

**Plasmaspritzen reaktiver, mechanisch legierter
Pulver zur Herstellung verschleißbeständiger
Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe**

Von der Fakultät für Maschinenbau

der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Thomas Wenz, geb. Rothardt

geboren am 23.01.1969 in Speyer

2009

Referent: Prof. Dr.-Ing. Fr.-W. Bach

Koreferent: Prof. Dr.-Ing. B. Wielage

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. E. Reithmeier

Tag der Promotion: 31.10.2008

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Arbeit am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie (LWT) der Technischen Universität Dortmund und dem Institut für Werkstoffkunde (IW) der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.

Besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr.-Ing. Friedrich-Wilhelm Bach für die Aufgabenstellung, die Unterstützung und den Freiraum, den er mir während der Zeit an den beiden Instituten gewährte.

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Wielage danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats und seiner hierfür eingebrachten Zeit, sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. E. Reithmeier für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ein großer Dank gilt allen Kollegen und Mitarbeitern des LWT und des IW, die mit Ihrer Arbeit in vielfältiger Weise unterstützt haben. Herrn Dr.-Ing. Kai Möhwald, Dr.-Ing. T. Duda und Dr.-Ing. Z. Babiak für die fachlichen Diskussionen und Anregungen sowie Herrn Dipl.-Ing. Jörg Lüdeker und Herrn Roland Freitag für die große Unterstützung an der Beschichtungsanlage.

Meiner Frau Manuela danke ich ganz besonders für Ihre Geduld und ihr Verständnis, wodurch Sie mich bei der während der ganzen Zeit so wunderbar unterstützt hat. Meinen Eltern danke ich für die Hilfe und deren immerwährende Aufmunterung.

Dortmund, September 2009

Kurzfassung

Das größte Wachstumspotential der thermischen Beschichtungsindustrie liegt in der Entwicklung neuer und in der Optimierung bestehender Beschichtungswerkstoffe und -prozesse. Im Vordergrund stehen dabei hauptsächlich die Verbesserung der Schichteigenschaften, der Energie- sowie Materialeffizienz. Als Herausforderung an aktuelle Entwicklungen gilt im Besonderen die Erhöhung der Haftfestigkeit gespritzter Schichten bei gleichzeitig minimiertem Energieaufwand und hoher Auftragsrate. Der Prozess der Self-propagating-High-temperature-Synthesis (SHS) bietet eine geradezu ideale Plattform, um die angestrebten Ziele verwirklichen zu können. Beim SHS-Prozess werden Stoffsysteme eingesetzt, deren Bestandteile eine exotherme Reaktion eingehen. Produkte dieses Prozesses können Ausgangsstoffe für das thermische Spritzen sein, wie es bei der Pulverherstellung seit einigen Jahren der Fall ist [1, 2]. Wird der Spritzvorgang mit dem SHS-Prozess gekoppelt, lassen sich die Vorteile der reaktiven Prozessführung direkt beim Schichtaufbau ausnutzen. Die exotherme Reaktion führt zu einer Erhöhung der Enthalpie der Partikel im Spritzstrahl. Positive Folgen davon sind die Durchschmelzung der Partikel, die Verbesserung der Haftung bei gleichzeitiger Möglichkeit einer Verminderung der zugeführten Energie. Geeignete Stoffsysteme müssen die Fähigkeit zur exothermen Reaktion als auch die Eigenschaft besitzen, als Hauptprodukt eine technisch nutzbare Schichtmatrix zu liefern. Mischungen aus Metalloxiden mit Aluminium vereinen die Anforderungen in einem leicht handhabbaren System. Sie reagieren nach der allgemein formulierten Reaktionsgleichung $2y \text{ Al} + 3 \text{ Me}_x\text{O}_y \Rightarrow 3x \text{ Me} + y \text{ Al}_2\text{O}_3$ welche nach ihrem Erfinder Hans GOLDSCHMIDT, 1898, benannt ist [3, 4]. Die GOLDSCHMIDT-Reaktion lässt eine große Bandbreite an Metalloxiden als Edukte zu, aus denen die Oxide (Cr_2O_3), NiO, (V_2O_5) und (MoO_3) wegen ihrer hohen Reaktionsenthalpie von besonderem Interesse sind. Vanadiumoxid (V_2O_5) und Molybdänoxid MoO_3 erreichen die höchsten, auf die Masse der Edukte bezogenen, Reaktionsenthalpien von ca. -4500 bis -4700 kJ/kg erreichen. Das Hauptprodukt der Reaktion (Al_2O_3) ist ein bevorzugter Werkstoff für Verschleißschutzschichten. Aus dem entstehen-

den Metall (Me) können durch geeignete Prozessführung Folgeprodukte wie Aluminide oder sogar Metallkarbide oder -nitride entstehen. Gelingt es, sie als Hartphasen in die Matrix zu integrieren, kann das Verschleißschutzverhalten der Schicht zusätzlich verbessert werden. Die Pulverherstellung lässt bei einfacher Handhabbarkeit der Materialien eine große Variation hinsichtlich der Pulvercharakteristika, wie Partikelgrößen und Massenverteilung oder Kornform zu, welche erheblichen Einfluss auf die entstehende Schicht ausüben. Als geeignetes, variables Verfahren zur Schichtherstellung erweist sich das Plasmaspritzen wegen der hohen thermischen sowie kinetischen Energien im Spritzstrahl. Aus diesem Grund sollen in der vorliegenden Arbeit neue Schichtsysteme aus Metalloxid-Aluminium-Pulvern mittels des Plasmaspritzverfahrens erzeugt werden. Die einstellbare, reaktive Prozessführung erlaubt dabei, die gewünschte Verbesserung der Schichteigenschaften, höhere Dichte, geringere Porosität, höhere Haftzugfestigkeit, gesteigerte Verschleißbeständigkeit bei gleichzeitiger Auftragswirkungsgradsteigerung zu erreichen. Die Schichtergebnisse werden durch licht- und rasterelektronenmikroskopische und röntgendiffraktometrische Verfahren untersucht.

Schlagworte: Plasmaspritzen, Hochtemperatursynthese, Verschleißbeständige Beschichtungen

Abstract

The highest growth potential in thermal spray industry is related to the development of new materials and optimization of existing spray materials and processes. Focus point is mainly on the improvement of coating characteristics and energy and material efficiency. Nowadays it is still a challenge actual developments to improve the bonding strength with simultaneous minimized energy consumption and high deposition rate.

Self propagating high temperature synthesis (SHS) is especially suitable to benefit from released energy in the spraying process. Within the SHS-process material systems are used which components are able to form an exothermic chemical reaction. Products could be materials ready to use for thermal spraying. This is common practice since several years [1, 2]. If the spray process is linked with the SH-Synthesis the benefits of the reactive spraying could be used directly in the building-up of the coating. The exothermic reaction leads to an increase of thermal energy in the spray particle in the beam. Positive effects out of that fact should be complete melting of the particles, an enforced bond strength with the possibility to reduce energy at the same time. Suitable material systems should show the ability to react exothermic. Furthermore, they should result in a product, which forms a coating material of technical interest. At present most commonly used spray material with exothermal reaction is Ni+Al. However, the highest amount of heat is produced in the reactions of aluminium and metal oxides. Of special interest are Cr_2O_3 , NiO, MoO_3 and V_2O_5) because of their obtainable high reaction energies. Furthermore products of the reaction are of special, functional interest like NiAl and other metal-aluminides as bonding agent and reinforcing matrix component or alumina to form a wear resistant coating. To assure good contact between reacting substances (Al/Oxides) powders for plasma spraying were prepared by mechanical alloying.

Calorimetric investigations of plasma sprayed coatings prove that during the spray process Al reacts exothermically with oxides. Increase of oxide contents improves coating adhesion/cohesion properties, hardness, and reduction of

porosity. Suitable materials compositions should have the ability to make an exothermic reaction and in addition should produce technical useful coating material as a main product. Mixtures of aluminium with metal oxides combine these demands in a system, which can be handled easily. Generally speaking, they react according to the reaction equation $2y \text{ Al} + 3 \text{ Me}_x\text{O}_y \Rightarrow 3x \text{ Me} + y \text{ Al}_2\text{O}_3$. This formula is dedicated to their inventor Hans GOLDSCHMIDT, 1898 [3, 4]. The GOLDSCHMIDT-reaction offers a great variability concerning the oxide, which is used as an educt. Chromiumoxide (Cr_2O_3), nickeloxide (NiO), vanadiumoxide (V_2O_5) and molybdenumoxide (MoO_3) show a high reaction enthalpy. This is of special interest. V_2O_5 and MoO_3 reach the highest specific (related on the mass of the educts) reaction enthalpy of approx. -4500 to -4700 kJ/kg. One of the main products, Al_2O_3 , is likely used for wear resistant coatings. The second main product, pure metal (Me), could form following products, like aluminides, carbides or even nitrides, in dependency of the reaction partners. If they could be formed in the coating, the wear resistance could be additionally improved. The powder production offers a variation of the powder characteristic, like particle sizes, mass distribution or grain morphology, which strongly influences the coatings characteristics. As suitable process, an atmospheric plasma spray process offers great variety concerning thermal and kinetic energy in the spray beam. In this work new coatings concepts should be worked out on the base of aluminium-metal oxide-composite powders sprayed with APS. The adjustable reactive spraying method allows, to reach the desired improvement of coating characteristics, like higher density, lower porosity with simultaneously increased higher deposition efficiency. Results are discussed on the base of light microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and X-ray structure analysis (XRD).

Keywords: Plasma Spraying, Self-propagating High Temperature Analysis (SHS), wear-resistant coatings

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

| Zeichen | Einheit | Bedeutung |
|---------------|-------------------|--|
| b | - | Verhältniszahl |
| Δ | - | Differenz |
| λ | W/m K | Wärmeleitfähigkeit |
| ν | nm | Wellenlänge |
| ρ | kg/m ³ | Dichte |
| ϵ | - | Korrekturfaktoren |
| s | - | Standardabweichung |
| π | - | Kreiszahl Pi |
| A | m ² | Fläche |
| C | kJ/K | Wärmekapazität |
| c | kJ/kg K | spezifische Wärmekapazität |
| d | - | Differential |
| \varnothing | m | Durchmesser |
| E | J | Energie |
| exp | - | Exponentialfunktion |
| G | kJ | freie Enthalpie (GIBBS'sche Enthalpie) |
| H | J | Enthalpie bei konstantem Druck |
| m | kg | Masse |
| M | kg/mol | molare Masse |
| n | - | Teilchenzahl |
| p | Pa | Druck |
| Q | J | Wärmemenge |
| \dot{Q} | J/s | Wärmestrom |
| q | J/kg | spezifische Wärmemenge |
| \dot{q} | J/kg s | spezifischer Wärmestrom |
| T | K | Temperatur |
| \dot{V} | m ³ /s | Volumenstrom |

X

| | | |
|---|---|---|
| w | - | Massenanteil ¹ |
| x | - | Stoffmengenanteil ¹ , Feinheitsmerkmal |
| X | - | Umsatz |

¹Der Massenanteil, bzw. der Stoffmengenanteil sind die derzeit gültigen Angabe einer massenbezogenen, bzw. anzahlbezogenen Stoffmengenangabe; veraltet sind die Angaben 'Massen-%' oder 'Gew,-%', bzw. 'Atom-%' oder 'Molenbruch' [5]

Indizes

| Zeichen | Bedeutung |
|---------|-------------------|
| 0, 1, 2 | Zustand 0, 1, 2 |
| 298 | bei 298 K |
| ad | adiabat |
| Ar | Argon |
| BR | Brenner |
| c | Reaktionsfront |
| erf | erforderlich |
| f | Bildung |
| ges | gesamt |
| I | Inertsubstanz |
| i | Zählvariable |
| M | Mischung |
| max | maximal |
| p | konstanter Druck |
| Pl | Plättchen |
| r | Reaktion |
| RE | Reaktionseinheit |
| rel | relativ |
| S | Schmelzpunkt |
| U | Umgebung |
| V | Verdampfungspunkt |

Abkürzungen

Abkürzung Bedeutung

| | |
|------|---|
| AR | Auftragrate |
| AES | Atom-Emissions-Spektroskopie |
| APS | Atmosphärisches Plasmaspritzen |
| AWG | Auftragwirkungsgrad (Deposition Efficiency, DE) |
| CMC | Ceramic-Matrix-Composite (Keramik-Matrix-Verbundwerkstoff) |
| DC | Gleichstrom |
| DTA | Differential-Thermo-Analyse |
| EDS | Energiedispersive Spektroskopie (Energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDX) |
| HF | Hochfrequenz |
| ICP | Induktiv gekoppeltes Plasma |
| LM | Lichtmikroskopie |
| MMC | Metal-Matrix-Composite (Metall-Matrix-Verbundwerkstoff) |
| REM | Raster-Elektronen-Mikroskopie |
| SA | Spritzabstand |
| SD | Schichtdicke |
| SHS | Self-propagating-High-temperature-Synthesis (Selbsterhaltende Hochtemperatur-Synthese) |
| slpm | Standard Liter pro Minute |
| VPS | Vakuum-Plasmaspritzen |
| XRD | Röntgen-Diffraktometrie |

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Stand der Wissenschaft und Forschung | 3 |
| 2.1 | Verbundwerkstoffe | 3 |
| 2.2 | Thermische Spritztechnik | 4 |
| 2.2.1 | Plasmaspritzen | 6 |
| 2.3 | Reaktive Prozessführung beim thermischen Spritzen | 16 |
| 2.3.1 | Self Propagating High Temperature Synthesis | 17 |
| 2.4 | Mechanisches Legieren | 22 |
| 3 | Motivation und Zielsetzung | 25 |
| 4 | Thermodynamische Grundbetrachtungen | 27 |
| 4.1 | Aluminothermische Reaktion | 31 |
| 5 | Untersuchungsmethodik | 37 |
| 5.1 | Kalorimetrie | 37 |
| 5.2 | DPV 2000 Messsystem | 39 |
| 5.3 | Differentialthermoanalyse | 41 |
| 5.4 | Lichtmikroskopie, digitale Bildanalyse und Verteilungen | 43 |
| 5.5 | Rasterelektronenmikroskopie | 45 |
| 5.6 | Röntgendiffraktometrie | 47 |
| 6 | Angewandte mechanisch-legierte Spritzwerkstoffe | 49 |
| 6.1 | Mechanisch legierte Pulver auf Aluminium-Basis | 49 |
| 6.2 | Charakterisieren der Al-Oxid-Verbundpulver | 51 |
| 6.2.1 | Morphologie der Al-Oxid-Verbundpulver | 51 |
| 6.2.2 | Geometrische Analyse der Al-Oxid-Verbundpulver | 55 |
| 6.2.3 | Energetische Analyse der Al-Oxid-Verbundpulver | 59 |
| 7 | Reaktiv gespritzte Schichten | 66 |
| 7.1 | Parameterauswahl für den Plasmaspritzprozess | 66 |

| | |
|---|------------|
| 7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid- Verbundpulver | 72 |
| 7.2.1 Element- und Phasenanalyse der Schichten bei Verwen- dung von Al-Oxid-Verbundpulvern | 81 |
| 7.2.2 Analyse der Schichteigenschaften unter Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulvern | 97 |
| 8 Zusammenfassung und Ausblick | 102 |
| Abbildungsverzeichnis | 105 |
| Tabellenverzeichnis | 109 |
| Literaturverzeichnis | 110 |

1 Einleitung

Die Oberflächentechnologie hat sich im Bereich der Werkstoffwissenschaften zu einer führenden Disziplin entwickelt. In nahezu sämtlichen industriellen Branchen wird das Prinzip der Auftrennung der Funktionen des Grundwerkstoffs und der Oberfläche angewendet. Der Grundwerkstoff übernimmt dabei die tragende Funktionen; die Oberfläche erfüllt Anforderungen in vielerlei Hinsicht, wie z. B. der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit, der Optik, der Haptik, der elektrischen Isolation oder der Wärmedämmung.

Das Erzeugen von Schichten kann durch vielfältige Verfahren vorgenommen werden. Eine Methode zur Erzeugung dünner Schichten im Bereich von mehreren 100 Mikrometern besteht im Anwenden der Verfahren der thermischen Spritztechnik. Sie bieten, im Vergleich zu PVD, bzw. CVD-Verfahren oder dem Auftragschweißen, den Vorteil, dass sich Schicht- und Substratwerkstoffe nahezu beliebig kombinieren lassen. Thermisch gespritzte Schichten bieten daher eine flexible Lösung auch auf schwer zu beschichtenden Substratwerkstoffen. Werkstoffe des Leichtbaus, wie beispielsweise Aluminium- oder Magnesiumlegierungen, stellen erhöhte Anforderungen an das Beschichtungssystem.

Im Bereich der thermischen Spritztechnik ist insbesondere die Haftung auf diesen Werkstoffen eine aktuelle Herausforderung. Im Wesentlichen wird die Haftung einer thermischen Schicht durch die thermische und kinetische Energie der auftreffenden Partikel bestimmt. Eine Möglichkeit zur Einflussnahme, respektive Erhöhung, der thermischen Energie besteht in der Verwendung von reaktiven Spritzwerkstoffen. Diese Werkstoffe sind in der Lage, aktiviert durch den Spritzprozess, eine chemische, exotherme Reaktion auszubilden, die zu einer Erhöhung der Temperatur der Partikel führt. Die dadurch erhöhte Enthalpie des Spritzwerkstoffs kann zu verbesserten Schichteigenschaften führen.

Werkstoffsysteme auf Basis von Aluminium eignen sich besonders gut zur Beschichtung von Leichtbauwerkstoffen. Spritzwerkstoffe, die aus einer Mischung von Aluminium mit Metalloxiden bestehen und die in der Lage sind, nach der aluminothermischen Reaktion zu reagieren, weisen die oben genannten Bedingungen auf. Darüber hinaus bilden sie ein ideales System ei-

ner Metall-Matrix-Komposit-Schicht, bestehend aus Aluminium bzw. Metall-Aluminiden als Matrixwerkstoff und in-situ synthetisierten Aluminiumoxid-Hartpartikeln.

2 Stand der Wissenschaft und Forschung

Der Stand der Forschung gliedert sich in vier Bereiche: die Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe, die thermischen Spritzverfahren, die reaktive Prozessführung beim thermischen Spritzen und das mechanische Legieren.

2.1 Verbundwerkstoffe

Unter dem Begriff "Verbundwerkstoff" wird i. a. ein Konstruktionswerkstoff verstanden, der aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Phasen oder Werkstoffe besteht. Das Ziel diese Verbindung ist, die unterschiedlichen Vorteile der einzelnen Werkstoffe oder Phasen im Endwerkstoff zu kombinieren und verbesserte Werkstoffeigenschaften zu erhalten [6, 7]. In eine Grundstruktur (Matrix) wird mindestens eine Komponente (z. B. Fasern, Partikel) eingelagert. Matrix und Komponente können jeweils aus Kunststoff, Metall, Keramik oder anderen Werkstoffen bestehen. Im allgemeinen können Verbundwerkstoffe in vier Grundtypen unterschieden werden: Teilchen-, Faser-, Schicht- und Durchdringungsverbund (Abb. 1).

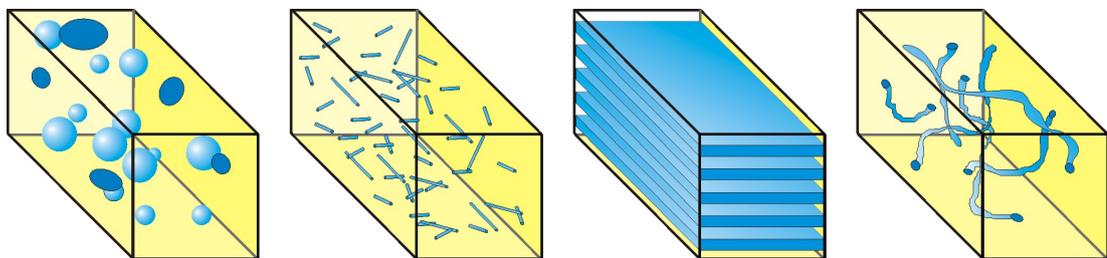


Abbildung 1: Grundtypen der Verbundwerkstoffe: a) Teilchen-, b) Faser-, c) Schicht- und d) Durchdringungsverbund

Beispiele für Verbundwerkstoffe finden sich in der Natur und im alltäglichen Leben. Holz besteht aus einer Lignin-Matrix mit eingelagerten Zellulosefasern und ist dadurch ein hoch beanspruchbarer Bauwerkstoff in Faserrichtung. Quer zu den Fasern zeigt der Werkstoff geringere Festigkeit. Dieses Phänomen der Abhängigkeit der Werkstoffeigenschaften von der Raumrichtung wird Anisotropie genannt. Werden einzelne Schichten aus Holz übereinander und mit ihrer Faserausrichtung jeweils senkrecht zueinander verbunden, entsteht ein sogenannter Schichtverbund (Sperrholz), der in zwei Raumrichtun-

gen (die Faserrichtungen) gleichen Belastungen standhält. Eine völlige Unabhängigkeit von der Raumrichtung für eine Belastung wird durch einen ungeordneten Verbund, wie beispielsweise durch Partikelverstärkung, erreicht. Ein sogenannter Teilchenverbund verhält sich isotrop. Im Falle einer thermisch gespritzten Schicht auf einem Bauteil handelt es sich um eine Sonderform des Schichtverbundes, einer Oberflächenbeschichtung, da der Verbund lediglich aus zwei Schichten besteht, dem Substrat und der Beschichtung.

2.2 Thermische Spritztechnik

Die Verfahren der thermischen Spritztechnik dienen zum Beschichten von Oberflächen, hauptsächlich zum Zweck des Verschleiß- und Korrosionsschutzes. Es werden metallische, keramische und metallkeramische Werkstoffe verarbeitet, die unter Energiezufuhr geschmolzen und im flüssigen Zustand auf ein Substrat beschleunigt werden. Sie bilden beim Abkühlen Schichten auf dem Substrat, die verfahrensbedingt eine geringe Porosität aufweisen. Diese ist vom Partikelzustand beim Auftreffen hinsichtlich der thermischen und kinetischen Energie bestimmt. Der Partikelzustand wird im Wesentlichen vom eingesetzten Verfahren und der gewählten Parameter für die Prozessführung bestimmt [8, 9, 10].

Die Voraussetzung dafür ist, dass die Zusatzstoffe eine stabile flüssige Phase aufweisen und beim Erwärmen nicht sublimieren. In der DIN EN 657:2005 'Thermisches Spritzen; Begriffe, Einteilung' ist die Definition wie folgt formuliert:

Das thermische Spritzen umfasst Verfahren, bei denen Spritzzusätze innerhalb oder ausserhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen *oder für eine geeignete Plastifizierung nur aufgeheizt* und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden. Die Oberflächen werden dabei nicht aufgeschmolzen.

Hier wird die Abgrenzung zu Verfahren der Dünnschichttechnologie, welche Werkstoffe aus der Gasphase abscheiden, zur Auftragschweißtechnik, bei der der Grundwerkstoff aufgeschmolzen wird, deutlich.

Thermische Spritzverfahren haben ihren historischen Ursprung um die Wende vom 19. ins 20. Jahrhundert. Der Schweizer Ingenieur Schoop entwickelte als erster Verfahren zum Pulver- und Drahtspritzen bis zur Anwendungsreife [11]. In den Anfängen des thermischen Spritzens war die Wartung von Maschinenteilen die Hauptaufgabe der neuen Technik. Es wurde versucht, mit gleichen oder ähnlichen Werkstoffen verschlissene Stellen am Werkstück wieder aufzubauen. Mit der Zeit trat die Herstellung von Schichten mit besonderen Eigenschaften in den Vordergrund. Es wurde möglich, an stark beanspruchten Stellen des Werkstücks Schichten zu applizieren, welche den verschiedenen Angriffen standhalten konnten. Bis heute sind die wichtigsten Eigenschaften gespritzter Schichten Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit, Hitzebeständigkeit, Isolationsvermögen und geringe Porosität [9].

