Randzonenbereich von Bedeutung sind. Die große Herausforderung bei der Auswahl anwendungsoptimierter Schichten besteht einerseits in der Kenntnis, welche Systeme in der konkret betrachteten Anwendung geeignet sind, und vielmehr noch, mittels welcher Technologien diese Systeme herstellbar sind.

#### 2.1. Werkstoffe für Zylinderkurbelgehäuse

Stetig steigende Anforderungen nach besserem Fahrkomfort und erhöhte Sicherheitsansprüche in der Fahrzeugtechnik schlagen sich bei unveränderter Bauweise in der Zunahme des Fahrzeuggewichtes nieder [Bes00, Pis03]. Da eine Erhöhung der Fahrzeugmasse einem Mehr an Brennstoffverbrauch gleichzusetzen ist, steht diese Tendenz konträr zur Selbstverpflichtung der Automobilindustrie: Senkung des Kraftstoffverbrauchs im Zeitraum 1990 – 2005 auf ein Viertel! [Erd99, Fis01] Um dieser Selbstverpflichtung dennoch zu genügen, sind werkstoffspezifische Konstruktionen und Verfahrensentwicklungen erforderlich, welche beispielsweise die geänderten Festigkeitsverhältnisse bei einem Wechsel von Vermikularguss auf Aluminium- oder gar Magnesiumlegierungen berücksichtigen.

Analysen der Einflussfaktoren auf den Kraftstoffverbrauch zeigen, dass der Roll- und Beschleunigungswiderstand - die Fahrwiderstände - maßgeblich für den Kraftstoffverbrauch sind. Von entscheidender Bedeutung für den Fahrwiderstand ist die Fahrzeugmasse, denn der Beschleunigungswiderstand steigt proportional mit der Fahrzeugmasse und der damit verbundenen Massenträgheit [Win99]. Überschlägige Betrachtungen der Gesamtmasse durchschnittlicher Kleinwagen zeigen, dass sich die Massen je zur Hälfte auf das Fahrwerk einschließlich dem Aggregat sowie auf die Karosserie aufteilen lassen. Der Motor bietet einen Ansatz zur Reduktion der Gesamtmasse, da sein Gewicht im Vergleich zur Gesamtheit des Fahrzeuges ca. 30% und das Zylinderkurbelgehäuse etwa 15% des Fahrzeuggesamtgewichtes in einer kompakten Form ausmacht [Neu01]. Eine weitere Differenzierung der Massenanteile zeigt, dass das Zylinderkurbelgehäuse (ZKG) einen Massenanteil von 20 - 25 % des Motorgewichtes einnimmt. Somit weist insbesondere das ZKG ein erhebliches Potenzial zur Gewichtsreduktion an Fahrzeugen auf [Bes00, Fis99, Mar03].

Für eine Abschätzung der erreichbaren Massenreduktion im Bereich der Zylinderkurbelgehäuse sind zunächst Analysen der Betriebszustände hinsichtlich der auftretenden Prozesskräfte vorzunehmen. Diese weisen statischen, quasistatischen

sowie dynamischen Charakter auf und sind nach [Köh01, Kni03, Pis03] wie folgt zu differenzieren:

- Gaskräfte, z.B. aus der Expansion des Brennstoffes während der Verbrennung,
- freie Massenkräfte und -momente, z.B. durch die Bewegung von Kolben, Pleuel und Kurbelwelle,
- innere Biegemomente und Kräfte, z.B. im Bereich der Verschraubungen und Lagersitze,
- Nutzdrehmoment, z.B. im Bereich der Kurbelwellenlager.

Weitere Anforderungen an die Laufflächen sowie die gesamte ZKG-Konstruktion sind in Bild 2-1 dargestellt.





Diese Beanspruchungen sowie die vorgegebene Funktionsweise und die Begrenzung des Bauraumes, vgl. [Köh92], lassen nur eine Substitution der bisher eingesetzten Werkstoffe als Maßnahme zur Gewichtseinsparung zu.

Mit einer prognostizierten Masseneinsparung von ca. 40% im Bereich der ZKG ersetzen Al-Legierungen zunehmend Graugusswerkstoffe [Mar03]. Von der Markteinführung der ZKG auf Aluminium-Basis im Bereich der Kleinserien mit großen

Hübräumen ausgehend, gewinnen diese ZKG auch im Bereich der PKW-Mittelklasse-Großserien zunehmend an Bedeutung [Fis01], Bild 2-2.

Dem Durchbruch der Al-Substitution bei den ZKG stehen weiterhin, neben den Herstellkosten, die Weiterentwicklungen in der Gießereitechnik sowie bei der Metallurgie von Eisenbasiswerkstoffen entgegen. Wird beispielsweise Grauguss (GJL) durch Vermikularguss (GJV) ersetzt, so bedeutet dieses eine Massenersparnis im Bereich von 10 - 25 % [Köh01, Mar03].





Ob eine Substitution, z.B. von GJL durch Aluminium-Legierungen, sinnvoll ist, hängt entscheidend von den jeweiligen Werkstoffkennwerten ab:

**Tabelle 2-1:** Exemplarische Werkstoffkennwerte von GJL, GJV, Aluminium und<br/>Magnesium [nach Fuc03, Lip00, Bes00]

Legierung	Dichte [g*cm <sup>-3</sup> ]	E-Modul [GPa]	Spez. Steifigkeit [Gpa* dm <sup>3</sup> *kg <sup>-1</sup> ]	Zug- festigkeit [MPa]
Gusseisen mit Lamellengraphit GJL300	7,25	108 - 137	14,9 – 18,9	300 - 400
Vermikulargraphitguss GJV400	7,1 - 7,4	130 - 160	17,6 – 22,5	300 - 500
Aluminium AlSi9Cu3	2,75	75	27,3	200 - 240
Magnesium-Sandgusslegierung	1,75	45	25,7	160 - 180

Ausschlaggebend für die Struktursteifigkeit ist die sogenannte gewichtsspezifische Steifigkeit: Die Kennzahl wird aus dem Verhältnis von E-Modul und Dichte ermittelt. Die vorgestellten Leichtbauwerkstoffe auf Aluminium- und Magnesiumbasis weisen hinsichtlich dieses Kennwertes günstigere Werte als GJL und GJV auf.

Neben den Festigkeitswerten sind weitere Parameter, wie beispielsweise Korrosionsbeständigkeit, Dämpfung, Wärmeausdehnung, Wärmeleitfähigkeit und ganz besonders die Kriechfestigkeit bei erhöhten Temperaturen sowie die Verschleißbeständigkeit im Brennraum von Verbrennungsmotoren, also den Zylindern, bei der Wahl des Werkstoffes für die ZKG zu berücksichtigen.



**Bild 2-3:** Einflussfaktoren im Tribo-System Zylinderlaufbahn / Kolben /Kolbenringe [Lin03, Ved94]

Eine Schlüsselstellung in der Werkstoffwahl für die ZKG, deren komplexe tribologische Zusammenhänge in Bild 2-3 dargestellt sind, nimmt die Beständigkeit des Werkstoffes im Kontaktstellenbereich entlang der Zylinderlängsachse zwischen Kolben bzw. Kolbenringen und innerer Zylinderwand ein. Dieser Brennkammerbereich wird auch als Lauffläche bezeichnet.

# 2.2. Ausführungsvarianten von Laufflächen

Eine gute Verschleißbeständigkeit, Gasdichtigkeit, Laufsicherheit, geringe Reibung und ein geringer Ölverbrauch sind neben der tribologischen Beständigkeit als die wesentlichen Anforderungen an die Laufflächen zu nennen [Fuc03, Ber00]. Traditionelle Graugusswerkstoffe bieten sehr gute Laufeigenschaften. Dieses ist auf die in das Zylinderinnere offenliegenden Graphiteinlagerungen zurückzuführen, welche ein Austreten des Graphits erlauben und somit zu verbesserten Gleiteigenschaften infolge einer Öltaschenbildung führen.

Eine Substitution der Graugusslegierungen erfolgt heute überwiegend durch Aluminiumlegierungen mit Siliziumgehalten von 6 – 17 m% sowie Kupfergehalten von 3 – 4 m% [Fuc03]. Dem deutlichen Gewichtsvorteilen steht aber, in Anbetracht der Verbrennungsprozesse und den daraus resultierenden Temperaturen, eine ungenügende Verschleißbeständigkeit gegenüber. Diesees erfordert geeignete Laufflächenmodifikationen [Wol98].



**Bild 2-4:** Einteilung der Verfahren zur Laufflächengestaltung von Zylinderkurbelgehäusen [Wol98, Sac98]

Zur Einstellung hinreichender Standzeiten sind Laufflächenmodifizierungen nur unter Verwendung von temperaturbeständigen Werkstoffen realisierbar. In der heutigen Praxis werden dabei drei Gestaltungskonzepte voneinander unterschieden [Ohr96], Bild 2-4. Die drei zu unterscheidenden Formen der Randzonenmodifikation im Bereich der Laufflächen in Zylinderkurbelgehäusen sind die monolithische, die heterogene und die quasi-monolithische.

#### 2.2.1. Monolithische Ausführung der ZKG

Bei der monolithischen Ausführung besteht die Zylinderlauffläche aus artgleichem Material wie der Motorblock oder es wird eine solche während des Gießprozesses metallurgisch erzeugt und anschließend die gewünschte Oberfläche über eine Nachbearbeitung freigelegt. So werden zum Beispiel Siliziumkristalle in übereutektischen Aluminiumlegierungen mittels Ätzverfahren freigelegt, wodurch die Randzone das erforderliche Verschleißverhalten erhält [Sto97].

Ein Beispiel für die Einstellung einer monolithischen Werkstoffcharakteristik ist das Zentrifugalgießen. Bei dieser Technik wird eine schmelzflüssige Legierung in eine rotierende Hülse vergossen und durch die Rotation erfolgt eine gravimetrische Trennung der Schmelzebestandteile [Fuk97, Wan97]: Anteile mit höherer Masse werden nach außen getrieben, das sind Phasen und/oder Elemente. Auf diese Weise wird ein rotationssymmetrisches Werkstück, wie beispielsweise eine Hülse oder ein Rohr, erzeugt, welches eine Gradierung von Phasen / Elementen und den daraus resultierenden technologischen Eigenschaften über den Wandquerschnitt des Bauteils aufweist. Für die Herstellung definierter räumlicher Geometrien, wie z.B. bei einem Motorblock die Zylinderlaufflächen, ist dieses Verfahren aber ungeeignet, da die Bauteilgeometrie keine zielgerichtete Beeinflussung der Zusammensetzung in Richtung der hauptbeanspruchten Randzone erlaubt.

Möglichkeit zur Herstellung monolithischer Eine verhältnismäßig einfache Zylinderlaufflächen ist das Beschichten mittels artgleicher oder artähnlicher durch Laserstrahl-Pulver-Beschichten Auftragwerkstoffe, z.B. oder andere Auftragschweißverfahren [Arn99, Miy97, Paw99]. Das Prinzip des Laserstrahl-Pulver-Beschichtens ist in Bild 2-5 dargestellt und vom Aufbau vergleichbar dem Laserstrahlschweißen mit pulverförmigem Zusatz [Gas89, Gru96]. Die Zusatzwerkstoffe werden durch einen Gasstrom gefördert, was zu Turbulenzen und weiteren Problemen führt, wie z.B. einem unkontrollierbaren Wärmehaushalt sowie einer undefinierten Anschmelzcharakteristik des Pulvers und somit einer möglicherweise heterogenen Schichtzusammensetzung. Des Weiteren ist dieses Verfahren, in Abhängigkeit des Schichtwerkstoffes, der Schichtdicke und der zu beschichtenden Fläche, mit einer Beschichtungsdauer von bis zu 6 Minuten je Zylinder verhältnismäßig langsam [Fei01] und erfordert einen hohen Nachbearbeitungsaufwand, da die Schweißraupen sich teilweise deutlich voneinander abheben, was zudem zu einer negativen Kerbwirkung führt [Paw99].



Bild 2-5: Prinzip des Laserstrahl-Pulver-Beschichtens

## 2.2.2. Heterogene Ausführung der ZKG

Heterogene Ausführungen der Zylinderkurbelgehäuse basieren auf separaten Zylinderlaufbuchsen, welche durch Eingießen, Einpressen oder Einsetzen einen Verbund mit der Aluminiumgussmatrix bilden. Laufbuchse und Matrix sind dabei aus unterschiedlichen Materialen oder ähnlichen Legierungswerkstoffen zusammengesetzt. Bei diesem Konzept wird die Anbindung im Allgemeinen durch eine form- bzw. kraftschlüssige Umklammerung erzielt. Eine metallurgische Anbindung wird beim Eingießen zwar angestrebt, ein dafür erforderliches flächenhaftes Verschmelzen äußerer Grenzflächen der Laufbuchsen mit dem Al-Umguss ist jedoch nur unzureichend zu verzeichnen. Bei den in Serie befindlichen Al-Kurbelgehäusen werden überwiegend GJL-Buchsen eingegossen [Neu01, Sac98, Spa01], die auch als Liner bezeichnet werden.

Das Eingießen wird überwiegend über Druckgussverfahren umgesetzt und stellt somit eine kostengünstige Variante dar. Ein weiterer Vorteil der GJL-Buchse ist die im Vergleich zur Al-Laufbuchse einfache Bearbeitung der Lauffläche. Nachteile resultieren aus dem hohen Gewicht sowie den unterschiedlichen thermophysikalischen Werkstoffeigenschaften von Grauguss- und Aluminiumlegierungen, wie beispielsweise dem thermischen Ausdehnungskoeffizient. Im Betriebszustand werden die unterschiedlichen Eigenschaften zu Verspannungen führen, die dann im Extremfall eine Spaltbildung oder gar Ablösung zur Folge haben [Köh01, Köh01a, Mül01].

Mit dem Ziel, die Anbindung von GJL-Laufbuchse und Aluminiummatrix zu verbessern, wird bei der Herstellung von Laufbuchsen eine Thermische Spritzschicht im Kontaktbereich zum Umguss aufgebracht; Fa. Goedel. Die aus einer mehrlagigen Eisen-Spritzschicht bestehende Buchse wird in der letzten Beschichtungsstufe mit einer AlSi12-Schicht versehen, um beim Eingießen einen intermetallischen Verbund mit dem Al-Gusswerkstoff zu erzeugen [Mül01, Mül99, Sac98].

Neben Graugussbuchsen werden auch Liner aus übereutektischen AlSi-Legierungen eingesetzt [Bes00, Ber00]. Diese Liner besitzen gegenüber denen aus Grauguss folgende Vorteile: Die für übereutektische AlSi-Legierungen infolge Ätzens typischen Taschen - zur Oberfläche offene Hohlräume - wirken als Schmiermittelreservoir und stellen vergleichsweise gute Gleiteigenschaften auf den Zylinderinnenwänden ein; weiterhin ist die stoffschlüssige Verbindung der Liner mit dem umgossenen Werkstoff zu nennen. Aufgrund des hohen Siliziumgehaltes besitzt die AlSi-Schmelze eine verminderte Fließfähigkeit [Küb01]. Somit können die Liner nicht auf herkömmliche gießtechnische Weise hergestellt werden. Als Urformverfahren für diese Liner wird überwiegend das sogenannte Sprühkompaktieren eingesetzt, welches jedoch mit hohen Herstellungskosten verbunden ist [Hum99, Sac98].

Grundsätzlich stellt der Einsatz von Linern jedoch einen weiteren Schritt in der Motorherstellung dar, der zudem als erhebliche Fehlerquelle anzusehen ist. Mögliche Fehlerquellen können sein: Formsand, welcher sich von den Kernen gelöst und im Kontaktbereich zwischen Schmelze und Liner abgelagert hat, wodurch keine Anbindung zwischen Liner und Umguss erzielt wird, oder Verzug der Liner infolge der Wärmeeinwirkung, was zu einem erhöhten Nachbearbeitungsaufwand oder gar einer Ausschussproduktion führt [Klo96].

## 2.2.3. Quasi-monolithische Ausführung der ZKG

Eine weitere Variante der Laufflächengestaltung ist die quasi-monolithische Ausführung. Bei dieser Gestaltung der Kurbelgehäuse werden Werkstoffe eingesetzt, die artfremd zum Gusswerkstoff des Motorblocks sind. Sie zeigen deutlich verbesserten Schutz der Zylinderlaufflächen gegen mechanischen und thermischen Verschleiß, wirken wegen der geringen Schichtdicke, siehe Bild 2-7, jedoch deutlich weniger störend auf die thermischen Gleichgewichtsverhältnisse im Motor und

bedeuten einen deutlich höheren Beitrag zur Gewichtseinsparung als eingebrachte Liner [Mül99]. Zur Herstellung quasi-monolithischer ZKG kommen heute im Wesentlichen zwei Verfahren zum Einsatz. Dieses sind zum einen die Preforminfiltration unter hohem Druck [Nis99] und zum anderen die Herstellung von Auftragschichten [NN96]. Maßnahmen zur Herstellung geeigneter Bauteilrandzonen stellen heute ein wesentliches Forschungsinteresse dar [Sac98].

## 2.2.3.1. Gestaltungsmöglichkeiten bei der Preforminfiltration

Zu den Infiltrationsverfahren gehören das von der Firma Honda eingesetzte MMC-Verfahren sowie das von der Firma Kolbenschmidt entwickelte Lokasil-Verfahren [Ohr96]. Ziel dieser Verfahren ist, den Armierungswerkstoff über das Gießverfahren direkt auf der Lauffläche aufzubringen. Beim MMC-Verfahren werden sogenannte bestehend aus Aluminiumoxid- und Kohlenstofffasern, Faser-Preforms, zur Verstärkung der Aluminiummatrix in die Zylinderbohrung eingesetzt. Die Wanddicke 1 - 4 der Preforms erreicht Werte von mm. Der Durchmesser der Aluminiumoxidfasern liegt im Bereich 2 - 10  $\mu$ m, bei einer Länge von bis zu 100  $\mu$ m. Dagegen weisen die Kohlenstofffasern einen Durchmesser von  $4-9 \,\mu m$  und eine Länge von bis zu 200 µm auf. Das Einbringen der Preforms erfolgt durch Montage auf spezielle Zylinderkerne im Gießwerkzeug. Im weiteren Gießprozess werden diese mit Aluminium durchtränkt. Keramiken, wie Siliziumkarbid oder Aluminiumoxid, zeigen eine geringe Affinität gegenüber Aluminium. Zur porenarmen Infiltrierung der offenporigen Preforms ist daher eine langsame Gießformfüllung sowie ein hoher Druck erforderlich. Umgesetzt sind diese Anforderungen an den Gießprozess bei speziell entwickelten Gießverfahren, dem "New Die-Cast"-Verfahren einem abgekürzt: NDC-Verfahren, siehe Abschnitt 2.3.3 [Ebi91, Sac98, Klo96].

Beim Lokasil-Verfahren besteht der Formkörper, ähnlich wie beim MMC-Verfahren, aus Aluminiumoxid, jedoch erfolgt eine zusätzliche Anreicherung mit Siliziumpartikeln im Korngrößenbereich von 30 – 70 µm [Ohr96]. In Serienanwendung befinden sich die beiden Preformausführungen Lokasil I und Lokasil II, die i.d.R. von der Standardlegierung AlSi9Cu3 infiltriert werden. Die erste Ausführung besteht aus 5 m% Aluminiumoxidfasern und 15 m% Siliziumpartikeln, während bei der zweiten Variante der Faserkörper durch ein sich beim Gießen verflüchtigendes Formmaterial ersetzt wird. Der Siliziumanteil beträgt hier 25 m%. Als Gießverfahren wird das Squeeze-Casting eingesetzt [Köh92, Köh01a, Klo96, Ohr96]. Zu den Vorteilen der Preforminfiltration zählen u.a. die guten tribologischen Eigenschaften der Aluminiumoxidfasern bzw. der Silizium-Kristalle in der sie umschließenden Aluminiummatrix. Von Nachteil ist unter anderem die sehr aufwendige Herstellung der Kurbelgehäuse mittels NDC-Verfahren bzw. Squeeze-Casting, da es sich hierbei um komplexe und kostenintensive Verfahren handelt [Klo96].

## 2.2.3.2. Beschichtete Zylinderbohrungen

Viele technische Prozesse, wie z.B. Verbrennungen oder chemische Reaktionen, stellen ein Milieu in der Prozesskammer ein oder erfordern ein solches, welches für den Werkstoff, aus dem die Prozesskammer besteht, ohne weiteres nicht verträglich ist und zu seiner Zerstörung führen würde: Beispiele sind Reaktionen in Brennkammern von Müllverbrennungsanlagen oder der Einsatz von Flussmitteln für Lötprozesse in Lötstrecken. Um die Beständigkeit der Funktionsbauteile zu erhöhen, werden vielfach Beschichtungsverfahren eingesetzt, durch die Schutzschichten gegen gerichtete Beanspruchungen, wie z.B. Korrosion, hohe Hitze oder Abrasion, Eine aufgebracht werden [Ass89]. Auswahl der heute wichtigsten Beschichtungsverfahren mit einer Gruppenzuordnung auf Basis des Aggregatzustandes ist in Bild 2-6 zusammengestellt.



Bild 2-6: Zusammenstellung von Beschichtungsvarianten

Eine Erhöhung der Verschleißbeständigkeit im Bereich der Zylinderlaufflächen sowie verbesserte Gleiteigenschaften durch geänderte Schmiermittelverteilung sind Gründe, aus denen Beschichtungsverfahren im Motorenbau Einzug gehalten haben [Flo03]. Dieses gilt ganz besonders für die Herstellung von ZKG auf Aluminiumbasis, was auch als eine Erklärung für die ausgeprägten Forschungsaktivitäten und das Industrieinteresse an verbesserten Verfahren zur Randzonenbeschichtung in Zylindern anzusehen ist. Eine Vielzahl von Patenten unterstreicht diesen Sachverhalt noch.



**Bild 2-7:** Oberflächenveredlungs- und beschichtungsverfahren und damit erreichbare Schichtdicken [Hae87]

Welches Verfahren letztlich zum Einsatz kommt, richtet sich hierbei nach den einzustellenden Schichteigenschaften, wie z.B. Schichtdicke, Korrosionsbeständigkeit, Dichtigkeit, sowie nach den Relationen von Beschichtungskosten, einschließlich Kosten für die Nachbearbeitung, und der resultierenden Wertschöpfung des Bauteils. Eine Aufstellung gängiger Beschichtungsverfahren und der damit "sinnvoll" einstellbaren Schichtdicken zeigt Bild 2-7.

# Galvanik

Beim galvanischen Beschichten handelt es sich um ein elektrochemisches oder nasschemisches Verfahren zur Herstellung von Randzonen. Der bekannteste Prozessablauf ist die bedarfsangepasste Abscheidung der randzonenbildenden Stoffe aus wässerigen oder nichtwässerigen Elektrolyten. Dabei wird mittels galvanischer Abscheidung von Metallen oder deren Legierungen aus einem Elektrolyten eine Schicht auf dem als Katode geschalteten Substrat erzeugt.



**Bild 2-8:** Prinzipdarstellung einer galvanischen Nickelbeschichtung von Laufflächen

Das galvanische Beschichten wird angewandt, wenn leitende Substrate mit Metallen oder deren Legierungen gegen einen korrosiven Angriff geschützt werden sollen und aus wirtschaftlichen Gründen eine hohe Depositionsrate gefordert ist. Wegen der Abhängigkeit vom elektrischen Strom, können aber lediglich elektrisch leitende Elemente, wie z.B. Ag, Cr, Fe oder Ni, oder Dispersionsschichten, bei denen das entsprechende Metall als Matrix dient, z.B. SiC/Ni, abgeschiden werden [Hae87].

Für viele Anwendungen stellt die galvanische Beschichtung eine optimale Lösung dar, da sich mit diesem Verfahren geschlossene Schichten generieren lassen. Dabei ist die Auftragrate von der Stromstärke abhängig und über diese steuerbar. Diese Voraussetzungen lassen ein breites Anwendungsspektrum erwarten, weshalb auch in der Automobilindustrie Versuche unternommen werden, Zylinderlaufflächen mittels dieses Verfahrens zu beschichten. Hierbei erweisen sich jedoch mehrere Faktoren als ungünstig. Infolge unterschiedlicher Stromdichten, in Abhängigkeit von der Bauteilgeometrie, scheiden sich unterschiedlich dicke Schichten auf den Substraten ab. Die Stromdichte an Kanten ist deutlich höher als auf ebenen Flächen, wodurch sich besonders im Randbereich um Kanten und Ecken dickere Schichten aufbauen. die einen deutlich erhöhten Nachbearbeitungsaufwand erfordern. Aus diesem Grund ist die maßgebliche Anforderung an die zu beschichtenden Bauteile deren einfache Geometrie. Dieses bedeutet, dass nicht der gesamte Motorblock in ein Becken getaucht werden kann sondern jeder Zylinder einzeln eingerichtet und abgedichtet werden muss, was mit einem deutlichen Mehraufwand und daraus resultierenden Mehrkosten bei der Motorenherstellung verbunden ist.

#### PVD-Verfahren

Bei PVD-Prozessen wird das Substrat durch physikalische Abscheidungen aus der Gasphase beschichtet. Zu diesen Verfahren gehören unter anderem das Bedampfen, das Sputtern und das Ionenplattieren, siehe Bild 2-9.

Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die Vielfalt von einsetzbaren Substratwerkstoffen. Die Palette reicht von Metallen bzw. deren Legierungen über Keramiken bis hin zu Kunststoffen. Ebenso vielfältig wie bei den Substratwerkstoffen ist die Variationsmöglichkeit für Schichtwerkstoffe. Als Zusatzwerkstoff kommt nahezu jeder Werkstoff in Frage, der sich verdampfen und gezielt aus der Dampfphase auf einem Substrat abscheiden lässt. Beispiele für einsetzbare Zusatzwerkstoffe sind Metalle, Karbide, Nitride, Cermets oder Metalloxide, welche zumeist nur als dünne Schichten auf das Substrat aufgebracht werden [Bus00]. Dieses sind beispielsweise reflektierende Schichten in Scheinwerferreflektoren, transparente Schichten für Displays oder optoelektronische Komponenten. Eines der Haupteinsatzgebiete ist die Beschichtung von Schneidwerkstoffen mit hoch verschleißfesten Schichten, z.B. aus TiN.

Für die Ausbildung von verschleißfesten, wärmedämmenden Schichten ist dieses Verfahren auch bei der Beschichtung von Zylinderlaufflächen von großem Interesse. Als problematisch erweisen sich aber verschiedene verfahrensimmanente Parameter. So weisen die Verfahren der PVD-Technik eine vergleichsweise geringe Depositionsrate auf, wodurch die Erzeugung von Schichtdicken gleicher Abmessung mehr Zeit als bei alternativen Beschichtungsverfahren erfordert. Um eine ausreichende Haftfestigkeit der Schichten auf dem Substrat zu gewährleisten, muss häufig eine Pufferschicht eingesetzt werden, was wiederum zusätzliche Produktionskosten bedeutet.



**Bild 2-9:** Prinzipielle Darstellung von PVD-Prozessen: Bedampfen, Sputtern u. Ionenplattieren [Haef87]

Neben den teilweise erforderlichen Pufferschichten, stellt die mit zunehmender Distanz zwischen Verdampfer und Bauteil abnehmende Depositionsrate des Schichtwerkstoffes einen weiteren wesentlichen Nachteil dar. Aus einem zunehmendem Abstand zwischen Verdampfer und Substrat folgt zum einen ein erheblicher Anstieg der Beschichtungsdauer bis zum Erzielen vergleichbarer Schichtdicken und zum anderen ein erheblicher Anstieg des Nachbearbeitungsaufwandes infolge der verminderten Kontrolle über den Ort der Abscheidung. Beides zu verringern ist Zielsetzung unterschiedlicher Forschungsvorhaben [Wol98, Wol98a], wird bis heute aber nur eingeschränkt umgesetzt, weshalb der Einsatz dieses Verfahrens insgesamt nur mäßig attraktiv für die Beschichtung von Zylinderlaufflächen ist.

### Thermisches Spritzen

Ein weit gefächertes Anwendungsspektrum bietet das Thermische Spritzen, welches eine große Palette von Verfahrensvarianten hervorgebracht hat. Diese werden stetig modifiziert.

Das Plasmaspritzen hat unter allen heute eingesetzten Thermischen Spritzverfahren die größte Bedeutung erlangt. Dieses Verfahren liefert Schutzschichten hoher Güte gegen Verschleiß und Korrosion, Haftschichten, Elektroisolationsschichten, elektrisch leitende Schichten, Wärmedämmschichten und andere Verbundschichten. Eine unterschiedlichen metallischen, hartmetallischen Schichtbildung aus und keramischen Werkstoffen ist damit möglich. Anwendung findet das Verfahren heute z.B. bei der Serienherstellung des FSI Motors von Volkswagen [Klo01]. Dabei wird ein Verbundwerkstoff, bestehend aus Eisenlegierungen und Molybdän, über einen Plasmastrahl auf die Oberfläche aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt etwa 100 µm. Zudem zeichnet sich die Schicht durch einen geringen Reibungskoeffizienten und Ölverbrauch sowie eine hohe Verschleißbeständigkeit aus. Nachteile ergeben sich aus den Anforderungen an die Oberflächengüte des Matrixwerkstoffes, da für eine optimale Schichthaftung eine fett- und porenfreie Oberfläche erforderlich ist [Sac98, NN01, Bar01, Bar01a].

Alle Thermischen Spritzverfahren haben die Gemeinsamkeit, dass der Grundwerkstoff während des eigentlichen Spritzprozesses laut Definition, auch infolge zugeführter Prozessenergie, weder an- noch aufgeschmolzen wird und somit seine ursprünglichen technologischen Eigenschaften beibehält [EN657]. Diese Anforderung wird bei der Verwendung bestimmter Zusatzwerkstoffe unterlaufen, da während oder nach dem Beschichten mit diesen Zusatzwerkstoffen ein Einschmelzen in die Werkstückoberfläche erfolgen muss, wie z.B. bei NiCrBSi, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen [Kru00].

Eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren ist das Atmosphärische-Plasmaspritzen (APS), Bild 2-10. Bei diesem Verfahren wird das Arbeitsgas durch einen Lichtbogen im Plasmabrenner ionisiert. Im dann entstehenden Plasmafreistrahl werden, abhängig von der elektrischen Anschlussleistung, Temperaturen von bis zu 15.000 K und Strömungsgeschwindigkeiten, infolge der thermischen Expansion der Gase, von bis zu 900 m\*s<sup>-1</sup> [Bab00] erzielt. In den Plasmafreistrahl wird außerhalb des Brenners der pulverförmige Zusatzwerkstoff mittels eines Trägergases injiziert.



**Bild 2-10:** Prinzipdarstellung des atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) [DVS01, Bab00]

Beim Passieren des Plasmafreistrahls werden die Partikel in Abhängigkeit von deren Masse, des Durchmessers und anderer Parameter erschmolzen und durch den Gasstrom auf das Substrat hin beschleunigt. Dadurch, dass der Energie freisetzende Prozess unabhängig vom zugeführten Werkstoff abläuft, kann eine Vielzahl unterschiedlicher Werkstoffe als Auftragwerkstoff eingesetzt und somit eine große Zahl aufgabenangepasster Schichten hergestellt werden.

Als ungünstig erweisen sich die Freiflugphase und Massenunterschiede der Partikel. Ist die Partikelmasse einer Charge zu breit gestreut, so werden die Partikel teilweise nicht aufgeschmolzen, was zu nachteiligen Schichteigenschaften führt, wie z.B. der Einbindung nur teilerschmolzener Partikel oder einer erhöhte Porosität. Ergänzend zur originären Oxidbelegung der meisten Spritzpulver, je nach deren Güte, Lagerdauer und Lagerweise, treten erhebliche Qualitätsminderungen der Schichten mit der Oxidation der Partikel durch Prozessgase ein: Reaktion mit dem Sauerstoff der Umgebung von Pulverzufuhrbereich bis hin zur Bauteiloberfläche. Da keine vollständige Abschirmung der schmelzflüssigen Partikel gegen den atmosphärischen Sauerstoff gegeben ist, oxidieren diese während des Fluges in Abhängigkeit des Abstandes und der Prozesstemperatur teilweise vollständig, was zu einer verminderten Haftfestigkeit der Schicht führt [Bab00].

Beim APS handelt es sich um eine der industriell wichtigsten Thermischen Spritztechnologien. Die Parameterfelder für den Einsatz dieser Technologie sind heute in weiten Bereichen bekannt und eine Vielzahl unterschiedlicher funktionaler z.B. Verschleißschutzschichten gegen thermischen wie Schichten. auch mechanischen Verschleiß, werden mittels dieses Verfahrensprinzips generiert. Gerade die derzeit für die Laufbahnbeschichtung relevanten Schichtsysteme auf Mo/Fe-Basis werden, u.a. im Bereich von Lagerschalen sowie Lagerlaufflächen auf Wellen, bereits heute mittels APS appliziert. Darauf zurückzuführen ist auch das industrielle diese starke Interesse, Technologie in der Zylinderlaufflächenbeschichtung zu etablieren, wie das Beispiel des RotarPlas500 zeigt [Bar01, Bar01a, NN01].

Die Vorbereitung des zu beschichtenden Werkstücks sowie die Pulverförderung und der Brenneraufbau stimmen beim RotarPlas500 in weiten Teilen mit denen des APS überein. Wesentliche Unterschiede sind zum einen die geometrische Gestaltung des Brenners, die Arbeitsmedien-Zuführung an die Brennerspitze sowie die Bewegung des Brenners. Während die Brennerkonstruktion beim APS eher kompakt, gedrungen und massiv ist, stellt sich die Konstruktion beim RotarPlas500 eher gestreckt dar. Dieses resultiert daraus, dass die Medienanschlüsse - z.B. Gas, Kühlwasser und Strom - bei üblichen APS-Brennern bis dicht an die Brennerspitze geführt werden. Beim RotarPlas500 befindet sich das Anschlussstück indes weiter von der Brennerspitze entfernt und die aufgeführten Arbeitsmedien werden durch einen vergleichsweise dünnen Schaft bis an die Brennerspitze geführt, Bild 2-11.

Neben der verminderten Haftfestigkeit hat die unkontrollierte Oxidation der Partikel ebenfalls Nachteile hinsichtlich der Schichtkohäsion, was die Gefahr des Schichtversagens deutlich erhöht und die Einsatzfähigkeit solcher Schichten mindert. Eine gezielte Sauerstoffzufuhr und damit ein steuerbarer Oxidationsgrad der Partikel kann aber auch eine Steigerung der Schichthärte bewirken, wie es an Molybdänbeschichtungen mit geringen Oxidanteilen beobachtet wird. Außerdem können bei Anwendung dieses Verfahrens, wegen der hohen Sauerstoffanteile in der Prozessumgebung, keine sauerstoffaffinen Elemente, wie z.B. Ti, zur Schichtbildung eingesetzt werden. Für die Verarbeitung solcher Elemente kann das sogenannte Vakuum-Plasmaspritzen (VPS) oder Niederdruck-Plasmaspritzen (LPPS) eingesetzt werden [Bab00, DVS01].

Hierbei handelt es sich um ein Verfahren, welches unter kontrollierter Atmosphäre abläuft: Drücke von 40 - 400 mbar, optional werden Prozessgase eingesetzt [Bab00]. Weiterer Vorteile der VPS-Technik sind die längere Verweildauer des partikelförmigen Schichtwerkstoffes im Erschmelzungsbereich der Plasmaflamme, da diese eine Ausdehnung von > 5 cm aufweist, und die höhere Partikelgeschwindigkeit, da die Gasgeschwindigkeit infolge der größeren Gasdruckdifferenzen zwischen Plasmabrenner und Prozessumgebung erheblich höher ist als beim APS, Bild 2-12. Aber auch die Verminderung der Gaseinflüsse durch ein Vakuum in der geringfügigen Prozessumgebung führt nur zu einer Verbesserung der Schichteigenschaften.



Bild 2-11: Prinzip des RotarPlas-Brenners der Fa. Sulzer Metco [Flo03]

Bei Verfahren wie dem High Velocity Oxigen Flame – HVOF - oder dem Detonation Gun – DeGun - werden die Partikel nahezu ohne Schutzgasabdeckung auf das Substrat beschleunigt und dabei kaum angeschmolzen, woraus sich zwar ein geringerer Oxidationsgrad, aber ebenfalls keine Durchschmelzung der Partikel ergibt [Bra98, Byr94, Hoc93].


**Bild 2-12:** Prinzipdarstellung einer Vakuum-Plasmaspritzanlage (VPS)

Diese Verfahren zeichnen sich durch gute Hafteigenschaften der Schichten auf dem Substrat aus, deren Haftfestigkeit reicht aber nicht an die schweißtechnisch oder mittels CVD hergestellten Schichten heran, siehe Tabelle 2-2. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass infolge einiger Prozessparameter, wie z.B. der Dauer der Freiflugphase ohne Schutzgasabdeckung, nur eine eingeschränkte Auswahl an Zusatzwerkstoffen gegeben ist.

Methode	Schicht- /Substratwerkstoff	Haftfestigkeit [N*mm <sup>-2</sup> ]	
Aufdampfen	Metall/Glas	1 – 100	
Lichtbogenspritzen	X46 Cr 13/X5 CrNi 18/9	40	
Galvanisch	Ni/Stahl	100	
Sputtern	TiN/Stahl	50 – 150	
Sputtern	TiC/Schnellarbeitsstahl	500	
CVD	TiN-TiC/Hartstahl	≤ 2.000	

		• · · · · • • • • •
Tahalla 2-2. Hatttactiakait va	n verechiedenartia heraestellten	Schichton [Hoo87]
<b>Tabelle 2-2.</b> Traillesligheit von	i verschiedenallig hergestellten	SUMULTER PLACO
0		

Ein neuartiges Verfahren der Thermischen Spritztechnik ist das sogenannte Kaltgasspritzen, welches sich durch gute Schichthaftung auf dem Substrat auszeichnet. Die hohen Partikelgeschwindigkeiten werden hierbei durch enorm hohe Strömungsgeschwindigkeiten des Prozessgases erzielt, was jedoch auch hohe

Gasdurchsätze erfordert [Dyk98, Jos00]. Findet der Beschichtungsprozess in einer Hülse oder einem Zylinder statt, so führen große Gasmengen aber nicht nur zu hohen Partikelgeschwindigkeiten in Richtung des Substrates sondern auch zu hohen Gasstromgeschwindigkeiten in Richtung der Hülsenöffnungen, was zu erheblichen Prozessinstabilitäten und somit mangelhaften Schichteigenschaften führen kann. Damit ist auch dieses Verfahren für eine Innenbeschichtung ungeeignet.

Bei der Suche nach kostengünstigen Alternativen zur Zylinderinnenbeschichtung werden auch Prozesstechniken entwickelt, welche sich nicht auf bisherige Verfahrensvarianten stützen oder Derivate eben dieser darstellen. Da die Beschleunigung der Partikel auf das Substrat mittels Gasströmen zu erheblichen Problemen führen kann, wurde in den USA ein Verfahren entwickelt, bei dem der Zusatzwerkstoff in Form eines Stabes vorliegt, dort mittels eines Plasmabrenners erschmolzen, die Schmelze infolge der aufgezwungenen Rotation des Zusatzwerkstoffes in kleine Partikel zerrissen und auf das Substrat beschleunigt wird [USP95], siehe Bild 2-13.



**Bild 2-13:** Prinzip der Innenbeschichtung mittels Plasmabrenner und rotierendem Schichtwerkstoff [Kim94, USP95]

Bei diesem Verfahren sind die eingesetzten Gasmengen auf das zur Aufrechterhaltung des Plasmalichtbogens sowie die Partikelumhüllung und die Substratkühlung erforderliche Minimum reduziert. Die sich einstellenden Schichteigenschaften sind wesentlich von der Partikelgeschwindigkeit und somit von der Umdrehungszahl des rotierenden Schichtwerkstoffes abhängig. Die

Zusammensetzung der zur Erhaltung des Prozesses erforderlichen Gase wirkt sich, infolge der Rekombination ionisierter Gasbestandteile an/in den schmelzflüssigen Partikelanteilen, deutlich auf deren Zusammensetzung und damit auch auf deren Viskosität aus [Kim94].

Das entwickelte Verfahren weist aber ebenfalls erhebliche Nachteile auf. So darf die Plasmaflamme eine Länge von ca. 2,5 – 4 cm [USP95] nicht überschreiten, um die erforderliche Energiedichte zum Erschmelzen im Bereich der Stirnfläche des Schichtwerkstoffes zu gewährleisten, ohne jedoch derartige Mengen überschüssiger Energie in die Prozessumgebung abzugeben, dass diese zur Substratschädigung führen, weshalb der Brenner dem abschmelzenden Werkstoff nachgeführt werden muss. Die baulichen Abmaße des Brenners machen einen Mindestdurchmesser der Hülse erforderlich. Auch unter Einhaltung der genannten Plasmafreistrahllänge stellt die in das Hülseninnere abgegebene Wärme ein Problem für die Strukturintegrität der Hülse dar. Je kleiner das Hülsenvolumen infolge der eingestellten Querschnittsminderung ist, desto stärker werden die Zylinderwände aufgeheizt, was bis zum Erschmelzen der Ausgangsflächen führen kann und intollerabel ist. Eine derartige Überhitzung während des Beschichtungsvorganges kann nur durch eine aktive Kühlung des Zylinderinnenraumes, der "Prozesskammer". erfolgen. Dieses macht einen zusätzlichen Gasstrom zur Kühlung erforderlich, der sich wiederum erheblich auf die Partikelbeschaffenheit sowie die Prozessstabilität auswirkt.

Wesentliche Kenngrößen für die Qualität der aufgetragenen Schichten sind deren Adhäsion und Kohäsion, also die Anbindung der Schicht an den Grundwerkstoff auf der einen sowie der Schichtzusammenhalt auf der anderen Seite. Aus diesen Einflussfaktoren resultiert u.a. die Haftzugfestigkeit als bedeutende Kenngröße, siehe Tabelle 2-2. Die Adhäsion ist bei Thermischen Spritzschichten im Wesentlichen auf mechanische Verklammerung, aber nicht auf metallurgische Anbindung zurückzuführen und bleibt somit deutlich hinter der Haftfestigkeit solcher Anbindungen zurück.

Hieraus ergibt sich insgesamt, dass auch die Thermischen Spritzverfahren nur bedingt oder aber ungeeignet sind, eine Verschleißschutzschicht mit denjenigen Haftfestigkeiten zu generieren, wie sie beispielsweise in der Automobilindustrie, aber auch in anderen technischen Bereichen, mit einer entsprechend hohen thermischen oder mechanischen Wechselbeständigkeit gefordert werden.

#### Laserstrahlverfahren in der Spritztechnik

Strahlverfahren, wie die Laser- und Elektronenstrahltechnik, haben sich in den vergangenen Jahrzehnten in vielen Anwendungsbereichen etabliert. Für Beschichtungstechnologien spielen sie bisher aber eine untergeordnete Rolle und werden auch zum Umschmelzen Thermisch gespritzter Schichten eingesetzt [Gna92, Kru00].

Mit der Weiterentwicklung der Laserstrahltechnologie werden aber auch für Beschichtungsaufgaben Maßnahmen ergriffen, z.B. um Zylinder von innen zu beschichten. Anders als bei den bisher dargestellten Technologien des Thermischen Spritzens, ist dabei eine Zufuhr des Schichtwerkstoffes über einen Prozessgasstrom nicht möglich. Somit müssen Zusatzwerkstoffe entweder drahtförmig über einen Drahtvorschub oder, häufiger noch, pulverförmig mittels eines Fördergasstromes an den Beschichtungsort transportiert werden. Ein Nachteil der Gasstrom gestützten Materialzufuhr sind die Verwirbelungen während des Beschichtungsprozesses im Zylinder, was die Partikel an einem gleichmäßigen Auf- und Einschmelzen hindert. Ebenso ist eine ausgeprägte Raupenbildung zu beobachten [Arn99, Len99, Paw99].

#### Elektronenstrahltechnologie

Seit der Entdeckung der Elektronenstrahltechnik für technische Anwendungen im Jahre 1905 durch Marcello v. Pirani haben sich unterschiedlichste Anwendungsgebiete für diese Technologie ergeben. So reicht das Anwendungsspektrum von bildgebenden, analytischen Verfahren, wie z.B. dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) sowie dem Rasterelektronenmikroskop (REM), über Schweißmaschinen, welche erstmalig von Steigerwald entwickelt werden und 1958 erste Praxiserfolge verzeichnen [Bec02, Sch00], bis hin zu Fernsehgeräten.

Das Funktionsprinzip all dieser Anwendungen beruht jedoch auf einer grundsätzlich gleichen Technik, deren grundlegender Aufbau in Bild 2-14 dargestellt ist.

Die Elektronenstrahltechnologie gestattet, infolge des Vakuums und "berührungsloser" Energieeinbringung, u.a. ein Umschmelzen von Werkstoffen annähernd ohne Wechselwirkung mit umgebenden Werkstoffen. Aus diesem Grund kommt das Verfahren häufig zur Raffination von reaktiven Werkstoffen, wie Titan oder Wolfram, zum Einsatz; siehe Bild 2-15 [Ard98, Arz94, Mla96, Tri98].



Bild 2-14: Skizze einer Elektronenstrahlanlage



Bild 2-15: Prinzipielle Darstellung einer Elektronenstrahl-Vakuum-Umschmelzeinheit

Eine Variante der PVD-Technik stellt das EB-PVD dar, bei welcher der Elektronenstrahl zum Verdampfen eines Zusatzwerkstoffes eingesetzt wird [Rei00, Sin02, Tuc02]. Dieses Verfahren weist jedoch alle bereits genannten Nachteile der PVD-Technik auf und ist für einen schnellen Beschichtungsprozess ungeeignet.

Bisherige Konzepte der Thermischen Spritztechnik basieren überwiegend darauf, dass der schichtbildende Werkstoff via Trägergas in den Erschmelzungsbereich verbracht und dann auf das Substrat beschleunigt wird. Diese Vorgehensweise ist bei der heute noch überwiegend auf Vakuum im Prozesskammerbereich basierenden Elektronenstrahltechnik nicht praktikabel, da ein Gasstrom das Vakuum aufheben und somit die Funktionstüchtigkeit des Elektronenstrahls zerstören wird.

Aus Veröffentlichungen des *Paton Electric Welding Institute* ist eine andere Variante des Erschmelzens und Partikeltransportes bekannt [Zhu96, Zhu97]. In diesen Artikeln wird von Elektronenstrahlgießen mit dispergierten Schmelzen berichtet. Hierbei wird das Substrat auf eine Ausgangstemperatur vorgeheizt, um anschließend mit Schmelze von einem rotierenden, mittels Elektronenstrahl erschmolzenen Zusatzwerkstoff mittels eines kontinuierlichen Schmelzestromes in einem Gießprozess beschichtet zu werden.

In diesen Versuchen wird Stahl mit Titan plattiert: Schichtdicken von 12 - 20 mm. Als erhebliches Fehlerkriterium stellt sich die Bildung der intermetallischen Phasen heraus. Diese ist bei der oberen Substrattemperatur von 1400 K am ausgeprägtesten und bildet sich mit einer Übergangsschichtdicke von ca. 100 µm aus. Versuche, die Bildung intermetallischer Phasen durch Minderung der Substrattemperatur zu vermeiden, führen dazu, dass sich unterhalb einer Substrattemperatur von 900 K keine Haftung einstellt. Aber auch bei haftenden Schichten können infolge der intermetallischen Phasen keine Zugfestigkeiten erreicht werden, die an diejenigen der Grundwerkstoffe heranreichen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren scheint den in [USP95] und [Cha80] beschriebenen sehr ähnlich, basiert es doch auf dem stirnseitigen Erschmelzen eines Schichtwerkstoffes bei zeitgleicher Dispersion sowie der Beschleunigung entstehender Schmelze in Richtung Substrat durch Stab-Rotation. In einem näheren Vergleich stellt sich jedoch heraus, dass durch die veränderte Prozessumgebung ganz andere Möglichkeiten offen stehen. Bei diesem Verfahren werden Prozessgase fast gänzlich ausgeschlossen, da der Prozess im Vakuum abläuft, was eine verfahrensimmanente Eigenschaft ist. Dadurch können mit diesem Verfahren Werkstoffe verarbeitet werden, die eine Affinität zu Gasen aufweisen, ohne eine Beeinflussung durch selbige befürchten zu müssen. Damit kann u.a. Titan oxidationsfrei verarbeitet werden und dessen ausgezeichneten Eigenschaften sind optimal nutzbar. Sollten Einflüsse von Gasen auf die Werkstoffzusammensetzung der Partikel erwünscht sein. um beispielsweise die Festigkeiten von Molybdänschichten zu erhöhen, so erlaubt es dieses Verfahren auch, in einem

gewissen Rahmen, die Qualität des Vakuums zu verringern und eine kontrollierte Prozessgasatmosphäre einzustellen. Als Standardbedingungen sind jedoch Prozessdrücke im Bereich des technischen Vakuums, also von ca. 10<sup>-4</sup> mbar einzuhalten.

#### 2.3. Folgerungen

Aus dem dargestellten Stand der Technik wird deutlich, dass die bisher eingesetzten Verfahren zur Innenbeschichtung von Hülsen oder Zylindern auf unterschiedliche Probleme stoßen, die sich teilweise auf die Geometrie der zu beschichtenden Werkstücke oder auf die Eigenheiten der Verfahren selbst zurückführen lassen. Allen Verfahren gemeinsam ist, dass sie für eine wirtschaftliche Herstellung von Schichten in Hülsen, unter Beachtung der erforderlichen Hafteigenschaften, nur bedingt geeignet sind.

Die in [Zhu96, Zhu97] vorgestellte Variante des Gießens auf Basis einer Schmelzedispergierung an der Spitze eines durch einen Elektronenstrahl erschmolzenen Werkstoffstabes scheint jedoch, unter Berücksichtigung diverser im Folgenden vorgestellter Modifikationen, ein bedeutender Ansatz innerhalb der Beschichtungsverfahren zu sein.

Diese Variante weist einen Weg auf, die Prozessgaseinflüsse zu vermeiden oder gezielt einzusetzen. Weiterhin erschließt dieses Verfahren vollkommen andere Möglichkeiten der Prozessführung. Diese gründen auf der für den Elektronenstrahl charakteristischen Eigenschaft, dass die kinetische Energie erst beim Auftreffen auf das Werkstück - hier der zu erschmelzende Schichtwerkstoff - in Wärmeenergie umgewandelt wird. Dieses hat zur Folge, dass bei optimaler Parameterwahl dann nur die Energiemenge über das Substrat abgeführt werden muss, die zum Erschmelzen des Zusatzwerkstoffes eingebracht wird. Im Gegensatz zum Plasmaspritzverfahren [Kim94, USP95] wird also keine überschüssige Wärme in den Prozessraum eingeführt und es besteht keine Gefahr, das Substrat durch überschüssige Wärme zu belasten.

Weitere Vorteile ergeben sich durch die Flexibilität der Strahlführung, sowohl hinsichtlich der Energieverteilung innerhalb der Auftreffebene als auch bezüglich der Lage der Auftreffebene auf der Strahlachse. Somit stellen die in [Kim94, USP95] dargestellten geometrischen und prozessimmanenten Anwendungsgrenzen für eine Beschichtung mittels Elektronenstrahlabschmelzen kein Hindernis dar. Anders als

beim Einsatz von Plasmabrennern bleibt die Ausgangslage der Energiequelle beim Elektronenstrahlverfahren unverändert. Um auf die Verkürzung des Zusatzwerkstoffstabes durch Abschmelzen zu reagieren, kann zum einen der Stab nachgeführt oder zum anderen die Strahlfokusebene verändert werden. Der Mindestdurchmesser von innen zu beschichtender Hülsen oder Zylinderlaufflächen ist demzufolge auf einer großen Länge lediglich vom Durchmesser des Stabes abhängig. Welches Verhältnis zwischen dem zu beschichtenden Innendurchmesser der Hülse und einer daraus resultierenden maximalen Beschichtungsausdehnung vorliegt, ist von den speziellen Anlagenparametern abhängig und muss für jeden Einzelfall ermittelt werden.

Hohe Flexibilität der Strahlführung erweist sich auch in anderer Hinsicht als vorteilhaft. Der Brennfleck des Elektronenstrahls hat einen Durchmesser zwischen 2 und wenigen 10-tel mm, wobei der minimal einstellbare Brennfleckdurchmesser vom eingestellten Strahlstrom abhängt. Die elektromagnetische Ablenkung des Elektronenstrahls gestattet es einen erheblich größeren Bereich als den Brennfleckdurchmesser guasi zeitgleich zu überstreichen und zu erschmelzen. Diese Option wird z.B. beim Umschmelzen von Thermisch gespritzten Schichten genutzt. Unterschied Im zu den plasmagestützten Prozessen kann bei den Elektronenstrahlverfahren über Strahlmodulation und -ablenkung eine erheblich breitere Parametervielfalt mit ein und dem selben Werkzeug überstrichen und optimiert werden. Die Ermittlung geeigneter Prozess- und Arbeitsfelder befindet sich jedoch erst im Anfangsstadium.

# 3. Ausgangssituation und Zielsetzung

Aus der Beschreibung des Standes der Technik wird deutlich, dass bis heute lediglich das RotarPlas-Verfahren, als Variation des herkömmlichen APS, ein praktikables und industriell relevantes Verfahren zur Innenbeschichtung von Zylinderlaufflächen darstellt. Mit diesem Verfahren hergestellte Schichten weisen aber die gleichen Schwachpunkte wie bekannte APS-Schichten auf, wie z.B. die teilweise unzureichende Haftung der Schichten auf dem Substrat infolge der überwiegenden mechanischen Verklammerung von Schicht und Werkstück. Zusätzlich stellen die hohen Volumina an Prozess- und Kühlgasen ein erhebliches Hindernis für die Prozessführung dar. Somit besteht bis heute der Bedarf nach einem Verfahren zur Innenbeschichtung, welches u.a. eine optimierte Schichthaftung infolge eines kontrollierten metallischen Verbundes zwischen Schichtwerkstoff und Werkstück einstellt.

Ein erhebliches wissenschaftliches sowie wirtschaftliches Interesse besteht insbesondere in der Optimierung von Beschichtungen der Zylinderlaufflächen an Verbrennungsmotoren. Dieses ist jedoch lediglich als ein denkbares Einsatzgebiet einer neu entwickelten Beschichtungstechnik für jegliche Art von Innenbeschichtungen anzusehen.

## 3.1. Motivation

Untersuchungen zum Abschmelzverhalten unterschiedlicher Werkstoffe mittels Elektronenstrahl im Vakuum, an rotierenden sowie an nicht bewegten Proben, werden in [Sto02] beschrieben. Die Analyse der von den rotierenden Stäben getrennten, erstarrten und teilweise am Auffänger haftenden Schmelzebestandteile, siehe Bild 3-1, führt zu Überlegungen, durch Variation der Bewegungs- und Strahlparameter eine Schicht in Hülsen bzw. Ringen zu generieren.

Auf dieser Basis soll in der hier vorgestellten Arbeit im Labormaßstab eine neuartige Technologie zur Beschichtung innerer Oberflächen von Zylindern und anderen rotationssymmetrischen Körpern entwickelt, in ihren wissenschaftlichen Grundlagen untersucht sowie deren Potenzial für den Einsatz in der Produktion aufgezeigt werden.



**Bild 3-1:** Antriebseinheit mit Schichtwerkstoff und Ergebnis eines Vorversuches zur iCPC; Molybdän auf Stahl

Dabei sind die folgenden Fragestellungen von grundlegender Bedeutung:

a) Ist es generell möglich mit dem entwickelten Verfahren reproduzierbar Schichtverbunde herzustellen?

Die Untersuchung der generellen Machbarkeit bezieht sich hierbei im Wesentlichen darauf, ob anlagenseitig Prozessparameter, wie z.B. geeignete Rotationsgeschwindigkeiten, sowie Energieparameter für den Elektronenstrahl existieren, die eine Ausbildung von Schichten auf Aluminiumwerkstücken erlauben. Molybdän/Aluminium ist die hier vorrangig betrachtete Werkstoffpaarung.

b) Besteht mit den ermittelten Parametern die Möglichkeit einer Prozessoptimierung oder einer Vereinfachung gegenüber heutigen Beschichtungsprozessen?

Dafür sind, neben der generellen Bestimmung der vorliegenden Verbundbildungsvorgänge zwischen den Werkstoffen, Prozessparameter hinsichtlich des Aufschmelzens des Zusatzwerkstoffes, des Dispergierens sowie der Substratvorbereitung zu ermitteln.

c) Welche Rahmenbedingungen sind einzuhalten, um mittels des untersuchten Verfahrens gleichmäßige, schichtartige Verbundsysteme in radialer und axialer Richtung zu generieren? Hierbei gilt es diejenigen Parameterfelder zu ermitteln, die eine Beschichtung von Hülsen anstelle von Ringen erlauben, da dieses voraussichtlich der wirtschaftlich bedeutendere Anwendungsfall ist und wohl deutlich engere Prozessfenster erfordert.

#### 3.2. Voraussetzungen zur Durchführung der Untersuchungen

Wird die Antriebseinheit, siehe Bild 3-1, in die Vakuumkammer einer Elektronenstrahlanlage verlagert und der Elektronenstrahl als Energiequelle eingesetzt, so ergeben sich vollkommen neuartige Rahmenbedingungen für Beschichtungsprozesse, als sie aus bisherigen Technologien bekannt sind.