Von elementarer Wichtigkeit ist die Haftung der Schicht auf dem Substrat. Noch heute stellt es eine Herausforderung dar, die zu erreichende Haftfestigkeit zu steigern und verlässlich zu prüfen [12, 13].

Zum Erzeugen der gewünschten Schichten hat sich eine Vielzahl von Verfahren und Techniken entwickelt. Sie lassen sich nach verschiedenen Kriterien einteilen und klassifizieren. DIN EN 657:2005 gibt drei Kriterien der Unterscheidung an: die Art des Spritzzusatzes, die Art der Fertigung und der Art der Energieform. Nach der Art des Spritzzusatzes wird unterschieden in Draht-, Pulver-, Schmelzbad-, Schnur- oder Stabspritzen. Bei den Energieträgern wird nach kinetischer Energie, Schmelze, Strahl (Laser), Brennstoff (flüssig und gasförmig) und elektrischer Gasentladung unterschieden. Abbildung 2 zeigt die thermischen Spritzverfahren eingeteilt nach dem Kriterium des Energieträgers. Beim Flamm-, Flammshock- und Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen wird ein Brennstoff-Sauerstoffgemisch, also chemische Energie, als Energieträger eingesetzt. Neben Propan und Wasserstoff wird als gasförmiger Brennstoff häufig Acetylen eingesetzt. Mit letzterem lassen sich Flammentemperaturen bis ca. 3.200 °C erreichen. HVOF-Systeme auf Basis von Flüssigbrennstoffen verwenden Petroleum (A1-Kerosene Jet Fuel) für die Verbrennung. Die in einer solchen Flamme geschmolzenen Werkstoffe, die als Pulver oder Draht zugeführt werden können, werden durch zusätzlich einge-

brachte Druckluft auf das Substrat beschleunigt. Die Verfahren, bei denen elek-

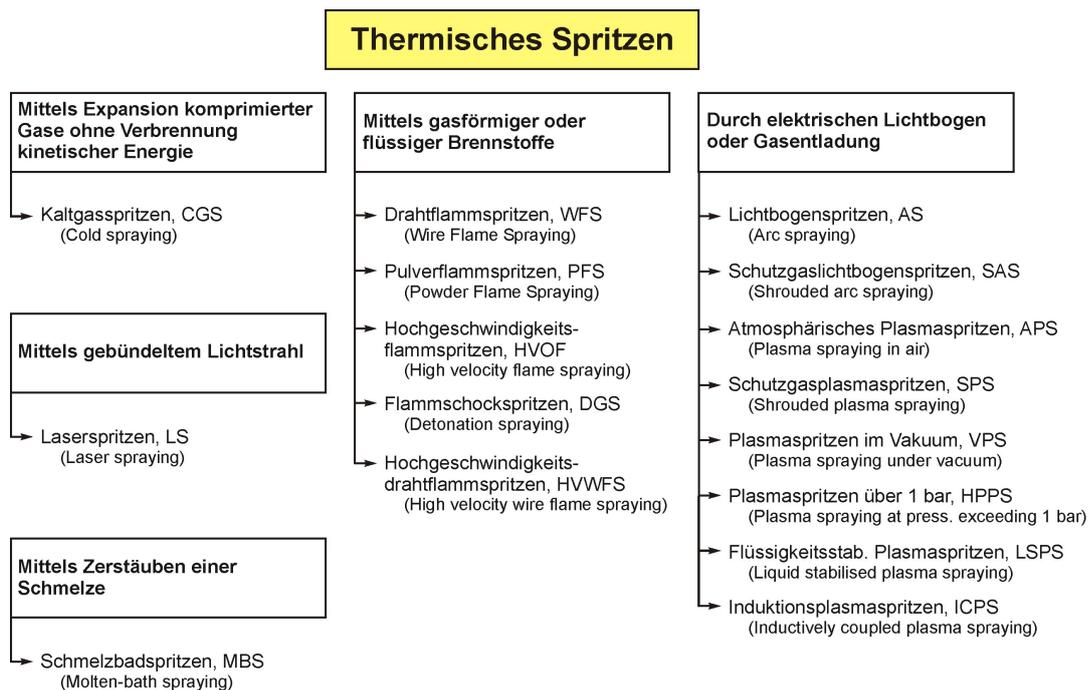


Abbildung 2: Einteilung der thermischen Spritzverfahren nach DIN EN 657:2005

trische Energie als Quelle dient, unterteilen sich in zwei Gruppen: das Lichtbogenspritzen und das Plasmaspritzen. Beim Lichtbogenspritzen wird Draht als Spritzwerkstoff verwendet. An den Enden des Drahtes wird durch die angelegte Spannung ein Lichtbogen erzeugt, der die Enden schmelzen lässt. Wie auch beim Flammspritzen werden die Werkstofftröpfchen mit Hilfe eines Zerstäubergases, i. d. R. Druckluft, auf das Substrat beschleunigt. Beim Vorbeifließen des Zerstäubergases entsteht am Lichtbogen ein Plasma, das aber nicht primär zum Aufschmelzen des Spritzwerkstoffes erzeugt wird.

Der wesentliche Unterschied des Plasmaspritzens gegenüber dem Lichtbogenspritzen besteht darin, dass zwischen zwei fixen Elektroden ein Lichtbogen gezündet wird, der ein Plasma generiert, worin der pulverförmige Spritzwerkstoff erschmolzen wird.

2.2.1 Plasmaspritzen

Als Gase zur Plasmaerzeugung kommen Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff oder Mischungen daraus zum Einsatz. Die Weise mit der mit Hilfe elektrischer Energie ein Plasma erzeugt wird, unterteilt die Plasmaverfahren

nochmals in zwei Gruppen, nämlich in die Hochfrequenz- (HF-) und die Gleichstrom-(DC-)Verfahren. DC-Verfahren arbeiten mit einem Gleichstrom-Lichtbogen, der zwischen der Anode und Kathode brennt und das Plasma initiiert. Das Gas strömt dabei zwischen den konzentrisch angeordneten Elektroden. Über die elektrische Energie wird die Temperatur des Plasmas gesteuert und unterliegt deshalb kaum Limitierungen. Temperaturen von bis zu 20.000 K können im Kern eines Plasmas erreicht werden. Anwendung findet das Plasmaspritzen daher vor allem bei Refraktärmetallen und Keramiken, wie z. B. bei Aluminiumoxid ($T_S = 2.050 \text{ }^\circ\text{C}$)

Abbildung 3 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Plasmabrenners. Im zylindrischen Gehäuse sind die ringförmige Anode und die Stiftkathode angebracht. Beide sind wegen der hohen auftretenden Temperaturbelastung wassergekühlt. Die Kathode ragt in die Anode hinein, sodass ein ringförmiger Spalt entsteht, durch den das Gas zur Plasmaerzeugung strömt. Zwischen der Spitze der Kathode und der Anode brennt der Gleichstromlichtbogen, der das Gas zur Plasmaerzeugung erhitzt, dissoziiert und ionisiert. Spannungen von 50 - 70 V und Ströme von mehreren hundert Ampère ergeben elektrische Leistungen zwischen 15 und 60 kW. Spezielle Brennerkonstruktionen erlauben auch den Betrieb mit höheren elektrischen Leistungen bis zu 100 kW. Nur ein geringer Teil dieser eingebrachten elektrischen Leistung wird letztlich in die zu erschmelzenden Partikel übertragen. Die Verlustwärmern im Plasmaspritzprozess sind vielfältig. Bis zur Hälfte der eingebrachten elektrischen Leistung des Lichtbogens wird über die Elektroden und den Brennerkörper an das Kühlwasser des Brenners übertragen. Der aus der Anode als Freistrahlaustretende Plasmastrahl geht eine Wechselwirkung mit den radial injizierten Partikeln ein. Dabei kann er den Werkstoff bis zum Schmelzpunkt oder auch darüber hinaus erwärmen. Der Freistrahla wechselwirkt allerdings auch mit der Umgebung. Wärme wird in Form von Strahlung, die zum Teil auch im sichtbaren Spektrum vorliegt, als Verlustwärmestrom abgegeben. Durch Konvektion entsteht ein weiterer Verlustwärmestrom, welcher den Plasmafreistrahla kühlt und die umgebende Atmosphäre erwärmt. Die Eindüsung des Spritzwerkstoffs findet bei vielen Brennertypen radial, ausserhalb der

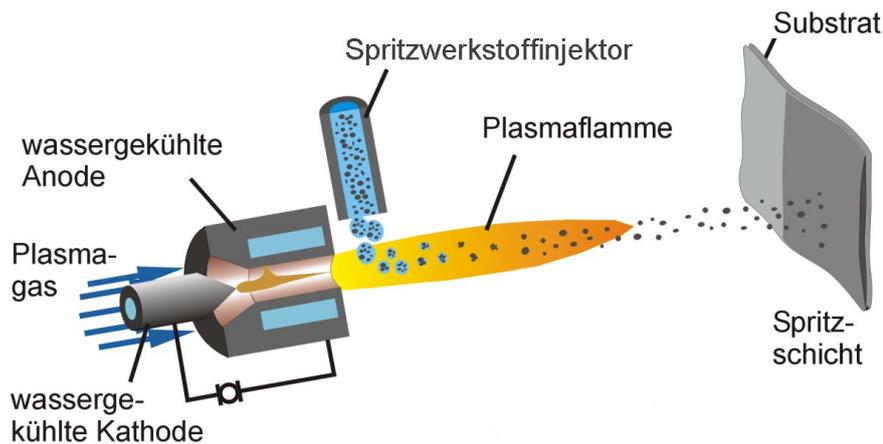


Abbildung 3: Schema eines Plasmaspritzprozesses

Anode, unmittelbar hinter der Anodenbohrung statt. Ein Fördergas, meist Argon, injiziert die Partikel in den Plasmafreistrahl hinein. Dies erfolgt in den meisten Fällen orthogonal, kann aber auch mit negativen (gegen die Strömungsrichtung des Plasmas) oder positiven Winkeln (mit der Strömungsrichtung des Plasmas) erfolgen. Bei manchen Brennern wird durch eine Modifikation der Anode, in Form einer verlängerten Anodenbohrung, eine interne Injektion erreicht. Das bedeutet, dass die Pulver in das strömende Plasma injiziert werden, während dieses den Kanal in der Anode noch nicht verlassen hat. Bei dieser Art der Partikelinjektion wird im allgemeinen eine bessere, gleichmäßigere Aufschmelzung der Werkstoffpartikel erreicht [14].

Die Form der Gas-, bzw. Plasmaaustrittsöffnung in der Anode kann verschiedene Geometrien aufweisen. Bei neueren Brennerkonzepten, wie dem LARGE-Brenner, welcher an der Universität der Bundeswehr in München entwickelt wurde, sind spezielle Gasaustrittsöffnungsgeometrien verwirklicht. Die Plasmaquelle ist mit Lichtbogenlängen von 15, 30 oder 45 cm ausgelegt. Anwendung findet der Breitplasmastrahl in der Oberflächenbehandlung von Folien oder als plasmaunterstütztes CVD-Verfahren (PECVD) zum Abscheiden von Schichten aus der Gasphase [15, 16].

Bei einer großen Zahl von Plasmabrennern ist die Austrittsöffnung für das Plasma jedoch zylindrisch. Der Plasmafreistrahl ist deshalb von starken

radialen Temperatur- und Geschwindigkeitsgradienten geprägt [18]. Eine Verstärkung der Gradienten erfolgt beim Austritt in die kühlere Umgebung, weil sich sehr große Differenzen von Temperatur, Geschwindigkeit und Viskosität zwischen Plasmastrahl und Umgebung ergeben. Die Abbildung 4 zeigt die Vorgänge im Strahl nach dem Austritt in die Umgebung. Aufgrund des hohen Geschwindigkeitsgradienten zwischen Strahl und Umgebung bilden sich kurz nach Austritt des Strahls aus der Düse ringförmige Wirbel aus der äußeren Schicht des Freistrahls. An den Rändern des Strahls findet intensive Wech-

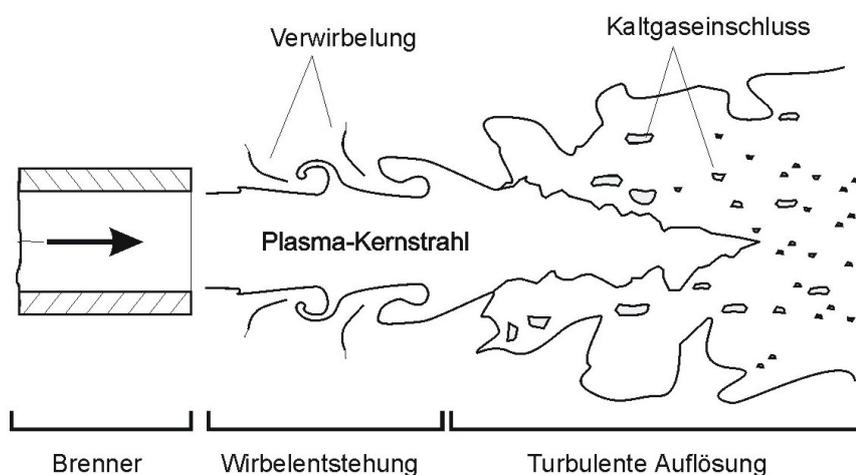


Abbildung 4: Einwirbelung von Kaltluft und turbulente Auflösung des Plasma-Freistrahls in der Umgebung

selwirkung mit dem umgebenden Medium, bei atmosphärischen Prozessen ist dies Luft, statt, der Strahl wird turbulent aufgelöst. Die Verwirbelung am Rand hat Kaltgas-Einwirbelung zur Folge, d. h. Gas aus der Umgebung wird in den Strahl eingewirbelt und in Form kleiner Blasen eingeschlossen. Der große Dichteunterschied zwischen den kalten Blasen und dem heißen Plasma bewirkt, dass sich anfänglich keine Durchmischung ergibt, sondern die Blasen fortbestehen. Sie zerfallen nach und nach in kleinere Bläschen. Diffusionsprozesse finden an den Oberflächen der Bläschen statt und sind die Ursache für die Vermischung von Plasma und eingewirbelter Luft. Sie kühlt das Plasma ab, verlangsamt den Freistrahls und verstärkt die Turbulenz [17]. Eine weitere Störung des Plasmas findet im Bereich der Pulverinjektion statt. Die Pulverpartikel werden senkrecht zum Strahl injiziert und von ihm mitgerissen. Sie beschreiben aufgrund der Überlagerung zweier Geschwindigkeiten

gekrümmte Bahnen. Bei der Injektion dringen große, schwere Partikel durch den Strahl hindurch und haben damit geringen Kontakt mit dem Plasma und deshalb eine geringe Wärmeübertragung; kleine Partikel können z. T. nicht ins Plasma eindringen, da sie über einen zu geringen Impuls verfügen, um die Gegenkräfte aufgrund der Viskosität des Plasmas zu überwinden. Die Abbildung 5 verdeutlicht diesen Sachverhalt schematisch. Nur ein Teil

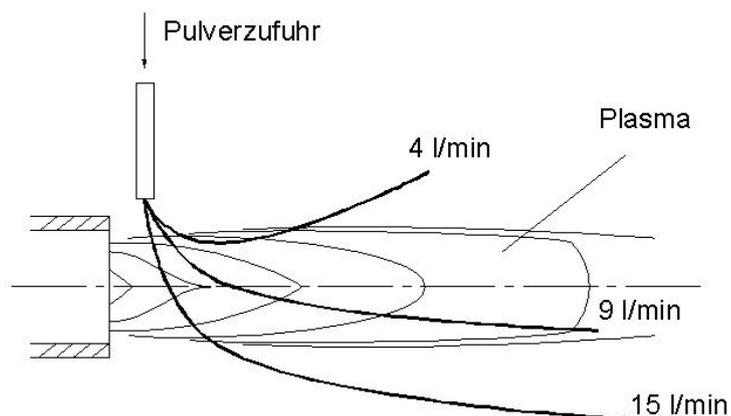


Abbildung 5: Trajektorien der injizierten Partikel in Abhängigkeit des Pulverfördergasflusses

der Pulverfraktion gelangt ins Zentrum des Plasmastrahls, in einen Bereich optimaler Bedingungen. Die Partikelzustände in Abhängigkeit des Radius der Partikel variieren. Eine Folge davon ist, dass die Schichtqualität sinkt. Die Porosität nimmt zu, nicht ganz aufgeschmolzene Partikel sind in der Schicht eingebaut. Diesem Phänomen kann auf zwei Arten entgegenwirkt werden. Zum Einen durch Einschränkung der Fraktionsbreite des Pulvers, um überwiegend Partikel zu verwenden, die ideale Größe besitzen. Zum Anderen durch eine zentrale, axiale Pulverzuführung direkt in den Kernstrahl. Eine solche Lösung scheint momentan nur mit sogenannten Triple-Torch-Brennern realisierbar zu sein [18, 19]. Dabei werden drei komplette Brenner, also drei Kathoden und drei Anoden, oder drei Kathoden mit einer gemeinsamen Anode so arrangiert, dass sich die drei Plasmen zu einem vereinigen und die Pulverzuführung axial vorgenommen werden kann. Bisher ist ein Brenner dieser Bauart kommerziell verfügbar. Es handelt sich um den Plasmabrenner Axial III der kanadischen Firma Northwest Mettech Corp., North Vancouver, B.C., Canada.

Eine weitere Charakteristik eines konventionellen Plasmatrons liegt in der Schwankung der Energie des Plasmas aufgrund von Leistungsschwankungen des Lichtbogens. Der Lichtbogenfußpunkt ist auf der Anode nicht fixiert. Dies ist wegen der hohen Leistung nicht möglich, um die Anode nicht durch zu hohe Temperaturbelastung zu beschädigen. Der Gasstrom, der axial und mit einem möglichen Drall an der Kathode vorbei zur Anode hin strömt, bewegt den Lichtbogen von der Kathode weg. Der Lichtbogen wird verlängert und hat die Möglichkeit sich axial sowie radial zu bewegen. In der Abbildung 6 ist auf der linken Seite eine schematische Zeichnung eines Einkathodenbrenners gezeigt, in dem die Freiheitsgrade der Bewegung des Lichtbogens eingezeichnet sind. Aufgrund der Längung des Lichtbogens steigt die Lichtbogenspannung bis zur Zündspannung an. Wird diese überschritten, zündet der Lichtbogen in Kathodennähe erneut und wird von neuem durch den Gasstrom mitgerissen. Dieses Wechselspiel wiederholt sich mit einer Frequenz von einigen kHz und verursacht neben der Leistungsschwankung auch hohe Schalldrücke. [20]. Abhilfe schafft die Ausrüstung der Brenner mit einer elektrischen Schaltung,

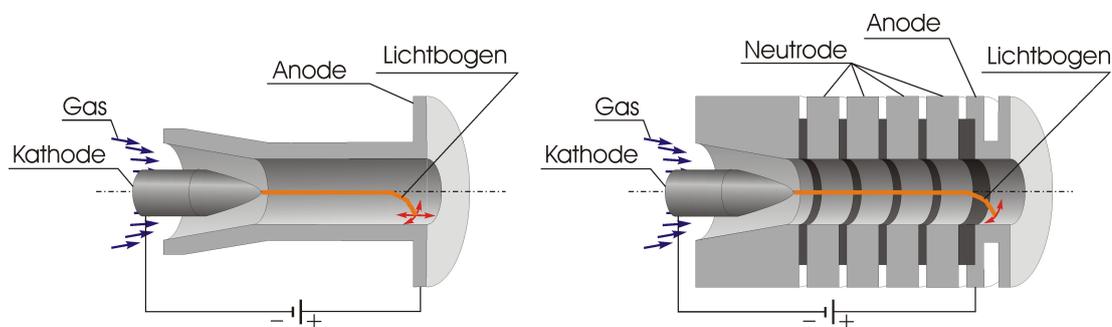


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer monolithischen (links) und einer kaskadierten Anode (rechts)

der sogenannten kaskadierten Anode, deren Aufbau schematisch in der Abbildung 6 rechts zu sehen ist. Die monolithische, ringförmige Anode eines Plasmatrons wird hierfür in einzelne, durch nichtleitende Scheiben getrennte, elektrisch isolierte, ringförmige Elektroden, den sogenannten Neutroden, aufgeteilt. Der Lichtbogen wird auf der Neutrode gezündet, die der Kathoden am nächsten ist. Die erste Neutrode wird dafür zunächst als Anode geschaltet. Im Weiteren schaltet eine Steuerung die folgenden Neutroden

derart, dass der Lichtbogen bis zur äußeren Anode geführt wird. Durch diese Technik verliert der Lichtbogen einen Freiheitsgrad hinsichtlich seiner Bewegungsmöglichkeiten. Er wird auf eine radiale Bewegung beschränkt.

In Kombination mit einer Aufteilung der elektrischen Leistung auf drei Lichtbögen und einer damit verbundenen Reduzierung der Lichtbogenleistung eines einzelnen Lichtbogens, wird es möglich, den Lichtbogenfußpunkt auf der Anode zu fixieren. Durch die Unterbindung der Lichtbogenbewegung wird die Lichtbogenleistung annähernd konstant gehalten. Es existieren derzeit zwei Systeme auf dem Markt, die sich dieses Prinzips bedienen. Zum Einen der Brenneraufbau mit einer Anode und drei Kathoden (3-Kathoden-Technik) oder zum Anderen der Aufbau mit einer Kathode und drei Anoden (3-Anoden-Technik).

Die sogenannten 3-Kathoden-Brenner werden im wesentlichen durch die Triplex-Brennerfamilie der Firma Sulzer Metco Management AG, Winterthur, Schweiz, repräsentiert [21, 22, 23]. In der Abbildung 7 ist der aktuelle TriplexPro-Brenner, welcher mit der beschriebenen Technik ausgerüstet ist, sowie ein schematischer Querschnitt des Plasma-Freistrahls eines 3-Kathoden-Brenners zu sehen. Das Plasma bildet, initiiert durch die drei Lichtbögen, drei Zonen höchster Viskosität aus. Durch die Fixierung der Lichtbögen für einen bestimmten Parametersatz, folgt ein stationäres Plasma, welches zu einer höheren Prozesssicherheit führt. Ein wesentlicher Grund für höhere Pulverausbeuten und verbesserte Schichteigenschaften aufgrund der konstanten Prozessbedingungen im Vergleich zur Einkathodentechnik ist der sogenannte CageEffekt. Das Pulver wird auf drei Achsen derart in das Plasma injiziert, dass der Partikelstrahl auf eine Zone hoher Viskosität trifft und am Durchdringen gehindert wird. Das injizierte Pulver kann dadurch innerhalb der drei Zonen hoher Viskosität gehalten werden und somit einer intensiveren Wechselwirkung mit dem Plasma unterliegen.

Der Nachteil der Anordnung mit drei Kathoden liegt darin, dass sich die Lage der drei Zonen höchster Viskosität mit einer Variation der Plasmamaparameter verändert. Das bedeutet, dass für jede Parameteränderung die optimalen Winkel der Pulverinjektion ermittelt und angepasst werden muss.