In [Zhu96, Zhu97] werden Vorgehensweisen beschrieben, die einen möglichen Lösungsansatz für die im Stand der Technik aufgezeigten Anforderungen darstellen. Dabei erfolgt der Schmelzetransport auf rotatorische Weise, der Prozess wird im Vakuum durchgeführt und bedient sich eines Elektronenstrahls als Energiequelle zum Aufschmelzen des Schichtwerkstoffes. Es handelt sich dabei um eine Gießtechnologie zur Herstellung von Innenplattierungen von Rohren mit Innendurchmessern von >200mm. Eine Haftung wird dabei durch ein deutliches Anschmelzen des Substrates erreicht.

Diese Vorgehensweise erlaubt durch die Verwendung des Vakuums erstmals Einflüsse von Gasen auf die Prozessführung annähernd auszuschließen beziehungsweise zu steuern. Die Verwendung einer Rotationseinheit stellt einen vielversprechenden Lösungsansatz bezüglich des Partikeltransportes dar. Stetig anstehende Schmelze ist bei diesem Anlagenaufbau gewährleistet und eine unbeabsichtigte Beeinflussung der Partikelgestalt sowie der daraus resultierenden Schichtcharakteristik durch Prozessgase, wie sie von [Cha80, Kim94] beschrieben wird, ist nicht zu erwarten. Eine Variation der Umdrehungsgeschwindigkeiten scheint auch die Herstellung von Schichtdicken im Submillimeterbereich zu ermöglichen.

Auf diesem Kenntnisstand aufbauend werden Untersuchungen durchgeführt, welche Aufschlüsse über die grundlegenden Zusammenhänge im dargestellten Themenbereich liefern sollen und somit die Beantwortung der vorangegangenen Fragestellungen erlauben. Grundlegendes Instrument dafür bildet eine 30 kW Vakuum-Elektronenstrahlanlage der Fa. Leybold-Heraeus, welche im Rahmen der Arbeit um Eigenkonstruktionen erweitert wird, wie z.B. die Rotationseinheit oder ein vollständiges Objektmanipulatorsystem.

#### **3.3.** Beschichtungsaufgabe und Methodik

Im Verlauf der Untersuchungen soll ermittelt werden, in wieweit sich das Verfahren der inneren Zentrifugalprojektionsbeschichtung - engl. internal Centrifugal Projection Coating, iCPC - zur Herstellung innerer Beschichtungen an rotationssymmetrischen Bauteilen eignet.

Als Werkstoffpaarung wird dazu vorrangig Molybdän-Aluminium ausgewählt: Molybdän dient als Schichtwerkstoff zum Auftrag auf den Aluminiumgrundwerkstoff. Dieses Werkstoffsystem ist derzeit von besonderem Interesse für die Zylinderlaufflächenbeschichtung im ZKG [Bar01, Bar01a, NN01].

Zur Herstellung funktionaler Schichten wird ein rotierender, stabförmiger Schichtwerkstoff stirnseitig mittels eines Elektronenstrahls erschmolzen. Infolge der Rotation wird der in der Auftreffebene des Elektronenstrahls anstehende Schmelzefilm vom Stab getrennt, in Partikel zerteilt und nach außen getragen. Um die Abschmelzeinheit ist eine Hülse gelegt, die als Substrat dient und beschichtet werden soll. Auf die innere Wand der Hülse treffen die von der Rotationseinheit getrennten Schmelzepartikel, was zum Schichtaufbau führt.

Neben der Untersuchung von generellen Verbundeigenschaften, welche im Folgenden noch dargestellt werden, ist die Auswirkung unterschiedlicher Prozessparameter auf die schichtinhärenten Charakteristika von Bedeutung, wie beispielsweise die Porosität und die damit verbundene Wärmeleitfähigkeit, die Partikelhaftung untereinander oder der Partikelerschmelzungsgrad. Die von der Umdrehungs- und Aufheizgeschwindigkeit des Schichtwerkstoffstabes abhängigen Partikelgrößen sind hierbei entscheidend. Die sich auf die Partikelmasse wesentlich auswirkenden Faktoren **iCPC** sind beim neben den geometrischen Bauteilgegebenheiten die Umdrehungsgeschwindigkeit sowie die durch Energiezufuhr regulierbare Abschmelzrate, welche allesamt mittels der im Folgenden beschriebenen Verfahren untersucht und deren Auswirkungen später noch ausführlicher dargelegt werden.

Die in den Vorversuchen eingesetzte Antriebseinheit erweist sich dort zwar als funktional ausreichend, scheint jedoch für die durchzuführenden Untersuchungen wegen zu geringer maximaler Drehzahlen und einer begrenzten Standzeit im Vakuum ungeeignet. Neben dem Austausch des Motors an sich ist eine Versuchsvorrichtung zu konstruieren und neu zu erstellen, die es erlaubt, unabhängig von der äußeren Geometrie des Objektes, in das von innen zu beschichtende Bauteil hineinzureichen. Ferner ist für die gleichbleibende Innenbeschichtung eine zur Rotationseinheit axiale und rotierende Bewegung der Hülse während des Beschichtungsprozesses vorteilhaft und soll mittels einer konstruktiven Lösung ermöglicht werden.

## 3.4. Folgerungen

Das iCPC bietet einen Lösungsansatz zur Innenbeschichtung von zylindrischen Bauteilen. Hierbei handelt es sich um eine Neuentwicklung, deren Möglichkeiten und Perspektiven hinsichtlich der Schichtbildung sowie der dafür einzustellenden Parameter erst noch untersucht werden müssen. Dazu sind zunächst konstruktive und prozesstechnische Lösungen zu entwickeln und anschließend in Versuchen zu verifizieren. Ziel der Untersuchungen ist daher die Ermittlung geeigneter iCPC-Verfahrensparameter zur kontrollierten Schichtherstellung im Inneren von rotationsförmigen Bauteilen.

## 4. Anlagen und Messmethoden

Den grundlegenden Bestandteil für den iCPC-Prozess stellt eine Elektronenstrahl-Schweißanlage - EB-Anlage - dar. Diese wird mit zusätzlichen Prozesseinheiten, wie der Rotationseinheit und einer Bewegungseinheit für das zu beschichtende Bauteil, ergänzt und ist erst dann für den eigentlichen Beschichtungsprozess verwendbar.

Bereits anlagenseitig werden Elemente vorgesehen, die eine zur Grundausstattung der EB-Anlage ergänzende Messtechnik in den Prozess integrieren. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um die Messeinheit zur Drehzahlüberwachung. Weitere Messmethoden bzw. Mess- und Analyseverfahren sind dem Prozess nachgeschaltet, um die Eigenschaften der hergestellten Schichten zu bestimmen.

#### 4.1. Elektronenstrahlanlage

Ausgangspunkt für die Elektronenstrahlerzeugung bildet in jedem Fall eine Katode aus Wolfram, die je nach Anlagentyp und Verwendungszweck unterschiedlich aufgebaut ist. Während für das REM Wolframdrähte mit einem Drahtdurchmesser von weniger als einem Millimeter vorgefertigt auf Steckkontakten erhältlich sind, müssen bei Elektronenstrahl-Schweißmaschinen verwendete Wolframdrähte, -bänder oder Bolzen bei den meisten Anlagen vor dem Einsatz in eine wiederverwendbare Halterung montiert werden.

Außere Elektronen der Atome sind bei Metallen nur schwach an die Atomkerne gebunden. Sie sind nahezu frei im Kristallgitter beweglich, woraus auch die gute elektrische Leitfähigkeit der Metalle resultiert. Ein Heraustreten der Elektronen aus dem Kristallgitter wird jedoch durch eine Potenzialschwelle verhindert. Zur Überwindung dieser Potenzialschwelle ist die Zufuhr einer zusätzlichen Energie, der sogenannten Austrittsarbeit, erforderlich. Eine Möglichkeit zur Aufbringung dieser Austrittsarbeit ist eine Erhöhung der thermischen Energie. Realisiert wird die erforderliche Energiezuführung, indem die Katode als Ohm´scher Widerstand in einen Stromkreis eingesetzt und infolge Joule´scher Erwärmung aufgeheizt wird. Die Zufuhr der thermischen Energie hat einen Anstieg der Energie der freien Elektronen zur Folge, wodurch diese über die Potenzialschwelle gehoben werden und die Metalloberfläche in Form einer "Elektronenwolke" umlagern. Zwar haben die Elektronen die Potenzialschwelle übertreten, die verbleibende positive Ladung des Metalls verhindert jedoch ihre Emission. Damit sich Elektronen von der Katode lösen können, wird an diese eine negative Beschleunigungsspannung angelegt und gegenüber der "Elektronenwolke" angeordnet. Über einen Hochspannungsgenerator werden der Katode kontinuierlich Elektronen zugeführt, welche durch das elektrische Feld zwischen Katode und Anode von der Katode getrennt, auf die Anode hin beschleunigt werden und so die erforderliche kinetische Energie erhalten. Um die kinetische Energie der Elektronen für einen technischen Prozess nutzen zu können, wird die Anode als Hohlanode ausgelegt, wodurch die beschleunigten Elektronen die Anode mit gleichbleibender Geschwindigkeit passieren können und auf die Arbeitsoberfläche treffen; Bild 4-1.



**Bild 4-1:** Prinzipieller Aufbau eines Elektronenstrahl-Erzeugers – Triodensystem [Sch00]

Für die Erzeugung eines Elektronenstrahls ist die beschriebene Konstruktion aus Katode und Anode hinreichend. Da der Strahlstrom bei Verwendung dieses Aufbaus jedoch lediglich über eine Veränderung der Beschleunigungsspannung oder der Katodentemperatur einstellbar ist, gilt dieses System als schwer steuerbar. Zur Vereinfachung der Strahlstromsteuerung wird deshalb eine sogenannte Steuerelektrode eingesetzt. Diese Steuerelektrode ist durch Anlegen der

sogenannten Steuerspannung ebenso wie die Katode negativ geladen. Infolge der gegenseitigen Abstoßung gleicher Ladungen kann mittels ausreichend hoch eingestellter Steuerspannung der Strahlstrom gesperrt werden - trotz der Potenzialdifferenz zwischen Anode und Katode. Mittels Variation der Steuerspannung ist bei konstanter Beschleunigungsspannung und Katodentemperatur eine Regelung des Strahlstroms möglich. Der Aufbau aus Katode, Anode und Steuerelektrode wird Triodensystem genannt.

Nach Passieren der Anode besitzen die Elektronen zwar die für die jeweilige Anwendung erforderliche Geschwindigkeit, da es sich aber um gleichpolige Ladungsträger mit entsprechendem Magnetfeld handelt, stoßen sich diese ab und bilden einen divergierenden Strahl. Um die für den Schmelzprozess am Auftreffpunkt ausreichende Leistungsdichte zu erhalten, muss der divergierende Strahl fokussiert werden. Das magnetische Eigenfeld der Elektronen wird auch zur Fokussierung des Elektronenstrahls eingesetzt: Mittels eines in einer Ringspule, Bild 4-2, erzeugten Magnetfeldes wird die Bewegungsrichtung der Elektronen gesteuert. In den Drahtwicklungen, welche von drei Seiten mit Eisen hoher Permeabilität umgeben sind, fließt ein Gleichstrom. Dieser Gleichstrom führt zum Aufbau eines Magnetfeldes, das infolge der Ummantelung mit Eisen an den äußeren Seiten in den Innenraum der Spule verstärkt austritt.



**Bild 4-2:** Prinzipieller Aufbau eine Fokussierlinse und die Anhängigkeit des Fokusabstandes  $A_F$  vom Linsenstrom I<sub>L</sub> (U<sub>B</sub> = konst.) [Sch00]

Auf diese Weise entsteht ein magnetisches Feld, welches auf den Elektronenstrahl als Sammellinse wirkt. Mittels des Linsenstroms  $I_L$  ist bei konstanter

Beschleunigungsspannung U<sub>B</sub> der Fokusabstand stufenlos einstellbar. Dabei ist lediglich die Stromstärke, nicht aber die Fließrichtung des Stromes von Bedeutung. Mittels dieser Fokussierung sind die erforderlichen Strahldurchmesser und die damit korrelierenden Energiedichten im Fokuspunkt einstellbar.

Ebenso wie die Beschleunigung der Elektronen auf den Werkstoff oder die Strahlfokussierung können auch der Auftreffpunkt des Strahls und die von diesem überstrichenen Bereiche mittels Induktionsspulen bzw. den dort erzeugten Magnetkräften variiert werden.



**Bild 4-3:** Schematische Darstellung eines EB-Generators mit Fokussier- und Ablenksystemen [Sch00]

Bild 4-3 zeigt auf der linken Seite schematisch den Aufbau eines EB-Generators mit der Fokussierlinse und dem Ablenksystem. Zum Schweißen ist häufig die Verwendung eines ortsfesten Elektronenstrahls ausreichend. Bei vielen Werkstoffen oder Schweißaufgaben ist jedoch eine Auslenkung des Strahls aus seiner Ausgangsachse erforderlich, um z.B. ein Schmelzbad länger offen zu halten oder einen größeren Wirkbereich beim Umschmelzen zu erzeugen. Für diese Auslenkung des Strahls aus seiner Ausgangsachse ist das Ablenksystem direkt unterhalb der Fokussierspule vorgesehen, welches ebenfalls über magnetische Felder den Strahl beeinflusst. Das Ablenksystem besteht aus gegenüber liegenden Spulen, wie rechts in Bild 4-3 dargestellt, die eine Ablenkung des Strahls in x- und y-Richtung erlauben. Die angelegten Wechselströme ermöglichen ein Pendeln des Strahls. Die Variation von Frequenzen und Phasen der Steuerströme in den Spulenpaaren gestattet die gezielte Einstellung einer Vielzahl verschiedenster Spuren. Basierend auf dem optischen Eindruck während der Betrachtung solcher Spuren, werden sie auch als Strahlfiguren bezeichnet.

Typische Strahlfiguren, die aus dem Pendeln resultieren, stellen die sogenannten Lissajou-Figuren dar, welche auf den in Gl. 4-1 und Gl. 4-2 dargestellten mathematischen Zusammenhängen [Stö98] beruhen:

$$X = A_1 * \sin(\omega_1 t * \phi_1)$$
 GI. 4-1

$$Y = A_2 * \sin(\omega_2 t * \phi_2)$$
 GI. 4-2

Ausgewählte Strahlfiguren sind in Tabelle 4-1 wiedergegeben.



#### Tabelle 4-1: Lissajou-Figuren

## 4.1.1. Energieeinwirkung durch den Elektronenstrahl

Beim durchqueren der Anode wird die maximale Elektronengeschwindigkeit erreicht, Bild 4-4, und die Elektronen werden auf die Objektebene zu bewegt. Eine Übertragung der kinetischen Energie der Elektronen an die deutlich schwereren Atomkerne ist annähernd auszuschließen. Statt dessen treten die Elektronen in Wechselwirkung mit Elektronen der äußeren Atomhüllen oder Leitungselektronen, respektive deren Magnetfeldern, welche die aufgenommene Energie an benachbarte Gitterelektronen weitergeben. Dabei nimmt die Geschwindigkeit der Strahlelektronen ab. Aus dieser Wechselwirkung resultiert eine Erhöhung der Bewegungsenergie von Gitteratomen im Kristallverband. Die Erwärmung des Auftreffbereiches auf dem Werkstück rührt also von der Abbremsung der Elektronen her, trotz der geringen Masse der Elektronen; Verhältnis von Atommasse zu Elektronenmasse ca. 2000:1.

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e * v^2$$
 GI. 4-3

Nicht unerheblich für den Betrag der kinetischen Energie ist die relativistische Massezunahme der Elektronen von ca. 35% infolge ihrer hohen Geschwindigkeit [Sch77].





nehmen deren Platz ein; diese Wechselwirkungen tragen aber nur unerheblich oder gar nicht zu einer Temperaturerhöhung bei.

#### 4.1.2. Vakuum während der Prozessführung

Als Voraussetzung für eine Beschichtung bis weit in einen Zylinder, entlang der Z-Achse, ist eine entsprechend lange Elektronenstrahlausbildung, ein sogenannter Freistrahl (I<sub>FS</sub>>100mm) erforderlich, der lediglich im Vakuum zu realisieren ist. Neben der Reichweite des Strahles ist der Energieverlust infolge von Kollisionen zwischen den Molekülen der Prozessumgebung ein Grund für diese Anforderung. Bei NVEB-Systemen wird der Elektronenstrahl aus dem EB-Erzeuger in die Prozessumgebung mit Atmosphärendruck überführt. Dabei wird durch den Kontakt der Elektronen mit der umgebenden Atmosphäre ein Großteil der Energie in Strahlungswärme umgewandelt, die über das Substrat oder einen zusätzlichen Gasstrom abgeführt werden muss. Diese Kollision des Elektronenstrahls mit Gasmolekülen führt zum Verlust der flexiblen Strahlmodulation mit hoher Leistungsdichte, zur Reduktion der Energiedichte im Wirkbereich und zu einer Verkürzung der Freistrahllänge bis auf die Länge von Plasmaflammen, jeweils in Abhängigkeit des Prozessgases. Somit hätte der iCPC-Prozess mittels NVEB ähnliche Schwierigkeiten wie herkömmliche Thermische Spritzverfahren, d.h. Überhitzung des Substrates und Instabilitäten bei der Prozessführung mit einer nicht mehr gewährleisteten lokalen Kontrolle der Energieeinbringung.

Im gesamten inneren Bereich der Anlage herrscht aus diesen Gründen ein Vakuum, welches jedoch anlagenabhängig unterschiedliche Druckstufen aufweist. Während im Elektronenstrahlerzeuger in den Sektionen des Triodensystems und der Anode bis hin zur Druckstufe ein Vakuum von  $p_E < 10^{-4}$  mbar herrschen muss, wird unterhalb der Druckstufe und in der Arbeitskammer üblicher Weise ein Druck von  $p_A = 10^{-4} - 10^{-2}$  mbar eingestellt; Bild 4-5.

Für eine optimale Energieausbeute werden die Versuche in einem abgeschlossenen System unter minimierter Gasbeladung durchgeführt, in dem eine gezielte Druckführung zur Minimierung der Kollisionswahrscheinlichkeit der Elektronen mit Gasmolekülen erforderlich ist. Außer der Vermeidung von Kollisionen zwischen Elektronen und Restgas-Molekülen in der Prozesskammer, stellt das hohe Vakuum im Bereich des Triodensystems auch einen Schutz der Wolframkatode gegen Oxidation dar – die Arbeitstemperatur an der Katode beträgt ca. 2750 ℃. Der Prozessdruck steigt über den Bereich der Fokussiereinheit bis in die Arbeitskammer auf  $p = 10^{-4} - 10^{-2}$  mbar an.



Bild 4-5: Schematischer Aufbau einer Vakuum-Elektronenstrahlanlage

Ein charakteristisches Merkmal der für die Versuchsdurchführung im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Elektronenstrahlanlage ist das Vakuum in der Prozesskammer. In den letzten Jahren werden zunehmend Elektronenstrahlanlagen entwickelt und eingesetzt, die ohne Vakuumkammer arbeiten. Speziell für die in dieser Arbeit eingesetzten Werkstoffe bzw. Werkstoffsysteme ist jedoch ein Vakuum in der Probenumgebung besonders Vorteilhaft.

Das Vakuum ist hervorragend zur Verarbeitung hoch reaktiver Metallschmelzen geeignet, siehe Abschnitt 2.2.3.2. Weiterhin führt ein Vakuum in der Prozessumgebung in Verbindung mit einer Erwärmung der Bauteile im Prozessraum zu einer Aktivierung von Oberflächen, einem weiteren positiven Effekt für die Oberflächenreinigung und –beschichtung mittels des iCPC-Verfahrens.

## 4.2. Zusammenhang zwischen Umdrehungsgeschwindigkeit und Partikelgröße

Von erheblicher Bedeutung für den Beschichtungsprozess ist die Umdrehungsgeschwindigkeit des stirnseitig aufgeschmolzenen Zusatzwerkstoffstabes. Hinsichtlich des Massentransportes des Zusatzwerkstoffes sind zwei Aspekte hervorzuheben: Zum einen ist die Geschwindigkeit des erschmolzenen und sich vom Zusatzwerkstoffstab trennenden Werkstoffes wesentlich von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängig. Zum anderen resultiert aus der Umdrehungsgeschwindigkeit letztendlich die Partikelgröße der sich vom Stab abtrennenden Schmelze. Die Umdrehungsgeschwindigkeit stellt somit die wesentliche Einflussgröße für die erzeugten Schichten samt deren Eigenschaften dar.

Aus [Kim94] sind Untersuchungen zur Partikelbildung bei Umdrehungszahlen von maximal 18.000 min<sup>-1</sup> bekannt.

$$d \approx konst. * \left(\frac{1}{\omega}\right) * \sqrt{\frac{\gamma}{\rho * D}}$$
 [Kim94] Gl. 4-4

Wird der in Gl. 4-4 formulierte, aus diesen Messungen empirisch ermittelte Zusammenhang grafisch aufgetragen, so resultieren die Funktionsverläufe gemäß Bild 4-6. Der Partikeldurchmesser sinkt mit zunehmender Drehzahl stetig, zeigt jedoch einen abnehmenden Gradienten. Somit steigt die Geschwindigkeit der Partikel schneller als deren Durchmesser abnimmt.



**Bild 4-6:** Partikelgrößen in Abhängigkeit der Zusatzwerkstoffstabdurchmessers und der Umdrehungszahlen; rechnerisch nach Gl. 4-4

#### 4.2.1. Antriebseinheiten

Zum Erreichen der dargestellten hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten werden Elektromotoren eingesetzt. Diese sind im Vergleich zu anderen Antriebsarten für den betrachteten Anwendungsfall vorzuziehen, da sie einen höheren Wirkungsgrad sowie eine gut steuerbare, direkte Drehzahlregelung erlauben. Einer der wichtigsten Vorteile ist, dass sie mit geringem konstruktiven Aufwand im Vakuum betrieben werden können, denn die erforderlichen elektrischen Anschlüsse sind in der Vakuumkammer vorhanden. Ferner sind Elektromotoren einfach in mechanische Anlagenteile, wie z.B. eine zu entwickelnde Bewegungseinheit, zu integrieren und stellen die geforderten hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten konstant bereit. Insbesondere die Forderung nach konstanten Umdrehungszahlen stellt bei mechanischen Systemen, wie z.B. Zahnrädern oder Systemen mit Ketten sowie Antriebsriemen, eine nur unter erheblichem konstruktiven Aufwand beherrschbare Aufgabe dar [Dub02]. Daher werden keine mechanischen Antriebssysteme für den Zusatzwerkstoffstab eingesetzt.

In Vorversuchen kommt zunächst die in Bild 3-1 dargestellte Antriebseinheit mit dem entsprechenden Werkstoffaufnehmer zur Anwendung. Der Elektromotor besitzt eine maximale Antriebsleistung von 200 W bei einer maximalen Umdrehungszahl von 18.000 min<sup>-1</sup>. Diese Vorrichtung wird mit dem Werkstoffstab unter der Strahlachse ausgerichtet und die Stirnseite des Werkstoffstabes kurzzeitig mit einem fokussierten EB-Strahl beaufschlagt. Der Verbund eines bei diesem Vorgang erzeugten Partikels mit der Hülse ist im rechten Bereich von Bild 3-1 dargestellt.



# Bild 4-7: Motorkennfeld des verwendeten Elektromotors der Firma maxon [Max99]

Für die weiteren Beschichtungsversuche wird in der nächsten Entwicklungsstufe ein bürstenloser, drehzahlgeregelter Elektromotor der Firma maxon mit einer Leistung von 50 W als Antriebseinheit verwendet. Mit einer Leerlaufdrehzahl von 41.200 min<sup>-1</sup> und einer maximalen Drehzahl von 50.000 min<sup>-1</sup> weist dieser Motor die erforderlichen Ausgangsparameter auf. Das zugehörige Motorkennfeld ist in Bild 4-7 dargestellt.

Der Motor wird an das Ende einer Antriebseinheit gesetzt, um diesen vor direktem Kontakt mit dem Elektronenstrahl, der dessen sofortige Zerstörung zur Folge hätte, und einer Wärmebelastung infolge der Wärmestrahlung vom beschichteten Bauteil zu schützen. Die Antriebseinheit besteht aus einer in einem Schaft befindlichen Welle, an deren oberen Ende der stabförmige Schichtwerkstoff angebracht ist, siehe Bild 4-8.

Der minimale Innendurchmesser der zu beschichtenden Hülsen ist beim iCPC vom Zusatzwerkstoffstab oder dem Schaftdurchmesser abhängig. Ist die Hülsenlänge geringer als die Länge des in die Werkstoffaufnahme eingesetzten Stabes, so begrenzt der Stabdurchmesser den Innendurchmesser der Hülse. Bei größeren Hülsenlängen ist der Schaftdurchmesser mit 30 mm die begrenzende Größe.



## Bild 4-8: Rotationseinheit zur Innenbeschichtung mit iCPC

## 4.2.2. Kontrolle der Umdrehungsgeschwindigkeit

Der für die Versuche eingesetzte Motor gestattet, mittels einer internen Motorwicklungen, Hallsensorüberwachung der die Einstellung konstanter Drehzahlen. Diese können maximal 50.000 min<sup>-1</sup> betragen, sind lediglich über ein Potentiometer vorzugeben aber darüber hinaus nicht kontrollierbar. Anhand solcher Voreinstellungen kann keine Aussage über die während des Beschichtungsprozesses tatsächlich vorherrschenden Drehzahlen vorgenommen werden. Zur Kontrolle der Umdrehungszahlen wird ein Messkreis mit Hallsensor konzipiert und in die Antriebseinheit integriert.

Da eine direkte Messung der Umdrehungszahlen des Zusatzwerkstoffstabes infolge der elektromagnetischen Wechselwirkung sowie der auftretenden hohen Wärmeentwicklung im Wirkbereich des Elektronenstrahls und der Beschichtung nicht möglich ist, erfolgt die Messung der Umdrehungszahlen an der Hauptantriebswelle; siehe Bild 4-8, Bild 4-9 und Bild 4-10.



Bild 4-9: Anordnung des Hall-Sensors

Hierzu wird eine Bohrung in der Hauptantriebswelle angebracht und in der Wellenführung ein Hallsensor in Höhe dieser Bohrung angeordnet. Der Sensor ist mit einem Dauermagneten und einer Induktionsspule ausgestattet, die als Mess-Spule fungiert [NN03]. Der Dauermagnet induziert ein magnetisches Feld in die Antriebswelle und in die Mess-Spulen, womit ein Ausgangssignal gebildet wird. Wird die Welle nun in Rotation versetzt, so folgt beim Passieren der Bohrung, Bild 4-9,

eine Änderung des magnetischen Feldes und wiederum eine Änderung des Messsignals. Die Änderung wird mit der in Bild 4-10 prinzipiell dargestellten Messeinrichtung erfasst und zur weiterführenden Prozesskontrolle verwendet. Um eine Unwucht in der Welle zu vermeiden, wird die Bohrung nicht als Sacklochsondern als Durchgangsbohrung ausgeführt, siehe Bild 4-10.

Der Hallsensor besitzt eine Messfrequenz 100 kHz. Eine von Umdrehungsgeschwindigkeit von 50.000 min<sup>-1</sup> entspricht einer Frequenz von 833 Hz bei einem Signal je Umdrehung. Da die erforderliche maximale Messfrequenz, bei einer maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit von 50.000 min<sup>-1</sup>, 1.667 Hz infolge der Doppelmessung je Umdrehung beträgt, ist eine ausreichende Sicherheit für die exakte Auflösung der Umdrehungszahlen gegeben. Zu beachten bleibt, dass der angegebene Messwert am Oszilloskop oder einem digitalen Drehzahlmesser durch zwei zu dividieren ist, um die exakte Umdrehungszahl vor dem eigentlichen Abschmelz- und Beschichtungsvorgang zu ermitteln. Diese kann während des Beschichtungsprozesses bei Bedarf nachgeregelt werden.



Bild 4-10: Aufbau zur Drehzahlüberwachung mittels Hall-Sensor

#### 4.3. Probenhalterung

Vorgegebene Abmessungen im Ablauf des iCPC-Beschichtungsprozesses stellen der innere Durchmesser des zu beschichtenden Werkstückes, der Stabdurchmesser des Schichtwerkstoffes sowie der Abstand zwischen dem unteren Ende des Schichtwerkstoffes und der Prozesskammerdecke dar. Der für die Prozessführung entscheidende Abstand ist derjenige zwischen der Abschmelzebene und der



Prozesskammeroberseite. Die Veränderung dieses Abstandes resultiert aus dem Abschmelzen des Schichtwerkstoffes. Dieses macht eine Korrektur der Fokuslage in Abhängigkeit der Abschmelzleistung erforderlich. Zum Erreichen einer variablen Schichtdicke ist ebenso eine Rotation sowie Positionsänderung entlang der Strahlachse für das zu beschichtende Werkstück vorzusehen.