Bei der 3-Anoden-Technik weist der Plasma-Freistrahл ebenfalls eine Teilung

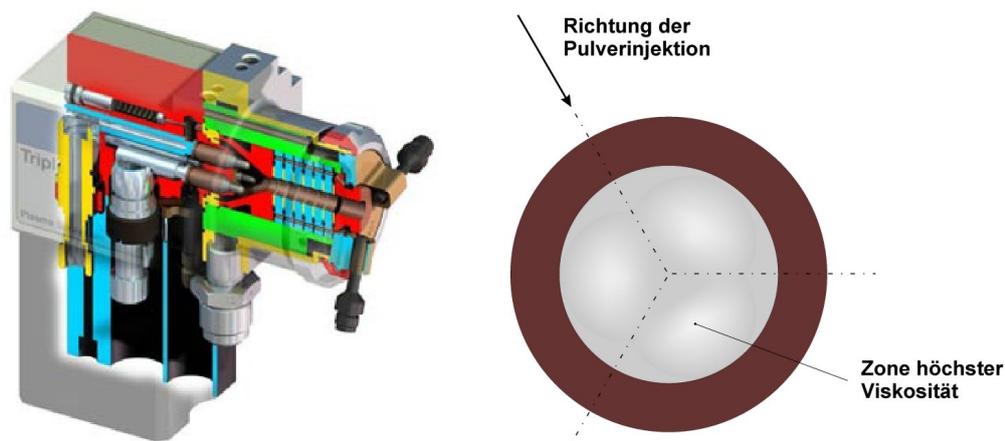


Abbildung 7: Aufbau eines Dreikathodenbrenners des Typs Triplex Pro mit kaskadierter Anode

in drei Zonen höchster Viskosität auf. Die 3-Anoden-Technik ist bisher nur beim Delta-Brenner der Firma GTV Verschleiss-Schutz GmbH, Luckenbach, Deutschland, realisiert. Sie wurde vor kurzem industriell umgesetzt [23, 24]. Hier tritt der Nachteil der Abhängigkeit von den Parametern nicht auf, da die Positionen der anodischen Fußpunkte geometrisch fixiert sind. Damit ist die Position der Pulverinjektion ebenfalls vorgegeben und muss nicht mehr an die eingestellten Spritzparameter angepasst werden.

Das vornehmliche Ziel beim thermischen Spritzen ist es, Schichten herzustellen,



Abbildung 8: Aufbau eines Dreianodenbrenners des Typs Delta mit geteilter Anode

len, die gewünschte Eigenschaften erfüllen und gleichzeitig gute Haftung und

Haftzugfestigkeit aufweisen. Es existiert eine Vielzahl von Einflussgrößen, die die Güte der Schicht bestimmen. Die Parameter, die beim Plasmaspritzen im wesentlichen die Schichteigenschaften beeinflussen sind in Abbildung 9 aufgeführt und nach der Zugehörigkeit zu funktionellen Einheiten gruppiert. Für die Qualität der Schicht ist der Zustand des Plasmas von großer Bedeutung, ganz speziell die Temperatur und die Geschwindigkeit im Strahl, die durch die aufgebrauchte elektrische Leistung gesteuert werden. Von erheblicher Bedeutung für das Erreichen hochwertiger Schichten ist der Wärmeaustausch zwischen Partikel und Plasma, repräsentiert durch die Verweilzeit der Partikel im Plasma, welche den erreichbaren Aufschmelzgrad limitiert. In diesem Zusammenhang muss der Spritzabstand erwähnt werden, der einen großen Einfluss auf die Güte der Schicht ausübt und der hier dem Brenner zugeordnet ist. Ein optimaler Spritzabstand führt dazu, dass die Partikel mit optimaler Temperatur und Geschwindigkeit auf dem Substrat auftreffen und damit die Voraussetzungen mitbringen, eine dichte und gut haftende Schicht zu erzeugen. Die Phase der Plasma-Partikel-Wechselwirkung ist

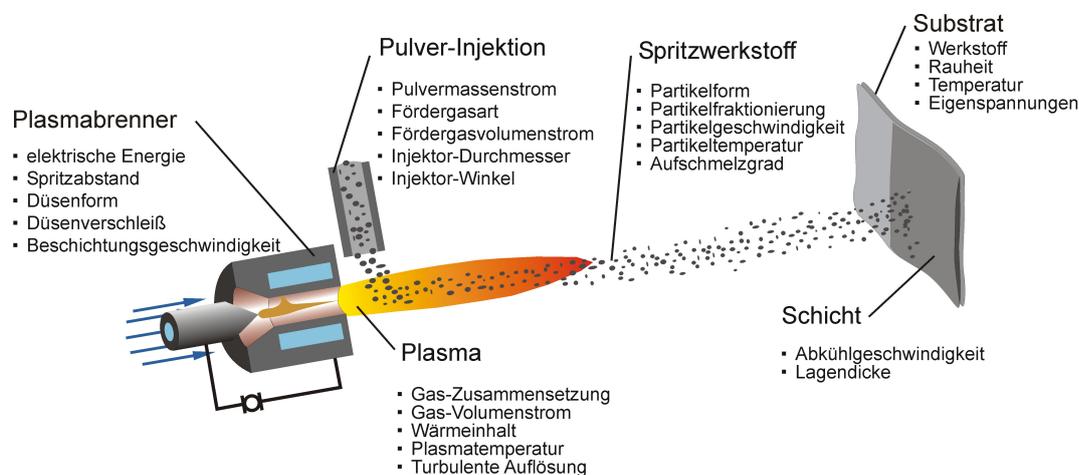


Abbildung 9: Einflussgrößen beim atmosphärischen Plasmaspritzen

entscheidend für den Zustand der Partikel. Die Abbildung 10 zeigt qualitativ den Temperaturverlauf für Partikel eines Metalles oder einer eutektischen Legierung während des Spritzprozesses in Abhängigkeit der Zeit [25, 19]. Die Phase I repräsentiert die Zeit der Partikel während der Flugphase. Die Temperatur steigt bis Sie bei T_m , der Schmelztemperatur des Werkstoffes, einen Haltepunkt aufweist. In Abhängigkeit der Werkstoffzusammensetzung

kann die Verdampfungstemperatur T_v erreicht werden, oder darüber hinaus eine weitere Überhitzung stattfinden. Diese Prozesse ereignen sich innerhalb weniger Millisekunden (ms) vom ersten Kontakt des Werkstoffs mit dem Plasma bis zum Auftreffen der Partikel auf dem Substrat. Die sogenannte 'splat formation', also die Erstarrung und Ausformung des Spritzpartikels an der Oberfläche des Substrats bildet die Phase II. Die Abkühlraten der Partikel liegen dabei bei bis zu 10^{-6} K/s. Die Erstarrung bis unterhalb des Schmelzpunktes wird aus diesem Grund in einigen wenigen Mikrosekunden (μs) durchlaufen. In Phase III erfolgt die Abkühlung der Partikel auf dem Substrat.

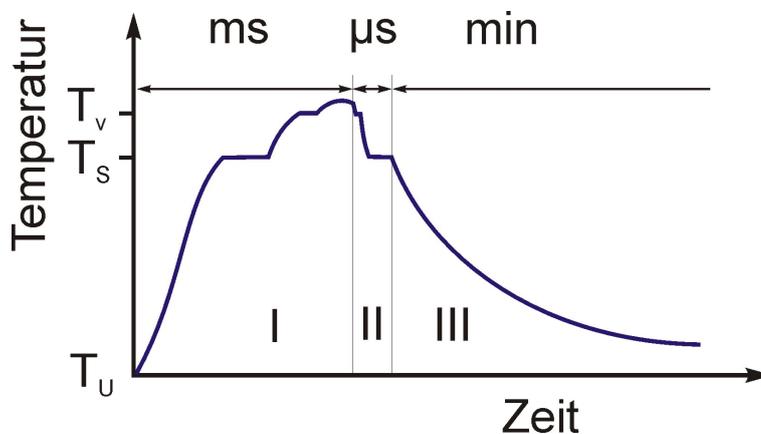


Abbildung 10: Qualitativer Temperaturverlauf und charakteristische Prozessphasen beim Plasmaspritzen

Sie ist zunächst aufgrund der hohen Temperaturgradienten zwischen Partikel und Substratmaterial sehr hoch. Im Bereich von Minuten (min) erfolgt die Abkühlung der Partikel der Schicht auf Raumtemperatur. Diese Abkühlzeit im festen Zustand wird im Wesentlichen durch die verwendete Substratkühlung und die Wärmekapazität und -leitfähigkeit des Substratmaterials bestimmt. Die Wärmekapazität und -leitfähigkeit sind Stoffeigenschaften des Substrats, welche im Prozess nicht beeinflusst werden können. Die Einflussnahme erfolgt über die Vorwärmung und die Wahl der Substratkühlung. Tabelle 1 zeigt die Stoffdaten einiger wichtiger Substratwerkstoffe, die beim thermischen Spritzen Anwendung finden.

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen ist die Arbeitsumgebung Luft bei Normaldruck (1023 hPa). Die Spritzpartikel können während der Flug- und

der Abkühlphase auf dem Substrat mit dem Sauerstoff aus der Luft reagieren. Oxidphasen an der Partikeloberfläche resultieren daraus. Diese Reaktionen sind temperaturmotiviert und treten somit in allen drei Phasen auf, sobald die Temperatur so hoch ist, dass eine Reaktion in der zur Verfügung stehenden Zeit stattfinden kann. Für eine reaktive Prozessführung ist dies von entscheidender Bedeutung, da zum einen die Aktivierung über die Temperatur und die Reaktion mit hinreichend hoher Geschwindigkeit innerhalb des prozessbedingten Zeitfensters von wenigen Millisekunden erfolgen muss.

| Substrat | Dichte ρ 10^3 kg/m^3 | Wärmeleitfähigkeit λ W/mK | spez. Wärmekapazität c_p J/kgK |
|------------------|---|--|---|
| Fe | 7,87 | 73,3 | 452,2 |
| Stahl, unlegiert | 7,8 | 45 | 435 |
| Edelstahl | 7,85 | 15 | 460 |
| Al | 2,7 | 230 | 896 |
| AlSi12 | 2,65 | 120 | 900 |
| AlMgSi | 2,7 | 200 | 890 |
| Mg | 1,74 | 157,4 | 1017,4 |
| Cu | 8,93 | 394 | 385,2 |
| Cr | 7,19 | 67 | 460,5 |
| Ni | 8,9 | 92,1 | 511,2 |
| Ti | 4,5 | 17,2 | 523,4 |

Tabelle 1: Stoffdaten verschiedener Metalle und Legierungen [26, 27]

2.3 Reaktive Prozessführung beim thermischen Spritzen

Der reaktiven Prozessführung liegt das Prinzip zugrunde, dass eine chemische Reaktion in den thermischen Spritzprozess hinein verlagert wird. Die Ausgangsstoffe für die chemische Reaktion werden in Form des Spritzwerkstoffes bereitgestellt. Während des Prozesses wird die chemische Reaktion durch die zugeführte Wärme des Spritzprozesses ausgelöst.

Eine chemische Reaktion kann im Allgemeinen sowohl unter Freisetzung oder unter Aufnahme von Wärme, als auch selbsterlöschend oder selbsterhaltend stattfinden. Um eine Abschätzung vornehmen zu können, in welcher Form

eine chemische Reaktion unter bestimmten Bedingungen von Druck und Temperatur, und im Speziellen unter den Bedingungen des Spritzprozesses, abläuft, müssen thermodynamische Berechnungen vorgenommen werden.

Die thermodynamischen Größen der Reaktionsenthalpie ΔH_r und der freien Enthalpie ΔG_r einer chemischen Reaktion lassen eine thermodynamische Aussage über den Reaktionsverlauf zu.

2.3.1 Self Propagating High Temperature Synthesis

Der Prozess der self-propagating high temperature synthesis ist vielfältig verwendet worden. Grundsätzlich bedeutet er eine Synthese eines Werkstoffs durch eine exotherme, selbsterhaltende chemische Reaktion mehrerer Ausgangsstoffe.

Hans GOLDSCHMIDT entdeckte 1885, dass Aluminiumpulver viele Metalloxide reduziert und damit reine Metalle darstellbar sind. Er war einer der ersten, der den Vorgang der selbsterhaltenden, nicht-katalysierten Synthese beschrieb [28]. Erst später fand die Methode Beachtung und wurde zur Basis technischer Anwendungen. Die von GOLDSCHMIDT formulierte Thermitreaktion von Eisenoxid und Aluminium wird zur Stahlerzeugung beim Schweißen von Eisenbahnschienen eingesetzt.

In der Pulvermetallurgie fand der SHS-Prozess erst in den 1960er Jahren Beachtung. Er wurde im Wesentlichen in der ehemaligen Sowjetunion zu seiner technischen Bedeutung entwickelt. Insbesondere eine Gruppe um Merzhanov, Borovinskaya und Skhiro begannen um 1967 am Institut für chemische Physik, Akademie der Wissenschaften, mit der systematischen Erforschung der Werkstoffgenerierung durch SHS-Reaktionen [29]. Sie erforschten eine Vielzahl von Synthesereaktionen zur Erzeugung von hochschmelzenden, technischen Keramiken, wie Boriden, Nitriden, Karbiden sowie intermetallische Werkstoffe und Compositwerkstoffe. Merzhanov und seine Gruppe halten mehr als 200 Patente im Bereich der Werkstoffprodukte und Herstellungsverfahren, die auf SHS-Reaktionen beruhen.

Mitte der 1970er Jahre hatten verschiedene weitere russische Institute und Universitäten die Forschung auf dem Gebiet der SHS-Reaktionen aufgenommen. Es ist somit nicht verwunderlich, dass die Werkstoffpalette, die durch SHS-Reaktionen erzeugt werden konnte und zu dieser Zeit erarbeitet wurde, eine beachtliche Anzahl aufweist (Tabelle 2).

In den 1980er Jahren wurden Forschungen auf diesem Gebiet auch von anderen Staaten gestartet. Allen voran die USA und Japan. In den Vereinigten Staaten wurde das DARPA (Defense Advanced Research Program)-Programm aufgelegt. Die Forschungen konzentrierten sich auf die Erzeugung von technischen Keramiken zur Verwendung im militärischen Bereich. Die Forschung verlagerte sich zunehmend von der Darstellung von Verbindungen hin zu grundlegenden Untersuchungen der Reaktionskinetik und der theoretischen Modellierung der thermodynamischen Zusammenhänge. Munir beschrieb die Methode in zahlreichen Veröffentlichungen ausführlich [30, 1, 29]. Gegenstand der Untersuchungen waren fest-fest-Systeme, wie Pulvermischungen, aber auch mehrlagige Metallfoliensysteme auf Ni und Aluminiumbasis zur Herstellung von gradierten Schichtverbunden (functionally graded materials, FGM). Ebenso wurden fest-gasförmige Reaktionssysteme untersucht, insbesondere zur Erzeugung von Nitriden und Karbiden aus stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Gasen.

In den letzten Jahrzehnten verlagerte sich der Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der SH-Synthese auf die Seite der Anwendung der Reaktionen zur Erzeugung verschiedener Werkstoffe. Die ursprünglichen Idee einen Grünling zu pressen, die Reaktion zu zünden und die Produkte zu Pulver aufzuarbeiten, wurde Basis für die Entwicklung von Verfahren zur Herstellung von Formkörpern (Reaktionsformen, reaction forming) und zur Herstellung von Beschichtungen (reaction coating).

Die Verfahren des Reaktionsformens (reaction forming) haben überwiegend

| Typ | Werkstoff |
|------------------------|---|
| Boride | CrB, HfB ₂ , NbB, NbB ₂ , TiB, TaB, MoB, MoB ₂ , MoB ₄ , Mo ₂ B, WB, W ₂ B, ZrB ₂ , VB, VB ₂ |
| Carbide | TiC, ZrC, HfC, NbC, SiC, Cr ₃ C ₂ , B ₄ C, WC, TaC, VC, Al ₄ C, Mo ₂ C |
| Nitride | Mg ₃ N ₂ , BN, AlN, SiN, Si ₃ N ₄ , TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, Ta ₂ N |
| Silizide | TiSi ₃ , Ti ₅ Si ₃ , ZrSi, Zr ₅ Si ₃ , MoSi ₂ , TaSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , WSi ₂ , V ₅ Si ₃ |
| Hydride | TiH ₂ , ZrH ₂ , NbH ₂ , CsH ₂ , PrH ₂ , IH ₂ |
| Intermetallische Verb. | NiAl, FeAl, CoAl, CuAl, NbGe, NiTi, CoTi |
| Carbonitride | TiC-TiN, NbC-NbN, TaC-TaN, ZrC-ZrN |
| Cermets | TiC-Ni, TiC-(Ni, Mo), WC-Co, Cr ₃ C ₂ -(Ni, Mo) |
| Composite | TiB ₂ -Al ₂ O ₃ , TiC-Al ₂ O ₃ , B ₄ C-Al ₂ O ₃ , TiN-Al ₂ O ₃ , TiC-TiB ₂ , MoSi ₂ -Al ₂ O ₃ , MoB-Al ₂ O ₃ , Cr ₃ C ₂ -Al ₂ O ₃ , 6VN-5Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -2Nb |

Tabelle 2: Eine Auswahl an Werkstoffen, die durch SHS-Reaktionen hergestellt werden können [1]

zum Ziel, einen keramischen oder metallkeramischen Körper aus einer reaktionsfähigen Pulvermischung herzustellen. Es ist dabei möglich, die Formteile aus hochwertigen Endwerkstoffen herzustellen, die durch eine Reaktion aus einfachen Ausgangswerkstoffen entstehen. Dabei werden die Vorteile einer kostengünstigen Fertigung reiner, endkonturnaher Formteile erreicht.

Ein Weg ist das Herstellen von Metallkeramik-Verbundwerkstoffen mit keramischer Matrix (CMC) durch eine gerichtete Schmelzoxidation (directed metal oxidation, DMO) [31], durch Druckgießen [32] oder durch Infiltration poröser keramischer Werkstoffe mit geschmolzenem Metall [33].

SHS-Reaktionen auf Thermitbasis haben dabei den Nachteil einer hohen Porosität und grober Gefügestruktur auf grund der hohen Hitzeentwicklung. Daraus resultiert eine zu geringe Festigkeit für die Verwendung als Konstruktionselement [34].

Eine Variante, die geringere Reaktionswärmen erzeugt, besteht in der Möglichkeit metallische Ausgangswerkstoffe (mit Al) mit Aluminiumoxid zu mischen, wobei nur die metallischen Komponenten exotherm zu Aluminiden

reagieren [35]. Für die Anwendung als Formkörper ist aber auch mit diesem Herstellungsrouten eine thermomechanische Nachbehandlung (z.B. Heißpressen oder heißisostatisches Pressen) notwendig, um die Porosität zu verringern und mechanische Eigenschaften zu verbessern.

Eine ähnliche Route wird von Claussen vorgeschlagen, der einen Grünkörper aus reaktionsfähigen Oxiden, Metallen und verstärkender Phase Al_2O_3 unter Druck mit äußerlich einwirkender Al-Schmelze reagieren lässt. Die initiierte SHS-Reaktion generiert in der Reaktionszone Aluminide und Aluminiumoxid. Durch dieses Verfahren können auch Beschichtungen vorgenommen werden, in dem ein Bauteil mit Schlicker behandelt und mit Aluminium umhüllt einer Temperatur ausgesetzt wird, die die Reaktion initiiert [47, 36, 37].

Eine Innenbeschichtung von Stahlrohren mit synthetisiertem, nichtrostenden Stahl durch einen rotierenden Prozess konnte verwirklicht werden [38]. Das zu beschichtende Stahlrohr wurde mit einer Füllung versehen, die aus Aluminium und den Oxiden Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und NiO bestand. Nach der Zündung des Gemisches schmilzt sich dieses auf Grund der exothermen Wärme selbst auf und bildet im rotierenden System eine legierte Stahlschmelze und innen aufschwimmende Schlacke aus Aluminiumoxid.

Die SHS-Reaktion kann auf verschiedene Weise initiiert werden. Zum Einen durch Zündung des reaktionsfähigen Gemisches an einer Stelle, so dass sich die Reaktionsfront von diesem Punkt ausbreitet und das Gemisch durchläuft (Ausbreitungs-Modus, "propagating mode"). Zum Zweiten durch Erwärmen des kompletten Gemisches auf die Zündtemperatur, so dass die Reaktion an vielen Stellen gleichzeitig gestartet wird (Verbrennungs-Modus, "combustion mode").

Auf dem Gebiet der thermischen Spritztechnik wurde der SHS-Prozess im Wesentlichen zur Herstellung geeigneter Spritzwerkstoffe verwendet. Die Reaktionsprodukte wurden zu Pulverfraktionierungen aufbereitet, die in der Spritztechnik verwendet werden.

Eine besondere Anwendung ist die Verlagerung der Synthesereaktion in den Spritzprozess hinein. Die wesentliche Aufgabe der exothermen Reaktion liegt in der Erwärmung des Werkstoffs durch die frei werdende Reaktionsenthalpie. Ein homogeneres Aufschmelzen des Spritzwerkstoffs und daraus resultierende, bessere Eigenschaften des Prozesses und der erzeugten Schichten hinsichtlich des Auftragswirkungsgrades und der erreichbaren Haftungswerte sind, im Vergleich zu einer gespritzten Schicht desselben Endprodukts ohne chemische Reaktion im Prozess, zu erwarten. Es eignen sich grundsätzlich exotherme und insbesondere exergonische, d. h. selbsterhaltende, Reaktionen für eine reaktive Prozessführung, um die genannten positiven Effekte auf die Werkstoffe zu erzielen. Die Aluminidreaktionen weisen zum Beispiel negative Reaktionsenthalpien auf und eignen sich daher in besonderer Weise für den SHS-Prozess. Die Abbildung 11 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsenthalpien vom Stoffmengenanteil des Nickels in der entstehenden Verbindung [39, 41].

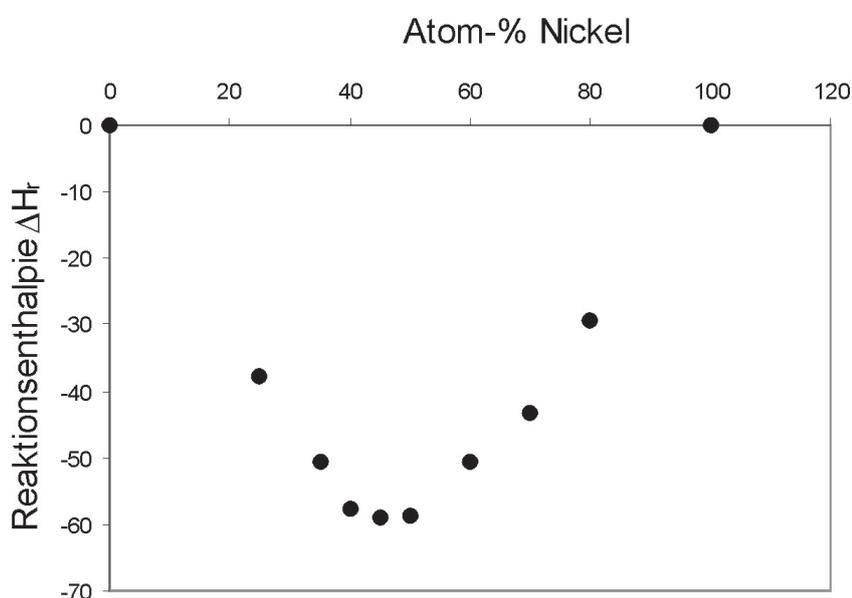


Abbildung 11: Reaktionsenthalpie der Ni-Aluminidbildung in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils bei Raumtemperatur

Das Pulver Ni-50Al besitzt das ideale stöchiometrische Verhältnis, um die maximal erreichbare Reaktionsenthalpie für die NiAl-Verbindungen zu erzielen.