**Bild 4-11:** Skizze zentraler Elemente der Spann- und Bewegungseinheit für Hülsen Die geforderte Funktionalität auf Seiten der Vorrichtung wird realisiert, indem eine Spannvorrichtung für die Hülsen auf einer sich parallel zur Strahlachse beweglichen Trägerplatte angeordnet und geführt wird. Die Spannvorrichtung der Hülsen ist ferner drehbar ausgeführt, um eine gleichmäßige Beschichtung auf dem Hülsenumfang zu ermöglichen. Der Abstand zwischen Trägerplatte und Grundplatte kann derart verringert werden, dass die Antriebseinheit für den Schichtwerkstoff bis über die obere Kante der zu beschichtenden Hülsen herausragt, um eine vollständige Beschichtung auch mit geringen Mengen an Schichtwerkstoffen zu ermöglichen. Eine Umsetzung dieses Konzeptes ist in Bild 4-12 und Bild 4-13 dargestellt. Motoren und damit bewegte Anlagenbestandteile sind farblich unterschieden und von den unbeweglichen Teilen abgehoben. Rot ist der Antrieb des Zusatzwerkstoffstabes und in Grau sind die Bewegungselemente für die Hülse dargestellt. Anhand der Zeichnung in Bild 4-12 wird die in Bild 4-13 gezeigte Vorrichtung für die weiteren Beschichtungsuntersuchungen erstellt.



Bild 4-12: Schnitt durch die Konstruktion der Spann- und Bewegungseinheit



Bild 4-13: Ansichten der erstellten Spann- und Bewegungseinheit

#### 4.4. Charakterisierung erzeugter Schichten

In den bisherigen Abschnitten wird vielfach auf die Bedeutung der Schichteigenschaften für den technischen Einsatz hingewiesen. Elementar sind hierbei die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat sowie die Kohäsion der Schicht. Wenn es sich bei den generierten Flächen nicht um Einlaufflächen handelt, also um Flächen deren Funktionalität sich in Verbindung mit einem Gegenpart innerhalb einer bestimmbaren Einsatzdauer einstellt, werden i.a. die erzeugten Schichten vor der Inbetriebnahme geschliffen, um die endgültige Ausgangs- bzw. Funktionsfläche herzustellen. Die Rauheit ausgewählter Schichten wird jedoch mit dem System OMECA-MikroCAD der Fa. Omeca Messtechnik GmbH [OME97] durch die Streifenprojektionstechnik bestimmt, um die Auswirkungen der Abschmelz- und Rotationsparameter auf die Schichtbildung zu beurteilen.

In dieser Arbeit werden grundlegende Parameter zur Herstellung von Schichten mittels iCPC ermittelt. Deshalb wird im Folgenden überwiegend die Ausbildung des Interface-Bereiches mikrostrukturelle Schichtaufbau und der mittels näher metallographischen und elektronenstrahlmikroskopischen Methoden analysiert. Mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse ESMA wird insbesondere der Werkstoffübergang untersucht. Dabei soll festgestellt werden, ob im Interface-Bereich metallurgische Reaktionen zur Phasenbildung führen und somit von einer metallurgischen Anbindung der Schicht an des Substrat ausgegangen werden kann.

#### 4.5. Folgerungen

Basis für die grundlegenden Untersuchungen zur Verfahrenstechnik des iCPC stellt Mit den vorgestellten die Elektronenstrahlanlage dar. Möglichkeiten zur Strahlmanipulation sowie der Prozessführung und -kontrolle alle sind Voraussetzungen für eine reproduzierbare Schichtbildung gegeben. Die Bandbreite der variablen Parameter hinsichtlich Strahlenergie, Energieverteilung und Rotation erlauben den Einsatz verschiedenster Beschichtungs- und Substratwerkstoffe, auch bei unterschiedlichen Ausgangsgeometrien.

## 5. Theoretische Grundlagen

Entscheidenden Einfluss auf die Charakteristik resultierender Beschichtungen hat die Temperaturführung im Zusatzwerkstoffstab sowie im Interface zwischen dem zu beschichtenden Grundwerkstoff und den auftreffenden teil-/flüssigen Partikeln während des Schichtbildungsprozesses. Von entscheidender Bedeutung sind die Wärmekapazität und die Wärmeleitfähigkeit für die Temperaturentwicklung des Substrates, da sich abhängig von diesen Größen eine Schicht- / Phasenbildung auf dem Substrat einstellt.

## 5.1. Schnellthermoanalyse durch Messung von Schmelzmassendifferenzen

Der Elektronenstrahl als hochintensive Energiequelle mit sehr hohen  $(\sim 10^3 ... 10^7)$ K\*s<sup>-1</sup>) Aufheizgeschwindigkeiten führt zu einer besonderen Erschmelzungscharakteristik des Werkstoffs: Die Aufheiz- und Aufschmelzzeit ist im Wirkbereich wesentlich kürzer als die thermische Relaxationszeit im gesamten Werkstoff. Daher ist das Aufschmelzen des Werkstoffes infolge entstehender, extrem hoher Temperaturgradienten in der Regel mit Desorption von Gasen, Dissoziation, Zersetzung oder Verdampfung von Bestandteilen des Werkstoffs, hydrodynamischen und akustischen Erscheinungen, Abstrahlung von Wärme usw. verbunden, die neben- oder nacheinander ablaufen.

Zur Eckwerten theoretische Gewinnung von für eine Betrachtung des Aufschmelzverhaltens während des Prozesses der inneren Zentrifugalprojektionsbeschichtung, werden Versuchsergebnisse aus der im Vorfeld der Beschichtungsuntersuchungen durchgeführten Schnellthermoanalysemethode herangezogen.

Die hier als "Schnellthermoanalyse" bezeichnete Messmethode basiert auf der schnellen Erwärmung des zu untersuchenden Werkstoffes mit einem Elektronenstrahl. Für die Untersuchungen gelten dabei folgende Annahmen:

- 1. Kurzzeitige Aufheizung ("Wärmeexplosion") der Probe im Strahlauftreffort (Aufheizzeit << 1s) und kleine Abmessungen des Strahlfleckes ( $\emptyset_F < 0,5$  mm), wodurch die Energiequelle als eine impulsartige, punktförmige Wärmequelle angesehen werden kann.
- 2. Der Wärmestrom breitet sich in der Probe nur in die Richtung der Schmelzfrontbewegung aus, welche entlang der Strahlachse der

hochintensiven Energiequelle erstreckt. Daher weist der Wärmestrom einen eindimensionalen Charakter auf.

Letzteres wird als Annahme erstmalig von J.I. Masters [Mas56] begründet und kann im Rahmen experimenteller Arbeiten bestätigt werden.

Zur Durchführung von Schnellthermoanalysen an massiven Werkstoffen wird jeweils eine zylindrische, mit hoher Drehzahl rotierende (≥ 20.000 min<sup>-1</sup>) Probe in einer Vakuumkammer mit einem Elektronenstrahl aufgeheizt.

Der bei der Bestrahlung aufgeschmolzene Werkstoff wird aufgrund der wirkenden Zentrifugalkräfte nach außen getrieben und löst sich von der Probe.





Die abgeschmolzene Masse M wird durch Differenzmessungen ermittelt: Messung der Masse der Probe vor und nach der Bestrahlung. Dass die gesamte aufgeschmolzene Masse ausgetragen wird, ist anhand der extrem geringen Gefügeänderung am Schmelzkegelrand erkennbar, Bild 5-1. Die Zuhilfenahme von Zentrifugalkräften für den Transport der Schmelze aus dem Erschmelzungsbereich gestattet in Verbindung mit den zuvor getroffenen Annahmen die Wärmeübertragung Fall auf den eindimensionalen zu reduzieren. Aufgrund der hohen Rotationsgeschwindigkeit wird die auf der Probe anstehende Schmelze kontinuierlich nach außen getrieben und der Schmelzvorgang findet nur vertikal statt. Die Ausbildung der Schmelz-Kaverne geht bei Verkürzung der Einwirkdauer des Strahls von der parabolischen in eine zylindrische Form über. Die ausgeschmolzene Kaverne kann infolge der angenommenen eindimensionalen Wärmeleitung als stabförmig angenommen werden. Die Temperaturverteilung in einem Stab bei einer kurzzeitig (Einwirkzeit  $\rightarrow 0$  s) wirkenden punktförmigen Energiequelle lässt sich durch die sog. fundamentale Lösung der Fourier-Differentialgleichung [Kos62] beschreiben:

$$T(x,t) = \frac{Q_d}{2c_p \rho \sqrt{\pi at}} \exp\left(-\frac{(x_0 - x)^2}{4at}\right)$$
 GI. 5-1

Wird in Gl. 5-1 statt T(x, t) die Temperaturdifferenz  $\Delta T=T_s-T_0$  eingesetzt und der Ort  $x_0$  auf der aufzuheizenden Stirnseite der Probe festgelegt, dann folgt nach entsprechenden Umwandlungen der Gl. 5-1, unter Berücksichtigung der Einwirkdauer der Energiequelle t, der Absorptionsrate der Energie  $\eta$ , für  $x \rightarrow x_0$  und einer werkstoffspezifischen Temperaturleitfähigkeit a, die Gleichung für die Bestimmung der Mindestleistungsdichte  $q_0$ , auch "Threshold"–Leistungsdichte. Diese ist für das Aufheizen der Oberfläche eines Werkstoffs bis zu Schmelzpunkt erforderlich:

$$q_0 = \eta \cdot q_{E_0} \approx \frac{2\rho \sqrt{\pi at} \int_{T_0}^{T_s} c_p dT}{t}$$
 GI. 5-2



Bild 5-2: Probe zur Untersuchung des Abschmelzverhaltens massiver Werkstoffe, Ni

Mit dieser Methode werden die drei Metalle Al, Ni und Mo untersucht, welche sehr unterschiedliche physikalischen Eigenschaften aufweisen. Die Probekörper haben einen Durchmesser von 0,317cm bei einer Länge von 1cm; Bild 5-2. Die Messungen werden für die jeweiligen Werkstoffe bei unterschiedlichen Leistungsdichten des Elektronenstrahles durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Bild 5-3 dargestellt. Aufgetragen ist die aufgeschmolzene Masse über der eingebrachten Leistungsdichte  $q = \eta \cdot q_E$  bei Einwirkdauern der Energiequelle von t<sub>1</sub>=0,1s und t<sub>2</sub>= 0,5s.



Bild 5-3: Abschmelzverhalten massiver Werkstoffe bei verschiedenen Aufheizzeiten

Der Vergleich der experimentell ermittelten  $q_0$ -Werte und der mit Hilfe von Gl. 5-2 für die jeweiligen Metalle berechneten Werte ergibt lediglich Abweichungen im Bereich <5%. Diese Resultate bestätigen das physikalische Modell, welches bei der Entwicklung der dargestellten Methode angenommen wird.

Theoretische Betrachtungen der Aufheiz- und Schmelzvorgänge unter den beschriebenen Bedingungen und die Analyse der experimentellen Ergebnisse lassen vermuten, dass eine Wärmeübertragung in die Probe beim Schmelzen durch die entstehende, dünne Schmelzeschicht stattfindet. Die Dicke dieser Schicht hängt nur von der Werkstoffart und der Aufheizzeit ab: Je kürzer die Einwirkzeit des Strahls ist, desto dünner die Schicht. Sie nimmt mit dem Anstieg der Leistungsdichte q von 0 bei  $q = q_0$  bis zu einen bestimmten Wert bei  $q \approx (1,05...1,1) * q_0$  zu und bleibt dann konstant, unabhängig auch von der Probendrehzahl  $n = 2.000 ... 40.000 \text{ min}^{-1}$ . Die

Dicke dieses Films, die in weiteren Untersuchungen als "charakteristische Dicke der Schmelzeschicht beim kurzzeitigen Schmelzen" bezeichnet wird, lässt sich deshalb als ein werkstoffspezifischer Kennwert betrachten, der das Werkstoffverhalten bei Hochgeschwindigkeits-Aufschmelzprozessen charakterisieren kann. Zahlreiche metallographische Untersuchungen der Proben und die Analyse der Größe entstehender Metalltropfen erlauben es, die charakteristische Dicke  $\delta$  der Schmelzeschicht beim Aufschmelzen der untersuchten Metalle zu ermitteln; Tabelle 5-1.

Werk- stoff	Dicke der Schmelze- schicht (ermittelt)	Wärme- inhalt [Bar83, Her95]	Absorptionsrate der Energie [NN78]	Schmelz- enthalpie [Her95]	Threshold- Leistungs- dichte (ermittelt)	Temperatur- leitfähigkeit [Her95]
	δ	$ ho c_p \Delta T$	η	L <sub>sp</sub>	$\boldsymbol{q}_{o}$	а
	[cm]	[kJ*cm <sup>-3</sup> ]		[kJ*g⁻¹]	[kJ*cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>2</sup> *s <sup>-1</sup> ]
Мо	0,032 (0,5s)	6,63	0,727	0,293	26,0 (0,5s)	0,550
Ni	0,014 (0,5s)	6,16	0,780	0,305	14,3 (0,5s)	0,224
	0,008 (0,1s)				32,0 (0,1s)	
AI	0,039 (0,5s)	1,8	0,895	0,355	8,4 (0,5s)	0,900
	0,023 (0,1s)				19,0 (0,1s)	

Tabelle 5-1: Thermophysikalische Eigenschaften der untersuchten Werkstoffe

Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass zwischen dem  $\delta$ -Wert und der Einwirkdauer t für alle untersuchten Werkstoffe folgende Proportionalität existiert. Dieser Sachverhalt erlaubt es, die Bestimmung der  $\delta$ -Werte wesentlich zu vereinfachen:

$$\frac{\delta_{0,1}}{\delta_{0,5}} \approx \left(\frac{t_{0,1}}{t_{0,5}}\right)^{1/3}$$
 GI. 5-3

mit  $\delta_{0,1}$  und  $\delta_{0,5}$ - charakteristische Dicke der Schmelzschicht des jeweiligen Werkstoffs bei der Einwirkdauer des Strahls t=0,1s bzw. t=0,5s.

Auf der Basis durchgeführter theoretischer und experimenteller Untersuchungen wird ein mathematisches Modell entwickelt, welches das Aufheiz- und Abschmelzverhalten der massiven Werkstoffe, unter den oben erwähnten Bedingungen, sehr gut annähert; siehe Bild 5-3:

$$M \approx \frac{(q - q_0) \cdot t \cdot s}{L_{sp}} \left[ \frac{\delta}{2\sqrt{\pi at}} \cdot \frac{q_0}{q} \cdot exp \frac{q}{q_0} \right]$$
GI. 5-4

Die beschriebene Methode ermöglicht bereits bei diesem Entwicklungsstand die Bestimmung der thermophysikalischen Eigenschaften und des Verhaltens von massiven Werkstoffen bei kurzzeitigem Aufheizen, mit einer für praktische Zwecke hinreichenden Genauigkeit.

## 5.2. Wärmehaushalt im Verlauf des Beschichtungsprozesses

Der gesamte Beschichtungsprozess wird in einer Vakuumkammer durchgeführt, wodurch besondere Randbedingungen für den Energiefluss gegeben sind. Da ein Vakuum von 10<sup>-4</sup> mbar vorherrscht, ist ein Energietransport durch Konvektion nahezu ausgeschlossen oder spielt eine untergeordnete Rolle bei einer Betrachtung des Gesamtsystems: Es werden im Folgenden nur die auf Wärmestrahlung und Wärmeleitung basierenden Energietransporte berücksichtigt.

Wärmestrahlung wird nach der klassischen Theorie als die Abgabe von elektromagnetischen Wellen an die Umgebung verstanden. Bei der Wärmestrahlung werden, in Abhängigkeit der zu beschreibenden Erscheinungen, entweder die Quantentheorie oder die klassische Theorie eingesetzt. Die Gemeinsamkeit der beiden Theorien besteht darin, dass es sich bei beiden um thermisch angeregte handelt [Bae96]. Für einen technischen hier Strahlungen Einsatz, die Wärmehaushaltsbetrachtung des iCPC-Prozesses, ist die klassische Theorie ausreichend. Ferner wird die Emission und Absorption von Strahlung in den einzelnen Komponenten des Systems - Zusatzwerkstoff, Partikel und Substrat außer Acht gelassen: Es werden also alle Bestandteile als Festkörper angesehen. Dies bedeutet auch, dass unter den getroffenen Annahmen ausschließlich im Festkörper Wärmeleitprozesse zu beachten sind, deren Abläufe im Folgenden näher erörtert werden.

Die obere Grenze für die Emission von Wärmestrahlung ist von der thermodynamischen Temperatur des strahlenden Körpers abhängig. Die maximal mögliche, von einem Körper abzugebende Wärmestromdichte ist mit der als Naturgesetz geltenden Beziehung gegeben:

$$\dot{q}_{s} = \sigma_{B} * T^{4}$$
 GI. 5-5
Diese experimentell ermittelte Beziehung basiert auf der elektromagnetischen Strahlungstheorie unter Zuhilfenahme des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.  $\sigma_B$  ist dabei die Stefan-Boltzman-Konstante.

## 5.3. Energiefluss im aufzuschmelzenden Schichtwerkstoff

Zum Aufschmelzen des stabförmigen Zusatzwerkstoffes wird die Strahlfunktion derart eingestellt, dass die Energie gleichmäßig über die Gesamtfläche der Stirnseite in den Zusatzwerkstoff übergeht, um so eine ebene Abschmelzoberfläche zu erhalten. Eine ebene Abschmelzgeometrie ermöglicht einen kontrollierten Prozessfortschritt.



**Bild 5-4:** Wärmehaushalt in einem Stab mit konstantem Querschnitt *A<sub>q</sub>* und einer stirnseitigen Wärmequelle in Normalumgebung und im Vakuum während des iCPC [Bae96]

Im vorangegangenen Kapitel ist dargestellt, dass, infolge der hohen Energiedichte im Auftreffpunkt des Elektronenstrahls und der daraus resultierenden hohe Abschmelzgeschwindigkeit bei impulsförmiger Energiezufuhr, für die rechnerische Auslegung der Prozessparameter die Annahme einer eindimensionalen Wärmeleitung ausreichend ist [Sto02]. Dieses gilt trotz der kontinuierlich Energiezufuhr über die gesamte Stirnfläche des Zusatzwerkstoffstabes beim iCPC-Prozess, Bild 5-4. Gestrichelt ist der Temperaturverlauf am Stab dargestellt, wie er sich bei Normalbedingungen unter dem Einfluss von Konvektion, Wärmestrahlung und Wärmeleitung entwickelt. Da der Prozess der iCPC jedoch im Vakuum durchgeführt wird, ist Konvektion zu vernachlässigen. Die Wärmestrahlung vom Stab in die Prozessumgebung wird ebenfalls außeracht gelassen, da die Erwärmung des Stabes unbedeutend ist.  $\Delta \dot{Q}$  resultiert somit ausschließlich aus dem schmelzeförmigen Massenabtrag von der Stabspitze.

Mit der Annahme eines stationären, eindimensionalen Wärmeflusses gilt: Die Wärmeleitung hängt nur von der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = \lambda(x)$  ab. Um die Betrachtung weiter zu vereinfachen, wird zunächst eine konstante Wärmeleitfähigkeit angenommen, welche auch unabhängig von Temperatur oder Werkstoffinhomogenitäten sein soll.

Daraus ergibt sich die It. [Bae96] grundlegende Gleichung für Wärmeleitaufgaben zu:

$$\nabla^2 \vartheta + \left(\frac{\dot{W}}{\lambda}\right) = 0$$
 GI. 5-6

Wird diese Gleichung für geometrisch eindimensionale Wärmeleitprobleme umgeformt, so hängt die Temperatur lediglich von Ortskoordinaten ab:

$$\frac{d^2\vartheta}{dr^2} + \frac{n}{r}\frac{d\vartheta}{dr} + \frac{\dot{W}(r,\vartheta)}{\lambda} = 0$$
 GI. 5-7

In dieser Gleichung gilt r als universale Positionsangabe und ist durch fallspezifische Parameter ersetzbar. Für die betrachteten Zylinder ist n = 1 zu wählen.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass T über den Querschnitt  $A_q$  konstant und die Umgebungstemperatur  $\vartheta_u = \text{const.}$  ist.

Der über die Mantelfläche eines Zylinders abgeführte Wärmestrom setzt sich unter Normalbedingungen aus dem Wärmeinhalt der abgetragenen Masse

$$\dot{Q}_{M} = m * (c_{p} * T + L_{sp})$$
 GI. 5-8

sowie der Konvektion zusammen und berechnet sich zu:

$$\Delta \dot{\mathbf{Q}} = \dot{\mathbf{Q}}_{M} + \alpha \left[ \vartheta \left( \mathbf{x} + \zeta \, \Delta \mathbf{x} \right) - \vartheta_{u} \right] \mathbf{U} \, \Delta \mathbf{x}$$
 GI. 5-9

Die Wärmeabgabe wirkt wie eine Wärmesenke mit einer Leistungsdichte von:

$$\dot{W} = -\lim_{\Delta x \to o} \frac{\Delta \dot{Q}}{\Delta V} = \frac{\dot{Q}_{M}}{A_{q} * \Delta x} + \frac{\alpha U}{A_{q}} [\vartheta(x) - \vartheta_{u}], mit \ \Delta V = A_{q} * \Delta x \qquad \text{GI. 5-10}$$

Wird Gl. 5-10 in Gl. 5-7 eingesetzt, so entsteht mit  $\dot{Q}_{M}=0$ , n=0 sowie r = x folgende Differentialgleichung, die den Temperaturverlauf längs des Stabes unter atmosphärischen Bedingungen beschreibt:

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} - \frac{\alpha U}{\lambda A_g} \left(\vartheta - \vartheta_u\right) = 0$$
 GI. 5-11

Angewandt auf einen frei stehenden Stab im Vakuum, dem an einer Stirnseite quas-stationär Energie zugeführt wird, welche über die andere Stirnseite abfließt, folgt:

$$\dot{Q}_{L} = -\lambda A_{q} \frac{d\vartheta}{dx} = \alpha_{L} A_{q} (\vartheta - \vartheta_{u}), \text{ für } x = L$$
 GI. 5-12

Da im Vakuum keine Konvektion vorherrscht ist der Wärmeübergangskoeffizient nur im Kontaktbereich des Stabes mit der Stabaufnahme zu berücksichtigen und wird hier der Vollständigkeit halber aufgeführt. Der maximale, über die Stabstirnseite an die Antriebseinheit über Wärmeleitung abgegebene Wärmestrom  $\dot{Q}$  entspricht dem Wärmestrom, der durch den Stabquerschnitt bei x=0 aufgeprägt ist, abzüglich des mit dem Partikelstrom abgeführten Wärmestromes:

$$\dot{\mathbf{Q}} \equiv \dot{\mathbf{Q}}_0 - \dot{\mathbf{Q}}_M = -\lambda \mathbf{A}_q \left(\frac{\mathbf{d}\vartheta}{\mathbf{d}\mathbf{x}}\right)_{\mathbf{x}=0}$$
 GI. 5-13

Zur weiteren Vereinfachung wird der bereits als konstant angenommene Wärmeleitkoeffizient, die Querschnittsfläche, der Wärmeübergangskoeffizient und der Umfang in einem Ausdruck zusammengefasst.

Die angenommenen Verhältnisse dienen zur Veranschaulichung des Wärmehaushaltes in einem Stab mit konstanter Länge und einem konstanten Wärmestrom Q.

Die eingebrachte Strahlenergie kann nach den dargestellten thermodynamischen Bedingungen mittels Wärmeleitung entlang der Zusatzwerkstoffstabachse oder über die Mantelfläche als  $\Delta \dot{Q}$  abgeführt werden. Da sich der Wärmestrom  $\Delta \dot{Q}$  im betrachteten Fall aus der Wärmestrahlung und der über den Partikelstrom abgeführten Energie zusammensetzt, besteht die Möglichkeit, den Wärmestrom entlang der Stabachse zu minimieren. Dazu muss die Energiedichte und –Leistung auf ein Niveau erhöht werden, was zu einer sofortigen Abschmelzung und Ablösung führt.

#### 5.4. Wärmehaushalt der Partikel

Bei dem untersuchten Verfahren des iCPC im Vakuum prägen sich die Gestalt und die Abmessung der Partikel erst während der Versuchsdurchführung, aber ohne Gaseinflüsse aus, was einen wesentlichen Unterschied zu allen Verfahren des Thermischen Spritzens darstellt. Dort werden herkömmlicher Weise Pulver unterschiedlicher Fraktionierungen erhitzt, teilweise erschmolzen, und mittels eines Trägergases auf ein Substrat beschleunigt oder mittels eines Prozessgases aus dem Schmelzflüssigen zerstäubt.

Die Oberflächenspannung der aus dem Zusatzwerkstoff verflüssigten Anteile spielt bei einer Vielzahl von Einflussgrößen lediglich eine untergeordnete Rolle. Dieses trifft auf den Prozess des iCPC aber <u>nicht</u> zu. Beim iCPC-Prozess ist die Oberflächenspannung des schmelzeförmigen Zusatzwerkstoffes für den Vorgang der Partikelbildung in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit ebenso eine prozessentscheidende Größe wie die Abschmelzrate, Bild 5-5 und Gl. 5-16.

Um einen Ansatzpunkt für die Vorgänge bei der Partikelentstehung während des iCPC zu erhalten, werden folgende Ausgangsgrößen zunächst als konstant erachtet:

- Die Energieeinbringung über den Probenquerschnitt ist konstant,
- der Elektronenstrahl hat keine mechanische Auswirkung auf die Schmelzeoberfläche,
- der gesamte Zusatzwerkstoffstab ist mit einem Schmelzefilm bedeckt,
- es wird eine Partikelablösung von der Spitze eines Schmelzefadens angenommen, keine aus einem zerreißenden Schmelze-Ring,
- eine Ablösung der Schmelze vom Zusatzwerkstoffstab erfolgt erst nachdem die Schmelze nahe an / über den Stabrand geflossen ist.

Damit stellt sich ein System ein, wie es in Bild 5-5 dargestellt ist. Dabei wirken die beiden konträren Kräfte  $F_O$  - aus der Oberflächenspannung resultierende Kraft - und  $F_Z$  - Kraft aus der Umdrehungsgeschwindigkeit - auf den Schmelzefilm bzw. die entstehenden Partikel. Eine Ablösung der Partikel tritt ein, wenn folgende Ungleichung erreicht ist:

$$F_0 \le F_z$$
 GI. 5-14



Bild 5-5: Schmelzefilm auf dem Werkstoffstab

Diese beiden Kraftkomponenten setzen sich wie folgt zusammen:

$$F_{z} = \omega^{2} \frac{D}{2} m_{P}$$
 GI. 5-15

$$F_{O} = 2 \pi r_{P} \sigma_{O}$$
 GI. 5-16

Wird die nach außen wirkende Kraft  $F_Z$  mit der entgegenwirkenden  $F_O$  gleichgesetzt und die Masse ermittelt zu  $m_P = \frac{4}{3} \pi r_P^3 \rho_L$ , so folgt für den Partikelradius:

Wird die temperaturabhängige Variation der Parameter Oberflächenspannung und Dichte der Schmelze vernachlässigt und eine Konstante eingeführt, in welche die Unveränderlichen der Gleichung eingehen, so ergibt sich die aus [Kim94] bekannte Gleichung für die mittleren Partikelradien:

$$r_{P} = konst. * \frac{1}{\omega} \sqrt{\frac{\sigma_{O}}{D \rho_{L}}}$$
 GI. 5-18

Eine Wärmeabfuhr vom Zusatzwerkstoff in das Substrat erfolgt überwiegend über den Partikelstrom. Da der Beschichtungsvorgang unter Hochvakuumbedingungen von 10<sup>-4</sup> mbar stattfindet, dabei also eine Wärmeabfuhr durch Konvektion nahezu ausgeschlossen werden kann, kann die Partikelabkühlung lediglich durch Wärmeabstrahlung während der Verweildauer zwischen Zusatzwerkstoffstab und Substrat sowie durch Wärmeleitung der Partikel in das Substrat erfolgen. Der Wärmeverlust der Partikel durch Wärmestrahlung ist dabei von deren Oberfläche,

dem Verhältnis von Partikel- und Umgebungstemperatur sowie der Verweildauer im Raum zwischen Stab und Substrat abhängig.

Wie bereits die Vorversuche zeigen, befinden sich die Partikel beim Auftreffen auf das Substrat in einem schmelzflüssigen Zustand. Infolge des geringen Energieinhaltes, der lediglich zum Aufschmelzen des Werkstoffes jedoch nicht zu dessen Überhitzung ausreicht, führt eine geringe Wärmeabstrahlung dazu, dass die Schmelztemperatur  $T_S$  des Partikelwerkstoffes während der Flugphase unterschritten wird, was eine Erstarrung der Partikel erwarten lässt.