Es reagiert im Plasma eines atmosphärischen Plasmaspritzprozesses nach der Gleichung



zu Nickelaluminid unter Freisetzung einer Wärmemenge von 58,8 kJ/mol. Nickelaluminid ist im Rahmen des thermischen Spritzens von besonderer Bedeutung, da die Verbindung gute Haftung bei gleichzeitig guter Temperaturbeständigkeit besitzt. Nickelaluminidschichten werden deshalb als Haftschichten zur Verbesserung der Haftung anderer Deckschichten eingesetzt [41]. Ein industriell eingesetztes Pulver ist das Ni-20Al (Metco 405), das einen nickelumhüllten Aluminiumkern aufweist und bei der spritztechnischen Verarbeitung reagiert. Weitere Anwendungen von Werkstoffsystemen mit Fähigkeit zur SHS-Reaktion sind nicht industriell umgesetzt.

2.4 Mechanisches Legieren

Das mechanische Legieren dient zum Herstellen von metallischen und metallkeramischen Verbundpulvern. Bei dieser Technik handelt es sich um einen trockenen Mahlprozess, der üblicherweise in Kugelmühlen stattfindet. Die Ursprünge des Verfahrens liegen in den 1960er Jahren. Die beschriebenen, mechanisch legierten Pulver waren oxiddispersionsverstärkte Verbundpulver mit einer Matrix aus Nickelbasis-Superlegierung [48].

Die Ausgangswerkstoffe, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen können, werden dabei, ggf. unter Zugabe eines Additivs, welches die Haftung an der Mahlbehälterwand vermeiden soll, trocken gemahlen. Additive können überwiegend aus Verbindungen bestehen, die auf Kohlenstoff basieren, wie Ruß, Stearin, Alkohole o. ä. Sie werden in geringen Mengen zugegeben ($\leq 1-2$ % Massenanteil). Die Ausgangswerkstoffe müssen dabei mindestens einen duktilen Werkstoff aufweisen, der als Matrix der mechanischen Legierung dient und eine härtere Phase aufnehmen kann.

In den Kugelmühlen erfolgt ein hoher Energieeintrag in die zu mahlenden Werkstoffe durch die Mahlkugeln, die mit hoher kinetischen Energie aufeinander oder auch auf Rotoren und auf die Behälterwand treffen. Die Werkstoffe

werden, je nach Mühlentyp, unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt: Scherung, Reibung und Kollision. Meistens tritt ein Belastungskollektiv aus den genannten Mechanismen auf.



Abbildung 12: Wirkungsweise von Kugelmühlen und Simoloyer

Als Kugelmühlen, bei denen der Energieeintrag über den äußeren rotierenden Behälter erfolgt, eignen sich Rollenmühlen, Trommelmühlen, Planeten- oder Vibrationskugelmühlen. Beim sogenannten Simoloyer, der einen statischen Behälter und einen Rotor aufweist, wird es möglich, die kinetische Energie weiter zu erhöhen und den Energieeintrag überwiegend in Form von Kollisionen durch frei fliegende Kugeln zu ermöglichen. Die Abbildung 12 zeigt das Prinzip der Kugelmühle schematisch, eine Kugelmühle und einen Simoloyer der Firma Zoz, Wenden, Deutschland, in Betrieb. Um eine sehr feine Mikrostruktur der Verbundpulver zu erreichen, werden solche Hochenergie-Attritore eingesetzt [43].

Überwiegend werden die Hochenergiemühlen zur Herstellung von MMC-Verbundpulvern eingesetzt [44, 45, 43]. Die Verbundpulver basieren dabei überwiegend auf keramischen Hartpartikeln in metallischer Matrix, wie beispielsweise Al_2O_3 in NiCr [46] oder TiC/TiN in Mo/Co [74]. Diese MMC-Pulver zeichnen sich durch ihre homogene Verteilung der im Größenbereich von wenigen hundert Nanometern liegenden Hartphasen in der metallischen Matrix aus.

Der Vorgang und die Wirkmechanismen des mechanischen Legierens sind in [42] beschrieben. Beim mechanischen Legieren werden zwei oder mehr pulverförmige Ausgangsstoffe zu einem Verbundpulver verarbeitet. Die Ausgangs-

stoffe können während des Mahlvorgangs zerkleinert und durch die Kollision zweier Kugeln oder dem Aufprall einer Kugel auf der Behälterwand verformt werden. Der duktile Matrixwerkstoff wird kontinuierlich verformt, zerbrochen und zu größeren Verbundpartikeln kaltverschweißt. Abbildung 13 zeigt schematisch die Stadien der Partikel im mechanischen Legierungsprozess. Die Hartpartikel, die möglichst im Ausgangszustand in der gewünschten Partikelgröße vorliegen sollten, werden dabei in die Matrix eingearbeitet.

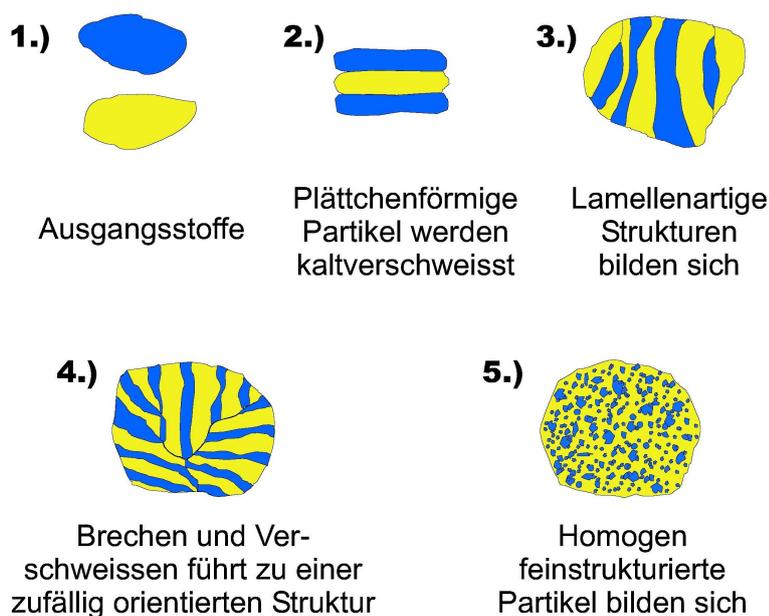


Abbildung 13: Stadien im mechanischen Legierungsprozess, schematisch

Die einander gegenläufigen Prozesse Verschweißen und Zerkleinern haben eine stabile, enge Partikelgrößenverteilung zur Folge. Diese Charakteristik wirkt sich positiv auf einen thermischen Spritzprozess aus, da eine enge, homogene Partikelgrößenverteilung zu einer gleichmäßigeren Verteilung der Partikelzustände hinsichtlich Temperatur und Geschwindigkeit im Prozess führt. Die Folge davon ist ein hoher Auftragswirkungsgrad [42, 49, 43].

3 Motivation und Zielsetzung

Die Methode der Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS, Selbsterhaltende Hochtemperatur Synthese) findet vornehmlich Anwendung im Bereich der Pulvermetallurgie. Sie wird bevorzugt für die Synthese von refraktären Metallen oder Keramiken eingesetzt. Aus dem Anwendungsgebiet der Werkstoffsynthese sind Anwendungen zur Beschichtung entwickelt worden, die im Wesentlichen darauf beruhen, aus Pulvermischungen oder Folien durch Zünden einer chemischen Reaktion eine Schicht zu erzeugen. Die Nachteile einer geringen Haftung oder einer hohen Porosität werden durch geeignete Druckbeaufschlagung während des Prozesses oder durch eine nachträgliche Verdichtung der Schicht erzeugt.

In der thermischen Spritztechnik wurde die SH-Synthese bisher nicht systematisch angewendet, obwohl sie einige beachtliche Potentiale aufweist. Die Erzeugung einer exothermen, chemischen Reaktion im Spritzwerkstoff führt zu einer Selbstaufschmelzung des Werkstoffs. Dies trägt zu einer homogeneren Zustandsverteilung von Temperatur und Aufschmelzgrad in den Partikeln beim thermischen Spritzen bei. Die bisher realisierten Synthesereaktionen sind, wie beispielsweise die Aluminidreaktion im Ni-20Al Pulver, mit geringer Wärmeentwicklung verbunden und reichen nicht aus, um das Pulver vollständig aufzuschmelzen. Eine interessante Werkstoffgruppe stellen die Thermitgemische dar, die auf Basis von Aluminium und Metalloxiden eine stark exotherme Reaktion eingehen können und über eine ausreichend hohe Reaktionsenthalpie verfügen, um die Werkstoffe aufzuschmelzen.

Dabei ist zu beachten, dass die Werkstoffkomponenten, respektive die Reaktionspartner, eine ausreichende Vermengung aufweisen, damit die Reaktion starten kann und genügende Mengen der Substanzen nebeneinander vorliegen, damit die Reaktion sich selbst erhaltend zur vollständigen Umsetzung der Edukte gelangt.

Ziel dieser Arbeit war zunächst das Herstellen geeigneter, reaktionsfähiger,

pulverförmiger Werkstoffe durch das Verfahren des mechanischen Legierens. Im Weiteren sollte eine SH-Synthese der reaktiven Werkstoffe in einem atmosphärischen Plasmaspritzprozess realisiert werden, der zu verschleißhemmenden Schichten auf Aluminiumbasis führen sollte.

Die aluminothermischen Al-Metalloxid-Mischungen werden durch ihre Reaktionsenthalpie charakterisiert. Dabei ist von Bedeutung, welche massenspezifische Enthalpie sie aufbringen. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit und der Höhe der freien Enthalpie wird eine Aussage liefern, inwieweit die Reaktionen eine selbsterhaltende Synthese gewährleisten.

Die Umsetzung dieser Erkenntnisse führt im Weiteren zur Herstellung geeigneter Al-Metalloxid-Verbundpulver. Dazu wird der mechanische Legierungsprozess auf die Verarbeitung der beiden Komponenten hin optimiert. Die Variation der Mahlenergie, -dauer und des Verfahrens soll eine geeignete Mahlprozedur festlegen, mit Hilfe derer die geeigneten Spritzpulver zuverlässig erzeugt werden können.

Die Umsetzung der Pulver zur Schicht erfolgt in einem Plasmaspritzprozess. Hier steht die Ermittlung der geeigneten Parameter für das Herstellen der Schichten im Vordergrund. Die Parameterermittlung erfolgt über eine Abbildung der Parametereinstellungen auf die Schichteigenschaften, wie Porosität, Auftragsrate und Schichtmorphologie. Eine Charakterisierung der Pulver nach ihrem energetischen Verhalten wird von entscheidender Bedeutung sein für den Beweis der Machbarkeit einer SHS-Reaktion im Spritzprozess.

Die Charakterisierung der Schichten hinsichtlich der Realisierung einer aluminothermischen Reaktion zur Werkstoffsynthese während des Spritzprozesses erfolgt im wesentlichen durch Analyse der erzeugten Phasen und Verbindungen in den Schichten. Von besonderer Bedeutung ist die Auswirkung der SHS-Reaktion auf die Schichteigenschaften, insbesondere auf die Haftung. Eine Charakterisierung der Schichten hinsichtlich ihres Verschleissverhaltens ergänzt die Untersuchung.

4 Thermodynamische Grundbetrachtungen

Eine einfache, chemische Reaktion zwischen zwei Ausgangsstoffen A und B, die sich reversibel zu zwei Produkten C und D umlagern, kann wie folgt formuliert werden:



Die Reaktionskoeffizienten ν_A , ν_B , ν_C und ν_D geben in der Gleichung an, das Wievielfache eines Mols eines Stoffes eingesetzt wird, um eine stöchiometrische Reaktion zu erreichen. Die stöchiometrische Formulierung der Reaktion weist ausgeglichene Stoffmengenbilanzen, sowohl für die Masse als auch für die Anzahl, hinsichtlich der Edukte und Produkte auf. ΔH_r bezeichnet die Reaktionsenthalpie, die in der Reaktionsgleichung formal auf der Seite der Produkte notiert wird. Ein negativer Wert bedeutet demnach, dass die Reaktion Energie frei setzt (exothermer Verlauf), wobei ein positiver Wert eine Energieaufnahme aus der Umgebung andeutet (endothermer Verlauf). Sie gilt für Reaktionen, die bei konstantem Druck ablaufen, im Gegensatz zur Reaktionsenergie ΔU_r , für Reaktionen bei konstantem Volumen.

Die Berechnung der Enthalpie erfolgt nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, dem sogenannten Energieerhaltungssatz, der in allgemeiner Form 1847 von H. von HELMHOLTZ formuliert wurde. Er beruht auf dem von Germain Henri HESS 1840 speziell für chemische Reaktionen erkannten 'Gesetz der konstanten Wärmesummen' (HESS'scher Satz), dass die Energie, die von einem chemischen System bei der Umwandlung von einem in einen anderen Zustand aufgenommene oder abgegebene Enthalpie unabhängig von der Route der Reaktion ist [26]. In der verallgemeinerten Form bedeutet dies, dass bei einem beliebigen Prozess die abgegebene oder aufgenommene Energie allein vom Anfangs- und Endzustand des Systems abhängig ist. Welcher Weg zur Umwandlung genommen wird, hat keinen Einfluß. Es ist daher unmöglich, eine Umwandlung von einem Zustand 1 zu einem Zustand 2 auf einer Route mit geringem Energieaufwand zu führen und die Rückroute zum Zustand 1 mit hoher Energierückgewinnung zu wählen, was zu einer Energieerzeugung aus

immer denselben Umwandlungsrouten führen würde. Ein sogenanntes *Perpetuum mobile 1. Art* ist nicht möglich.

Anschaulich verdeutlicht das die Energiegewinnung durch die Wasserkraft, bei der eine Wassermenge aus einem hochliegenden Reservoir in die Tiefe stürzt und eine Turbine antreibt. Eine 'schonende' Rückführung des Wassers in das Reservoir über eine Leitung mit geringer Steigung führt nicht dazu, dass weniger Energie für den Rücktransport aufgebracht werden muss als aus dem herabstürzenden Wasser gewonnen werden kann.

Für die Gleichung (2) liefert die Wärmebilanz nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik folgende Gleichung (3)

$$\dot{Q} = \nu_C \dot{n}_0 H_C(T_2) + \nu_D \dot{n}_0 H_D(T_2) - \nu_A \dot{n}_0 H_A(T_1) - \nu_B \dot{n}_0 H_B(T_1) \quad (3)$$

$$= \dot{n}_0 \left(\sum_{\text{Produkte}} \nu_i H_i(T_2) - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i H_i(T_1) \right) \quad (4)$$

und daraus unmittelbar

$$\Delta H_r = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_0} \quad (5)$$

$$= \sum_{\text{Produkte}} \nu_i H_i(T_2) - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i H_i(T_1) \quad (6)$$

Die Enthalpien der Stoffe für die Zustände 1 und 2 sind unbekannt, wären aber messbar. Das bedeutet in Konsequenz, dass für jede Reaktion die Enthalpien der Ausgangs- und der Endprodukte für die verschiedenen Temperaturzustände experimentell zu bestimmen wären. Um eine Messung und Katalogisierung einer hohen Zahl verschiedener Zustände für viele Verbindungen zu vermeiden, wurde folgende Systematik eingeführt:

- Es wird ein Standardzustand ($T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 1013,25 \text{ hPa}$) festgelegt, auf den Enthalpieangaben bezogen werden.
- Die Enthalpie der chemischen Elemente wird gleich Null gesetzt.
- Für chemische Verbindungen werden die Reaktionsenthalpien für die Bildungsreaktionen für den Standardzustand aus den Elementen bestimmt. Sie werden Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 genannt und zur Berechnung der Reaktionsenthalpien beliebiger Reaktionen verwendet.

Auf Basis der eingeführten Systematik genügt es nun, die Bildungsenthalpien zu katalogisieren. Aus Ihnen lassen sich die Reaktionsenthalpien berechnen. Für Reaktionen unter abweichenden Bedingungen zu den Standardwerten sind Bildungsenthalpien druck- und temperaturabhängig erfasst, bzw. werden mit geeigneten thermodynamischen Berechnungsverfahren errechnet. Mit den Definitionen der eingeführten Systematik kann die Bilanzgleichung (3) für Standardbedingungen formuliert werden:

$$\Delta H_r^0 = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_0} \quad (7)$$

$$= \nu_C \Delta H_{f,C}^0 + \nu_D \Delta H_{f,D}^0 - \nu_A \Delta H_{f,A}^0 - \nu_B \Delta H_{f,B}^0 \quad (8)$$

$$= \sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta H_{f,i}^0 - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \quad (9)$$

Die Berechnung der Reaktionsenthalpie gibt, wie erwähnt, Auskunft darüber, ob eine Reaktion unter Wärmeabgabe (exotherm) oder Wärmeaufnahme (endotherm) abläuft. Sie liefert aber noch keine Aussage über die Triebkraft einer Reaktion, d. h. ob eine Reaktion freiwillig abläuft oder nicht.

Die Reaktionsenthalpie beinhaltet die gesamte umgesetzte Energie einer chemischen Reaktion, die sich in zwei Formen unterteilen lässt: Einen umwandelbaren (reversiblen) Anteil, der Exergie bezeichnet wird und der in eine andere Energieform umgewandelt werden kann. Ein zweiter Anteil, die sogenannte Anergie, ist der irreversible Anteil, die Verlustwärme, die nicht weiter als nutzbare Energieform bereitsteht. Eine Reaktion läuft nur dann freiwillig, wenn nicht nur Umwandlungswärme entsteht, sondern auch Arbeit gewonnen werden kann. J. H. VAN'T HOFF formulierte dieses Prinzip 1883. Der gewinnbare Anteil der Energie, die Exergie, wird als freie Reaktionsenthalpie (bei konstantem Druck) oder auch als GIBBS'sche Energie ΔG_r bezeichnet.

$$\Delta H_r = \frac{\dot{Q}}{\dot{n}_0} = \frac{\dot{Q}_{\text{Nutz}}}{\dot{n}_0} + \frac{\dot{Q}_{\text{Verlust}}}{\dot{n}_0} \quad (10)$$

$$= W_{\text{Nutz}} + W_{\text{Verlust}} \quad (11)$$

$$= \Delta G_r + W_{\text{Verlust}} \quad (12)$$

Die freie Enthalpie kann in Analogie zum 1. Hauptsatz durch einen Satz zur Erhaltung der freien Enthalpie (2. Hauptsatz der Thermodynamik) beschrieben werden. Auch hier gilt das Postulat, dass kein Prozess existiert, bei dem ständig Arbeit durch restlose Umwandlung von Wärme gewonnen werden kann (Perpetuum mobile 2. Art).

Anschaulich wird dies wiederum beim oben genannten Beispiel der Wasserkraft. Ein Teil des Energieinhalts des auf eine Turbine herabstürzenden Wassers wird beim Aufprall auf die Schaufeln bei der Ausformung von Turbulenzen und durch Verformungsarbeit im Laufrad unwiederbringlich in Wärme umgesetzt. Auch der Pumpvorgang zum Wiederauffüllen des Reservoirs wird mit einem Verlust durch unvermeidbare innere und Rohrreibung des Wassers verbunden sein, welche nicht mehr für eine Umwandlung in technische Arbeit zur Verfügung steht.

Der Verlustterm, dessen Energieinhalt im Bilanzraum in den Stoffen selbst verbleibt, kann mit dem Entropiegehalt der Stoffe erfasst werden. Die Entropie ist anschaulich ein Maß für die molekulare Bewegungsfreiheit in einem Stoff. Wird einem Stoff Energie zugeführt ist dies mit einer Erwärmung und einer größeren Bewegung der Atome verbunden. Der Entropiegehalt steigt. Da jeder Stoff bei einer definierten Temperatur eine bestimmte Entropie aufweist, kann auch für ein Gesamtsystem der Entropiegehalt in Form einer Bilanz über die Einzelstoffe (analog zur Reaktionsenthalpie) erfolgen. Der Wärmeinhalt eines Stoffes i berechnet sich für die Entropie nach:

$$W_{Verlust,i}(T) = T \cdot S_i \quad (13)$$

Unter Anwendung der genannten Systematik der Einführung der Bezugswerte bei Standardbedingungen kann somit für die oben formulierte Reaktionsgleichung (2) eine Bilanzgleichung für die Verlustwärmehalte über die Reaktionsentropie erstellt werden:

$$W_{Verlust}^0 = T [\nu_C \Delta S_{f,C}^0 + \nu_D \Delta S_{f,D}^0 - \nu_A \Delta S_{f,A}^0 - \nu_B \Delta S_{f,B}^0] \quad (14)$$

$$= T \left(\sum_{\text{Produkte}} \nu_i \Delta H_{f,i}^0 - \sum_{\text{Edukte}} \nu_i \Delta H_{f,i}^0 \right) \quad (15)$$

$$= T \Delta S_r^0 \quad (16)$$

Aus dem Ergebnis der Bilanz (14) ergibt sich mit der Formulierung des zweiten Hauptsatzes (10) die folgende Fundamentalgleichung (GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung) der Thermodynamik:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad (17)$$

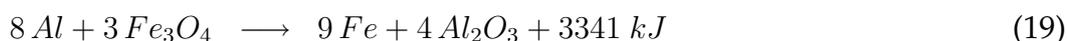
Die Gleichung (17) gilt auch bei nicht standardisierten Bedingungen mit den jeweiligen ermittelten Werten für Entropie und Enthalpie. Aus ihr kann die gewinnbare Nutzleistung (freie GIBBS'sche Energie ΔG_r) berechnet werden, die eine Aussage über den möglichen, freiwilligen Ablauf der Reaktion zulässt:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad (18)$$

Mit Hilfe tabellierter Werte der Standard-Bildungsenthalpien und -entropien, wie sie in Tabelle 3 exemplarisch für einige Metalloxide aufgelistet sind, kann eine Berechnung der freien Energie ΔG_r^0 und damit die Aussage, ob eine Reaktion zu einer selbsterhaltenden Reaktion bei Standardbedingungen fähig ist, erfolgen.

4.1 Aluminothermische Reaktion

Ausserordentlich interessante Stoffsysteme stellen Mischungen aus Aluminium und Metalloxiden dar. Die meisten Systeme weisen sehr hohe Reaktionsenthalpien auf und erzeugen als Reaktionsprodukte Aluminiumoxid und reines Metall. Aluminium reagiert mit Metalloxiden nach dem Prinzip der GOLDSCHMIDT-Reaktion:

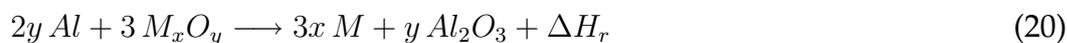


Ein Gemisch aus Eisenoxid und Aluminiumgriess, sogenanntes *Thermit*, entwickelt nach dem Zünden eine heftige Reaktion, erreicht dabei Temperaturen bis zu 2.400 K und liefert reines, flüssiges Eisen mit aufschwimmender Schlacke (Al_2O_3). Das Verfahren ist hauptsächlich als Thermitverfahren bekannt

| Verbindung | Bildungsenthalpie ΔH_f^0 [kJ] | Bildungsentropie ΔS_f^0 [J/mol K] |
|--------------------------------|---|---|
| Al ₂ O ₃ | -1677 | 50,9 |
| FeO | -267 | 59,4 |
| Fe ₂ O ₃ | -824 | 87,4 |
| Fe ₃ O ₄ | -1119 | 146,2 |
| NiO | -240 | 38,0 |
| Cr ₂ O ₃ | -1140 | 81,2 |
| V ₂ O ₅ | -1552 | 130,5 |
| MoO ₃ | -745 | 77,8 |
| CuO | -157 | 42,6 |
| Cu ₂ O | -169 | 92,4 |
| MnO ₂ | -522 | 53,1 |
| Mn ₂ O ₃ | -1159 | 110,5 |
| Mn ₃ O ₄ | -1388 | 154,4 |
| SiO ₂ | -912 | 43,4 |
| TiO ₂ | -945 | 50,6 |

Tabelle 3: Kalorische Größen einiger Metalloxidverbindungen bei Standardbedingungen [50]

durch seine Anwendung beim Schweißen von Schienen. In verallgemeinerter Form lautet die Reaktionsgleichung:



Die Affinität des Aluminiums zu Sauerstoff wird bei diesem Prozess genutzt, um Metalloxide zu reduzieren. Die Darstellung reiner Metalle ist eine weitere Anwendung der aluminothermischen Reaktion, insbesondere für Metalloxide, die nur schwer zu reduzieren sind. Ein Beiprodukt stellt das Aluminiumoxid dar, welches in der sich bildenden Schmelze oben aufschwimmt. Es kann für Schleifwerkzeuge weiterverwendet werden.

Die Produkte einer aluminothermischen Reaktion sind im Wesentlichen reine Metalle und Aluminiumoxid. In dieser Kombination eignen sich die synthetisierten Werkstoffe für eine spritztechnische Verarbeitung, insofern es gelingt, die entstehenden Produkte zu einem Verbundwerkstoff zu verarbeiten. Die entstehenden Oxide sollen hierfür gleichmäßig in der metallischen Matrix eingelagert werden, so dass sie eine partikelverstärkte Verschleißschicht darstellen. Tabelle 4 zeigt beispielhaft einige aluminothermische Reaktionen und deren Reaktionsenthalpien. Da die Reaktionsenthalpie auf den Forme-

lumsatz einer chemischen Reaktion angegeben wird, eignet sich die Größe nicht direkt, um den chemischen Energiegehalt einer Menge eines Pulvers abzuschätzen. Aus diesem Grund ist die spezifische Enthalpie bezogen auf ein Kilogramm Edukte angegeben. Es erleichtert den Vergleich des energetischen Potentials zwischen den Pulvern.

| Reaktionsgleichung | Reaktionsenthalpie ΔH_r [kJ] | spez. Reakt.-enth. Δh_r [kJ/kg] |
|---|--|---|
| $2 \text{ Al} + 3 \text{ FeO} \longrightarrow 3 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 877,6 \text{ kJ}$ | -877,6 | -3254 |
| $2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{ Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 852,5 \text{ kJ}$ | -852,5 | -3989 |
| $8 \text{ Al} + 3 \text{ Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow 9 \text{ Fe} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3341 \text{ kJ}$ | -3341 | -3671 |
| $2 \text{ Al} + 3 \text{ NiO} \longrightarrow 3 \text{ Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 956,8 \text{ kJ}$ | -956,8 | -3430 |
| $2 \text{ Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{ Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 536,8 \text{ kJ}$ | -536,8 | -2606 |
| $10 \text{ Al} + 3 \text{ V}_2\text{O}_5 \longrightarrow 6 \text{ V} + 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3728 \text{ kJ}$ | -3728 | -4570 |
| $2 \text{ Al} + \text{MoO}_3 \longrightarrow \text{Mo} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 930,7 \text{ kJ}$ | -930,7 | -4703 |
| $2 \text{ Al} + 3 \text{ CuO} \longrightarrow 3 \text{ Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 1205,8 \text{ kJ}$ | -1205,8 | -4122 |
| $2 \text{ Al} + 3 \text{ Cu}_2\text{O} \longrightarrow 6 \text{ Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 1169,8 \text{ kJ}$ | -1169,8 | -2420 |
| $4 \text{ Al} + 3 \text{ MnO}_2 \longrightarrow 3 \text{ Mn} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 1785,2 \text{ kJ}$ | -1785,2 | -4842 |
| $2 \text{ Al} + \text{Mn}_2\text{O}_3 \longrightarrow 2 \text{ Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 517,9 \text{ kJ}$ | -517,9 | -2444 |
| $8 \text{ Al} + 3 \text{ Mn}_3\text{O}_4 \longrightarrow 9 \text{ Mn} + 4 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2543,2 \text{ kJ}$ | -2543,2 | -2818 |
| $4 \text{ Al} + 3 \text{ SiO}_2 \longrightarrow 3 \text{ Si} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 619,1 \text{ kJ}$ | -619,1 | -2147 |
| $4 \text{ Al} + 3 \text{ TiO}_2 \longrightarrow 3 \text{ Ti} + 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 521,3 \text{ kJ}$ | -521,3 | -1499 |

Tabelle 4: Reaktionsenthalpien einiger aluminothermischer Reaktionen zwischen Aluminium und Metalloxiden bei Standardbedingungen [50, 26]

Als Vorteil der aluminothermischen Verfahren gilt die Tatsache, dass als gewünschte Produkte Al_2O_3 und reine Metalle entstehen, die je nach Prozessführung und dem Anteil an überschüssigem Aluminium in Folgereaktionen zu Legierungen (Aluminiden) weiterreagieren können. Die Folgereaktionen bringen in zweierlei Hinsicht Vorteile mit sich: Sie erhöhen zusätzlich die frei werdende Energie und verstärken die Al-Matrix. Die Reaktionsenthalpie der Aluminidbildung ist deutlich geringer als die der aluminothermischen Reaktion. Die Abbildung 14 verdeutlicht den Zusammenhang der Reaktionsenthalpien bei Standardbedingungen in Abhängigkeit des Aluminiummassengehaltes im Edukt. Unter Vernachlässigung weiterer sekundärer und tertiärer Reaktionen ist die zu erhaltende Reaktionswärme des Gesamtsystems die Summe der Reaktionswärmen aus aluminothermischer und Aluminidbildungsreakti-

on in Abhängigkeit des jeweiligen Massenanteils Aluminium im Edukt. Die Summe kann aus dem obigen Diagramm ermittelt werden. Die Hauptreaktion weist ihr Maximum der Reaktionsenthalpie für eine stöchiometrische Mischung auf. Fehlt einer der Reaktionspartner ($w_{Al}=0$ oder $w_{Al}=1$) findet keine Reaktion statt.

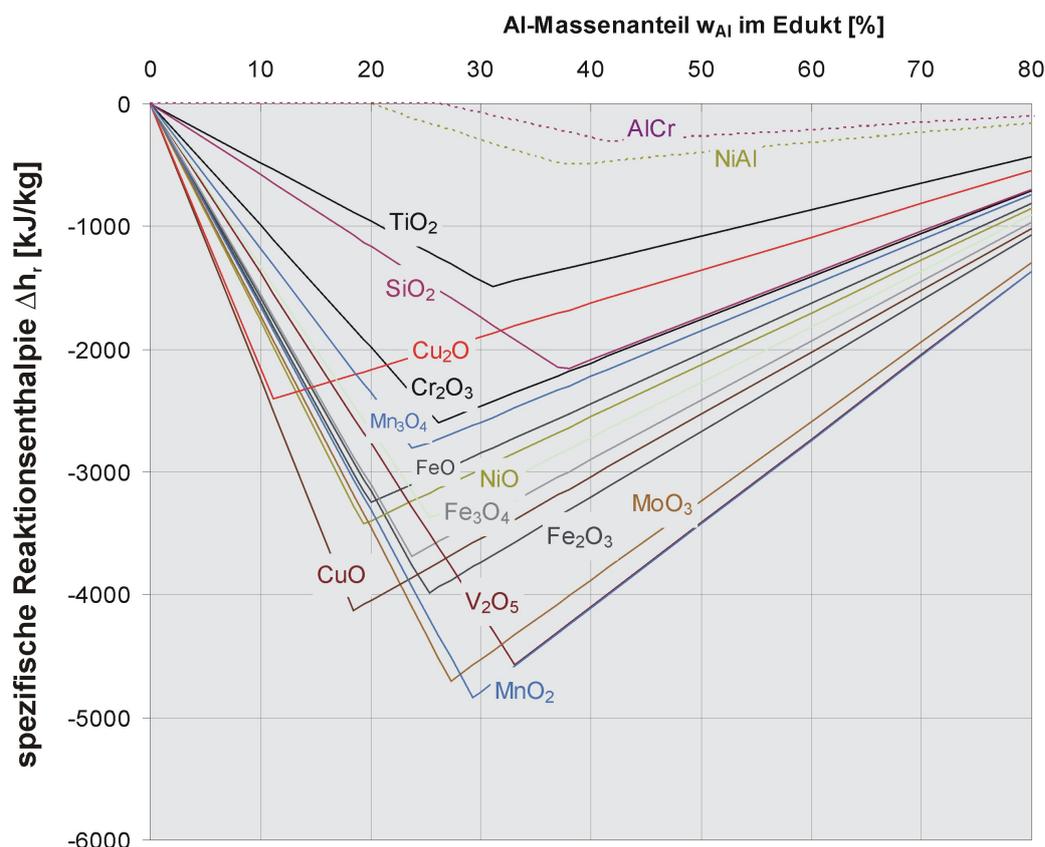


Abbildung 14: Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie vom Massenanteil des Aluminiums in Verbundpulvern bei 298,15 K (berechnet)

Oberhalb des stöchiometrischen Aluminiumgehaltes im Edukt ist überschüssiges Aluminium verfügbar, welches in der Hauptreaktion nicht verbraucht wird. Es steht für die Aluminidbildung zur Verfügung, deren Enthalpie ab dem stöchiometrischen Gehalt des jeweiligen, korrespondierenden Oxids von Null ab zunimmt. Für die Reaktionsenthalpielinie der Aluminide wird zugrundegelegt, dass sich das entstehende Aluminium vollständig mit dem generierten Metall umsetzt. Dies ist eine theoretische Abschätzung. In der Realität wird nicht die gesamte synthetisierte Metallfraktion weiterreagieren. Für ein Pulver aus Aluminium und NiO mit einem Aluminiumanteil von

$w_{Al} = 0,4$ ergibt sich eine theoretische Reaktionswärme von insgesamt ca. 3000 kJ/kg, welche sich in ca. 2600 kJ/kg aus der Hauptreaktion und ca. 400 kJ/kg aus der Folgereaktion aufteilt.

Diese Berechnungen gelten unter der Bedingung, dass die oben formulierten

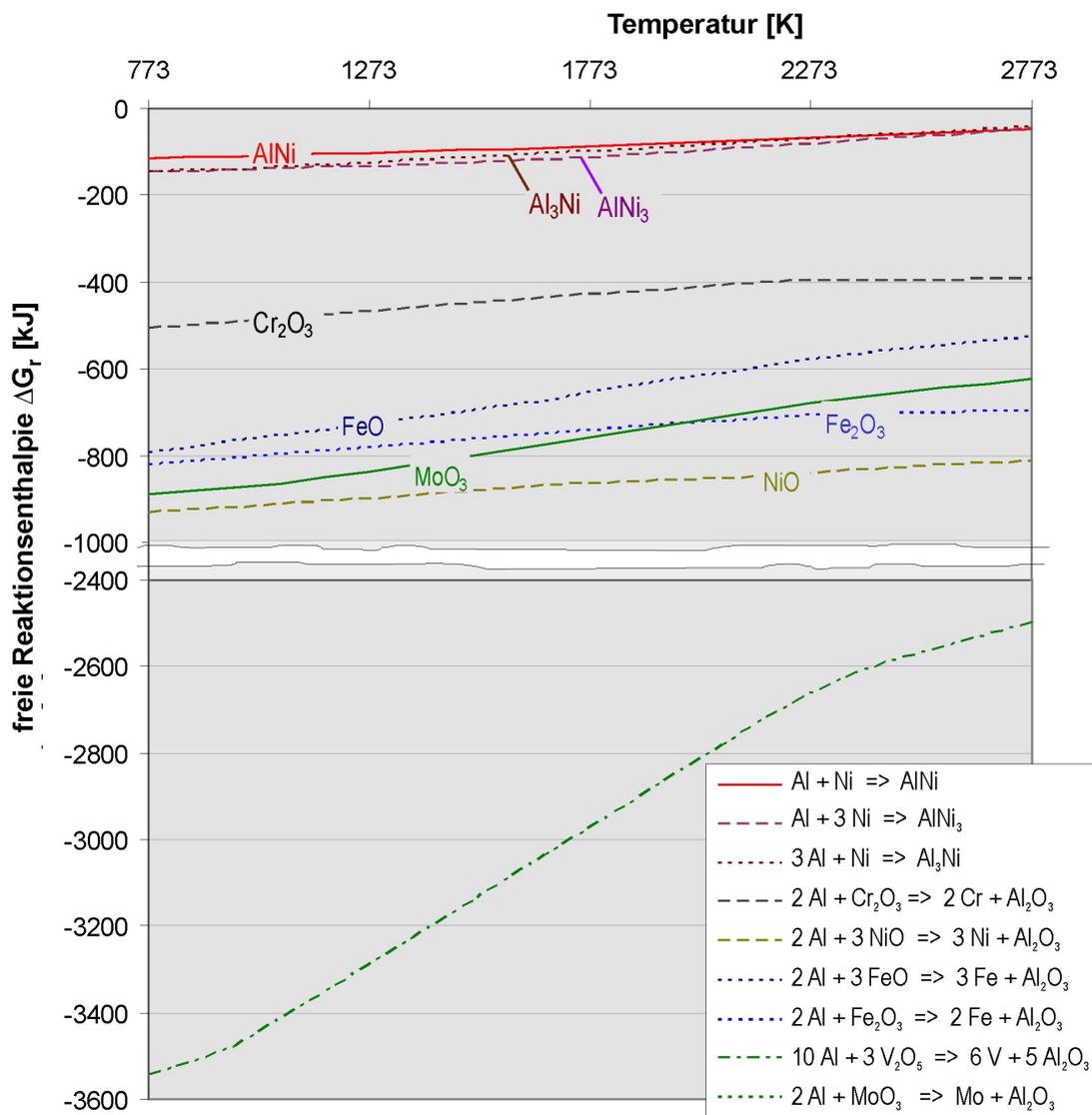


Abbildung 15: Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie aluminothermischer Reaktionen von der Temperatur

Reaktionen unter Freigabe von Wärme ablaufen, also exotherm sind. Die Einschränkung auf Normalbedingungen gilt für sämtliche Betrachtungen. Zur Bewertung, ob die Systeme in der Lage sind, eine mögliche selbsterhaltende Reaktion auszubilden, wird die freie Reaktionsenthalpie ΔG_r^T herangezogen. Sie ist temperaturabhängig. Nach der Gleichung 18 können die Werte für

verschiedene Temperaturen, unter Zuhilfenahme von tabellierten Werten für ΔH_f^T und ΔS_f^T , wie sie in Tabelle 3 gezeigt sind, errechnet werden. In Abbildung 15 ist diese Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie von der Temperatur in einem Intervall von 773 K bis 2773 K dargestellt. Wie zu erwarten, nimmt die freie Enthalpie mit zunehmender Temperatur ab. Die Werte bleiben aber negativ, was bedeutet, dass sich die Reaktionen über das gesamte Temperaturintervall exergonisch verhalten, d.h. selbsterhaltend ablaufen können, insofern die Reaktion unter den gegebenen Bedingungen gestartet werden kann.

5 Untersuchungsmethodik

Bei den verwendeten Untersuchungsmethoden handelt es sich um technisch etablierte Verfahren, wie Lichtmikroskopie, Rasterelektronen-Mikroskopie oder Röntgenbeugung. Zur Untersuchung der chemischen Reaktionen der Spritzwerkstoffe im Prozess sind Verfahren gewählt worden, die im Rahmen der Diagnostik thermischer Spritzanlagen Anwendung finden, darüber hinaus aber nicht zum allgemeinen technischen Wissen zählen. Das DPV 2000 Messgerät sowie das im Eigenbau gefertigte Kalorimeter und deren Messprinzipien werden detaillierter beschrieben.

5.1 Kalorimetrie

Die Kalorimetrie diente im Rahmen dieser Arbeit zur Ermittlung der in den Verbundpulvern freigesetzten Wärmemenge unter den Bedingungen im Spritzprozess. Von besonderem Interesse bei der Herstellung der Schichten mittels SHS-Prozess ist der Einfluss der exothermen Reaktion und die Quantität der zusätzlich eingebrachten Energie. Da die Pulver unterschiedliche Massenzusammensetzung, abweichend zur stöchiometrischen, aufweisen, trägt nur ein Teil der Ausgangsmasse zur Bereitstellung der Reaktionswärme bei. Zur Ermittlung des Einflusses der chemischen Reaktion wurden kalorimetrische Messungen mit einem im Eigenbau hergestellten Kalorimeter nach Houben durchgeführt, gemäß Abbildung 16 [51].

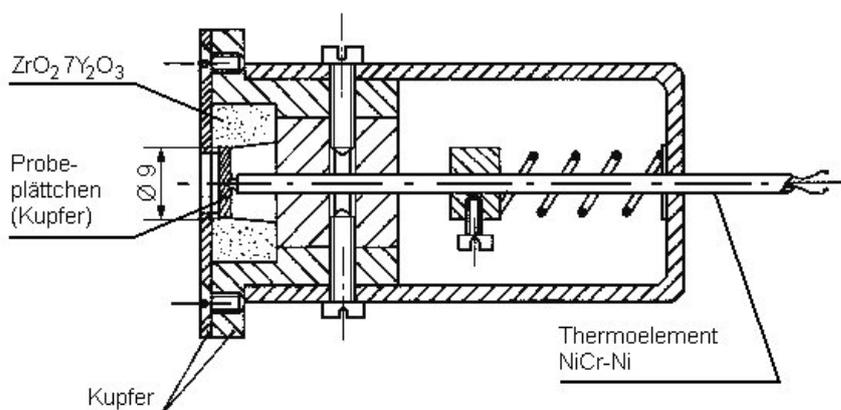


Abbildung 16: Schematischer Aufbau des Kalorimeters nach Houben

Mit dem Plasmabrenner wird die Frontseite einmalig überfahren. Die Partikel, die durch die Blende fliegen, treffen im Innern auf das Kupferplättchen, an dem das Thermoelement angebracht ist. Die Spannung, die das Thermoelement liefert, wird über einen Messrechner aufgezeichnet. Die Wärme Q_{Strahl} , die der Plasmastrahl auf das Kalorimeter überträgt, wird vom Kupferplättchen aufgenommen (Q_{Pl}). Die einfache Wärmebilanz unter Berücksichtigung der Verluste Q_V lautet:

$$Q_{Strahl} = Q_{Pl} + Q_V \quad (21)$$

$$= m_{Pl} c_{p,Pl} (T_{SPl,max} - T_U) + Q_V \quad (22)$$

mit:

- Q_{Strahl} - Wärmemenge, die der Plasmastrahl auf das Kalorimeter überträgt [kJ],
- Q_{Pl} - Wärmemenge, die das Kupferplättchen aufnimmt [kJ],
- Q_V - Wärmeverluste [kJ],
- m_{Pl} - Masse des Kupferplättchens [kg],
- $c_{p,Pl}$ - spezifische Wärmekapazität des Plättchens [kJ/kg K],
- $T_{SPl,max}$ - maximale Temperatur, bis zu der sich das Plättchen nur durch den reinen Spritzstrahl erwärmt [°C],
- T_U - Umgebungstemperatur [°C]

Wird dem Plasmastrahl Pulver zugefügt, dann wird dem Plättchen im Kalorimeter die Wärmemenge des Strahls und der Partikel ($Q_{Partikel}$) übertragen. In erster Näherung bleiben die Verluste gleich, so dass für diesen Vorgang die Bilanzgleichung

$$Q_{Pulver} = Q_{Pl} + Q_V \quad (23)$$

$$= m_{Pl} c_{p,Pl} (T_{PPl,max} - T_U) + Q_V \quad (24)$$

gilt. Der Wärmehalt der Partikel kann aus den Gleichungen 21 und 23 errechnet werden zu

$$Q_{Partikel} = Q_{Pulver} - Q_{Strahl} \quad (25)$$

$$= m_{Pl} c_{p,Pl} (\Delta T_{PPl,max} - \Delta T_{SPl,max}) \quad (26)$$

und lautet massenspezifisch bezogen auf die Masse der haftenden Partikel $m_{Partikel}$:

$$q_{Partikel} = \frac{Q_{Partikel}}{m_{Partikel}} \quad (27)$$

$$= \frac{m_{Pl} c_{p,Pl}}{m_{Partikel}} (\Delta T_{PPl,max} - \Delta T_{SPl,max}). \quad (28)$$

Die spezifische Wärmemenge der Partikel kann nach dieser Vorgehensweise für solche Spritzpulver errechnet werden, die eine exotherme Reaktion aufweisen oder chemisch inert sind. Aus der Differenz der Wärmemengen einer inerten Referenzsubstanz und einem reaktiven Werkstoff kann die Reaktionsenthalpie über eine einfache Differenz der Terme nach Gleichung (27) errechnet werden.

Die Temperaturdifferenzen $\Delta T_{PPl,max}$ und $\Delta T_{SPl,max}$ können den aufgezeichneten Temperaturdaten entnommen werden. Während der Messungen werden die Temperaturverläufe im Kupferplättchen aufgenommen, die aus dem Einsatz von Pulvern mit und ohne exothermer Reaktion resultieren. Als Referenzmessung wird reines Aluminiumoxid mit einer Fraktionierung von 10-50 micron eingesetzt. Das Aluminiumoxid dient dabei als inerte Referenzsubstanz, die keine exotherme Reaktion zeigt, auf die die Messwerte bezogen werden können.

5.2 DPV 2000 Messsystem

Das DPV 2000 Messsystem wird von Tecnar Automation LTEE, St-Bruno, Quebec, Canada vertrieben. Bei diesem System handelt es sich um ein

Zweiwellenlängen-Pyrometer, das erlaubt, die lokale Temperatur, Geschwindigkeit und Größe einzelner Partikel im Strahl eines thermischen Spritzprozesses zu messen. Der Sensor ist dafür mit einer Zweischlitzmaske, mit definiertem Abstand der beiden Schlitze, ausgerüstet. Bei einer Messung wird die von einem Partikel durch die Maske einfallende Strahlung für jeden Schlitz getrennt verarbeitet. Die Strahlungsintensität wird für die zwei Wellenlängenbereiche 787 ± 25 nm und 925 ± 25 nm über Photodetektoren erfasst. Die Temperatur wird aus den unterschiedlichen Intensitäten in Abhängigkeit der Wellenlängen errechnet. Dabei liegt zugrunde, dass sich die Partikel im betrachteten Wellenlängenspektrum wie graue Strahler verhalten, das bedeutet, dass die Emissivität des Partikels bei den verschiedenen Wellenlänge gleich ist. Unter dieser Voraussetzung kann die Temperatur auf Basis des PLANCK'schen Strahlungsgesetzes errechnet werden.

Die Messung der Geschwindigkeit eines Partikels erfolgt nach dem Lichtschrankenprinzip. Hierbei wird zugrundegelegt, dass derselbe Partikel an beiden Schlitzen vorbeifliegt. Dies wird gewährleistet durch die Ausrichtung der Schlitzmaske quer zur bevorzugten Flugrichtung der Partikel. Durch die Festlegung der Maskengeometrie und der Fokusoptik des Messkopfes kann aus dem zeitlichen Abstand der Intensitätspeaks die Geschwindigkeit errechnet werden.

Die Messung der Geometrie der Partikel wird über die aufgenommene Energiemenge des Detektors ermittelt. Hierfür muss der Emissionskoeffizient des verwendeten Spritzwerkstoffs bekannt sein und es liegt die Annahme zugrunde, dass sphärische Partikel gemessen werden. Die Anpassung der des Emissionskoeffizienten wird im laufenden Messbetrieb vorgenommen, indem ein Pulver mit bekannter Partikelgrößenverteilung gemessen wird und die DPV-Messdaten mit der Verteilung abgeglichen wird. Danach lassen sich andere Verteilungen desselben Werkstoffs vergleichend bestimmen.

Da das Messvolumen mit ca. $0,5 \text{ mm}^3$ sehr klein ist, wird der Querschnitt eines Spritzstrahls in einem Punktraster abgetastet. Ein solches Raster kann beispielsweise 7×7 Punkte auf einer Fläche von $30 \times 30 \text{ mm}^2$ zählen. Die Messpunkte haben somit einen Abstand von 5 mm in beide Raumrichtungen

x und y. Die Abbildung 17 zeigt den Messaufbau des Systems für die Messung im Querschnitt eines APS-Prozesses.