Dass dieses unterbleibt und die Partikel trotzdem in einem flüssigen bzw. zumindest thixotropen Zustand auf das Substrat auftreffen, ist auf den Effekt der sogenannten Unterkühlung zurückzuführen. Als Unterkühlung wird die Eigenschaft metallischer Schmelzen bezeichnet, kurzzeitig Temperaturen unterhalb von T<sub>S</sub> ohne spontane Kristallisation einzustellen [Ask96], siehe Bild 5-6.



**Bild 5-6:** Prinzipielle Darstellung der Unterkühlung im Verlauf der Schmelzeabkühlung [Ask96]

Im Verlauf der Unterkühlung sind Temperaturdifferenzen zu T<sub>S</sub> von der Legierung sowie der Partikelgröße abhängig. Dabei ist mit abnehmender Partikelgröße ein Anstieg der Unterkühlung möglich. In der Literatur sind Unterkühlungen von kleinen Metallschmelzetropfen ( $r_P \le 200 \mu m$ ) unterschiedlicher Zusammensetzung von bis zu mehreren hundert Grad beschrieben [Fle74, Kat75, Mun96]. Um derartige Unterkühlungen mittels Wärmeabstrahlung herbeizuführen, ist die Verweildauer zwischen Stab und Substrat zu gering. Sie beträgt wenige Millisekunden, je nach Stabdurchmesser und Abstand zwischen Stab und Substrat, siehe Bild 5-7. Die Berechnung der Verweildauer in Abhängigkeit von Stab- und Substratdurchmesser sowie Umdrehungsgeschwindigkeit erfolgt mit:

$$v = \pi n D$$
, mit  $n = \frac{U * \min}{60}$  [Stö98] GI. 5-19

Wird dieser Zusammenhang herangezogen, um die Verweildauer der Partikel in Abhängigkeit von Stabdurchmesser, Umdrehungszahl und Hülsendurchmesser zu ermitteln, so stellen sich die Funktionsverläufe wie in Bild 5-7 dar. Markante Bereiche in der Darstellung bilden die Verweildauern bei einem Stabdurchmesser von 0,5 mm – was dem Fokusdurchmesser entspricht – und dem maximalen untersuchten Stabdurchmesser von 10 mm. Bei einem dem Fokusdurchmesser entsprechenden Stabdurchmesser beträgt die Verweildauer zwischen 0,007 s ... 0,057 s und zwischen 0,0004 s ... 0,003 s bei einem Stabdurchmesser von 10 mm, Bild 5-7.



**Bild 5-7:** Berechnete Verweildauer abgeschmolzener Partikel zwischen rotierendem Stab und dem Substrat

Eine zwischen Stab und Substrat auftretende Unterkühlung reicht in diesen Zeiträumen evtl. zur Bildung von stabilen Keimen, eine vollständige Kristallisation der reinen Molybdän-Schmelze bleibt aus: Der schmelzflüssige bzw. ein teilflüssiger Zustand der Partikel bleibt bis zum Auftreffen auf das Substrat erhalten. Bei einer Betrachtung der potentiell längsten Verweildauer von 0,057 s ist zu berücksichtigen, dass diese Partikel die größte Masse und damit den größten Wärmeinhalt aufweisen.

Die in Bild 5-7 graphisch dargestellte Beziehung zeigt ebenfalls, dass auch Partikel aus dem Zentrum eines Stabes mit 10 mm Durchmesser nach deren Erschmelzung innerhalb solcher Zeiträume auf das Substrat treffen, die, infolge der besonderen Randbedingungen, kaum eine Erstarrung ermöglichen. Dieses ist insbesondere bei einer qasi-impulsförmigen Energiezufuhr während des Erschmelzens zur Schichtbildung von Bedeutung, bei welcher der Stab über die gesamte Fläche der Stabstirnseite abgeschmolzen wird.

In direkter Abhängigkeit zueinander stehen der mit der Partikelmasse korrelierende Partikeldurchmesser und der Wärmeinhalt dieser Partikel. Ebenso besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Umdrehungszahlen, dem daraus resultierenden Partikeldurchmesser und deren kinetische Energie. Wärmeinhalt und kinetische Energie sinken mit der Erhöhung der Umdrehungszahl, der Gradient ist jedoch unterschiedlich.



Bild 5-8: Betrachtung der Partikelenergie im iCPC-Prozess

Da das Beschichtungsergebnis von der Gesamtenergie der Partikel abhängt [Mar95], werden kinetische Energie und Wärmeinhalt addiert. Dabei zeigt sich bei der gewählten Darstellung, dass es bei 32.000 min<sup>-1</sup> zu einem Wechsel in der

Gewichtung der beiden Energieanteile kommt. Die Bedeutung der einzelnen Energieanteile für die Schichtbildung wird als gleichwertig erachtet, weshalb die Werte der kinetischen Energie mit einem konstanten Faktor versehen sind. Somit besitzen kinetische und thermische Energieanteile die gleichen Größenordnung in der Darstellung, Bild 5-8.

## 5.5. Wärmehaushalt des Substrates

Von wesentlicher Bedeutung für die Struktur sowie die Haftung der aufzubauenden Schichten ist das sich einstellende Temperaturregime zwischen den auftreffenden Partikeln, der aus diesen aufwachsenden Schicht sowie der Substratrandzone. Ausgehend von einer definierten Substrattemperatur, erfolgt während der gewählten Prozessführung des iCPC lediglich über den Partikelstrom und die von den Partikeln ausgehende Wärmestrahlung ein Wärmetransport in das Substrat, womit die Interface-Temperatur als ein wesentlicher Faktor für die Schichtbildung anzusehen ist. Die von den Partikeln und der Stabspitze ausgehende Wärmestrahlung ist wegen der geringen Prozesszeiten vernachlässigbar.

Für eine Anbindung des Zusatzwerkstoffes an das Substrat ist, in Abhängigkeit der Werkstoffpaarung, u.U. eine Vorwärmung des Substrates erforderlich. Aus Untersuchungen zur Schichtherstellung mittels herkömmlicher Verfahren sind die in Tabelle 5-2 dargestellten Temperaturverhältnisse zwischen Zusatzwerkstoffen und Substraten bekannt. Dabei stellt die im Zähler aufgeführte Temperatur diejenige des Zusatzwerkstoffes dar, während im Nenner die Mindesttemperatur des jeweils in der linken Spalte aufgeführten Grundwerkstoffes aufgeführt ist.

**Tabelle 5-2:** Einzustellende Temperaturen [°C] von Grund- und Zusatzwerkstoffenzur Herstellung haftender Schichten unter Normalbedingungen [Dal82]

Grundwerkstoff	Zusatzwerkstoff					
	Ni	Ti	Nb	Мо	Та	W
Aluminium	1842	3185				
	66	399	•	•	•	
Kupfer	3907	4115	3696	3261	4576	
	953	1088	395	237	600	•
Eisen	0	4813	3080		3801	
	Ŭ	1584	283	•	513	•
Grundwerkstoff schmilzt immer			○ = Grundwerkstoff schmilzt auf keinen Fall			

Verallgemeinert ist jedoch davon auszugehen, dass eine sogenannte Interface-Temperatur T<sub>i</sub> erforderlich ist, um eine Anbindung des Zusatzwerkstoffes an das Substrat zu garantieren. Aus der Substrat- und der Partikeltemperatur ergibt sich nach [Ste63] mit der in Gl. 5-20 beschriebenen Beziehung eben diese Interface-Temperatur, siehe auch Bild 5-9. Bei der angesprochenen Anbindung zwischen Substrat und Partikel mittels herkömmlicher Beschichtungsverfahren des Thermischen Spritzens handelt es sich um einen Verbund nach den in [EN657] aufgestellten Kriterien, die für die hier betrachteten Fälle ein Nicht-Aufschmelzen des jeweiligen Substrates postulieren.

$$T_{i} \rightarrow T_{S} \{Substrat\}$$

$$T_{i} = \frac{T_{P} * b_{P} + T_{Sub} * b_{Sub}}{b_{P} + b_{Sub}}$$

$$B = \sqrt{\rho \lambda c_{P}}$$

$$GI. 5-20$$



**Bild 5-9:** Entwicklung der Interface-Temperatur zwischen einem Partikel und dem Substrat [Ste63]

Entscheidend für eine Verbundbildung sind neben der Partikel- bzw. Substratrandzonen-Temperatur, nach Gl. 5-20 und dem in Bild 5-9 dargestellten Temperaturverlauf, die werkstoffspezifischen Parameter Wärmeleitung  $\lambda$  und spezifische Wärmekapazität  $c_{p,}$ . Aus diesen Parametern und den jeweiligen Werkstofftemperaturen kann die zur Verbundbildung erforderliche Interface-Temperatur  $T_i$  näherungsweise bestimmt werden.  $T_i$  stellt dabei eine Temperatur dar, welche sich der Schmelztemperatur des Substratwerkstoffes annähert.

#### 5.6. Haftungsmechanismen bei schichtbildenden Verfahren

Gleichgültig, ob eine Schicht zum Schutz eines Bauteils bzw. eines Bauteilbereiches gegen korrosiven Angriff oder gegen abrasiven Verschleiß eingesetzt werden soll, ein wesentliches Qualitätskriterium für ihre Verwendungsfähigkeit ist die Haftung der Schicht auf dem Substrat – Adhäsion - sowie die Haftung der schichtbildenden Partikel untereinander - Kohäsion. Liegt lediglich eine unzureichende Haftung vor, so kann dieses zum Ablösen der Schicht vom Substrat führen, was einerseits den Verlust der Schutzschicht oder auch eine Zerstörung von Bauteilen oder Anlagen zur Folge haben kann.

Um also eine optimale Funktionalität zu gewährleisten und Schäden infolge Haftungsversagens auszuschließen, ist die maximal erreichbare Adhäsion einer Schicht auf dem Substrat sowie die maximale Kohäsion der Schicht in sich anzustreben.

Im atomistischen Modell ist die Bindungsenergie ein Maß für den Zusammenhalt von Atomen. Diese Energie ist aufzuwenden, um eine Atombindung zu lösen. Hierbei ist eine hohe Bindungsenergie gleichbedeutend einer hohen Festigkeit bzw. Haftfestigkeit.

Ionische oder heteropolare Werkstoffe weisen eine besonders große Bindungsenergie auf, was auf die unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten lonen und deren daraus resultierende "elektrostatische" Anziehung zurückzuführen ist. Werkstoffe mit Ionenbindungen weisen häufig einen salzartigen Charakter auf, der u.a. durch eine hochgradige Sprödigkeit und geringe Duktilität gekennzeichnet ist, z.B. CaF<sub>2</sub>. Da bei metallischen Bindungen die Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten, potenziell auch gleichartigen Partner zumeist geringer ist als bei ionischen Bindungen, weisen Metalle häufig eine geringere Bindungsenergie auf. Die freigesetzten Leitungselektronen sind nicht direkt einem anderen Atom zugewiesen sondern befinden sich im Zustand des sogenannten "Elektronengases". wie es auf alle Metalle und metallähnliche Verbindungen zutrifft. Als dritte Bindungsart, die auf dem Bestreben der Atome basiert s- und p- Niveaus aufzufüllen, ist die kovalente oder homöopolare zu nennen. Auch dort können gleich- oder fremdartige Bindungspartner auftreten. Kovalente Bindungen weisen einen Festigkeitsbetrag auf, der teilweise mit dem ionischer Bindungen vergleichbar ist und zeichnen sich durch eine meist geringe Duktilität sowie geringe thermische / elektrische Leitfähigkeit aus; entsprechend dem Wiedemann/Franz-Gesetz  $\lambda \sim R_{elektr.}$ . Darauf sind auch die Eigenschaften vieler keramische Werkstoffe zurückzuführen, die teilweise oder vollständig kovalent gebunden sind.

Die vierte und schwächste Bindungsart stellt die Van der Waals-Bindung dar, welche auf schwachen elektrostatischen Anziehungskräften, Dipolkräften, zwischen Molekülen oder Atomclustern beruht.

Bindungsart	Bindungsenergie [kJ*mol <sup>-1</sup> ]
Ionisch	600-1500
Kovalent	500-1250
Metallisch	100-800
Van der Waals	<50

**Tabelle 5-3:** Bindungsenergien der vier Bindungsarten [Ask96]

Für die Haftmechanismen zwischen Auftragschichten und Substrat wird noch eine andere, erweiterte Einteilung vorgenommen. Die atomaren Bindungen werden hierbei teilweise zusammengefasst oder durch mechanische Mechanismen ergänzt, zumal eine vorliegende Bindung nur in den seltensten Fällen einzig auf eine Bindungsart zurückzuführen ist. Eine Aufstellung der bei technischen Anwendungen betrachteten Haftmechanismen ist in Tabelle 5-4 dargestellt.





## 5.6.1. Verklammerung

Die Verklammerung stellt einen, wenn nicht sogar den entscheidenden Haftungsmechanismus für die Mehrheit der Thermischen Spritzverfahren dar.

Für eine Vielzahl von Verbundsystemen, z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Stahlsubstraten, ist die mechanische Verklammerung der primäre Haftmechanismus, weshalb die Substrate vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess mittels unterschiedlicher Verfahren aufgeraut werden, z.B. Strahlen mit Korund. Teigige oder schmelzflüssige Partikel

treffen während des Beschichtungsvorganges auf die raue Oberfläche und dringen dabei in die Senken ein bzw. umschließen die Substratspitzen. Durch die im Verlauf der Erstarrung und Abkühlung eintretende Schwindung resultiert eine Flächenpressung auf den durch Aufrauung geschaffenen Oberflächen. Infolge der hohen Drücke auf den Oberflächen, werden Diffusionsprozesse initiiert, wodurch sich auch metallurgische Haftmechanismen in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur ausbilden können.

#### 5.6.2. Diffusion

Unter Diffusion wird die gerichtete Bewegung von Atomen oder Molekülen in Festkörpern oder Flüssigkeiten verstanden. Sie stellt das Streben nach dem Energieminimum im System dar, d.h. sie wirkt in Richtung einer homogenen Zusammensetzung der betreffenden Stoffe oder dem Energieminimum für das Gesamtsystem [Ask96]. Von besonderer Bedeutung für den Ablauf der Volumendiffusion in Festkörpern sind die Leerstellendiffusion, die Zwischengittersowie die Korngrenzendiffusion. Welche Diffusionsmechanismen in den jeweiligen wirken Legierungszusammensetzung Systemen ist von der bzw. der Werkstoffpaarung abhängig.

Bei der Leerstellendiffusion in einem Werkstoffsystem geht ein Atom auf eine benachbarte Leerstelle über, wodurch an seinem früheren Aufenthaltsort wiederum eine Leerstelle entsteht. Die Zwischengitterdiffusion in einem anderen Werkstoff basiert dagegen auf dem Wechsel kleiner Zwischengitteratome von Zwischengitterplätzen zum jeweils nächsten, wie in Bild 5-10 dargestellt.

In Abhängigkeit der Legierungskomponenten sind auch Systeme vorstellbar, in denen beide Diffusionsmechanismen auftreten. Da der Mechanismus der Zwischengitterdiffusion keine Leerstellen erfordert und eine hohe Anzahl von Zwischengitterplätzen in metallischen Werkstoffen vorhanden ist, besitzt dieser eine höhere Wahrscheinlichkeit als derjenige der Leerstellendiffusion. Beide Fälle erfordern jedoch eine Aktivierungsenergie, um den Widerstand der umgebenden Atome gegen die Bewegung eines Atoms zu überwinden, Bild 5-10. Dabei ist in einem Legierungssystem die für die Leerstellendiffusion erforderliche Aktivierungsenergie qualitativ größer zur Einleitung der Zwischengitterdiffusion.



**Bild 5-10:** Vergleich von Leerstellen- und Zwischengittermechanismus [Hor94] Eine geringe Aktivierungsenergie Q hat dabei einen großen Diffusionskoeffizienten und einen großen Diffusionsstrom zur Folge, wie aus der Arrhenius-Gleichung und dem Ersten Fick´schen Gesetz deutlich wird [Got98, Hor94].

Arrhenius-Gleichung: 
$$D_k = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$
 GI. 5-21

Erstes Fick´sches Gesetz:

$$J = -D_k \frac{dc}{dx}$$
 GI. 5-22

Aus der Gl. 5-21 folgt, dass der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass bei steigenden Temperaturen die diffundierenden Atome auf Grund ihrer zunehmenden thermischen Energie in der Lage sind, Energiebarrieren leichter zu überwinden und zu neuen Gitterplätzen zu gelangen. Bei niedrigeren Temperaturen, oft schon unterhalb der homologen Temperatur, geht die Diffusion so langsam vonstatten, dass sie für technische Anwendungsfälle bedeutungslos ist [Ask96].

Während des Fügens unterschiedlicher Werkstoffe mittels Schweißen oder Löten, ebenso bei gießtechnischen Verfahren, spielen Diffusionsprozesse häufig eine erhebliche Rolle für die sich einstellenden Phasen. Bei Thermischen Spritzschichten ist zur Einleitung von Diffusionsprozessen überwiegend eine dem Beschichtungsprozess nachgeschaltete Wärmebehandlung erforderlich.

#### 5.6.3. Metallurgische / Chemische Reaktionen

Infolge der Partikel- und Substrattemperaturen kann im Interfacebereich zwischen schichtbildenden Partikeln und dem Substrat eine Phasenbildung auftreten. Dabei reagieren Elemente des Schichtwerkstoffes mit der Substratrandzone und bilden eine Legierung oder auch eine stöchiometrische Verbindung. Wird dabei eine übermäßige Sprödphasenbildung vermieden, so führt eine chemische Reaktion zu einer deutlichen Verbesserung der Haftfestigkeit.

Kalte, schichtbildende Reaktionen stellen u.a. die elektrochemische Abscheidung sowie die autokatalytische Reaktion dar. Beide Verfahren führen zu einem Schichtaufbau durch chemische Reaktion infolge eines Elektronenaustausches zwischen dem zu beschichtenden Grundwerkstoff und der ihn umströmenden Flüssigkeit mit dem erforderlichen Reagenz. Während bei der elektrochemischen Abscheidung eine Reduktion von Metallionen zu Metallatomen durch Aufnahme von Elektronen aus einer äußeren Stromquelle erfolgt, werden die Elektronen dem umgebenden Elektrolytsystem beim "außenstromlosen" Prozess durch ein reduzierendes Agens bereitgestellt [Hae87].

Die hergestellten Schichten zeigen infolge des Entstehungsprozesses einen metallischen Bindungscharakter und besitzen entsprechend gute Adhäsion wie auch Kohäsion.

## 5.7. Zusammenhang zwischen Partikelgeschwindigkeit und Schichteigenschaften

Aus der Gruppe der Einflussfaktoren für eine erfolgreiche Schichtbildung bei bisherigen Thermischen Spritzprozessen stellen die Partikelgeschwindigkeit und die Partikeltemperatur zwei der entscheidenden Größen dar. Bei richtiger Substratvorbereitung Prozessführung und sind diese beiden Faktoren ausschlaggebend für die Adhäsion sowie die Kohäsion. Die in Bild 5-11 dargestellte Schicht zeigt eine drahtflammgespritzte Schicht aus Molybdän. Innerhalb der Schicht liegt eine Trennung zwischen großen Anteilen der schichtbildenden Partikel vor, was eine Minderung der Kohäsion zur Folge hat. Weiterhin ist der Interface-Bereich als scharfer Übergang zwischen Schicht und Substrat zu erkennen. Die Molybdän-Partikel haften lediglich am Rand des Substrates an, ohne das Substrat anzuschmelzen. Die Summe der aus kinetischen Anteilen und dem Wärmeinhalt gebildeten Prozessenergie reicht nicht aus, um einen metallurgischen Verbund zwischen dem Schichtwerkstoff und dem Substrat zu erzeugen.



Bild 5-11: Drahtflammgespritzte Mo-Schicht [Bab00b]

Eine Erhöhung der Partikelgeschwindigkeit sowie des Wärmeinhaltes der Partikel kann zu einer deutlichen Verdichtung der Schichten führen. Beim Lichtbogen- und Drahtflammspritzen wird der in die Prozessflamme eingeführte Schichtwerkstoff vollständig aufgeschmolzen. Die Partikelgeschwindigkeit kann dabei durch die Erhöhung des Zerstäubergasdurchsatzes gesteigert werden.

Tabelle 5-5: Charakteris	stika u	nterschiedlicher	Spritzverfahren	[Bab00,	Bec94,
Jos00, Lin0	3a, Teg	00]			

Verfahren	Partikel- geschwindigkeit	Gastemperatur	Auftragsleistung
	[m*s⁻¹]	[°C]	[kg*h <sup>-1</sup> ]
Flammspritzen mit Draht	max. 200	max. 3.160	6-8
Flammspritzen mit Pulver	max. 50	max. 3.160	1-6
Lichtbogenspritzen	max. 150	6.500	8-20
Plasmaspritzen	max. 900	20.000	4-8
Detonationsspritzen	ca. 600	> 3.160	3-6
HVOF	> 2000	3.160	2-8
Laserspritzen	> 1	> 10.000	1-2
Kaltgasspritzen	550-1000	500	6-8

Eine übermäßige Erhöhung des Prozessgasdurchsatzes führt jedoch zu Prozessinstabilitäten. Hohe Partikelgeschwindigkeiten sind mittels Verfahren realisierbar, bei denen der Schichtwerkstoff in Pulverform in den Energie-/Gasstrom eingeleitet wird. Mit zunehmender Prozessgasgeschwindigkeit, wie beim HVOF oder Kaltgas-Spritzen, sinkt die Verweildauer der Partikel im Erschmelzungsbereich und die Prozessenergie reicht nicht zum Erschmelzen der Partikel aus. Bei steigender Partikelgeschwindigkeit nimmt die Porosität der aufwachsenden Schichten ab, ebenso wie die Ausbildung einer Übergangsschicht oder gar die Phasenbildung im Interface-Bereich [Jos00].

## 5.8. Rotatorisches Dispergieren von Schmelzen

Alle Beschichtungsverfahren des Thermischen Spritzens basieren auf der Schichtbildung aus Partikeln, welche in einem teil-/flüssigen Zustand auf das zu beschichtende Bauteil auftreffen. Diese Partikel entstehen entweder während des Prozesses oder werden diesem in Pulverform zugeführt.

Eine Form des Dispergierens stellt das Zerstäuben von Schmelzen mittels Gasstrom dar. Dieses kann während des Prozesses erfolgen, wenn ein Stab oder Draht verwendet wird oder durch die Zerstäubung eines Schmelzestrahls in einem sogenannten Pulverturm. Weitere Verfahren zur Partikelerzeugung basieren u.a. auf dem Einsatz rotierender Scheiben [Coo97, USP75], auf welche metallische Schmelzen gegossen und durch die Zentripetalkräfte zu Partikeln zerteilt werden. Ebenso sind Verfahren beschrieben, welche auf rotierenden und dabei abschmelzenden Werkstoffstäben basieren [Cha80]. Die in [Cha80] vorgestellte Technik ist mit der in [Kim94] weitgehend identisch, nur wird eine Koagulation der Partikel durch eine ausreichend groß bemessene Prozesskammer verhindert.

## 5.9. Folgerungen

Wird die Energiedichte im Fokuspunkt des Elektronenstrahls auf der Oberfläche des Werkstoffstabes ausreichend hoch eingestellt, so ist ein durch Wärmeableitung in den Stab annähernd unbeeinflusster Erschmelzungsprozess realisierbar. Bei einer Strahlmodulation kann der Stab gleichmäßig abgetragen werden. In Verbindung mit einer ausreichend hohen Umdrehungszahl besteht die Möglichkeit, die gebildete Schmelze in Partikel zu zerteilen und diese zur Bildung von Schichten mit metallurgischer Anbindung an das Substrat zu übertragen.

## 6. Versuchsprogramm und Ergebnisse

Überlegungen Rahmenbedingungen Die vorgestellten und bilden die Ausgangssituation für Untersuchungen unterschiedlicher Beschichtungssystematiken zur Ermittlung grundlegender Beschichtungsparameter der iCPC. Wegen der Vielzahl von Einflussfaktoren auf die Eigenschaften der gebildeten Schichten während der Beschichtungsprozesse, werden im Folgenden lediglich ausgewählte Beschichtungsbeispiele aus dem Untersuchungsprogramm vorgestellt und phänomenologisch beschrieben.

#### 6.1. Versuchswerkstoffe

Bei der untersuchten Technologie handelt es sich um die Neuentwicklung eines Beschichtungsverfahrens. Vorrangiges Ziel der vorgestellten Untersuchungen ist die Analyse der Auswirkungen von Parameteränderungen auf die Schichtbildungscharakteristik in Abhängigkeit von Werkstoffsystem, Strahl- sowie Bewegungskennwerten. Dabei wird zu Vergleichszwecken ein primäres Schichtsystem ausgewählt, dessen gezielte Einstellbarkeit der mechanischen Eigenschaften und Zusammensetzung aus anderen Verfahren des Thermischen Spritzens bekannt ist. In Stichversuchen sollen neben den primären Versuchsreihen weitere Schicht-/Beschichtungssysteme betrachtet werden, um Beispiele für das Einsatzpotenzial sowie Vorteile des Verfahrens gegenüber herkömmlichen Techniken aufzuzeigen.

#### 6.1.1. Substrate und Vorbereitung

Im Stand der Technik wird anhand unterschiedlicher Beispiele dargelegt, dass in der industriellen Fertigung ein großer Bedarf an Leichtbaukomponenten aus Aluminiumlegierungen besteht. Werden geeignete Schichtsysteme als Randzonenmodifikation eingeführt, so kann das Anwendungspotenzial von Aluminiumbauteilen voraussichtlich noch gesteigert werden. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen sollen zeigen, ob diese Randzonenmodifikationen mittels iCPC realisierbar sind. Deshalb werden Aluminiumlegierungen als Grundwerkstoff eingesetzt.

Als Beispiel für die Phasenbildung zwischen Legierungselementen ist das Al-Si-Phasendiagramm eines Substratwerkstoffes in Bild 6-1 abgebildet, um die Grundlagen der Phasenübergänge zu erläutern. In dieser Art von Diagrammen ist die Abhängigkeit der Phasenbildung von der Legierungszusammensetzung und der



Probentemperatur bei Normalbedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht beschrieben.



Oberhalb der Liquidus-Linie liegt das Werkstoffsystem in vollständig erschmolzenem Zustand vor, unterhalb der Solidus-Linie ist das System vollständig erstarrt. Zwischen beiden Linien besteht ein sogenanntes Erstarrungsintervall, in dem der Werkstoffzustand als thixotrop oder auch teilflüssig bezeichnet wird. In diesem Bereich kristallisieren unterschiedliche Phasen und der flüssige Anteil sinkt mit abnehmender Temperatur.

Von 100m% Aluminium am äußerst linken Rand des Diagramms in Bild 6-1 ausgehend, sinkt die Schmelztemperatur von ursprünglich ca. 660°C, mit zunehmendem Siliziumanteil, bis zum Erreichen des eutektischen Punktes bei 12,6m% Si auf 577°C. In diesem Punkt geht die Schmelze spontan in den festen Zustand über. Die Einordnung des Werkstoffes AlSi7 ist als Beispiel in grün dargestellt. Oberhalb von 613°C ist der Werkstoff vollständig verflüssigt. Das Erstarrungsintervall des Gemisches aus 93m% Aluminium und 7m% Silizium reicht bis 577°C. Wichtige Phasen, Temperaturen und Konzentrationen sind an den entsprechenden Punkten des Diagramms angeführt. Die beschriebenen Vorgänge

finden sich prinzipiell auch in den folgenden Werkstoffsystemen wieder, wobei in Abhängigkeit der beteiligten Elemente unterschiedliche, typische Phasen auftreten.

Werkstoff	Innendurch- messer	Wandstärke	Schmelz- punkt	Dichte	spezifische Wärme	Wärmeleit- fähigkeit	Siedepunkt	
	<i>di</i> [mm]	s [mm]	T <sub>s</sub> [℃]	ρ [g*cm <sup>-3</sup> ]	с <sub>р</sub> [J*kg <sup>-1</sup> *К <sup>-1</sup> ]	λ [W*K <sup>-1</sup> *m <sup>-1</sup> ]	Т <sub>в</sub> [℃]	
Al (99,5m%)	30	1	646-657 <sup>e)</sup>	2,707 <sup>c)</sup>	905 <sup>c)</sup>	237 <sup>c)</sup>	2467 <sup>b)</sup>	
AlMgSi0,5	80-120	2	585-650 <sup>e)</sup>	2,7 <sup>e)</sup>	898 <sup>e)</sup>	210 <sup>e)</sup>		
Al <sub>2</sub> 0 <sub>3 (poly)</sub>	-	-	2072 <sup>b)</sup>	3,9 <sup>c)</sup>	779 <sup>c)</sup>	36 <sup>c)</sup>		
<sup>a)</sup> $[M_{2}, Q_{2}]$ <sup>b)</sup> $[S_{1}, Q_{2}]$ <sup>c)</sup> $[L_{1}, Q_{1}]$ <sup>d)</sup> $[M_{2}, W_{2}, Q_{2}]$								

 Tabelle 6-1:
 Kennwerte der Substratwerkstoffe unter Normbedingungen

[Sto98], <sup>9</sup> [Lie01], ‴ [Maw04], ″ [Alu98] [Mas92],

Um eine Vergleichbarkeit mit ZKG zu ermöglichen, werden überwiegend Aluminiumhülsen mit 80mm Innendurchmesser und 5mm Wandstärke aus handelsüblichen, stranggepressten AlMgSi-Rohren als Substrat eingesetzt, Lieferant: Thyssen Schulte / Dortmund. Vor dem Beschichtungsversuch werden die Hülsen von innen entfettet und einige ausgeschliffen. Im Unterschied zu anderen Verfahren, wird dem iCPC-Prozess keine weitere mechanische Vorbereitung der vor zu beschichtenden Oberfläche vorgenommen, wie etwa Korundstrahlen.



Bild 6-2: Isothermes, Druck abhängiges AI-O-Phasendiagramm, 1727 ℃ [Lev97]

Alle eingesetzten Werkstoffe werden im Vakuum zwischen 10<sup>-2</sup> ...10<sup>-4</sup> mbar, entsprechend 1 Pa...10<sup>-2</sup> Pa, verarbeitet. Daraus resultieren von den Normalbedingungen abweichende Schmelz- und Siedepunkte der von einer Aluminiumoxidschicht bedeckten Aluminiumsubstrate, siehe Bild 6-2 und Bild 6-3.



Bild 6-3: p-T-Diagramm Al-O [Lev97]

Für die Beschichtung von Aluminium resultiert daraus:

- a) Aluminiumoxid wird bereits unterhalb des unter Normbedingungen vorliegenden Schmelzpunktes von T<sub>S</sub> = 2054 ℃ erschmolzen, was die Ausbildung eines metallurgischen Verbundes zwischen Al und dem Schichtwerkstoff begünstigt.
- b) Aluminium als Hauptelement des Substrates besitzt einen niedrigeren Siedepunkt als unter Normbedingungen, wodurch eine übermäßige Energiezufuhr in die Schmelze zur Verdampfung führt.

#### 6.1.2. Auftragwerkstoffe

Die Zielsetzung der Untersuchungen ist: Nachweis einer kontrollierbaren Schichtbildung mit hohem stofflichen Wirkungsgrad bei geringer Prozessdauer sowie die Beschreibung des Verbundbildungsprozesses einschließlich der Charakterisierung daraus hervorgehender Werkstoffübergänge. Neben Molybdän 99 m% werden Titan 99,6 m% sowie Wolfram 98 m% als Schichtbildner gewählt. Als ideal wird eine metallurgische Verbundbildung zwischen Schichtwerkstoff und Substrat erachtet. Diese setzt eine Phasenbildung zwischen den Werkstoffen voraus.

Die Phasendiagramme, Bild 6-4 bis Bild 6-6, zeigen die sich potenziell einstellenden Phasen zwischen den unterschiedlichen Schichtwerkstoffen und dem dominierenden Legierungselement der Substrate: Aluminium. Einige dieser Phasen besitzen eine stöchiometrische Zusammensetzung, weshalb sie mittels griechischer Buchstaben  $(\alpha \dots \omega)$  unterschieden werden. In allen Diagrammen ist bereits deutlich oberhalb des Erstarrungspunktes von Aluminium, aber unterhalb seiner Siedetemperatur, die Bilduna verschiedener Phasen möglich. Dieses macht die Ausbilduna metallurgischer Verbindungen zwischen dem Substrat und der Schicht, bei Wahl geeigneter Prozessparameter, sehr wahrscheinlich.



**Bild 6-4:** Binäres Phasendiagramm von Aluminium und Molybdän [Mas92]



Bild 6-5: Binäres Phasendiagramm von Titan und Aluminium [Mas92]



Bild 6-6: Binäres Phasendiagramm von Aluminium und Wolfram [Mas92]

Bei der Herstellung von Aluminiumbauteilen bildet sich unmittelbar nach dem Kontakt mit der Atmosphäre eine Oxidschicht an Aluminiumgrenzflächen aus, welche infolge des hohen Schmelzpunktes bei der Mehrzahl von Thermischen Spritzverfahren ein erhebliches Hindernis für die Verbundbildung darstellt. Zur Ausbildung eines metallurgischen Verbundes zwischen dem Schichtwerkstoff und dem Substrat ist diese Trennschicht zu überwinden. Molybdän und Wolfram besitzen infolge der Schmelztemperaturen bereits unter Normalbedingungen die Fähigkeit Aluminiumoxid zu erschmelzen und so eine direkte Wechselwirkung mit dem Aluminium herzustellen, Tabelle 6-2.

	Einheit	Aluminium	Molybdän	Titan	Wolfram	$AI_2O_3$
Durchmesser	<i>D</i> [mm]	-	10	10	15	-
Schmelzpunkt	T <sub>S</sub> [℃]	660,37	2617	1660±10	3410±20	2054
Siedepunkt	T <sub>Β</sub> [℃]	2467	4612	3287	5660	2980
Dichte	ho [g*cm <sup>-3</sup> ]	2,707	10,22	4,54	19,35	3,90
Schmelzwärme	[J*g⁻¹]	388	290	365	192	-
spez. Wärme	c <sub>p</sub> [J*kg⁻¹*K⁻¹]	905	251	523	133	$\lambda(T) \ / \ c_p(T)$
Wärmeleitfähigkeit	0	236	139	22	182	40 / 725
λ(T [℃])	27	-	-	-	-	36 / 779
[W*K <sup>-1</sup> *m <sup>-1</sup> ]	100	240	135	21	166	-
	127	-	-	-	-	26 / 940
	200	238	131	20	153	-
	300	234	127	20	141	-
	400	228	123	19	134	-
	577	-	-	-	-	10 / 1200
	600	215	116	21	125	-
	800	≈ 95 (liq.)	109	21	122	-
	1000	-	103	22	114	-
	1077	-	-	-	-	6,1 / 1270
	1577	-	-	-	-	5,6 / 1350

Tabelle 6-2: Für iCPC relevante Kennwerte der im Interface-Bereich in<br/>Wechselwirkung tretenden Werkstoffe [Lie01, Stö98, Mas92]

Der Einsatz von Titan lässt eine Reduktion des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwarten, da die Systeme ein Energieminimum anstreben, welchem Titanoxid infolge der Bildungsenthalpiedifferenzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Titanoxid eher genügt [Ros83].

## 6.2. Strahlparameter für Beschichtungsprozesse

Die in den kurzzeitmetallurgischen Untersuchungen ermittelten Parameter, siehe Abschnitt 5.1, und die vorgestellten theoretischen Betrachtungen bilden den Ausgangspunkt zur Parameterermittlung für das iCPC-Verfahren. Ein optimierter Schichtbildungsprozess gestaltet sich dabei wie folgt:

- minimaler Energieverlust infolge Wärmeableitung durch den Werkstoffstab,
- ausreichender Wärmeinhalt der Partikel zur Initiierung einer metallurgischen Reaktion,
- keine Fehler im Interface-Bereich, wie z.B. infolge Oberflächenverschmutzung, durch Werkstoffverdampfen oder Schwindung infolge überhöhter Wärmezufuhr,
- resultierende Schichten haften fest auf dem Substrat und zeigen keine Adhäsionsfehler,
- minimale Porosität bei möglichst geschlossenen Schichten.

Als optimal zur Generierung solcher Eigenschaften sind zunächst Parameter zu erachten, die eine maximale Abschmelzrate des Schichtwerkstoffes auf dem Stab über die zugeführten Energien erlauben und nur zu einem sehr geringen Wärmeverlust durch den Stab führen. Die Leistungsdichte und die Umdrehungszahl sind aufeinander abzustimmen, wobei die Umdrehungsgeschwindigkeit hoch genug zu wählen ist, um die Schmelze ohne oder mit einer geringen Schmelzefilmbildung vom Erschmelzungsort wegzuführen. Dazu werden folgende Maßnahmen ergriffen:

Der Elektronenstrahl wird auf den minimalen Durchmesser von  $\emptyset_F = 500 \mu m$  fokussiert und hochfrequent über die zu erschmelzende Stirnfläche des Werkstoffstabes geführt. Dieser Vorgang der Strahlführung wird Modulation genannt. Da die beim entwickelten Verfahren abzuschmelzenden Werkstoffdurchmesser größer als der Fokusdurchmesser des Strahls sind, wird mittels der Modulation eine Strahlspur eingestellt, welche die dem Strahl zugewandten Stabseite "zeitgleich" bedeckt, siehe Tabelle 6-3. Die Strahlspur auf dem Werkstoffstab resultiert aus der Überlagerung zweier Schwingungen, wobei die erste über den Hauptkanal und die zweite mittels des Modulationskanals einstellbar ist. Für die Spurerzeugung einstellbare Größen sind:

Faktor:	Ein Multiplikationsfaktor für den Wert der Frequenz (0,1; 1; 10;
	100 bis 1kHz),
Frequenz:	Einstellwert für die Schwingungsfrequenz (0 bis 10),
Funktion:	Grundfunktion der Schwingung (Sinus, Rechteck, Sägezahn,),
FktVerteilung:	Laufrichtung der Schwingung (Punkt, Kreis, X+Y, X, Y),
Amplitude:	Schwingungsamplitude (0 bis 10).

Durch die Wahl einer Modulationsfrequenz im kHz-Bereich kann angenommen werden, dass der vom Strahl überstrichene Bereich ständig abgedeckt ist. So ist eine optimierte Energieeinbringung über die gesamte Stirnfläche realisierbar, wobei die lokale Energieeinbringung mit einer impulsartigen vergleichbar ist, wie bei den vorgestellten kurzzeitmetallurgischen Betrachtungen während der Schnellthermoanalyse, siehe Abschnitt 5.1.

Die Umdrehungsgeschwindigkeit und die Abschmelzrate korrelieren miteinander. Energieverlusten durch Wärmeableitung in den Stab wird dabei aktiv mittels einer Anhebung der Umdrehungszahl entgegengewirkt. Höhere Umdrehungszahlen verkürzen die Verweildauer des erschmolzenen Schichtwerkstoffes auf dem Stab und senken damit die Energieverluste. Bei konstanter Energieeinbringung und steigenden Drehzahlen sinkt der mittlere Durchmesser der aus der Schmelze hervorgehenden Partikel. Ob eine Begrenzung der Drehzahl bei gleichbleibenden Energieparametern erforderlich wird, weil beispielsweise der mittlere Wärmeinhalt der erzeugten Partikel unterhalb des zur Beschichtung erforderlichen Betrages sinkt, muss in weiterführenden Untersuchungen ermittelt werden.

Strahl fokussiert	·	E↑ - d/2 0 d/2
Strahl defokussiert		E - d/2 0 d/2
Strahl fokussiert, pendelnd		
Strahl fokussiert, Kreise und scharfe Peaks		E↑ - d/2 0 d/2
Strahl fokussiert, Kreise und weiche Peaks		- d/2 0 d/2

 Tabelle 6-3:
 Energieverteilung in Abhängigkeit der Strahlmodulation -schematisch

Anstelle der Strahlmodulation ist die gleichmäßige Abdeckung der aufzuschmelzenden Fläche mittels eines defokussierten Strahls möglich. Dabei ist jedoch die lokale Energiedichte nicht ausreichend, um die für optimale Beschichtungsergebnisse erforderliche Abschmelzcharakteristik einzustellen. Durch die Modulation des fokussierten Strahls wird die makroskopisch gesehen quasi "zeitgleiche" Erschmelzung der Stabstirnseite gewährleistet.

Da in der Kammer ein Vakuum von  $p_K = 10^{-4}$  mbar – entsprechend  $10^{-2}$  Pa -eine Kollision der Elektronen mit den Restgasen annähernd ausschließt, siehe Abschnitt 4.1.2, kann der Elektronenstrahl die Energie in der eingesetzten Anlage über einen Bereich von >300 mm, dem sogenannten Arbeitsabstand übertragen.

Die verwendete Elektronenstrahlanlage wurde 1982 von der Fa. Haereus-Leybold errichtet. Auf der Kammer mit einem Volumen von ca. 1 m<sup>3</sup> ist der Strahlerzeuger angebracht, die sogenannte Strahlenkanone, mit einer maximalen Leistung von 30kW bei 150 kV maximaler Beschleunigungsspannung.

Die Beschleunigungsspannung U<sub>B</sub> wird für alle Untersuchungen auf 100 kV festgelegt. Mit dem maximalen Stromfluss durch die Probe von 200 mA ergibt sich hier somit eine Leistungsobergrenze von 20 kW. Im Rahmen der vorgestellten Arbeit werden keine Leistungen von mehr als 10 kW eingestellt. Dieses ist bei einem Fokuspunktdurchmesser von  $\emptyset_F = 500 \mu m$  mit der Kreisfläche von 0,00196 cm<sup>2</sup> gleichbedeutend einer maximalen Energiedichte von ca. 5093 kW\*cm<sup>-2</sup> im Auftreffbereich des Elektronenstrahls auf dem Werkstoff.

In Tabelle 6-4 sind die bei unterschiedlichen thermischen Prozessen eingesetzten Leistungsdichten aufgeführt. Ein Vergleich zur Leistungsdichte beim iCPC zeigt, dass für Schneidprozesse mit Strahlverfahren höhere Leistungsdichten auftreten, als sie mit der vorhandenen Anlage eingestellt werden. Den entscheidenden Unterschied zwischen dem iCPC und den anderen aufgeführten Verfahren stellt jedoch die erforderliche Wirktiefe und die mit der eingebrachten Leistung zu erschmelzende Werkstoffmasse unter Berücksichtigung des Wirkquerschnittes, sowie die lokale Einwirkdauer auf dem Werkstück dar. Auf dabei auftretende kurzzeitmetallurgische Effekte, wie z.B. eine minimierte Wärmeleitung (siehe Abschnitt 5.1), lassen sich die schmelzmetallurgischen Eigenheiten des iCPC-Prozesses zurückführen.

 Tabelle 6-4:
 Vergleich
 der
 Leistungsdichte
 des
 iCPC
 mit
 Leistungsdichten

 thermischer
 Schneidverfahren; angelehnt an [Ver99]
 Image: Schneidverfahren; Schneidverf

Energieträger	Verfahren	Leistungsdic	max. Schnittdicke		
		[W*cm <sup>-2</sup> ] Tend		denz [mm]	
Gas (exotherme Verbrennung	autogenes Brennschneiden	5*10 <sup>4</sup>			3200
elektrische Gasentladung (Lichtbogen)	Plasmaschmelz- schneiden	10 <sup>6</sup>			150
	iCPC	1,5*10 <sup>7</sup>			<0,1
Strahl	Elektronenstrahl- schneiden	5*10 <sup>8</sup>			20
	Laserstrahlschneiden	10 <sup>9</sup>	♥		20

## 6.3. Untersuchungen zum Abschmelzverhalten

Ein entscheidendes Hindernis für eine kontrollierbare, kontinuierliche Prozessführung stellt die axiale Veränderung der Fokusebene durch das Abschmelzen des Zusatzwerkstoffes dar, siehe Bild 6-7. Links ist ein auf die Stirnfläche des Stabes fokussierter Elektronenstrahl dargestellt. Infolge des Abschmelzens tritt eine Änderung der Fokusebene auf dem Werkstoffstab ein. Der dadurch defokussierte Strahl bedeckt die unterhalb der primären Fokusebene befindliche Wirkfläche, mit einer geringen Änderung des Wirkbereiches [Dil02]. Wird der Strahl auf die 1. Fokusebene fokussiert, abgelenkt und als Figur über die Staboberfläche geführt, hieraus resultiert eine trichterförmige Einschmelzform. Da der virtuelle "Kreuzungspunkt" der abgelenkten Strahlen deutlich unterhalb der 1. Fokusebene liegt, existiert ein weiteres Energiedichte-Maximum.

Eine Verschiebung des virtuellen "Kreuzungspunktes" entlang der Rotationsachse der Probe, in Richtung des Strahleintritts in die Prozesskammer, ermöglicht eine Vorwärmung des Substrates während des Abschmelzens des Stabes. Untersuchungen zur simultanen Substratvorwärmung und Beschichtung werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt, da hierzu entweder ein konstanter Arbeitsabstand A und/oder eine in-situ Regelung der Strahlfokusebene erforderlich sind.



Bild 6-7: Änderung von Wirkebene und Strahlfokussierung infolge Abschmelzen



des Stabes

# **Bild 6-8:** Abschmelzversuch mit Ti; auf die ursprüngliche Stab-Stirnfläche fixierte Fokusebene

Durch den Abtrag des schmelzflüssigen Werkstoffes im Moment der Verflüssigung und der daraus resultierenden Änderung der Fokusebene wird der Brennfleckdurchmesser verändert. Damit ist die Bedeckung der aufzuschmelzenden Werkstoffoberfläche nicht mehr gewährleistet, siehe Bild 6-8.

Einer Dejustierung und der damit einhergehenden Verringerung der Energiedichte auf dem Werkstoff sowie der gleichzeitig verminderten Abschmelzleistung kann wie folgt begegnet werden:

- a) Realisieren einer axialen Relativbewegung des Zusatzwerkstoffes in Richtung der primären Fokusebene, um die Wirkebene in einer konstanten Lage zu halten. Aus einer konstanten Lage der Fokusebene folgt aber auch die Erfordernis einer Relativbewegung zwischen Zusatzwerkstoff und Substrat, um eine flächige Innenbeschichtung herstellen zu können. Diese Lösung ist mit einem erheblichen konstruktiven Aufwand hinsichtlich der Erstellung von Probenhaltern sowie einer Synchronisation der erforderlichen Bewegungsabläufe verbunden.
- b) Für einen kontinuierlichen Beschichtungsprozess scheint die Nachregelung der Fokusebene mittels einer elektronischen Fokussteuerung einfacher [Dob01], dafür ist die verwendete Anlage jedoch nicht ausgerüstet. Bei einer solchen Steuerung wird der Fokus in Abhängigkeit der Abschmelzgeschwindigkeit nachgeregelt. Neben der damit konstanten Energiedichte im Auftreffpunkt des Strahls auf der Werkstoffoberfläche, bleibt des Zusatzwerkstoffes auch die gewählte Belegung durch die Strahlmodulation erhalten. Da die generelle Eignung des Verfahrens zur Schichterzeugung nachgewiesen und grundlegende Parameter ermittelt werden sollen, ist im Rahmen dieser Arbeit eine elektronische Regelung der Fokusebene nicht erforderlich.

In weiterführenden Untersuchungen sollte ebenfalls über eine mit der Abschmelzrate korrelierende elektronische Regelung der Fokuslage, in Kombination mit einer axialen Relativbewegung des Substrates zum Zusatzwerkstoff, eine Steuerung der Auftragschichtdicke angestrebt werden. Dieses bedeutet dann eine zusätzliche Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit, eine Optimierung der Auftragrate sowie eine Minderung des Nachbearbeitungsaufwandes.

#### 6.4. Beschichtungen

Um einen reproduzierbaren Beschichtungsprozess einstellen zu können, werden vor den eigentlichen Beschichtungsversuchen Untersuchungen bezüglich der Übertragbarkeit der vorgestellten theoretischen Überlegungen auf den realen Prozess durchgeführt. Dazu werden zunächst folgende Einflussfaktoren auf den Schichtbildungsprozess, einschließlich der sich einstellenden Verbundcharakteristik, analysiert:

- Abschmelzverhalten des Zusatzwerkstoffstabes in Abhängigkeit der Stabdrehzahl bei konstantem Energieeintrag,
- Zusammenhang zwischen der Partikel- sowie anschließender Schichtbildung und der Stab-Drehzahl.

#### 6.4.1. Partikelverbund und Aufbau mittels iCPC hergestellter Schichten

Das Verfahren der iCPC kann als Brückentechnologie zwischen der Schweiß- und der Thermischen Spritzproztechnologie bezeichnet werden. Die resultierenden Schichten sind hinsichtlich Aufbau und Anbindung an den Grundwerkstoff in erster Näherung mit denen des Thermischen Spritzens zu vergleichen. Die vorgestellten Untersuchungen dienen zur Ermittlung grundlegender Prozessparameter für das iCPC, wobei zunächst der Interface-Bereich zwischen Grundwerkstoff und Auftragschicht von vorrangigem Interesse ist.

Im Gegensatz zu der in [EN657] definierten Eigenschaft des Thermischen Spritzens, wonach die Oberfläche des Substrates nicht erschmolzen wird, ist beim Auftragen von Molybdän auf einem Al-Substrat mittels der iCPC eine lokale Aufschmelzung des Substrates zu beobachten, verbunden mit einem anschließenden Umfließen der Molybdänpartikel, siehe Bild 6-9.

Eine Beeinträchtigung der Anbindung von Molybdän an Aluminium durch Aluminiumoxid kann nicht beobachtet werden. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass der Schmelzpunkt des Molybdän,  $T_S = 2623 \,^{\circ}$ C, auch oberhalb dem des Aluminiumoxides,  $T_S = 2054 \,^{\circ}$ C, liegt [Mas92]. Deshalb erschmilzt Aluminiumoxid bei Kontakt mit den Partikeln ebenso wie der Grundwerkstoff aus reinem Aluminium, siehe Bild 6-2 sowie Bild 6-3.

In Bild 6-9 ist links und rechts neben dem Molybdän-Partikel die Substratrandzone zu erkennen, wie sie unbeeinflusst vor dem Beschichtungsprozess vorliegt. Das

Molybdänpartikel hat das Substrat partiell erschmolzen, die entstehende Schmelze verdrängt und wird von dieser teilweise umflossen.



Bild 6-9: Einschmelzverhalten von Mo-Partikeln in das Al-Substrat, Querschliff



Bild 6-10: REM-Aufnahme, Mo auf Al-Substrat, Querschliff

Treffen mehrere schmelzflüssige Mo-Partikel in kurzer Folge auf das Al-Substrat, so stellt sich die in Bild 6-10 dargestellte Schichtausbildung ein. Die Auftrefffrequenz der Partikel korreliert ebenso wie die Partikelgröße mit der Umdrehungsgeschwindigkeit des Stabes. Ebenso wie in Bild 6-9 schmelzen sich die Partikel in die Randzone des Al-Substrates ein. Dabei entsteht soviel Aluminiumschmelze, dass sie zwischen die aufgetroffenen Molybdän-Partikel fließt. Daraus resultiert eine Aluminium-Molybdän-Verbundschicht mit einer Dicke von 100 µm und mehr.





Von wesentlicher Bedeutung für die Adhäsion sowie Kohäsion der erzeugten Schicht ist die metallurgische Anbindung zwischen den Molybdän-Partikeln und dem Aluminium-Substrat. Zwischen dem schichtbildenden Molybdän und dem Aluminium entstehen im vorliegenden Fall Dendriten während der iCPC, Bild 6-11.

Diese Phasenausbildung rührt von einer vorherigen Durchmischung schmelzflüssiger Anteile des Molybdäns und des Aluminiums her. Damit ist belegt, dass zwischen dem Substrat und dem schichtbildenden Werkstoff eine metallurgische Reaktion erfolgt und der Verbund zwischen Schicht und Substrat metallurgischer Natur ist.

Das binäre Phasendiagramm in Bild 6-4 zeigt die Bildung mehrer Al-Mo-Phasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Massenverhältnissen. Welche Phasen sich im Mischbereich zwischen Partikeln und Substrat bilden, kann anhand der vorliegenden Proben nicht ermittelt werden, da das Auflösungsvermögen des Elektronenstrahls im REM nicht ausreicht einen Phasenanteil separiert zu analysieren. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass beim REM der Analysestrahldurchmesser ca. 1 µm beträgt und der damit analysierte Werkstoffbereich einem Tropfendurchmesser von ca. 2 µm entspricht. Röntgenbeugungsanalysen führen infolge der zu geringen Ortsauflösung und Phasenmengen ebenfalls zu keinem Ergebnis. Für TEM-Untersuchungen erforderliche Proben konnten unterschiedlichen infolge der stark Korrosionswiderstande von Aluminium und Molybdän nicht herauspräpariert werden.

#### 6.4.2. Abschmelzgravur der Stabstirnseite am Beispiel von Molybdän

Mit der stirnseitigen Abschmelzung des Zusatzwerkstoffstabes als Schichtwerkstoffquelle wird der Schichtildungsprozess eingeleitet. Die werkstoffspezifischen Kennwerte. wie z.B. der Schmelzpunkt oder die Erschmelzungsenthalpie sowie die daraus resultierende Erschmelzungscharakteristik, stellen in Verbindung mit der Rotation des Werkstoffstabes, die wesentlichen Einflussfaktoren auf die Partikelbildung dar. Eine Abschmelzung des Stabes ist, bei ausreichender Einwirkdauer, bereits unter Verwendung geringer Leistungsdichten und Umdrehungszahlen möglich, sofern die erforderlichen Erschmelzungsenthalpien, siehe Tabelle 6-2, erreicht werden, Bild 6-12 links. Dabei ist jedoch die Abschmelzrate nur gering. Der erschmolzene Werkstoff fließt in Abhängigkeit der werkstoffspezifischen Eigenschaften und temperaturabhängigen Viskosität über die Stabstirnseite des Stabes bevor eine Ablösung eintritt, wodurch die Schmelze infolge fortgesetzter Bestrahlung überhitzt wird und der Wärmeeintrag in den Stab übermäßig hoch ist, Abschnitt 5.3. Kennzeichnend für eine starke Wärmeeinbringung ist auch das Einstechen des Strahles in den Zusatzwerkstoffstab unter Ausbildung einer Dampfkapillare, Bild 6-12 links, wie es z.B. für Strahlschweißungen typisch ist.



**Bild 6-12:** Erschmolzene Stabstirnseiten bei 5.000 min<sup>-1</sup> (links) und 10.000 min<sup>-1</sup> (rechts); Mo,  $\emptyset = 10$  mm

Die Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit führt bei gleichbleibender Strahlmodulation zwar zu einem Fließen der Schmelze bis an den Rand des Stabes jedoch noch nicht zur quasi spontanen Partikelbildung am Erschmelzungsort. Es ist eine Partikelbildung zu beobachten, die mit dem Modell der Schmelzering-Dispergierung korreliert, wie es auch in [Cha80, Kim94] beschrieben ist. Anzeichen dafür ist die Tropfenbildung in Form nicht abgelöster Partikel am Rand des rotierenden Stabes, siehe Bild 6-12 rechts. Bei beiden Proben ist übermäßiger Wärmeeintrag in den Zusatzwerkstoffstab festzustellen. Dieser resultiert aus der vergleichsweise hohen Verweildauer der Schmelze auf dem Stab infolge zu geringer Umdrehungszahlen.



**Bild 6-13:** Erschmolzene Stabstirnseiten bei 18.000 min<sup>-1</sup> (links) und 35.000 min<sup>-1</sup> (rechts); Mo,  $\emptyset$  = 10 mm, I<sub>B</sub> = 78 mA

Erhöhungen der Umdrehungszahlen führen zur Verringerung Weitere der Verweildauer von Schmelzeanteilen auf dem Werkstoffstab. Eine Drehzahl von 18.000 min<sup>-1</sup> führt bereits dazu, dass keine gleichmäßig erschmolzene Stabstirnseite nach dem Erschmelzungsprozess zurückbleibt auf der jedoch Fließstrukturen zu beobachten sind. Die Tropfenbildung in Form eines Tropfenrandes über den Umfang des Zusatzwerkstoffstabes, wie sie rechts in Bild 6-12 dargestellt ist, unterbleibt ebenfalls. Eine zerklüftete Ausprägung der Stabstirnseite ist jedoch erst bei Umdrehungszahlen oberhalb von 30.000 min<sup>-1</sup> zu beobachten, Bild 6-13. Die Oberfläche mit feinen Kratern ist charakteristisch für die spontane Erschmelzung des Werkstoffes im Strahlauftreffort und die Trennung der Schmelze vom Stab ohne Schmelzefluss, wobei auch keine Dampfphasenbildung zu berücksichtigen ist, siehe Abschnitt 5.1. Bei 35.000 min<sup>-1</sup> sind die auf lokale Schmelzevorkommen am Wirkungsort des Fokuspunktes angreifenden Kräfte ausreichend, um auch im Zentrum des Zusatzwerkstoffstabes eine umgehende Partikelbildung zu
gewährleisten. Es ist kein Fließen der Schmelze über die Stirnseite des Stabes zu erkennen, da die Schmelze direkt am Ort der Verflüssigung vom Stab abgelöst wird.