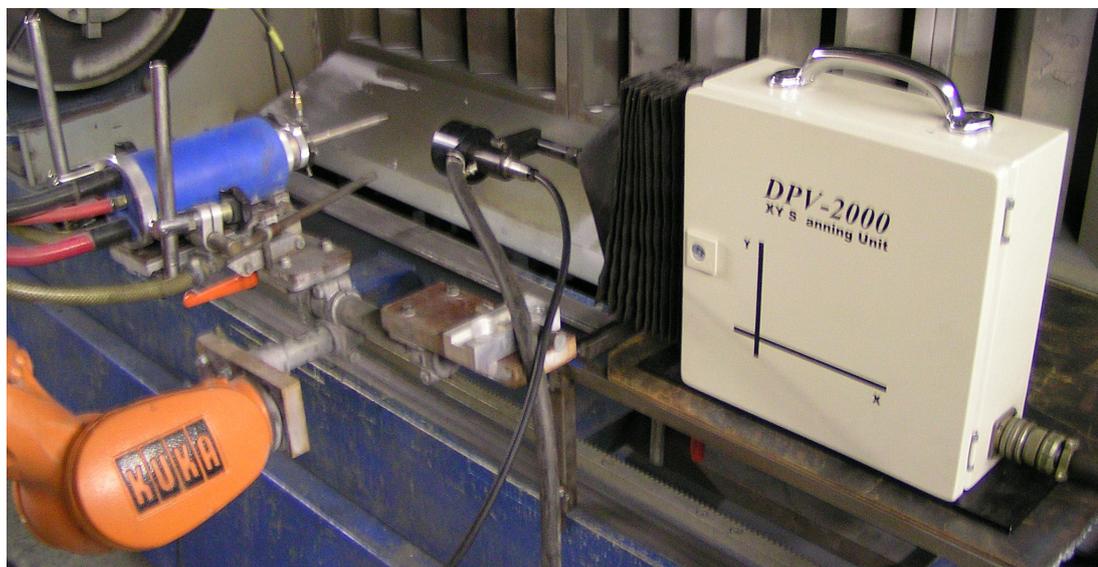


Abbildung 17: Messaufbau des DPV 2000-Systems beim atmosphärischen Plasmaspritzen

5.3 Differentialthermoanalyse

Zur energetischen Analyse wurden Differential-Thermo-Analyse-Messungen (DTA) unter Verwendung eines Netsch Differential-Thermoanalysenapparats DTA 404 in Argon-Atmosphäre durchgeführt. In einem der beiden Al_2O_3 -Tiegeln des Apparats wurden $50 \mu\text{g}$ Al_2O_3 als Referenzsubstanz eingewogen. Der zweite Tiegel wurde mit ca. $50 \mu\text{g}$ der zu analysierenden Probesubstanz gefüllt. Die Thermoelemente (PtRh-Pt), welche die Temperaturen der beiden Tiegel erfassen, liefern eine Thermospannung von 17,9 mV bei einer Temperatur von 1700°C ($10,529 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$). Die DTA-Messungen sollten in erster Linie Aufschluss geben über die Starttemperatur der zu erwartenden exothermen, aluminothermischen Reaktion zwischen Aluminium und dem jeweiligen Metalloxid. Im Weiteren war es interessant, ob sich eine exotherme Folgereaktion einstellt, was vermuten ließe, dass überschüssiges Aluminium mit dem entstandenen Metall zu Aluminiden reagiere. Die Temperaturbedingungen für die Probesubstanzen bezüglich des Aufheizens und des Abkühlens sind nicht mit denen eines Spritzprozesses vergleichbar. Die Verbindungen, die während

des Beschichtungsvorganges unter den realen Bedingungen entstehen, wurden durch geeignete Untersuchungsmethoden nachgewiesen.

Die Aufheizrate hat einen Einfluss auf die Auflösung von Vorgängen in der Probe und im Speziellen auf die Auflösung eventuell auftretender Teilreaktionen, die sich mit sinkender Aufheizrate verbessert [52]. Aus diesem bekannten Grund wurde eine mittlere Aufheizrate gewählt und keine Variation derselben vorgenommen, da eine Messung zur Erreichung des oben genannten Ziels ausreicht. Rückschlüsse von den Ergebnissen der DTA, die annähernd unter Gleichgewichtsbedingungen ablaufen, auf die Vorgänge während des Beschichtungsprozesses, die extremen Ungleichgewichtsbedingungen unterliegen, sind nicht zulässig und nicht beabsichtigt. Nach Ondracek [53] setzt sich die Wärmeleitfähigkeit eines Metall-Matrix-Verbundes (MMC) λ_C nach folgender Gleichung in Abhängigkeit seines Hartphasenanteils zusammen:

$$1 - C_D = \frac{(\lambda_C - \lambda_D)(\lambda_M + 2\lambda_D)}{(\lambda_M - \lambda_D)(\lambda_C + 2\lambda_D)} \quad (29)$$

mit:

- C_D - Volumenanteil der Hartphase
- λ_D - Wärmeleitfähigkeit der Hartphase D
- λ_M - Wärmeleitfähigkeit der Matrix M
- λ_C - Wärmeleitfähigkeit des Metall-Matrix-Verbundes C.

Das bedeutet, dass ein variierender Aluminiumanteil des Verbundes eine schwankende Wärmeleitfähigkeit zur Folge hat. Unterschiedliche Al-Gehalte wirken sich bei den DTA-Untersuchungen zum einen über die sich dadurch geänderte Wärmeleitfähigkeit des Verbundpulvers auf die systematische Abweichung zwischen wahrer Proben- und Messtemperatur aus. Der Parametereinfluss auf die Anfangstemperatur eines Peaks ist geringer als auf die Endtemperatur. Der Fehler dieses Parametereinflusses liegt im Bereich einiger Kelvin [52]. Die Größenordnung dieses Einflusses ist vernachlässigbar. Des Weiteren beeinflusst ein unterschiedlicher Aluminiumgehalt die Reaktionskinetik der zu untersuchenden Substanzen. Die Reaktionsgeschwindigkeit

ist in hohem Maße abhängig von der Konzentration der Reaktionspartner, die Abhängigkeit der Starttemperatur dagegen nur in geringem Maße [26]. Das bedeutet, dass die Peaks, die sich aufgrund der exothermen Reaktionen ergeben, eine ähnliche Starttemperatur aufweisen, sich aber die Breite des Peaks stark verändern kann. Dies hat Auswirkungen auf das Auflösungsvermögen der DTA-Messung [52].

5.4 Lichtmikroskopie, digitale Bildanalyse und Verteilungen

Die Lichtmikroskopie bildete eine zentrale Auswertemethode für die Beurteilung der Pulver und Schichten, hinsichtlich der Morphologie, also der Form und des inneren Aufbaus, der Analyse der Phasenzusammensetzung und Verteilungen von Phasen oder Porositäten mit Unterstützung digitaler Bildverarbeitungsmethoden. Lichtmikroskopische Arbeiten wurden überwiegend mit einem Zeiss Axiophot durchgeführt. Für die bildanalytischen Arbeiten wurde die Zeiss Software KS 300 sowie die von der Michigan Technological University, Houghton, USA entwickelte Software 'Fractal Analysis of Microstructures', Version 1.10 herangezogen.

Bei praktischen Verteilungsproblemen, wie Sieben, Zerstäuben oder wie in diesem Fall beim mechanischen Legieren, liefert die Messung der Partikelverteilung eine Histogrammfunktion. In ihr ist die Häufigkeit der Anzahl, eines Durchmessers einer Fläche oder eines Volumens in Abhängigkeit des Durchmessers der gemessenen Partikel aufgetragen. Auf der Abszisse wird der Durchmesser in Intervalle (Klassenbreiten) eingeteilt. Der Bezug auf ein Intervall erfolgt immer auf den Anfangswert des Intervalls. Die gemessenen Verteilungen beim mechanischen Legieren weisen einen erhöhten Feinanteil auf. Sie lassen sich am besten mit einer logarithmischen Normalverteilung beschreiben; die Verteilungsfunktion ist der 'Verzerrung' der gemessenen Partikelgrößenverteilung zu feineren Partikeln hin, angepasst [54]. Eine gemessene Partikelgrößenverteilung und deren mathematische Beschreibung durch eine normale sowie eine logarithmische Normalverteilungsfunktion sind in Abb. 18 dargestellt.

Die Verteilungsfunktion kann aus der gemessenen Histogrammwerten errech-

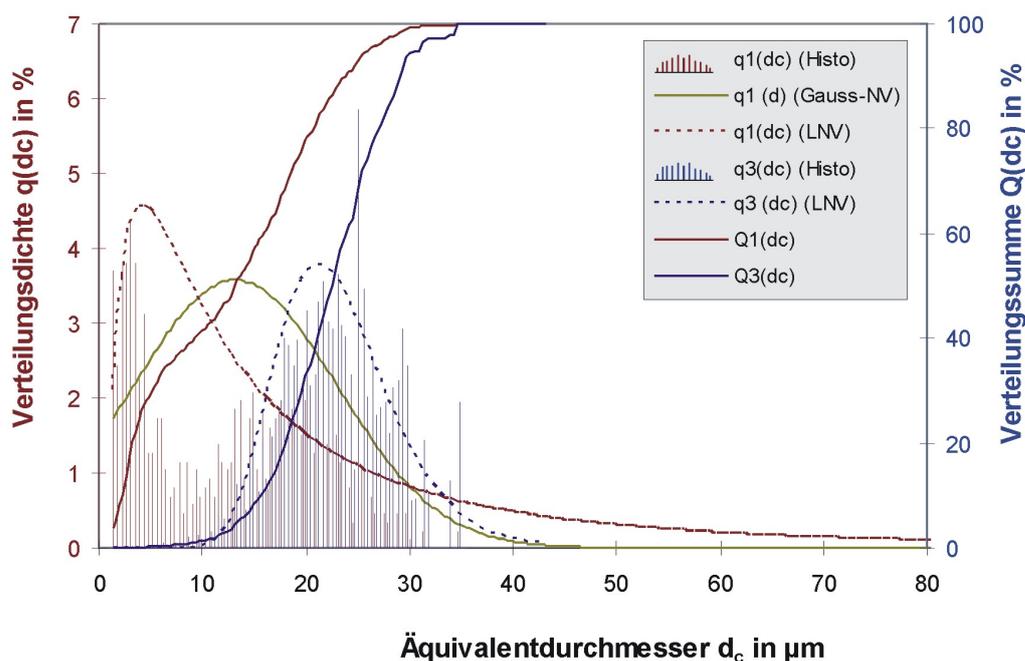


Abbildung 18: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aluminiumpulvers

net werden. Die allgemeine Gleichung einer Gauß'schen Verteilung lautet [65]:

$$q(d) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \bar{x}}{\sigma_x} \right)^2 \right] \quad (30)$$

Im vorliegenden Fall von Partikelverteilungen ist die Partikelgröße x der Durchmesser d eines Partikels, auf den sich die Berechnungen beziehen [54].

Durch die Substitution

$$\frac{x - \bar{x}}{\sigma_x} \Rightarrow \frac{\ln(x/\bar{x})}{\sigma_{\ln x}} \quad (31)$$

kann die Gleichung der Verteilung unter Berücksichtigung des Medianwertes einer Verteilung $\bar{x} = x_{50}$ als logarithmische Normalverteilungsfunktion formuliert werden:

$$q(\ln x) = \frac{1}{\sigma_{\ln} \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \left(\frac{x}{x_{50}} \right)}{\sigma_{\ln}} \right)^2 \right] \quad (32)$$

In dieser Gleichung kann die Verteilung noch nicht direkt als Funktion des Durchmessers x beschrieben werden. Ihr liegt aber zugrunde, dass jeder Partikelgröße x ein umkehrbar eindeutiger Wert $\ln x$ zugeordnet werden kann.

Das bedeutet, dass eine bestimmte Partikelgröße unabhängig von der Darstellungsweise mit demselben Mengenanteil dQ aus der gesamten Partikelverteilung vorkommt: $dQ(x) = dQ(\ln x)$. Dann folgt daraus:

$$q(x)dx = q(\ln x)d(\ln x) \quad (33)$$

$$q(x) = q(\ln x) \frac{d(\ln x)}{dx} \quad (34)$$

$$q(x) = \frac{q(\ln x)}{x} \quad (35)$$

Aus Gleichung 32 und 33 folgt für die Darstellung der Verteilungsdichte nach der Partikelgröße x (Durchmesser d):

$$q(d) = \frac{1}{\sigma_{\ln} \sqrt{2\pi}} \cdot \frac{1}{d} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \left(\frac{d}{d_{50}} \right)}{\sigma_{\ln}} \right)^2 \right] \quad (36)$$

In diesem Ausdruck ist der Logarithmus der Größe d normalverteilt, nicht mehr die Größe selbst. Der Wert d_{50} bedeutet darin die Partikelgröße, bei der die Summe der Anteile der einzelnen Größen gerade 50 % des gesamten Kollektivs ausmacht. Er wird auch Medianwert genannt. Die Standardabweichung des $\ln x$ ist die Größe σ_{\ln} und stellt den zweiten Parameter zur Beschreibung der Funktion dar. Er kann einfach aus den Werten d_{16} und d_{84} berechnet werden nach der Gleichung [54]:

$$\sigma_{\ln} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d_{84}}{d_{16}} \right) \quad (37)$$

5.5 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronen-Mikroskopie wird ein Elektronenstrahl zeilenweise über eine zu untersuchende Fläche geführt. Das Objekt wird durch ein Liniennraster abgebildet [55, 56]. Die an der Kathode erzeugten Elektronen werden mittels elektrischer Spannung zur Anode hin beschleunigt. Der Elektronenstrahl tritt durch die Optik und wird auf einen Durchmesser zwischen 50-200 Å (5-20 nm) gebündelt (Primärelektronen, PE). Die Auflösung ist im Vergleich zur Lichtmikroskopie ca. um den Faktor 10-20 höher und ist abhängig von der gewählten Beschleunigungsspannung. Die Ablenkeinheit führt den

Primärelektronenstrahl und bewirkt das Linienraster. Die auftreffenden Primärelektronen werden entweder an einer dünnen Schicht der Probe reflektiert (Sekundärelektronen, SE) oder dringen tiefer in das Material ein. Sie werden an den Atomkernen elastisch gestreut und treten als rückgestreute Elektronen (RE) aus dem Material wieder aus. Die verschiedenen Elektronen werden von getrennten Detektoren erfasst. Ihre Signale werden über einen Videoverstärker der Bildröhre aufgegeben. Der Primärelektronenstrahl und der Elektronenstrahl der Bildröhre werden synchron abgelenkt. Das abgetastete Linienraster wird auf dem Bildschirm dargestellt.

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie lassen ebene Oberflächen untersuchen aber auch Oberflächentopografien mit einer großen Tiefenschärfe abbilden. Dieser Effekt wird u. a. bei der Bestimmung der Kornform von Pulvern oder Bruchflächen genutzt.

Der Materialkontrast entsteht für Materialien mit unterschiedlichen Ordnungszahlen. Sie erscheinen im REM unterschiedlich hell, da der Rückstreuoeffizient von der Ordnungszahl abhängig ist. Die Abhängigkeit der SE-Ausbeute von der Ordnungszahl ist geringer ausgeprägt. Oberflächengebiete mit höherer Ordnungszahl erscheinen heller, wie beispielsweise ${}_{26}\text{Fe}$, ${}_{28}\text{Ni}$ oder ${}_{42}\text{Mo}$, gegenüber Bereichen mit niedrigerer Ordnungszahl, wie beispielsweise ${}_{12}\text{O}$ oder ${}_{13}\text{Al}$.

Die Oberflächentopographie entsteht im Wesentlichen durch verschiedene Kontrasteffekte. So ist beim Flächenneigungskontrast der Winkel zwischen der Probenoberfläche und dem Elektronenstrahl entscheidend. Die Flächen erscheinen heller, je kleiner der Winkel ist. Abschattungskontraste durch einen seitlich von der Probe angeordneten Detektor führen ebenso wie der Kanteneffekt durch herausragende oder einschneidende Kanten, aus deren Flanken vermehrt, bzw. vermindert SE und RE heraustreten, zu unterschiedlichen Helligkeitswerten. Der Kanteneffekt führt auch dazu, dass eine mikrorauhe Oberfläche heller als eine glatte Fläche gleichen Materials erscheint (Rauheitskontrast). Diese Kontrasteffekte, die sowohl von SE als auch von RE hervorgerufen werden führen zu den topografischen Oberflächenabbildungen.

Der Aufbau eines Raster-Elektronen-Mikroskops kann durch eine energiedi-

persive Spektroskopieeinheit (EDS) erweitert werden. Ein zusätzlicher Rechner übernimmt die Auswertung der Signale. Die Probe wird wie beim REM mit einem Elektronenstrahl beschossen. Die Elektronen treffen auf Atome der Probe und schlagen Elektronen aus deren inneren Schalen. Die Fehlstelle wird mit einem Elektron einer energiereicheren äusseren Schale besetzt, wobei das Elektron in den niedrigeren Energiezustand versetzt und die Differenz in Form einer elektromagnetischen Welle emittiert wird. Diese Wellenlänge ist ein Maß für die frei gewordene Energie E , da sie fest über die Beziehung $\lambda = 1,2398/E$ mit der Wellenlänge λ verknüpft ist. Die Energiemengen, die bei einem Sprung eines Elektrons in eine andere Schale frei werden, sind diskret und charakteristisch für jedes Element. Die Elemente lassen sich nach den auftretenden Wellenlängen eindeutig identifizieren. Die Empfindlichkeit der EDS-Methode ist geringer als die anderer Verfahren wie z. B. Atom-Absorptions-Spektroskopie oder induktiv gekoppelte Plasmaspektroskopie. Sie ist im Vergleich dazu um den Faktor 1000 kleiner und liegt im Promille-Bereich. Der große Vorteil der Messung ist, dass Elementarzusammensetzungen der Probe zerstörungsfrei gemessen werden können. Die Messzeit liegt dabei in der Größenordnung von Minuten. Das Ergebnis der energiedispersiven Spektroskopie ist die Elementarzusammensetzung der unterschiedlichen Phasen in der Probe.

5.6 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgen-Diffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) basiert auf dem Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen. Ein Röntgenstrahl mit bestimmter Wellenlänge λ (monochromatisch) wird auf eine Oberfläche im Winkel Θ gelenkt. Er tritt in die kristalline Substanz ein und wird an den einzelnen Netzebenen der Substanz, die im Abstand d voneinander entfernt liegen, reflektiert. In der Abbildung 19 sind exemplarisch zwei Strahlen I und II dargestellt, die an zwei Ebenen reflektiert werden. Wenn sie aus der Oberfläche austreten, weisen sie einen Gangunterschied g zueinander auf, der vom Winkel Θ abhängig ist. Die Gleichung dafür lautet

$$\sin \Theta = \frac{g}{2d} \quad (38)$$

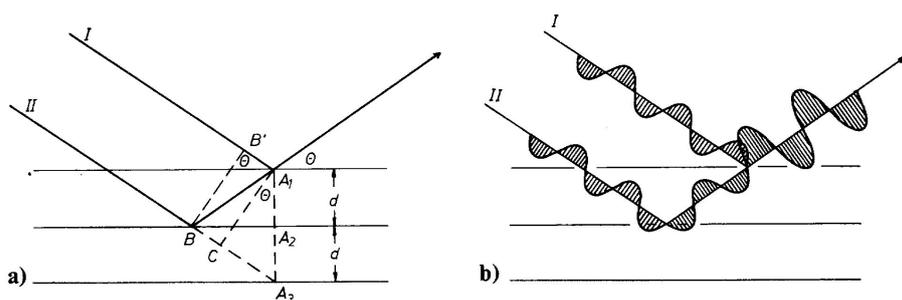


Abbildung 19: Beugung eines Röntgenstrahls an den Netzebenen eines Kristalls, a) Darstellung des Winkels Θ und des Netzebenenabstands d , b) Darstellung der verstärkenden Interferenz am Wellenmodell

Ist der Gangunterschied gerade so groß wie die Wellenlänge λ oder wie ein ganzzahliges Vielfaches $n \lambda$ davon, verstärken sich die austretenden Strahlen; ein Interferenzmaximum tritt auf. Diesen Zusammenhang beschreibt die BRAGG-Gleichung:

$$\sin \Theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (39)$$

Bei der XRD-Messung wird ein Röntgenstrahl in einem Winkelbereich Θ_1 bis Θ_2 auf die Oberfläche einer Probe gelenkt und die Intensität des reflektierten Strahls gemessen. Daraus ergibt sich ein Diagramm, das Reflexe bei bestimmten Winkeln zeigt, die eindeutig einem Netzebenenabstand d zugeordnet werden können. Ist die Kristallstruktur einer bestimmten Substanz bekannt, kann ihr Diffraktogramm errechnet werden. Ist das Muster der Substanz im Muster der Messung wiederzufinden, ist die Phase in der Substanz identifiziert.

6 Angewandte mechanisch-legierte Spritzwerkstoffe

Für die spritztechnische Verarbeitung wurden Pulver aus Mischungen der Oxide Cr_2O_3 , NiO , MoO_3 und V_2O_5 mit Aluminium hergestellt, die im folgenden charakterisiert werden.

6.1 Mechanisch legierte Pulver auf Aluminium-Basis

Bei der Erzeugung von Verbundpulvern auf Basis von Aluminium und Metalloxiden ist sicherzustellen, dass die Edukte während des Herstellungsprozesses nicht zur Reaktion kommen. Die exotherme Reaktion zwischen den Edukten soll gezielt während des Beschichtungsprozesses initiiert werden. Eine geeignete Methode zur Herstellung der Pulver stellt das mechanische Legieren dar, da es, im Gegensatz zu anderen Verfahren wie dem Agglomerieren, eine Partikelgrößenverteilung des Aluminium zulässt, die oberhalb von $5\ \mu\text{m}$ und damit im Bereich der Fraktionierung handelsüblicher Spritzpulver liegt. Der Neigung der Al-Pulver zur Selbstentzündung kann damit weitestgehend vorgebeugt werden. Dennoch sollte ein Mahlprozess unter Schutzgasatmosphäre erfolgen, da die Aluminiumpartikel während des Mahlvorganges zerkleinert werden und eine große Oberfläche freigelegt wird. Die Oxidation der freien Oberfläche wird durch eine Schutzgasatmosphäre aus Ar vermieden und ein direkter Kontakt des Aluminiums mit den Metalloxiden ohne Al_2O_3 -Sperrschicht kann sich ausbilden.

Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Mahlprozessen ist der steuerbare Eintrag an Energie in die Pulver. Durch Einstellung der Rotation der Mühle sowie der Prozessführung hinsichtlich Mahlintervallen und Zwischenkühlungen ist es möglich, die Edukte mechanisch zu legieren, ohne dass eine chemische Reaktion stattfindet. Während der Versuchsphase zur Ermittlung der Prozessparameter kam es dennoch aufgrund zu hoher kinetischer und thermischer Energien, die in die Verbundpartikel eingebracht wurden, zur Reaktion noch während des Mahlprozesses (Abbildung 20). Das Beispiel zeigt die Reaktion eines Al-CuO Gemisches. Die Reaktivität des Gemisches ist aus der

Literatur bekannt. In Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [39] wird die Reduktionsreaktion von CuO durch Al 'von 610 °C ab unter Explosion' beschrieben. Gerade aus der berechneten, hohen spezifischen Reaktionsenthalpie von -4122 kJ/kg wäre eine Verarbeitung eines solchen Verbundpulvers von großem Interesse. Trotz vorsichtiger Mahlung mit langen Zwischenkühlzeiten in inerter Gasatmosphäre konnte die mechanische Legierung nicht sicher durchgeführt werden. Aus diesem sicherheitstechnischen Aspekt wurde auf diesen Verbundpulvertyp verzichtet. Die Parameter der Mahlprozesse müssen sorgfältig und vorsichtig ermittelt werden, um eine erfolgreiche Herstellung der Verbundpulver zu erreichen.



Abbildung 20: Synthesereaktion während einer Mahlung eines Al-CuO-Gemisches

Für Trommel-, Planetenkugel- und Vibrationskugelmühlen besteht aufgrund der geringeren kinetischen Energie eine Limitierung hinsichtlich des Aufbaus der Pulver (Homogenität) sowie der maximalen Hartphasenanteile im Verbundpulver. Die Hochenergiemühlen erreichen einen höheren Homogenitätsgrad bei kurzen Mahldauern, erfordern aber eine aufwändigere Prozessführung.

6.2 Charakterisieren der Al-Oxid-Verbundpulver

Die Charakterisierung der Verbundpulver erfolgt mit Methoden der Licht- und Rasterelektronenmikroskopie, um die Morphologie der Pulver aufzuzeigen. Die Charakterisierung des chemischen Reaktionsverhaltens wird durch DTA-Analysen beschrieben.

Die mechanisch-legierten Verbundpulver auf Basis von Aluminium und Metalloxid sind in unterschiedlichen Massenzusammensetzungen und durch zwei verschiedene Mahlprozesse (Vibrationsplaneten- und Hochenergiekugelmühle) hergestellt worden (vgl. Kap. 2.4).

Die Pulver, die in einer Vibrationsplanetenkugelmühle verarbeitet wurden, sind durch die Schlesische Technische Universität, Katowice, Polen, bereitgestellt worden. Hochenergiegemahlene Pulver wurden von der Firma Zoz GmbH, Wenden, Deutschland, hergestellt. Die Ausgangsstoffe für beide Herstellungsrouten waren Aluminium in einer Fraktionierung von $-45 +5 \mu\text{m}$ der Firma Schlenk Metallpulver GmbH, Roth-Barnsdorf, Deutschland, sowie Oxide in Form von Pigmenten in der Fraktionierung $-3 +1 \mu\text{m}$ der Firma Bayer, Leverkusen, Deutschland. Das Mahlen wurde jeweils unter Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Als Trennmittel wurden Alkohol, Stearinsäure oder Graphit eingesetzt.

Die Tabelle 5 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Al-Oxid-Verbundpulver nach ICP-AES-Untersuchungen (Atom-Emissions-Spektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma) als Mittelwerte aus jeweils einer Doppelbestimmung pro Probe.

6.2.1 Morphologie der Al-Oxid-Verbundpulver

Die in 2.4 schematisch beschriebenen Stufen eines mechanischen Legierungsprozesses lassen sich in Querschliffen der hergestellten Verbundpulver wiederfinden. Abbildung 21 zeigt einen Querschliff des Pulvers während des Hochenergie-Mahlprozesses. Die Pulverproben wurden nach einer Zeit von 10 min, 30 min, 60 min und 120 min entnommen.

| | Benennung Massenanteil | Al [%] | Oxid [%] | FeO [%] | Fremdoxide* [%] |
|---------------------------------------|---|-----------|-------------|------------|--------------------|
| Niedrigenergiegemahlene Verbundpulver | | | | | |
| Cr1 | Al 37 Cr ₂ O ₃ | 60 | 37 | – | 3 |
| Cr2 | Al 56 Cr ₂ O ₃ | 41 | 56 | – | 3 |
| Cr3 | Al 61 Cr ₂ O ₃ | 36 | 61 | – | 3 |
| Cr4 | Al 36 Cr ₂ O ₃ | 62 | 36 | – | 2 |
| Ni1 | Al 41 NiO | 56 | 41 | – | 3 |
| Ni2 | Al 62 NiO | 35 | 62 | – | 3 |
| V1 | Al 24 V ₂ O ₅ | 74 | 24 | – | 2 |
| V2 | Al 35 V ₂ O ₅ | 63 | 35 | – | 2 |
| V3 | Al 50 V ₂ O ₅ | 38 | 50 | – | 2 |
| Mo1 | Al 40 MoO ₃ | 58 | 40 | – | 2 |
| Hochenergiegemahlene Verbundpulver | | | | | |
| Cr5 | Al 55 Cr ₂ O ₃ | 44 | 54 | – | 2 |
| Cr6 | Al 65 Cr ₂ O ₃ | 34 | 64 | – | 2 |
| Cr7 | Al 75 Cr ₂ O ₃ | 24 | 74 | – | 2 |
| Cr8 | Al 70 Cr ₂ O ₃ 5 FeO | 24 | 69 | 5 | 2 |
| Cr9 | Al 65 Cr ₂ O ₃ 10 FeO | 24 | 64 | 10 | 2 |

* Die mechanisch-legierten Pulver enthalten Verunreinigungen in Form von Fremdoxiden aus den eingesetzten Ausgangswerkstoffen. Dies sind überwiegend SiO₂, Al₂O₃.

Tabelle 5: Zusammensetzungen der mechanisch-legierten Al-Oxid-Verbundpulver

Der erste Querschliff zeigt noch deutlich die rundliche Form des Aluminiumkorns des Ausgangspulvers. Mit zunehmender Mahldauer werden die Al-Körner zu flachen Plättchen gepresst, um die sich die Oxidpartikel agglomerieren (30 min).

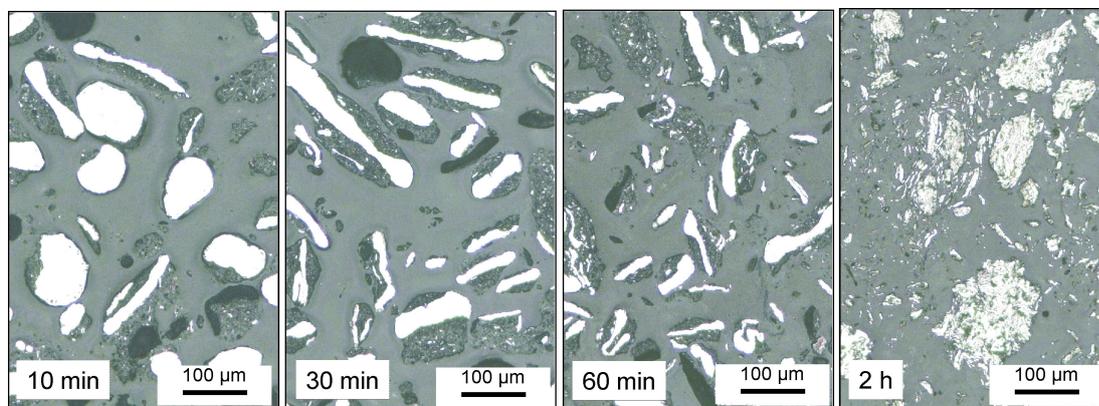


Abbildung 21: Querschliffe (LM) des Pulvers Al-75Cr₂O₃ nach verschiedenen Mahldauern

Nach einer Mahldauer von 60 min sind Agglomerate aus mehreren Al-

Plättchen mit feinem Chromoxid sichtbar. Die Al-Partikel werden stark zerrieben und zerkleinert, so dass sich in den Partikeln kleinere Al-Phasen finden. Der Feinanteil im Pulver steigt mit zunehmender Mahldauer. Nach 120 min Mahldauer ist eine gute Vermengung der Al- und Chromoxidphasen gegeben. Es sind keine Inseln aus agglomerierten Chromoxidpartikeln zu erkennen. Eine weitere Mahlung wäre durchaus möglich und würde zu einem feinstrukturierten Werkstoff führen, der homogen aus Al-Matrix aufgebaut wäre und in dem die Oxidpartikel gleichmäßig verteilt wären. Ein sogenannter 'nanostrukturierter' Werkstoff wäre mit der eingesetzten Fraktionierung der Oxidpartikel ($-3 +1 \mu\text{m}$) nicht erreichbar, dennoch könnte bei weiterem Mahlen der Homogenitätsgrad der Phasen wie in bekannten nanostrukturierten Verbundpulvern erreicht werden ([46, 74]). Der Feinanteil in den Pulvern, insbesondere der Aluminiumphase, steigt mit zunehmender Mahldauer weiter an. Dies führt zu einer reduzierten Ausbeute der Verbundpulver in der gewünschten Fraktionierung. Eine Folge davon könnten weitere Arbeitsschritte zur Aufbereitung des Pulvers durch Agglomerieren und ggf. Sintern sein, um auch die Feinanteile zu nutzen.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus einer möglichst kurzen Mahldauer: der Effekt der Selbstentzündung der Pulver im Kontakt mit Luft ist umso geringer, je weniger Feinanteil gebildet wird. Die Pulver neigen nach mehr als 60 min Mahldauer zur Selbstentzündung und müssen nach dem Hochenergiemahlen vorsichtig an der Oberfläche oxidiert werden.

Der Feinanteil der Verbundpulver wird nach dem Hochenergiemahlen durch einen Trennvorgang (Windsichten) aus der Fraktionierung entnommen.

Für niedrigenergiegemahlene Pulver ist ein guter mechanisch-legierter Zustand der Verbundpulver erst nach längeren Mahldauern zu erreichen. Weiterhin ist die Art der Mühle und damit verbunden die Höhe des Energieeintrags zu differenzieren. Für einfache Kugel-, Planetenkugel- oder Vibrationskugelmühlen ist die eingebrachte Energie unterschiedlich groß. Aus diesem Grund ist entweder bei gleicher Mahldauer ein unterschiedlicher mechanischer Le-

gierungsgrad zu erwarten oder die Mahldauer ist unterschiedlich lange um ein mechanisch-legiertes Pulver derselben Güte zu erhalten.

Auch bei den niedrigenergiegemahlten Pulvern findet eine Kornfeinung durch die Mahlung statt, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist als bei den hochenergiegemahlten Pulvern. Die Partikel, die in Abbildung 22 zu sehen sind, entstammen den niedrigenergiegemahlten Pulvern Al-37Cr₂O₃ (Planetenkugelmühle) und Al-36Cr₂O₃ (Vibrationskugelmühle) sowie dem hochenergiegemahlten Al-75Cr₂O₃. Beim Al-36Cr₂O₃ ist auch nach längerer Mahldauer von ca. 9 h kein lamellarer Partikelbau zu erkennen. Die Edukte sind vielmehr nur agglomeriert. Beim Pulver Al-37Cr₂O₃ zeigt sich hingegen bei einer Mahldauer von 7 h ein lamellarer Aufbau, der beim Al-75Cr₂O₃ durch den höheren Energieeintrag beim Mahlen schon nach 120 min Mahldauer feiner gestaltet ist.

Dennoch erfüllen die Ergebnisse der Al-Oxid-Pulver die Beschreibungen und

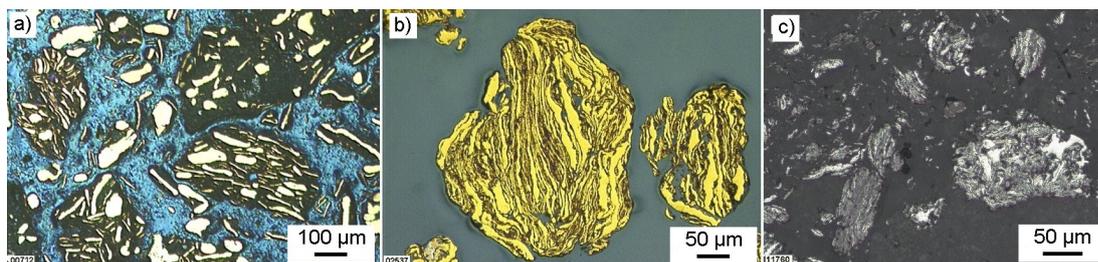


Abbildung 22: Querschliff (LM) Al-Cr₂O₃-Verbundpulver aus unterschiedlichen Mahlverfahren a) Planetenkugelmühle (ca. 9 h Mahldauer), b) Vibrationskugelmühle (ca. 7 h Mahldauer) und Simoloyer (120 min Mahldauer)

Erwartungen des mechanischen Legierungsprozesses, wie in Kap. 2.4 dargestellt, gerade zufriedenstellend. Eine Erklärung hierfür liegt in der Wahl der Ausgangsstoffe begründet, da in der Kombination des Aluminium mit Oxiden nur ein duktiler Werkstoff vorlag. Der Prozess aber funktionierte umso besser, je duktiler die Ausgangswerkstoffe waren. Eine zweite Ursache liegt in den hohen Massenanteilen der Oxide begründet. Je geringer der Oxidanteil umso leichter ist der mechanische Legierungsprozess zu realisieren. Ein Massenanteil des Oxids, der nahe an der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit oberhalb von 70 Gew-% liegt, ließe sich nur mit dem Hochenergiemahlen verwirklichen.

Die Verbundpulver aus der Hochenergiemahlung zeigen insgesamt einen gleichmäßigeren Aufbau als die niedrigenergiegemahlene. Der Nachteil ist, wie erwähnt, dass die Verbundpartikel kleiner werden, bzw. dass sich feiner Aluminiumabrieb bildet. Die Größe der Aluminiumkörner in den verschiedenen Stadien der Verbundpulver-Legierung kann als Maß für den Legierungsgrad herangezogen werden. Die Abbildung 23 zeigt die Korngröße des Aluminiums in Abhängigkeit der Mahldauer. Die Effizienz des Hochenergiemahlens ist daraus gut zu erkennen. Sämtliche mechanisch-legierten Pulver weisen ei-

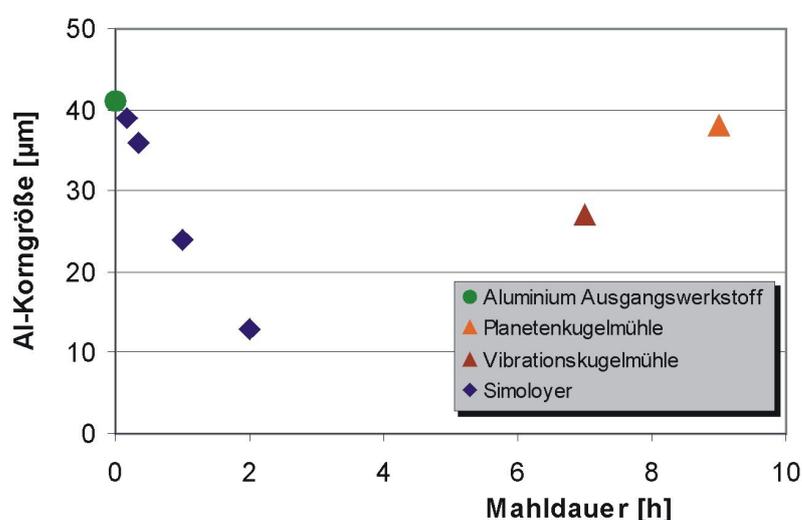


Abbildung 23: Abhängigkeit der Aluminiumkorngrößen vom Mahlverfahren und der Mahldauer für Al-Cr₂O₃-Verbundpulver

ne überwiegend plättchenförmige Topographie auf. Eine Variation des Mahlverfahrens, der Mahlparameter oder der Mahldauer hat darauf einen vernachlässigbaren Einfluss. Die Abbildung 24 zeigt dies im Überblick über drei niedrigenergiegemahlene Verbundpulver (Al-37Cr₂O₃, Al-41NiO, Al-24V₂O₅) und ein hochenergiegemahlene Pulver Al-75Cr₂O₃.

6.2.2 Geometrische Analyse der Al-Oxid-Verbundpulver

Für die Partikelgrößenverteilung der mechanisch-legierten Pulver ist die Verteilung des Ausgangspulvers Aluminium, wie sie in Abb. 25 zu sehen ist, maßgebend, da sie das Gerüst des Partikels bilden. Die zugefügten, oxidischen Pulver sind in der Größenordnung um den Faktor 10 kleiner, werden während des

mechanischen Legierens in die duktile Matrix eingearbeitet und tragen aus diesen Gründen kaum zur Herausbildung der Partikelgrößenverteilung des Produkts bei. Die Massenverteilung $q_3(d_c)$ des Ausgangspulvers Aluminium

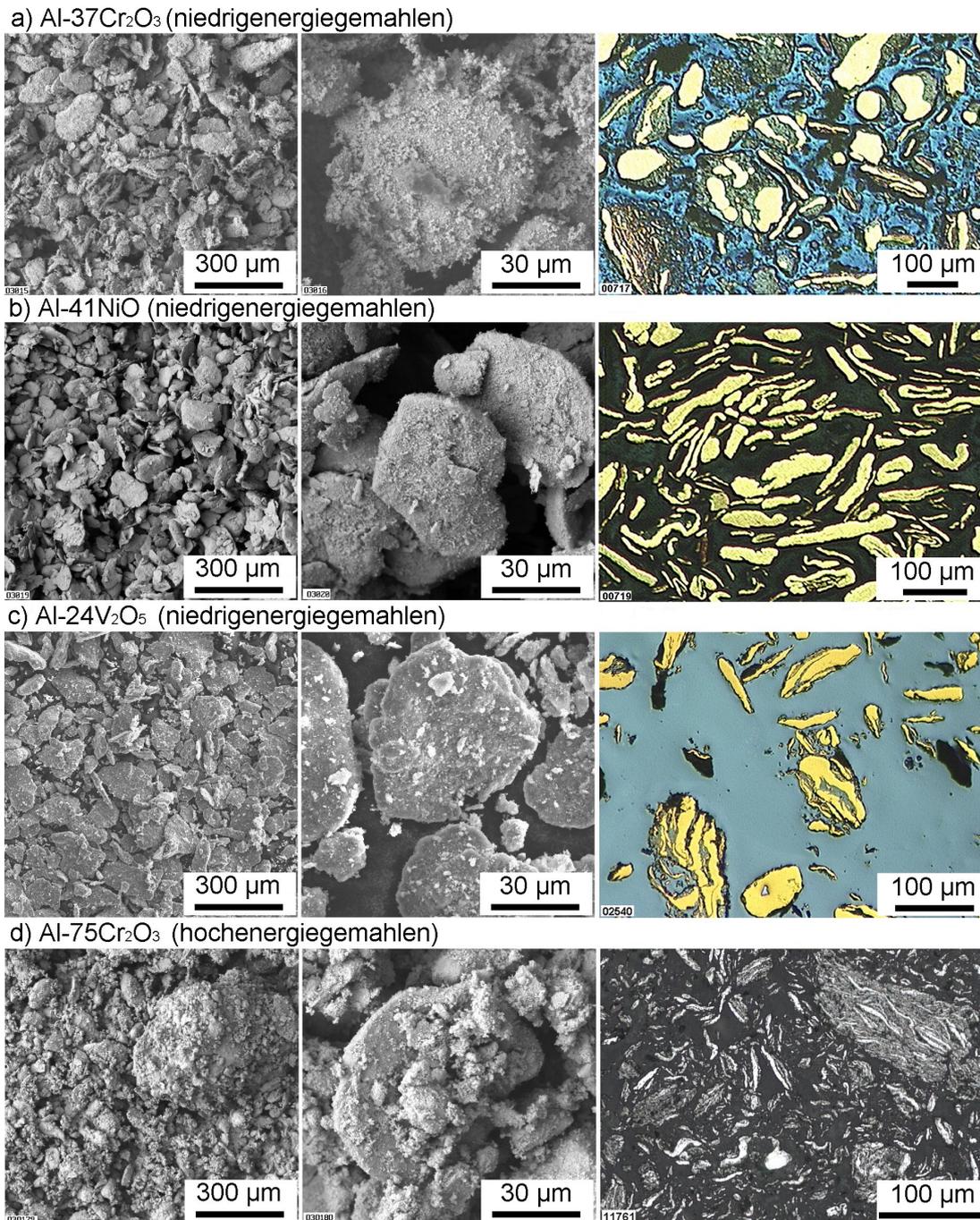


Abbildung 24: Morphologie verschiedener Al-Oxid-Verbundpulver: a) Al-37Cr₂O₃, b) Al-41NiO, c) Al-24V₂O₅, d) Al-75Cr₂O₃ (hochenergiegemahlen)

kann durch die Histogramm-Werte $d_{16} = 16,9 \mu\text{m}$, $d_{50} = 22,1 \mu\text{m}$, $d_{84} = 16,9 \mu\text{m}$ oder durch die Parameter der logarithmischen Normalverteilungsfunktion $d_{50} = 22,1 \mu\text{m}$ und $\sigma_{lnx} = 0,246$ beschrieben werden. Die Fraktionierung der niedri-

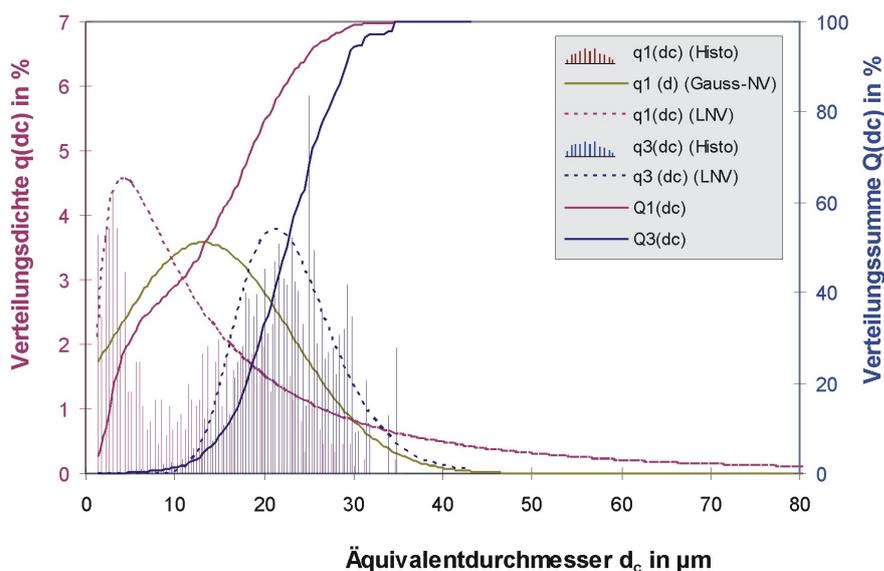


Abbildung 25: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aluminiumpulvers

genergiegemahlene, mechanisch-legierte Pulver weisen in etwa die Fraktionierung des Aluminium-Ausgangspulvers auf. Die Partikelgrößenverteilungen der verschiedenen Pulver wurden mit Hilfe eines interaktiven Bildanalyse-Systems am losen Pulver erstellt.

Für die gemessene Verteilung ist die logarithmische Normalverteilungsfunktion in der Abbildung 26 eingezeichnet. Die Werte betragen $d_{50} = 13,6 \mu\text{m}$ und $\sigma_{ln} = 0,699$.