Ein Abtrag des Zusatzwerkstoffstabes gemäß der rechts in Bild 6-13 vorliegenden Topographie die umgehende Erschmelzung am Strahlauftreffort ist auf zurückzuführen, wie er auch bei der Schnellthermoanalyse beschrieben wird. Ebenso wie bei der Schnellthermoanalyse ist auch in diesem Fall ein minimaler Energieeintrag in den Werkstoffstab zu verzeichnen. Auf diesen Sachverhalt ist auch zurückzuführen, dass bei denselben EB-Strahlparametern und 18.000 min<sup>-1</sup> eine oberen Schaftbereich der Antriebswelle infolge Blockade der Lager im Wärmeausdehnung zu verzeichnen ist, bei 35.000 min<sup>-1</sup> aber nicht. Dabei wird auch nach einer Bestrahlungsdauer von 3 s keine Temperaturerhöhung auf >100 °C im Bereich der oberen Wellenlagerung erreicht.

# 6.4.3. Auswirkung unterschiedlicher Umdrehungsgeschwindigkeiten auf die Schichtbildung

Wie die mit den Strahlparametern verbundene Abschmelzrate bzw. Abschmelzgeometrie und die Umdrehungsgeschwindigkeit sich auf die entstehenden Partikel bezüglich Größe und Geometrie auswirken, wird anhand von Untersuchungen bei Umdrehungszahlen von 35.000 min<sup>-1</sup> ermittelt.



**Bild 6-14:** Beschichtungsergebnis nach Einsatz eines Strichfokus; Mo auf AI,  $\emptyset_i = 120 \text{ mm}$ , 35.000 min<sup>-1</sup>, I<sub>B</sub> = 77mA

In Abhängigkeit der Strahl- und Rotationsparameter während des Prozesses werden Partikel unterschiedlicher Größe gebildet, Schnitt siehe Bild 6-16. Bild 6-14 zeigt in einer Übersichtsaufnahme des Substrates das Ergebnis eines Versuches, bei dem mittels Strahlmodulation ein linienförmiger Bereich (Strichfokus) auf dem rotierenden Zusatzwerkstoff erschmolzen wird, ebenso Bild 6-15.



**Bild 6-15:** Strichfokus mit Energieverteilung und Abschmelzergebnis,  $\emptyset = 10$  mm Für die Streuung der Partikelgrößen sind die folgenden Gründe von wesentlicher Bedeutung:

a) Wie in Abschnitt 5.4 dargestellt, ist die mit Gl. 5-14 beschriebene Gleichgewichtsbedingung das Kriterium für eine Partikelbildung aus der Schmelze. Dabei ist die Oberflächenspannung der entscheidende, gegen eine Partikelablösung wirkende Einflussfaktor. Stehen die Aufschmelzgeschwindigkeit des Zusatzwerkstoffes und die auf die Umdrehungszahl bzw. Umdrehungsgeschwindigkeiten zurückzuführenden Kräfte nicht in optimiertem Verhältnis zueinander, so erfolgt zunächst eine Agglomeration von partiellen Schmelzevolumina bis sie ausreichende Massen aufweisen und somit Gegenkräften unterliegen, welche die aus der Oberflächenspannung resultierenden Kräfte [Bör97] überwinden. Dieses ist insbesondere im Zentrum rotierenden des Stabes zu beobachten. Infolge der geringeren Bahngeschwindigkeiten um die Stabachse erreichen die Partikel im Stabzentrum höhere Massen bei geringeren Fluggeschwindigkeiten im Moment der Ablösung vom Stab. Daraus folgt ein deutliches Absinken der großvolumigen Partikel während der Bewegung in Richtung des Substrates, Bild 6-16 Ausschnitt 3. Ein zunehmender siehe Abstand des Erschmelzungsortes zum Rotationszentrum führt zu einem Anstieg der Zentrifugalkräfte, womit auch Schmelzevolumina mit geringeren Massen die Gleichgewichtsgrenze überwinden, Partikel bilden und sich vom Stab lösen.

[Kim94] wird ein mathematischer Zusammenhang zwischen b) In der Umdrehungsgeschwindigkeit eines rotierenden Zusatzwerkstoffes und den mittleren Partikeldurchmessern aufgezeigt. Die Darstellung der aus unterschiedlichen Stabdurchmessern resultierenden Partikeldurchmesser in Abschnitt 4.2 lässt erkennen, wie die Partikeldurchmesser bei einem ganzflächigen, sowie gleichmäßigem Abtrag des Stabes abnehmen. Diese Abnahme der Partikeldurchmesser ergibt sich auch bei der Bedeckung des Zentripetalkräfte Stabes mit einer Strahlfigur, da die und die Bahngeschwindigkeit vom Abstand Erschmelzungsortes des zur Rotationsachse abhängen. Sinkt dieser Abstand, so tritt eine Verschiebung der Gleichgewichtsverhältnisse zu höheren Schmelzevolumen ein, bis eine Partikelbildung und –ablösung am Ort der Verflüssigung erfolgt.

Anhand der Versuchsergebnissen ist erkennbar, dass die Verwendung eines Strichfokus zu einer Schicht mit sehr unterschiedlicher Beschaffenheit bezüglich des Schichtaufbaus und der Substratbedeckung führt, weshalb diese Form der Strahlmodulation für weitere Untersuchungen nicht mehr eingesetzt wird. Mittels dieser Einstellung ist es jedoch möglich, verschiedene Aspekte der Partikelbildung darzustellen und zu charakterisieren.

Um mit möglichst einfachen Mitteln, insbesondere ohne erheblichen konstruktiven Aufwand, gleichmäßige Schichten herstellen zu können, werden in weiteren Versuchen flächige Strahlfiguren mittels Strahlmodulation eingestellt, wie sie in Tabelle 6-3 dargestellt sind. Mit diesen Einstellungen ist bei Nachregelung der Fokusebene oder einer örtlich unveränderten Wirkebene ein gleichmäßiges Abschmelzen des Zusatzwerkstoffes sowie ein gleichförmiger Auftrag der Partikel auf dem Substrat zu erwarten.



**Bild 6-16:** Schnitt durch den Hauptauftreffpunkt der Beschichtung und Details Mo auf Al,  $\emptyset_i = 120 \text{ mm}$ , 35.000 min<sup>-1</sup>, I<sub>B</sub> = 77mA, REM-Aufnahme

#### 6.4.4. Molybdänbeschichtung von Aluminiumsubstraten mittels iCPC

Eine kontrollierte, abtragsgesteuerte Nachregelung der Fokuslage ist bei der eingesetzten Anlagentechnik auch mit der verwendeten Zusatzausstattung, wie sie in Abschnitt 4.3 vorgestellt wird, nicht realisierbar. Vor diesem Hintergrund werden die Beschichtungsversuche auf Strahlfiguren und Prozesszeiten beschränkt, welche bei festgelegter Fokusebene eine minimale Änderung der Energiedichte im Strahlauftreffort entlang der Strahlachse sowie der Flächenabdeckung gewährleisten.

Beschichtungen werden in hülsenförmigen Aluminiumsubstraten mit Innendurchmessern zwischen 30...120 mm generiert. Bei konstanten Energie- und Strahlparametern werden an Substraten mit einem Innendurchmesser von 80 mm und einer Wandstärke von 5 mm die Parameterstudien bezüglich der Auswirkung unterschiedlicher Drehzahlen des Zusatzwerkstoffes Molvbdän auf die Schichteigenschaften und die Adhäsion durchgeführt. Die Energieparameter bleiben dabei, ebenso wie die Lage der Fokusebene, konstant:

 $U_B$ : 100 kV,  $I_B$ : 0,077 A,  $t_B$ : 2 s, A: ca. 95 mm

Kanal	Faktor	Frequenz	Fkt.	Fkt Verteilung	Amplitude	
Haupt	100	2,5	$\sim$	0	2,66	äußere Grenze
Modulation	100	3,4	$\sim$	X+Y	1,20	innere Grenze

**Tabelle 6-5:** Mittels Modulation eingestellte Strahlspur f

 ür die Abschmelzung

Als Strahlspur wird die in Tabelle 6-5 mit den zugehörigen Parametern dargestellte Figur eingestellt. Dabei liegt der äußere Figurenrand auf dem Stabrand und der nach innen abschließende kann durch Amplitudenvariation des Modulationskanals eingestellt werden.

Beschichtungsergebnisse aus Versuchen mit den in Tabelle 6-5 dargestellten Parametern bei 18.000 und 35.000 min<sup>-1</sup> sind als Übersicht in Bild 6-17 und Bild 6-18 dargestellt. In beiden Darstellungen der Versuchsergebnisse sind Schichten aus dem schichtbildenden Werkstoff auf dem Substrat dargestellt. Diese weisen bei gleichen Parametern makroskopisch sowohl unterschiedliche Breiten, Bild 6-17, als auch Oberflächentopographien auf, Bild 6-18.



**Bild 6-17:** Übersichtsaufnahmen aus Beschichtungsversuchen mit 18.000 min<sup>-1</sup> (links) und 35.000 min<sup>-1</sup> (rechts), Mo auf Al,  $\emptyset_i = 80$  mm



**Bild 6-18:** Details der Aufnahmen aus Bild 6-17; links: Ra= 448 μm; rechts: Ra =73 μm

Da die makroskopische Bewertung des Schichtaufbaus mittels Rauheitsmessung und visuellem Befund bereits deutliche Unterschiede aufweist, jedoch nicht zur näheren Charakterisierung des Schichtaufbaus sowie der Anbindung an das Substrat ausreicht, werden metallographische Schliffe erstellt, anhand derer die Schichteigenschaften näher beschrieben werden. Bild 6-19 zeigt einen charakteristischen Bereich der links in Bild 6-17 dargestellten Molybdänschicht auf dem Aluminium-Substrat. Im Zentrum der Schicht beträgt die Schichthöhe ca. 700 µm, wobei eine Schichtkohäsion im oberen Schichtbereich kaum noch vorhanden scheint.



**Bild 6-19:** Schichtaufbau bei 18.000 min<sup>-1</sup>, Mo auf Al,  $I_B = 77$  mA, REM-Aufnahme Zwischen den Partikeln mit direktem Kontakt zum Aluminium und denen der nächsten Lage wird Aluminium vorgefunden, Bild 6-19. Dieses folgt aus der Erschmelzung des Aluminiums und der anschließenden Verdrängung der Schmelze beim Auftreffen der Molybdänpartikel, wie schon in Bild 6-10.

Im Interface-Bereich liegen verschiedene Fehlstellen in Form von Hohlräumen vor. Ob es sich hierbei um Lunker infolge einer Schwindung des Aluminiums während der Erstarrung oder aber um Poren infolge einer partiellen Verdampfung des Aluminiums handelt, ist nicht eindeutig feststellbar.

Eine Verdampfung von Aluminiumanteilen ist denkbar, da der Siedepunkt des Aluminiums mit 2467 °C bereits bei Normalbedingungen unterhalb dem Schmelzpunkt der im flüssigen Zustand auftreffenden Molybdänpartikel von 2623 °C liegt, insbesondere in Anbetracht des Vakuums während der Prozessführung und den in Bild 6-3 dargestellten Zusammenhängen. Da neben der Fehlstelle aber ebenfalls ein Mischbereich von Molybdän und Aluminium vorliegt, der bei Verdampfungen nicht hätte entstehen können, ist anzunehmen, dass es sich bei den Fehlstellen um Schwindungseffekte handelt.



**Bild 6-20:** Interface-Detail aus Bild 6-19 mit Fehlstelle sowie Mischbereich von Al und Mo; REM-Aufnahme

Mit steigenden Umdrehungszahlen nimmt die Schichtbreite zu, siehe Bild 6-18, und die Schichtdicke ab, wie in Bild 6-21 dargestellt. Ebenso wie die Schichtdicke sinken die Partikelgröße und die Schichtporosität. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus Untersuchungen mit 18.000 min<sup>-1</sup> wird hier nur ein geringfügiges Aufsteigen der Aluminium-Schmelze in die bis zum Interface-Bereich reichenden Schichtporositäten beobachtet. Dieses kann ebenfalls auf die verminderten Partikelmassen zurückgeführt werden. Infolge der Partikelmassenabnahme sinkt die mittlere Wärmemenge je Partikel, ebenso ändern sich die Auswirkungen auf das Substrat: Erschmelzungsmenge, Einschmelztiefe. Weiterhin bilden sich wegen der geringeren Partikelgröße kürzere Kapillare zwischen den Partikeln und die folgenden Partikellagen stellen in geringem Abstand einen Abschluss dar.

Die grundlegenden Abläufe im Zusammenspiel zwischen Partikeln und Substrat sind bei den untersuchten Umdrehungsgeschwindigkeiten identisch. Die Erschmelzung im Interface-Bereich ist auch in diesem Fall gegeben. Ebenso werden die ersten auftreffenden Partikel von Aluminiumschmelze umflossen, siehe Bild 6-22. Ein entscheidender Unterschied ist jedoch, dass keine Fehlstellen im Interface-Bereich festzustellen sind.

Mittels Bestimmung der Massendifferenzen von Stab und Substrat vor und nach der Versuchsdurchführung wird eine Auftragrate des Schichtwerkstoffes von 220 g\*min<sup>-1</sup> ermittelt, was einer Effizienz von >90% entspricht. Bei der Massendifferenz handelt es sich annähernd zu 100% um nicht haftende Partikel.



**Bild 6-21:** Schichtaufbau bei 35.000 min<sup>-1</sup>, Mo auf Al,  $I_B = 77$  mA, REM-Aufnahme



**Bild 6-22:** Interface-Detail aus Bild 6-21 mit Fehlstelle sowie Mischbereich von Al und Mo, REM-Aufnahme

#### 6.4.5. Titan-Beschichtung von Aluminium

Titan, ein Werkstoff der unter anderem wegen seiner guten Korrosionsbeständigkeit zur Anwendung kommt und mittels herkömmlicher Thermischer Spritztechnik nur unter LPPS-Bedingungen annähernd oxidationsfrei auftragbar ist, wird als weiterer schichtbildender Werkstoff eingesetzt. Das Schichtbildungsverhalten von Titan auf Aluminium beim iCPC-Prozess soll mittels der folgenden Untersuchungen ermittelt werden. Die dabei verwendeten Einstellungen der EB-Anlage sind:

 $U_B{:}\quad 100\;kV, \qquad I_B{:}\quad 0,050\;A, \qquad t_B{:}\quad 2\;s, \quad A{:}\quad ca.\;95\;mm$ 

Der Innendurchmesser des Aluminium-Substrates beträgt 30 mm.





Ebenso wie bei den Beschichtungen mit Molybdän, werden auch bei diesen Untersuchungen Analagenparameter verwendet, welche für die Ausgangsposition auf der nicht abgeschmolzenen Stabstirnseite eine Abdeckung über den gesamten Durchmesser gewährleisten. Auf der Stirnseite des Zusatzwerkstoffstabes wird eine Figur gemäß Bild 6-23 eingestellt.

Die aus diesem Versuch resultierende Schicht kann nach Versuchsende manuell, ohne jegliches Werkzeug vom Substrat gelöst werden, weist also keinerlei Haftung auf. Bei der in Bild 6-23 rechts dargestellten Titan-Spur ist die Bildung von lokalen metallisch glänzenden Bereichen auf der abgelösten Schicht auffällig. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass diese Orte Punkte des maximalen Massenauftrages darstellen und ihre Lage auf dem Substrat mit der Umdrehungsgeschwindigkeit varriiert. Dort kann eine Verschmelzung der auf das Substrat treffenden Partikel beobachtet werden. Eine Rotation der Strahlfigur führt also zu einer vollständigen Umschmelzung der Schicht, da der maximale Massenauftrag gleichbedeutend mit einer maximalen Energiezufuhr ist und dieser bei einer Rotation der Strahlfigur über den gesamten Umfang geführt wird. Weitere Analysen des Schichtaufbaus lassen erkennen, dass die Schichtausbildung durch unterschiedliche Stufen geprägt ist.

Bei der Schichtbildung treffen zunächst die Titanpartikel auf das Aluminiumsubstrat. Die ersten Partikel haften am Substrat und geben einen Teil ihres Wärmeinhaltes an dieses ab. Aus einem anhaltenden Partikelstrom wird eine Schicht gebildet, wobei zunächst die aneinander haftenden Partikel koagulieren, siehe Bild 6-24.

Bei ausreichender Energiezufuhr über den Partikelstrom tritt ein Verschmelzen der Partikel entlang einer Schmelzfront zu einer porenfreien Gussstruktur von der Hülseninnenseite in Richtung des Substrates ein, siehe Bild 6-25. Im Querschliff der abgelösten Schicht ist der Erschmelzungsfortschritt an der "Porengrenze" zur Gussstruktur zu erkennen. Die von der Verschmelzung unbeeinflusste Schicht zwischen Substrat und Gussstruktur ist durch eine Vielzahl von Partikelzwischenräumen gekennzeichnet.



**Bild 6-24:** Erste Stufe der Schichtbildung; Koagulierende Ti-Partikel; Ätzung: 100 ml H<sub>2</sub>O + 5 ml 37%ige HNO<sub>3</sub> + 3 ml 39%ige Flusssäure; nach dem Ätzen erneut poliert

Eine Erhöhung der Prozessdauer auf 3 s führt zu dem Ergebnis, wie in Bild 6-26 links dargestellt. Zu erkennen ist eine deutlich ausgeprägte Erschmelzungszone, welche eine geschlossene, gleichmäßige, wie gegossen wirkende Randzone bildet.



Bild 6-25: Querschliff der rechts in Bild 6-23 dargestellten Titan-Schicht

Aus der verlängerten Prozessdauer resultiert auch in diesem Fall eine zum Prozessende verringerte Leistungsdichte in der Wirkebene auf dem Werkstoffstab, worauf sich auch die Oberflächentopographie des abgeschmolzenen Titanstabes zurückführen lässt.

Bild 6-27 zeigt im linken Bereich die REM-Aufnahme eines Querschliffes der in Bild 6-26 dargestellten Probe. Auch hier zeigt sich, dass der Schichtaufbau mit dem einer gegossenen Struktur vergleichbar ist, aber nicht mit Schichten aus herkömmlichen Thermischen Spritzverfahren.



**Bild 6-26:** Ti-Schicht auf Al-Substrat und Stirnseite des abgeschmolzenen Ti-Stabes mit  $\emptyset$  = 10 mm; I<sub>B</sub>=0,050 A, 30.000 min<sup>-1</sup>

Neben dem außergewöhnlichen Schichtaufbau ist auch im Interface-Bereich eine Besonderheit zu erkennen. Bei der eingesetzten Rasterelektronenmikroskopie basiert das dargestellte Bild auf der Detektion von Rückstreuelektronen, welche nach Ablenkung durch die Atomkerne des Objektwerkstoffes die Bewegungsrichtung ändern und teilweise wieder aus der Probe heraustreten. Dabei ist die Dichte der Werkstoffe im Auftreffbereich des Elektronenstrahls für eine Interpretation der Darstellung von entscheidender Bedeutung, denn im direkten Vergleich hellere Bereiche zeigen Abschnitte mit Elementen höherer Dichte an als die dunklen und umgekehrt. Somit weist der hellgraue Streifen zwischen der Titanschicht und dem Aluminium-Substrat einen Mischbereich beider Elemente auf, was das Ergebnis der Flächenanalyse in Bild 6-27 belegt.

Zur Bestimmung der Probenzusammensetzung im Übergangsbereich wird ein ESMA-Line-Scan durchgeführt, welcher ausgehend von der Titanschicht durch die

Übergangsschicht in den Substratwerkstoff gelegt ist. Im Übergangsbereich wird eine Zusammensetzung Ti:AI:N von 80:15:5 m% ermittelt, siehe Bild 6-28. Der gemessene Stickstoffanteil ist mit einer hohen Fehlerwahrscheinlichkeit belegt, da dieses Element mittels ESMA nur bedingt nachweisbar ist. Auch wenn der Messwert nicht die reale Konzentration des Stickstoffs in der Legierung darstellt, so ist bei diesem Betrag jedoch davon auszugehen, dass Stickstoff in der Legierung enthalten ist.



**Bild 6-27:** REM-Aufnahme eines Querschliffes und Mapping über die in Bild 6-26 gezeigte Titanbeschichtung



Bild 6-28: ESMA-Line-Scan über den Interface-Bereich Ti-Ti/Al-Al

Da der Beschichtungsprozess im Vakuum von 10<sup>-2</sup> Pa erfolgt, kann der Eintrag einer derartig großen Menge Stickstoffs während des Prozesses ausgeschlossen werden.

Dieser ist bereits bei der Herstellung des Stabes infolge der hohen Affinität von Titan und Stickstoff in das Titan gelangt. Die Einordnung des mittels Line-Scan ermittelten Massenverhältnisses in das binäre Ti-Al-Phasendiagramm, siehe Bild 6-5, lässt eine Bildung von Ti<sub>3</sub>Al im Übergangsbereich vermuten.

Die Form der Schicht- und Übergangsausbildung resultiert aus eben den Zusammenhängen, die auch zur Ausbildung der zuvor vom Substrat abgelösten Schicht führen. Im Gegensatz zum vorher aufgeführten Beispiel, erfolgt hier jedoch eine Umschmelzung der zuvor koagulierten Partikel bis auf das Substrat. Während des Anstehens flüssiger Schmelze auf der Substratinnenseite erfolgt zunächst eine Auflösung der Aluminiumoxidschicht, was auf die höhere Bildungsenthalpie von Titanoxid zurückzuführen ist [Ros83]. Nach der Auflösung dieser Trennschicht erfolgt eine Phasenbildung zwischen Titan und Aluminium, die zur Ausbildung des Übergangsbereiches führt. Anhand der gleichmäßigen, sich entlang des Interface-Bereiches erstreckenden Form der Übergangsschicht kann darauf geschlossen werden, dass die Übergangsbereichbildung auch ein Ergebnis einer Durchmischung von Ti- und Al-Schmelzen ist.

#### 6.4.6. Aluminium-Wolfram-Partikelverbund auf Aluminium-Substrat

Im Verlauf der Untersuchung verschiedener Verfahrensvarianten des iCPC wird u.a. eine Vorgehensweise zur Herstellung partikelverstärkter Verbundwerkstoffe erprobt. Dazu wird als primärer Zusatzwerkstoff ein rotierender Wolframstab und als sekundärer Zusatzwerkstoff Aluminium verwendet.

 $U_{B}{:}\quad 100 \; kV \qquad I_{B}{:}\quad 0,055 \; A \qquad t_{B}{:}\quad 10 \; s \; \; A{:} \quad ca.\; 95 \; mm$ 

Kanal	Faktor	Frequenz	Fkt.	Fkt Verteilung	Amplitude	
Haupt	100	4,0	$\gtrsim$	0	2,92	äußere Grenze
Modulation	100	3,4	$\sim$	X+Y	0,5	innere Grenze

Tabelle 6-6: Mittels Modulation eingestellte Strahlspur für die Abschmelzung

Der primäre Werkstoff wird stirnseitig mit den dargestellten Parametern erschmolzen, wobei die Rotationsgeschwindigkeit – 10.000 min<sup>-1</sup> - so gewählt wird, dass in diesem Fall zunächst ein Schmelzefilm auf dem Stab entsteht, bevor eine Schmelzeablösung und Partikelbildung eintritt. Auf diesen Schmelzefilm wird ein Aluminiumblech abgesenkt -AI 99,5 m%, Wandstärke 1 mm.

Das entstehende, makroskopisch homogene 2-Phasen-Gemisch aus Aluminium und Wolfram wird durch die Rotation in Partikel zerrissen und auf das Aluminiumsubstrat übertragen. Infolge des hohen Wärmeinhaltes in der Aluminiumschmelze integrierter Wolframpartikel ist eine Überhitzung des Aluminiums zu verzeichnen. Über die Gussstruktur der Schicht ist die Überhitzung der dispergierten Partikel des 2-Phasen-Gemisches im Verlauf des Beschichtungsprozesses indirekt nachweisbar. Ein Schliff der auf diese Weise hergestellten Auftragschicht ist in Bild 6-29 bzw. Bild 6-30 dargestellt.



Bild 6-29: Wolfram-Partikelverstärkte Aluminiumschicht auf einem Al-Substrat

Trennschichten zwischen den auftreffenden Partikel infolge Oxidation der Partikeloberflächen oder anderer Gaseinflüsse sind infolge des Vakuums und des vorliegenden Temperaturregimes nicht zu erkennen, siehe auch Bild 6-3.

Die im Aluminiumsubstrat eingebetteten dunkel-grauen Gefügeanteile werden mittels ESMA-Analyse als Wolframpartikel identifiziert. Da eine Phasenbildung zwischen den Partikeln und der diese umgebende Al-Matrix möglich ist, siehe Bild 6-6, und sich während der Präparation trotz Herausragen keines der Partikel aus der Schicht löst, kann davon ausgegangen werden, dass zwischen Partikeln und dem Aluminium ein metallurgischer Verbund besteht. Welche Phasen im Übergang der Wolfram-Partikel zum Aluminium entstehen, kann auch hier nicht ermittelt werden, da die Phasenmenge nicht ausreicht.



Bild 6-30: Partikelverstärkte Aluminiumschicht auf einem Al-Substrat, Detail

Die Einbindung der Wolfram-Partikel in den Schichtaufbau kann in zwei Formen unterschieden werden, siehe Bild 6-29. In der Zone des Al-W-Partikelverbundes ist eine gleichmäßige Verteilung des heterogenen 2-Phasen-Gemisches festzustellen, siehe Bild 6-30, während im Substrat lediglich vereinzelt Wolfram-Partikel auftreten.



**Bild 6-31:** REM-Aufnahme eines mittels iCPC hergestellten Werkstoffverbundes zwischen Al und W; REM-Aufnahme



**Bild 6-32:** Wolfram-Mapping eines mittels iCPC hergestellten Werkstoffverbundes zwischen Al und W; ESMA-Analyse

REM- und Flächen-Analysen der Schicht, einschließlich des Überganges zum Substrat, bestätigen diesen Eindruck, siehe Bild 6-31 und Bild 6-32.

Für die Ausprägung dieses Schichtaufbaus können zwei Ursachen vorliegen:

- a) Zunächst lösen sich Wolfram-Partikel vom Zusatzwerkstoffstab, durchbrechen die Aluminiumoxidschicht des Substrates und schmelzen sich in das Substrat ein, Bereich (a) in Bild 6-31. Anschließend treffen Partikel des 2-Phasen-Gemisches auf das Substrat und bilden einen gusstrukturartigen Verbund.
- b) Die zu erkennende Schicht resultiert aus Partikeln unterschiedlicher Al-W-Verhältnisse, wobei bereits das 1. Partikel, welches einen geringeren Wolframanteil aufweist, zur Auflösung der Aluminiumoxidschicht führt.

Eine Möglichkeit zur kontrollierten Herstellung des 2-Phasen-Gemisches aus Al-W ist die regelbare Zufuhr von Aluminium in die Wolframschmelze mittels Drahtvorschub, wie in Bild 6-33 dargestellt. Damit bietet sich eine Möglichkeit zur Herstellung unterschiedlichster Schichtsysteme, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht verfolgt wird.



**Bild 6-33:** Prinzip einer Vorgehensweise zur kontrollierten Herstellung eines 2-Phasen-Gemisches aus AI-W mittels iCPC

#### 6.5. Folgerungen

Die Untersuchungsergebnisse belegen die Eignung der iCPC zur Herstellung von Innenbeschichtungen in Aluminiumhülsen. Für die Schichtausbildung hinsichtlich Adhäsion und Kohäsion die Abschmelzparameter sind des rotierenden Werkstoffstabes und die dazu korrelierende Umdrehungsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung, siehe Bild 6-34. Aspekte wie z.B. die Substratvorbereitung treten dagegen in den Hintergrund.

Bei den untersuchten Schichtsystemen –Mo, Ti und W/AI auf AI- ist eine metallurgische Verbundbildung zu beobachten, wobei sich die Verbundbildungsprozesse unterschiedlich gestalten.

Infolge des Abschmelzens der Werkstoffstäbe ist eine Änderung der Energieeinbringung in den Werkstoffstab sowie das Substrat zu beobachten. Zur Untersuchung eines kontinuierlichen Beschichtungsprozesses, ist somit eine konstante Position der Wirkebene oder eine Fokusnachregelung erforderlich.



**Bild 6-34:** Zusammenhang zwischen Rotationsgeschwindigkeiten, Abschmelzcharakteristik und Schichtbildung; Mo auf Al; konstante Strahlparameter

### 7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Literaturrecherche zum Leichtbau in der modernen Motorentechnik führt zu unterschiedlichen Ansatzpunkten für die Entwicklung alternativer Technologien. Die gewünschte Substitution von Eisenbasis-Legierungen durch Aluminiumlegierungen zur Herstellung von Zylinderkurbelgehäusen ist eine Zielrichtung der industriellen Forschung und Entwicklung. Dieses erfordert aber auch die Überwindung der werkstoffspezifischen Defizite, wie z.B. verminderte Abriebfestigkeit oder ungenügende Notlaufeigenschaften der Aluminium-Randzonen unter den in ZKG vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen. Somit folgt zwingend der Einsatz von Verfahren zur Randzonenmodifikation bzw. -veredlung.

Bisherige Ausführungen zur Randzonenmodifikation von ZKG werden unterschieden in die monolithische, quasi-monolithische und heterogene. Bei der monolithischen Ausführung kommt vornehmlich die Aluminiumlegierung ALUSIL zur Anwendung. Der Siliziumgehalt von 17m% und die damit einhergehende Minderung des Fließverhaltens stellen jedoch erhebliche Anforderungen an einen kontrollierten sowie kontrollierbaren Gießprozess; ferner ist zum Freilegen der in der Randzone vorliegenden Siliziumkristalle noch ein gezielter Ätzprozess nachzuschalten.

Bei heterogenen Ausführungen führt das dort typische Einsetzen von Linern zu deutlichem Mehraufwand für die Vor- sowie die Nachbearbeitung. Neben dem Mehraufwand durch die Herstellung und den Einbau solcher Liner, meist aus Eisenbasis-Legierungen oder sprühkompaktiertem, übereutektischem AlSi, sind die zum Aluminium-Umguss teils sehr unterschiedlichen physikalischen Werkstoffkennwerte zu beachten.

Die flexibelsten Varianten der Randzonenmodifikation bilden die Verfahren zur Herstellung quasi-monolithischer ZKG, wobei insbesondere das Thermische Spritzen zu nennen ist. Beim Einsatz dieser Technik kann auf bestehende Gießerei- und Legierungsentwicklungen zurückgegriffen werden, ohne weitreichende Änderungen bzgl. der Gussformen oder der Legierungswahl. Zur Innenbeschichtung der Zylinderlaufflächen werden im Allgemeinen bekannte Verfahren lediglich modifiziert. Aus den Aspekten Wirtschaftlichkeit, Schichtstandzeit und Prozessführung folgen die starke Selektivität und die stetige Modifikation der Beschichtungstechnologien. Eine neue Verfahrenstechnik, die speziell auf die Innenbeschichtung zylindrischer Bauteile abgestimmt ist, stellt das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Elektronenstrahl gestützte Verfahren der inneren Zentrifugalprojektionsbeschichtung – iCPC – dar. Die grundlegenden Komponenten dieser Technologie bilden die Vakuum-Elektronenstrahlanlage sowie die Rotationseinheit, welche einen Stab als Werkstoffquelle antreibt. Der Stab aus Mo, Ti oder W ist innerhalb der Hülse bzw. dem zylindrischen Bauteil angeordnet. Der Elektronenstrahl ist auf die Stabstirnseite fokussiert. Mittels Strahlmodulation wird eine die gesamte Stirnseite bedeckende Strahlfigur eingestellt und der Stab unter Verwendung jeweils werkstoffgerechter Parameter stetig erschmolzen. Infolge der Stabrotation wird die Schmelze zunächst in Partikel zerteilt und die in Richtung der Hülseninnenwand beschleunigten Partikel führen dort zum Schichtaufbau. Die Energieverluste während des Prozesses infolge Wärmeleitung und die Partikel- sowie Schichtausbildung samt dem Interface-Aufbau sind jeweils werkstoffspezifisch und korrelieren mit der Leistungsdichte des Elektronenstrahls sowie der Umdrehungsgeschwindigkeit der Werkstoffquelle.

Anhand der Untersuchungen kann experimentell die universelle Einsetzbarkeit des Verfahrens für Hülsendurchmesser im Bereich von 30 – 120 mm nachgewiesen werden, womit die Grenzen des Verfahrens jedoch noch nicht abgesteckt sind.

Ähnlich wie beim Thermischen Spritzen werden Partikel erschmolzen und auf das Substrat übertragen. Anders als beim Thermischen Spritzen ist beim iCPC jedoch kein direkter Energieeintrag vom Elektronenstrahl in das zu beschichtende Substrat erforderlich. Weiterhin ist beim iCPC in der Mehrzahl der untersuchten Beschichtungssysteme die Ausbildung eines metallurgischen Verbundes zwischen Schicht und Randzone festzustellen, was dann eher einem Auftragschweißen entspricht. Somit ist die Technologie des iCPC als Brückentechnologie zwischen Thermischem Spritzen und Auftragschweißen anzusehen.

Der Einfluss reaktiver Gase wie Sauerstoff, Stickstoff oder Wasserstoff auf die Partikelzusammensetzung ist durch das Vakuum der Prozessumgebung annähernd ausgeschlossen. Die Raffinationsprozesse versprechen gar eine Minderung der Gasbeladung eingesetzter Ausgangswerkstoffe. Dadurch besteht unter anderem nicht die Gefahr einer vollständigen Partikeloxidation während des Partikelübertrages auf das Substrat. Die Untersuchungsergebnisse belegen die Eignung des entwickelten iCPC Verfahrens als Alternaive zu heute industriell eingesetzten Innenbeschichtungsverfahren. Die Gruppe der Beschichtungtechnologien für rotationssymmetrische Bauteile wird somit um das Elektronenstrahl gestützte iCPC-Verfahren als eigenständige Beschichtungstechnik erweitert, Bild 7-1.



**Bild 7-1:** Mit der iCPC erweiterte Einteilung der Verfahren zur Laufflächengestaltung von ZKG [Wol98, Sac98]

Die voranschreitenden Entwicklungen im Bereich der Elektronenstrahltechnik und die damit wahrscheinliche Verringerung von Taktzeiten sowie eine noch weiterreichende Steigerung der Energieeffizienz eröffnen dem vorgestellten Beschichtungsverfahren viele weitere Anwendungsfelder. Diese sind überall dort zu erwarten, wo der Anwendungszweck Schichten bis tief in Strukturen kleinster Werkstückdurchmesser erforderlich macht.

Fortschritte bei der Elektronenstrahlmanipulation, wie schnelle Variation von Fokuslage und Leistungsdichte [Dob01], lassen eine geeignete Prozessregelung erwarten, welche dann quasi-kontinuierliche Beschichtungen ermöglicht.

## 8. Literatur

[Alu98]	C. Kalmer, " <b>Aluminium-Taschenbuch – Grundlagen und Werkstoffe".</b> 15. Auflage, Aluminium-Verlag, 1998
[Ard98]	A. von Ardenne, P. Lenk, M. Neumann, <b>"40 Years von Ardenne EB-Guns - Milestones and Current</b> <b>Applications".</b> Proceedings of the Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1998, S. 13-33, 1998
[Arn97]	R. Arndt, K. Kusebach, R. Rösch, M. Stenzel, " <b>Das Aluminium-Kurbelgehäuse der Audi-Vierzylindermotoren mit</b> <b>1,6 und 1,8I Hubraum".</b> MTZ Motorentechnische Zeitschrift, Band 58, Heft 10, S. 600-606, 1997
[Arn99]	J. Arnold, R. Volz, " <b>Laser powder technology for cladding and welding".</b> Journal of Thermal Spray Technology, Band. 8, Heft 2, S. 243-248, 1999
[Arz94]	V. M. Arzhakova et. al., <b>"Electron Beam Melting and Casting of Zirconium and Titanium</b> <b>Alloys".</b> Proceedings of the Conference Electron Beam Melting and Refining, State of the Art 1994, 1994
[Ask96]	D. R. Askeland, " <b>Materialwissenschaften".</b> Spektrum Akademischer Verlag, 1996
[Ass89]	D. N. Assynis, <b>"Thin thermal barrier coatings for internal combustion engine</b> <b>components".</b> International Journal of Materials and Product Technology, Band 4, Heft 3, S. 232-243, 1989
[Bab00]	Z. Babiak, T. Duda, W. Unterberg, " <b>Plasmaspritzen".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 96-107, 2000
[Bab00b]	Z. Babiak, " <b>Flammspritzen".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 46-53, 2000
[Bae96]	H. D. Baehr, K. Stephan, " <b>Wärme- und Stoffübertragung".</b> 2. Auflage, Springerverlag, 1996

[Bar83]	N. M. Baron, A. A. Ponomarewa et al, " <b>Physikalisch-chemische Werkstoffdaten".</b> Verlag Chemie, 1983 (russisch)
[Bar01]	G. Barbezat, J. Schmid, " <b>Plasmabeschichtungen von Zylinderkurbelgehäusen und ihre</b> <b>Bearbeitung durch Hohnen".</b> MTZ Motorentechnische Zeitschrift, Heft 62, S. 314-320, 2001
[Bar01a]	G. Barbezat, " <b>Plasmabeschichtungen von Zylinderkurbelgehäusen – Stand der</b> <b>Technik und der Industrialisierung".</b> VDI-Berichte Nr. 1612, S. 97-105, 2001
[Bec94]	G. Bechtloff, H. A. Bick, Th. Knaak, "Die Spritzpartikelgeschwindigkeit unterschiedlicher Thermischer Spritzverfahren unter besonderer Berücksichtigung des Hypersonic-Spray-Systems". METALL, Heft 5, 1994
[Bec02]	M. Beckert, " <b>Vom elektrischen Ei zum Elektronenstrahlschweißen".</b> Schweißen & Schneiden, Heft 8, 2002
[Ber00]	H. W. Bergmann, B. Aumüller, A. Lang, <b>"Thermal Spraying of Freestanding Parts for the Automobile</b> <b>Industry".</b> Conference-Report: Spray Deposition and Melt Atomization, S. 367-378, 2000
[Bes00]	F. Beste, W. Schöffmann, R. Marquard, " <b>Leichtbau – eine neue Herausforderung für PKW-Hochleistungsmotoren".</b> Gießerei-Praxis, Heft 5, S. 2003-2007, 2000
[Bör97]	N.N., <b>"Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures".</b> Band Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Landolt-Börnstein (New Series), 1997
[Bra98]	W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, HJ. Grabke, G. Matthäus, <b>"The Oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAIY</b> <b>coatings".</b> Surface and Coatings Technology, Band 94/94, Heft 1-3, S. 21-26, 1998
[Bus00]	M. Bußmann, K. Möhwald, " <b>Beschichtungen aus der Dampfphase".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 199-222, 2000
[Byr94]	L. Byrnes, M. Kramer, "Method and apparatus for the application of thermal spray coatings onto aluminium engine cylinder bores". Thermal Spray Ind. Applications, Proc. Of. 7 <sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Boston, S. 39-42, 1994

[Cha80]	B. Champagne, R. Angers, "Fabrication of Powders by the Rotating Electrode Process". The International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, Band 16, Heft 4, S. 359 – 367
[Coo97]	K. P. Cooper, J. D. Ayers, <b>"Rapidly spinning dish targets fine powders".</b> Metal Powder Report, Band 52, Heft 3, S. 18-21, 1997
[Dal82]	S. Dalaire, <b>"Thin Solid Films".</b> Heft 95, S. 237, 1982
[Dil02]	U. Dilthey, A. Goumeniouk, "Strahlausbildung beim Elektronenstrahlschweißen – Vermessung und mathematisches Modell". Schweißen & Schneiden, Heft 8, 2002
[Dob01]	D. v. Dobeneck, T. Löwer, V. Adam, "Elektronenstrahlschweißen – Das Verfahren und seine Anwendung für höchste Produktivität". Verlag Moderne Industrie, 2001
[Dor02]	M. R. Dorfman, <b>"THERMAL SPRAY".</b> Advanced Materials & Processes, Heft 9, S. 66 – 68, 2002
[Dub02]	N. N., <b>"DUBBEL interaktiv 2.0".</b> basierend auf 20. Auflage, Springer Verlag, 2002
[DVS01]	N. N., " <b>Thermische Spritzverfahren für metallische und nichtmetallische Werkstoffe".</b> DVS Merkblatt 2301, 2001
[Dyk98]	R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, <b>"Gas Dynamic Principles of Cold Spray".</b> Journal of Thermal Spray Technology, Band 7, Heft 2, S. 205-212, 1998
[EN657]	N.N., " <b>Thermisches Spritzen; Begriffe, Einteilung; Deutsche Fassung EN".</b> Europäische Norm 657, Ausgabe:1994-06
[Erd99]	HD. Erdmann, " <b>Entwicklungspotential des Ottomotors".</b> VDA Technischer Kongress 1999, Themenbereich II: Energie und Umwelt, IAA, 1999
[Fei01]	F. J. Feikus, A. Fischer, " <b>Laserlegieren von Al-Zylinderkurbelgehäusen".</b> VDI-Berichte Nr. 1612, S. 83-95, 2001
[Fis99]	A. Fischer, " <b>Die Substitutionsentwicklung des Aluminiums in Pkw-Motoren".</b> Automobiltechnische Zeitschrift, Band 101, Spezialwerkstoffe im Automobilbau 1999/2000, Seite 34-37, 1999

[Fle74]	M. C. Flemmings, " <b>Solidification Processing".</b> McGraw-Hill, 1974
[Flo03]	S. Flor, " <b>Beitrag zum Verschleißverhalten von plasmagespritzten</b> <b>Zylinderlaufflächen im Diesel-Motorbetrieb".</b> Cuvillier Verlag, 2003
[Fuc98]	H. Fuchs, " <b>Leichtmetall –Druckguß: Nutzung von Werkstoffreserven".</b> Gussprodukte '98, S. 189-190, 1998
[Fuc03]	H. Fuchs, "Werkstoffentwicklung zukünftiger Leichtmetallmotorblöcke und Zylinderköpfe – Fragen und Antworten". VDI-Berichte Nr. 1718, S. 107-126, 2003
[Fuk97]	Y. Fukui, N. Yamanaka, Y. Enokida, " <b>Bending strength of an Al-Al3Ni functionally graded material".</b> composites, Part B: engineering, Band 28B, Heft 1/2, 1997
[Gas89]	R. Gassmann, M. Schlaszus, S. Nowotny, " <b>Ventilpanzern durch Auftragschweißen mit CO2-Laser".</b> Schweißtechnik, Berlin-Ost, Band 39, Heft 1, S. 32-35, 1989
[Gna92]	P. Gnauk, A. Uelze, "Verschleißverbesserung gespritzter Schichten durch Elektronenstrahlschmelzen". DVS, Schweißen und Schneiden, Band 44, Heft 4, S. 220 – 223, 1992
[Gru96]	B. Grünewald, R. Heigl, F. Dausinger, H. Hügel, "Beschichtung mit CO2- und Nd:YAG-Hochleistungslasern". Härterei-Technische Mitteilungen - HTM, Band 51, Heft 4, S. 238-244, 1996
[Got98]	G. Gottstein, " <b>Physikalische Grundlagen der Materialkunde".</b> Springer Verlag, 1998
[Hae87]	R. A. Haefer, " <b>Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil I,</b> <b>Beschichtungen von Oberflächen".</b> Werkstoff-Forschung und -Technik, 5. Auflage, 1987
[Her95]	E. Hering, R. Martin, M. Stohrer, " <b>Physik für Ingenieure".</b> 5. überarb. Aufl., VDI-Verlag, 1995
[Hoc93]	M. G. Hocking, "Coatings resistant to erosive/corrosive and severe environments". Surface and Coating Technology, Band 62, Heft 1-3, S. 460-466, 1993
[Hor94]	E. Hornbogen, " <b>Werkstoffe, Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-,</b> <b>Polymer- und Verbundwerkstoffe".</b> 6. Auflage, Springer Verlag, 1994

[Hum99]	K. Hummert, W. Frech, M. Schwaigert, "Industriell hergestellte sprühkompaktierte Aluminiumlegierungen". METALL, 53. Jahrgang, Heft 9, 1999
[Jos00]	L. A. Josefiak, S. Möbus, <b>"Hochgeschwindigkeitsflammspritzen".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 54 - 67, 2000
[Kat75]	T. Z. Kattamis, R. Mehrabian, " <b>Highly undercooled alloys: Structure and properties".</b> Journal of Vacuum Science and Technology, Band 11, Heft 6, Seite 1118-1122, 1975
[Kim94]	M. R. Kim, R. W. Smith, R. C. McCune, <b>"High-Deposition Rate Coating of Aluminium Cylinder Bores".</b> Proceedings of the 7 <sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, S. 43-47, 1994
[Klo96]	M. Kloft, " <b>Die Laufbahngestaltung in Aluminium-Zylinder-Kurbelgehäusen".</b> Leichtbau im Antriebsstrang, Hermann Oetting (Hrsg.), Expert Verlag, S. 51-61, 1996
[Klo01]	M. Kloft, R. Krebs, " <b>Wohing geht es – Anforderungen der Motorenentwicklung an die Gießerei".</b> VDI-Berichte Nr. 1564, S. 199-210, 2001
[Kni03]	S. Knirsch, A. Reustle, H. Kämpfe, M. Hahne, " <b>Anforderungen an Zylinderkopflegierungen für Hochleistungsmotoren".</b> VDI-Berichte Nr. 1718, 2003
[Köh01]	E. Köhler, " <b>Verbrennungsmotoren-Mechanik, Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors".</b> Vieweg Verlag, 2. Auflage, 2001
[Köh01a]	E. Köhler, I. Lenke, J. Niehues, " <b>LOKASIL - eine bewährte Technologie für Hochleistungsmotoren – im Vergleich zu anderen Konzepten".</b> VDI-Berichte Nr. 1612, S. 35-54, 2001
[Kos62]	N. S. Koschliakow; E. B. Gliener; M. M. Smirnow, " <b>Grundlegende Differentialgleichungen der mathematischen</b> <b>Physik".</b> Moskau, 1962 (russisch)
[Kru00]	V. Kruzhanov, <b>"Nachbehandeln von thermisch gespritzten Schichten".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 124-142, 2000

[Küb01]	G. Kübelstein, P. Stocker, F. Rückert, "SILITEC- sprühkompaktierte Zylinderlaufbuchsen aus PM-Aluminium".
	VDI-Berichte Nr. 1612, S. 63–75, 2001
[Len99]	G. Lensch, T. Bady, M. Bohling, "Optiken zum Legieren; Laserlegieren der Laufflächen von Aluminium-Motoren". Laserpraxis, Juni 1999
[Lev97]	Y. Levonsky, G. Effenberg, "Pressure dependent Phase Diagramms of Binary Alloys". ASM International, 1997
[Lie01]	J. H. Lienhard IV, J. H. Lienhard IV, " <b>A Heat Transfer Textbook".</b> Phlogiston Press, Cambridge Massachusetts, http://web.mit.edu/lienhard/www/ahtt.html, 3. Aufl., 2001
[Lin03]	H. Lindner et. al., "UV-Laserbelichtung von Grauguss-Zylinderlaufbahnen von Verbrennungskraftmaschinen". VDI-Berichte Nr. 1764, S. 73-96, 2003
[Lin03a]	N. N., <b>"Thermisches Spritzen".</b> Linde AG, Poster, 2003
[Lip00]	H. Lipowsky, "Werkstoffhandbuch: Nichteisenmetall-Werkstoffe". AUDI AG, 2000
[Mar95]	H. Maruo, Y. Hirata, Y. Matsumoto, "Deformation and Solidification of a Molten Droplet by Impact on a Planar Substrate". Thermal Spraying, Conference Proceedings, S. 341-346, 1995
[Mar03]	Th. Martin, R. Weber, RW. Kaiser, " <b>Dünnwandige Zylinderblöcke aus Gusseisen".</b> VDI-Berichte Nr. 1718, S. 157-166, 2003
[Mas56]	J. J. Masters, "Problem of Intense Heating of a Slab Accompanied by Change of Phase". Journal of Applied Physics, Band 27, Heft 5., S. 477-484, 1956
[Mas92]	T. B. Massalski, et al., <b>"Binary Alloy Phase Diagrams".</b> ASM International, 2. Ausgabe, Band 1-3, 1992
[Maw04]	N. N., " <b>Matweb".</b> http://www.matweb.com, 2004
[Max99]	N.N., <b>"maxon motor - Hauptkatalog 1999".</b> Firma maxon motor GmbH, 1995

[Mla96]	G. Mladenov, V. Vassileva, K. Vutova, T. Nikolov, "Investigations of refining processes during electron beam melting"
	Vacuum, Band 4, Heft 6-8, S. 825-828, 1996
[Miy97]	I. Miyamoto, S. Fujimori, K. Itakura, "Mechanism of dilution in laser cladding with powder feed". Laser materials processing conference, ICALEO `97, Band 83, S. 1-10, 1997
[Mül99]	M. Müller, "Quasi-monolitischer Werkstoffübergang von Aluminium zu Eisen". ATZ/MTZ Sonderheft: System Partners, S. 28-31, 1999
[Mül01]	M. Müller, "Thermisch gespritzte "Multi-Layer"-Zylinderlaufbuchsen – ein neuer Ansatz für moderne Zylinderlaufflächen". VDI-Berichte Nr. 1612, S. 55-61, 2001
[Mun96]	A. Munutz, R. Abbaschian, "Microstructure of Cu-Co alloys solidified at various supercoolings". Metallurgical and Materials Transactions A, Band 27 A, Heft 12, S. 4049-4059, 1996
[Neu01]	HJ. Neußer, <b>"Kurbelgehäuse-Gießtechnik im Hochleistungsmotorenbereich".</b> VDI-Berichte Nr. 1564, S. 39-52, 2001
[Nis99]	Y. Nishida, G. Ohira, " <b>Modelling of Infiltration of Molten Metal in Fibrous Preform by</b> <b>Centrifugal Force".</b> Acta Materialia, Band 47, Heft 3, Feb., 1999
[NN78]	N.N., " <b>Das Schweißen im Maschinenbau."</b> Handbuch in 4 Bänden, Bd.1., Verlag Technik, 1978 (russisch)
[NN96]	N.N., "Gußeisenschicht auf Alu-Zylindern. Verringerung von Verschleiß in den Zylinderlaufbuchsen von Motoren". Blick durch die Wirtschaft, Band 39, Heft 244, S. 12, 1996
[NN99]	N.N., <b>"Thermisches Spritzen gegen Verschleiß und Korrosion".</b> Ingenieur-Werkstoffe, Heft 4, Sept., S. 20 - 21
[NN01]	N.N., <b>"Durchbruch für Beschichtung von Zylinderbohrungen".</b> ALUMINIUM, Heft 9, S. 674-678, 2001
[NN03]	N.N., <b>"Halleffekt Aufnehmer, 1 GT, Zahn-Sensor".</b> RS-Components GmbH, 2003

[OME97]	N. N., " <b>OMECA – Gerätebeschreibung zum OMECA-MikroCAD".</b> OMECA Messtechnik GmbH, 1997
[Ohr96]	G. Ohrnberger, A. Rehr, A. Schneider, <b>"Leichtbaukurbelgehäuse mit Lokasil-Technologie".</b> Leichtbau im Antriebsstrang, Hermann Oetting (Hrsg.), Expert Verlag, S. 94-103, 1996
[Paw99]	L. Pawlowski, " <b>Thik Laser Coatings".</b> Journal of Thermal Spray Technology, Band 8, Heft 2, S. 279-295, 1999
[Pen00]	O. Penning, "Verfahren des Auftragschweißens – Schutzschichten gegen Korrosion und Verschleißbeanspruchung". DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 186 - 198, 2000
[Pis03]	S. Pischinger, H. J. Ecker, " <b>Zukünftige Motoren – Anforderungen an Werkstoffe und Gießtechnik".</b> VDI-Berichte Nr. 1718, S. 1-15, 2003
[Rei00]	E. Reinhold, J. Richter, H. Waydbrink, E. Zschieschang, "Reflection Enhancement of Aluminium Strips by EB-PVD in Highly Productive Industrial Lines". International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2000, San Diego, USA, 2000
[Ros83]	T. Rosenqvist, " <b>Thermochemical Data for Metallurgists".</b> Tapir-Verlag, 3. Auflage, 1983
[Sac98]	A. Sach, FJ., Feikus, " <b>Laufflächenbildung in Aluminium-Motorblöcken".</b> Motortechnische Zeitschrift, Band 59, Sonderausgabe: Werkstoffe im Automobilbau, S. 72-74, 1998
[Sch77]	S. Schiller, " <b>Elektronenstrahltechnologie".</b> Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 1977
[Sch00]	H. Schultz, " <b>Elektronenstrahlschweißen".</b> DVS Verlag, 2000
[Sin02]	J. Singh, D. E. Wolfe, " <b>NET-SHAPE RHENIUM FABRICATION BY EB-PVD".</b> Advanced Materials & Processes, S. 39 – 42, 2002
[Spa01]	S. Spangenberg, G. Schuller, "(G)rauguß-Laufbuchsen – Lösung für extreme Anforderungen bei Benzin- und Dieselanwendungen". VDI-Berichte Nr. 1612, 2001

[Ste63]	HD. Steffens, " <b>Haftung und Schichtaufbau beim Lichtbogenflammspritzen".</b> TU Hannover, 1963
[Sto97]	P. Stocker, F. Rückert, K. Hummert, " <b>Die neue Aluminium-Silizium-Zylinder-Laufbahn-Technologie für</b> Kurbelgehäuse aus Aluminiumdruckguss". Motorentechnische Zeitung MTZ, Band 58, Heft 9, S. 502-508, 1997
[Sto02]	P. Stoll, FrW. Bach, Th. Krüssel, " <b>Schnellthermoanalyse massiver Werkstoffe".</b> METALL, 56. Jahrgang, 4/2002
[Stö98]	H. Stöcker, <b>"Taschenbuch der Physik".</b> Verlag Harri Deutsch, 1998
[Teg00]	G. Tegeder, " <b>Lichtbogenspritzen".</b> DGM: Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag, S. 80 - 95, 2000
[Tri98]	N. P. Trigub, et. al., "Refining titanium in electron beam furnaces with an intermediate crucible". Advances in Special Electrometallurgy, Band 14, S. 82-85, 1998
[Tuc02]	R. C. jr. Tucker, " <b>SURFACE ENGINEERING".</b> Advanced Materials & Processes, April, S. 36 – 38, 2002
[USP75]	I. D. Clark, United States Patent, Patent Number: 3,887,667; 1975
[USP95]	Mc Cune jr. et al. United States Patent, Patent Number: 5,466,906; 1995
[Ved94]	DN. Vedernikov, VA. Shliakhtov, " <b>Die Lösung tribologischer Probleme für Verbrennungsmotoren:</b> gegenwärtiger Stand und Perspektiven der Motorenfertigung". Trenie i Iznos, Band 15, Heft 1, S. 138-148, 1994
[Ver99]	R. Versemann, "Beitrag zum automatisierten autogenen Brennschneiden unter Wasser". Fortschritt-Berichte VDL Nr. 513, 1999
[Wan97]	Q. Wang, J. Jin, "In Situ Gradient Double-Layer Composites of AI-Fe Alloy by Centrifugal Casting". Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Band 7, Heft 1, 1997
[Win99]	M. Winterkorn, Th. Lampe, " <b>Werkstoffentwicklung im Automobilbau".</b> Dresdner Leichtbau-Symposium, 1999

[Wol98]	C. Wolf, E. Lugscheider, "Innenbeschichtung von Aluminium-Motorblöcken mittels PVD-Technik (Teil 1)". Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Band 89, Heft 7, S. 2310-2319, 1998
[Wol98a]	C. Wolf, "Innenbeschichtung von Aluminium-Motorblöcken mittels PVD-Technik (Teil 2)". Galvanotechnik, Eugen G. Leuze Verlag, Band 89, Heft 8, S. 2660-2667, 1998
[Zhu96]	G. V. Zhuk, P. A. Pan, N. P. Trigub, V. I. Kostenko, "Physical fundamentals of joining metals to ceramics in electron beam casting from a dispersed melt". Advances in Special Electrometallurgy, Band 12, Heft 1, S. 29-32, 1996
[Zhu97]	G. V. Zhuk, P. A. Pan, N. P. Trigub, "Bonding steel to titanium by electron beam dispersion of the melt". Advances in Special Electrometallurgy, Band 13, Heft 3, S. 128-130, 1997

## Lebenslauf

<b>Name:</b> Geburtstag: Geburtsort: Staatsangehörigkeit: Familienstand: Eltern:	Thomas Bernhard Krüssel 4.12.1971 Haselünne deutsch ledig Bernhard Krüssel Veronika Krüssel, geb. Wenker
Schulbildung:	
8/1978 - 7/1982 8/1982 - 6/1991	Grundschule St. AntoniusGeesteGymnasium Marianum ; Abitur am 27.05.1991Meppen
Grundwehrdienst:	
7/1991 - 6/1992	Grundausbildung:Panzerjägerkompanie 310OldenburgStammeinheit:2. PzArtBat 315Wildeshausen
Studium:	
10/1992 - 12/1998	Universität Hannover, Hannover Studium des Allgemeinen Maschinenbaus Schwerpunkte: Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung Abschluss: DiplIng. Maschinenbau
Berufliche Tätigkeit:	
9/1995 - 9/1998	Institut für Werkstoffkunde Hannover studentische Hilfskraft
1/1999 - 7/2001	Lehrstuhl für Werkstofftechnologie Dortmund Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Abteilung Schweißtechnik
8/2001 - 4/2004	Institut für Werkstoffkunde Hannover Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgruppe Mechanische Prüfung