Da für die drei niedrigenergiegemahlene Al-Chromoxid-Verbundpulver (Cr1-Cr4) die gleichen Ausgangsstoffe zum Einsatz kamen und das Mahlverfahren und dessen Parameter gleich waren, sind die Verteilungen sehr ähnlich. Die Korngrößenbereiche dieser Chromoxidpulver können mit $6,5 \mu\text{m}$ bis $48 \mu\text{m}$ angegeben werden; 95 % aller Partikel befinden sich innerhalb dieses Intervalls, das in Abbildung 26 zu sehen ist. Die Histogrammdarstellung (Balken in der Abbildung) setzt sich aus den einzelnen, gemessenen Verteilungsdichtewerten $q(d)$, bezogen auf die Klassenbreite Δd , zusammen. Für die Messungen wurde eine Klassenbreite von $\Delta d = 1,5 \mu\text{m}$ bei 80 Klassen gewählt. Der Korngrößenbereich der Al-NiO-Verbundpulver (Ni1-Ni3) ergab ein Inter-

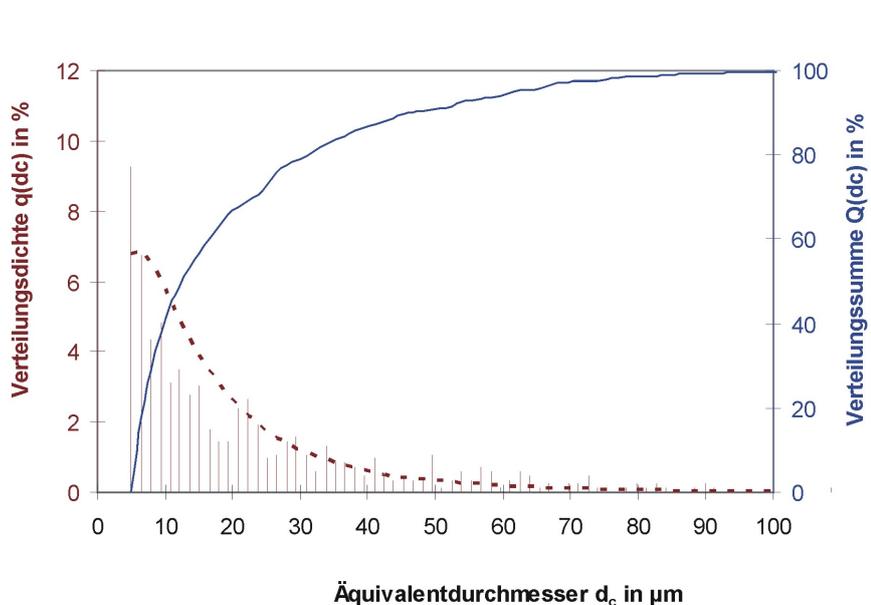


Abbildung 26: Partikelgrößenverteilung mechanisch-legierter Verbundpulver am Beispiel von Al-37Cr₂O₃

vall von 8-46 μm , in dem sich 95 % aller Partikel befinden (Abb. 27). Die Werte für die logarithmische Normalverteilungsfunktion betragen $d_{50} = 15,62 \mu\text{m}$ und $\sigma_{ln} = 0,705$.

Der Feinanteil der Verbundpulver aus dem Hochenergiemahlprozess (Cr4 bis

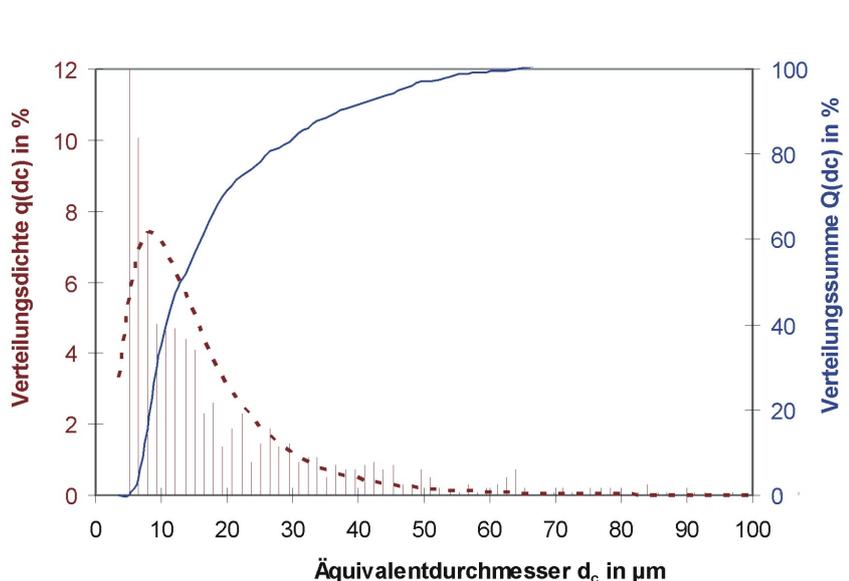


Abbildung 27: Partikelgrößenverteilung mechanisch-legierter Verbundpulver am Beispiel von Al-66NiO

Cr8) lag unterhalb von 5 μm . Diese Pulver wurden einem mechanischen Trenn-

prozess unterzogen, so dass die notwendige Fließfähigkeit für den thermischen Spritzprozess erreicht werden konnte. Nach der Abtrennung des Feinanteils durch einen Zyklon wiesen die Pulver eine Fraktionierung von $-38+5 \mu\text{m}$ auf.

6.2.3 Energetische Analyse der Al-Oxid-Verbundpulver

Die energetische Analyse der Verbundpulver wurde mittels DTA-Messungen sowie Kalorimetrieanalysen durchgeführt. Die DTA-Messungen dienen vor allem dazu, die Starttemperatur der Reaktion zu ermitteln und die exotherme Reaktion der mechanisch-legierten Pulver nachzuweisen. Abbildung 28 zeigt die DTA-Messkurven der Nickeloxid und Chromoxidpulver bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Für alle Pulver ist der endotherme Schmelzvorgang des Aluminiums bei ca. 655-658 °C zu sehen. Mit steigendem Aluminiumanteil im Pulver nimmt die Peakhöhe zu. Dies ist bei beiden Pulvertypen zu erkennen. Die geringfügige Abweichung der gemessenen Schmelztemperatur von der des reinen Aluminiums von 660,4 °C könnte durch Verunreinigungen verursacht sein.

Bei den Cr_2O_3 -Verbundpulvern setzt die aluminothermische Reaktion bei ca. 690-700 °C ein. In der Literatur wird der Wert der Starttemperatur für diese Reaktion mit 'über 600 °C' angegeben [39]. Die Hauptreaktion ($2 \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 544 \text{ kJ}$) zeigt einen gleichmäßigen, moderaten Peak in exothermer Richtung. Es bildet sich reines Chrom aus dieser Hauptreaktion, welches mit dem überschüssigen Aluminium weiterreagieren kann. Bei weiterem Aufheizen setzen zusätzliche, exotherme Reaktionen ein, die aber weitaus langsamer ablaufen als die GOLDSCHMIDT-Reaktion. Bei den neu einsetzenden Reaktionen handelt es sich wahrscheinlich um zwei aufeinanderfolgende Teilreaktionen, worauf die gespaltenen, exothermen Peaks schließen lassen.

Die hochenergiegemahlene Al- Cr_2O_3 -Verbundpulver unterscheiden sich bezüglich der Starttemperatur der Hauptreaktion und des Verlaufs der Messkurve nur unwesentlich von den niedrigenergiegemahlene. Die Art

der Mahlung scheint keinen nennenswerten Einfluß auf die Starttemperatur der Reaktion zu haben. Ebenso wird die Starttemperatur vom geringen Massenanteil an FeO in den Verbundpulvern praktisch nicht beeinflusst.

Die DTA-Messungen der zwei Nickeloxid-Verbundpulver liefern prinzipiell

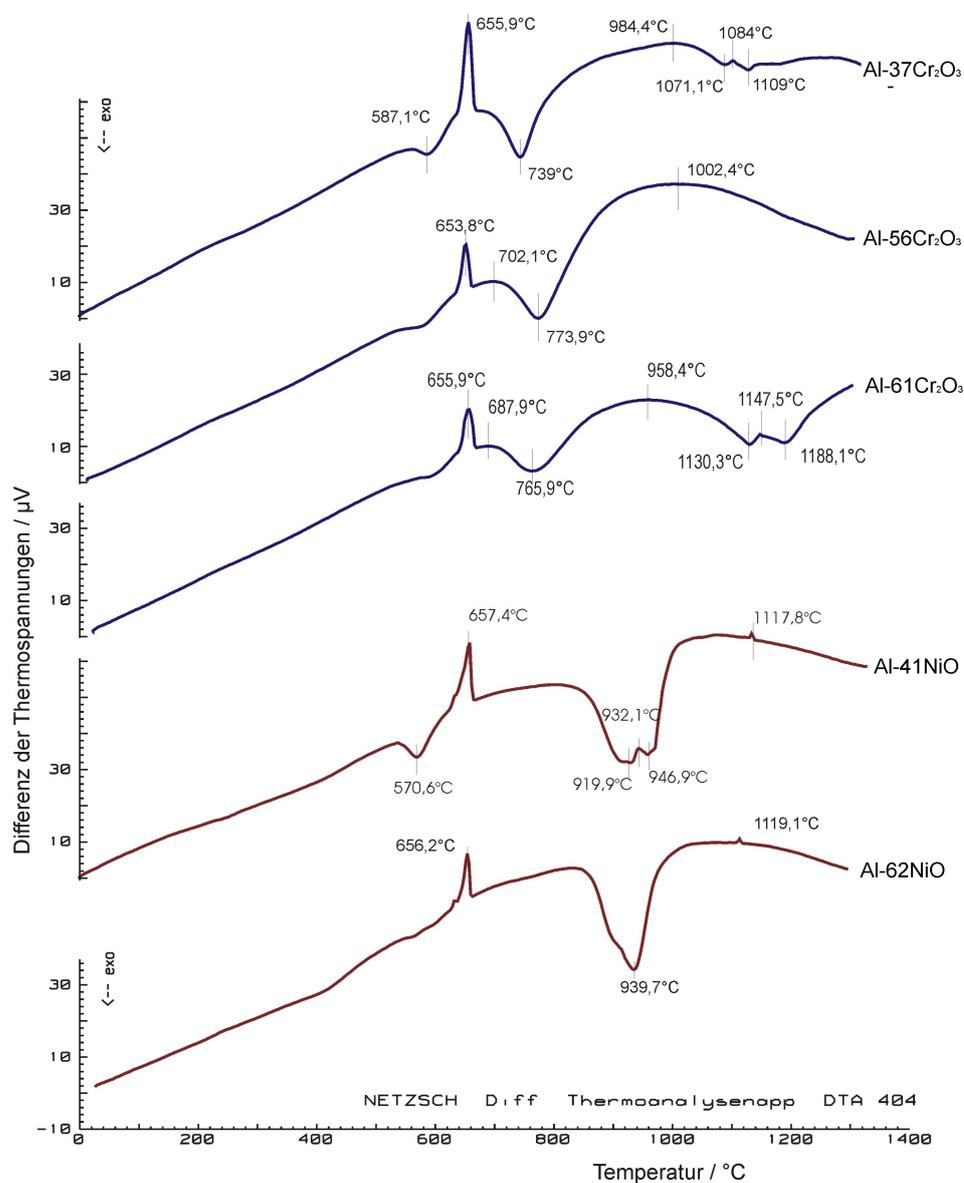


Abbildung 28: DTA-Kurve der NiO- und Cr₂O₃-Verbundpulver (Aufheizrate: 5 °C/min)

übereinstimmende Ergebnisse und haben vornehmlich das Ziel, die Starttemperatur der exotherm verlaufenden Reaktion zwischen Aluminium und Nickeloxid zu ermitteln. Aus den DTA-Messkurven der Abbildung 28 lassen sich die Starttemperaturen der aluminothermischen Reaktion bei ca. 852-860 °C ermitteln. Im Bereich der Hauptreaktion spaltet sich der Peak auf. Das

könnte auf eine Überlagerung der Haupt- und einer Nebenreaktion hindeuten.

Für die Verbundpulver aus Al-MoO₃- und Al-V₂O₅ können nach der Literatur von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie [40] Reaktionsstarttemperaturen von ca. 700 °C angenommen werden und liegen im Bereich der gemessenen Reaktionsstarttemperaturen der anderen Al-Oxid-Gemische.

Um die Reaktionsenthalpien der Verbundpulver während des thermischen Spritzprozesses messen zu können, wurde eine Kalorimetrie Messung, nach der in Kap. 5.1 beschriebenen Methode, durchgeführt. Von den verwendeten Verbundpulvern waren für die Pulver Al-MoO₃ und V₂O₅, mit spezifischen Reaktionsenthalpien von $\Delta h_{r,298}(\text{MoO}_3) = -4703 \text{ kJ/kg}$, bzw. $\Delta h_{r,298}(\text{V}_2\text{O}_5) = -4570 \text{ kJ/kg}$, die höchsten messbaren Reaktionswärmen zu erwarten. Die geringeren, spezifischen Reaktionsenthalpien berechnen sich für das Al-NiO- und das Al-Cr₂O₃-Verbundpulver zu $\Delta h_{r,298}(\text{NiO}) = -3430 \text{ kJ/kg}$, bzw. $\Delta h_{r,298}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = -2606 \text{ kJ/kg}$. Diese Werte gelten natürlich nur für den Idealfall einer vollständigen Umsetzung bei stöchiometrischer Zusammensetzung. Unter den Bedingungen des Spritzprozesses, bei dem die Zeit für einen Partikel vom Kontakt mit der Wärmequelle und damit dem frühestmöglichen Zeitpunkt des Reaktionsstarts bis zum Auftreffen des Partikels auf der Oberfläche, bei dem die Reaktion durch die schnelle Abkühlung zum Erliegen kommt, im Millisekundenbereich liegt, wird die Reaktion nicht unter Gleichgewichtsbedingungen ablaufen. Eine Reduzierung der theoretischen Reaktionswärme ist die Folge auf Grund einer möglichen unvollständigen Umsetzung der Edukte. Des Weiteren führen abweichende Zusammensetzungen der Pulvermischungen zu reduzierten Reaktionsenthalpien, da nur der stöchiometrische Anteil der Pulver zur Reaktion beiträgt. In der Abbildung 29 sind die theoretischen Reaktionsenthalpien der verwendeten Verbundpulver in Abhängigkeit des Al-Massengehaltes der Edukte sowie die Messdaten der Kalorimetrie aufgeführt. Für die niedrigenergiegemahlene Al-Cr₂O₃-Verbundpulver liegt der theoretisch errechnete Enthalpiezuwachs eines Pulvers mit 61 %Cr₂O₃ bezogen auf das Pulver mit 37%Cr₂O₃ bei einem

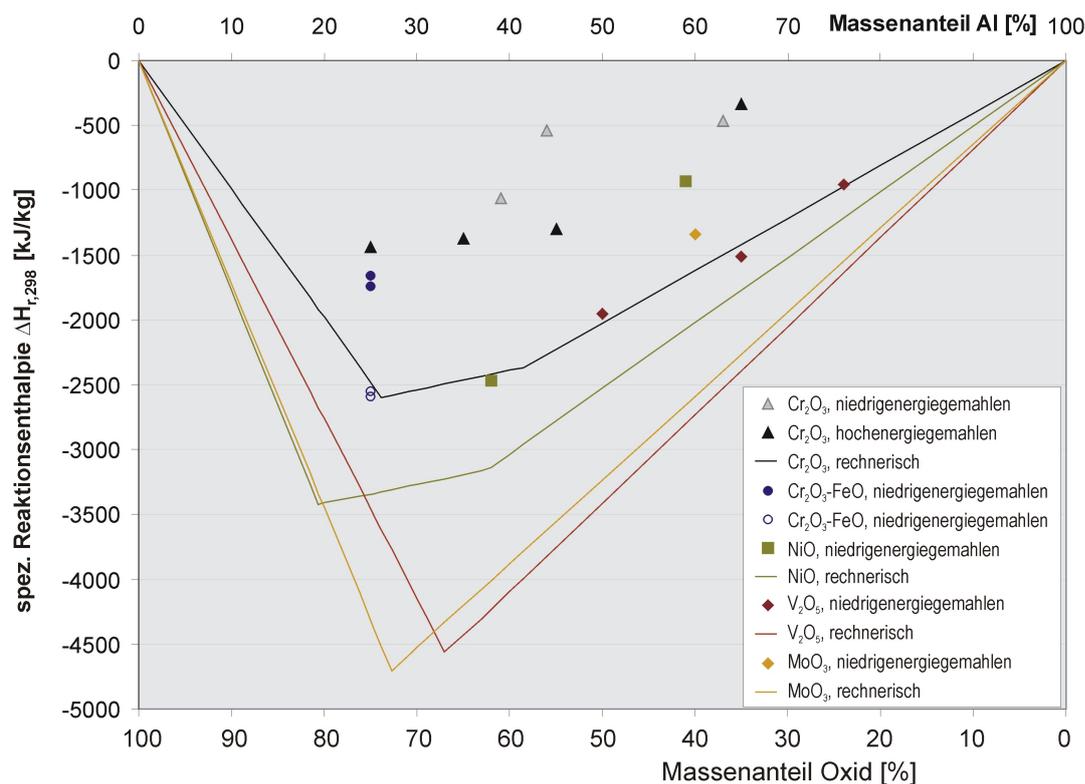


Abbildung 29: Ergebnisse der Kalorimetrie-Messung an Al-Oxid-Verbundpulvern

Faktor von ca. 1,6. Für die hochenergiegemahlene Verbundpulver variiert der Oxidgehalt von 55 bis 65 % und die korrespondierende, rechnerische Reaktionsenthalpie um den Faktor 1,14.

Die gemessenen Werte der Cr_2O_3 -haltigen Pulver zeigen tendenziell eine gute Annäherung an den theoretischen Enthalpieverlauf obwohl die absoluten Werte deutlich geringer sind. Die gemessenen Enthalpien erreichen im Falle der niedrigenergiegemahlene Al- Cr_2O_3 -Verbundpulver lediglich etwa die Hälfte des theoretischen Wertes. Bei den hochenergiegemahlene Verbundpulvern liegen die Messwerte bei ca. 3/5 der rechnerischen Werte.

Die geringeren Messwerte im Vergleich zu den errechneten Energien liegen zum Einen im Messverfahren begründet. In der Berechnung der Enthalpien aus den Messdaten für die Kalorimetrie werden die Verluste für die jeweiligen Messungen des Freistrahls mit und ohne Partikel gleichgesetzt und eliminiert. Dies ist in erster Näherung sicherlich zulässig und führt dazu, dass das Verfahren in dieser einfachen Art und Weise anwendbar ist. Die Verlustenergien sind aber aufgrund der unterschiedlichen Enthalpiegehalte

der Pulver mit und ohne Reaktion unterschiedlich. Speziell die Verluste durch Strahlung wirken sich bei den Verlusten stark aus und machen sich umso stärker bemerkbar, je höher die Temperatur des Messplättchens ist. Dies ist der Fall, je höher die Reaktionsenthalpie des Pulvers ist. Aus diesem Grund ist die Methode für die Messung von Pulvern mit geringen Reaktionsenthalpien, wie beispielsweise NiAl, genauer als für Pulver mit hohen Reaktionswärmern und daraus folgenden hohen Reaktionstemperaturen. Solange aber sämtliche Pulver ähnlich hohe Reaktionswärmern aufweisen, ist die Vergleichbarkeit gegeben.

Dass die Messwerte geringer sind als die errechneten Energien, kann daran liegen, dass die Reaktionen nicht vollständig ablaufen und aus diesem Grund nicht die gesamte Reaktionsenergie des Pulvers frei wird.

Die gemessenen Enthalpiewerte der Al-NiO Verbundpulver weisen in Abhängigkeit des Oxid-Massengehaltes denselben Anstieg auf, wie die theoretisch errechneten Werte. Die Messwerte erreichen auch hier nicht das Niveau der Theoriewerte. Der Effekt der exothermen Reaktion ist dennoch deutlich zu erkennen.

Die beiden Verbundpulver aus MoO_3 und V_2O_5 weisen theoretisch die höchsten, spezifischen Reaktionsenthalpien auf. Die Messwerte spiegeln diesen Sachverhalt wider. Im Bereich eines Oxidmassengehaltes von ca. 35-40% liegen die gemessenen Reaktionswärmern der beiden Pulver deutlich über denen der NiO- und Cr_2O_3 -haltigen Werkstoffe. Ebenso sind auch diese Werte aus den oben genannten Gründen geringer als die errechneten.

Die SHS-Reaktion und ihre Auswirkungen auf die Temperatur der Partikel kann durch eine Temperaturmessung im Querschnitt des Spritzstrahls im Vergleich zu Pulver ohne Reaktion, wie beispielsweise reines Chromoxid, gut dargestellt werden. In Abbildung 30 sind die Temperaturprofile der Al- Cr_2O_3 -Pulver mit 55, 65, und 75 % und eines Cr_2O_3 -Pulvers ohne chemische Reaktion bei einem Spritzabstand von 110 mm gegenübergestellt. Diese Messungen im Querschnitt des Plasmastrahls sind mit Hilfe des DPV-2000 System möglich. Die dargestellten Temperaturen sind Durchschnittswerte über eine Mess-

zeit von fünf Sekunden und über alle ermittelten und evaluierten Partikel (ca. 5000) im Messpunkt. Das Chromoxidpulver (rechts unten), das mit dem Pa-

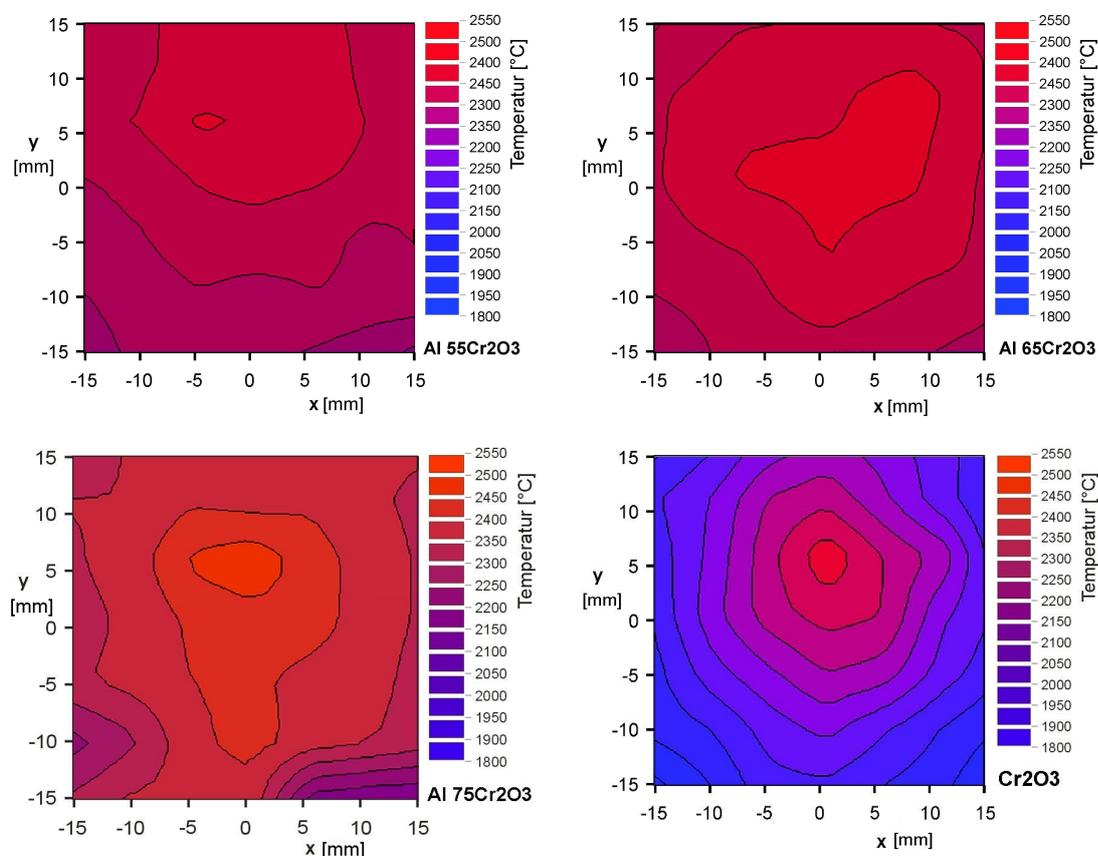


Abbildung 30: Ergebnisse der DPV2000-Messung an Al-Oxid-Verbundpulvern)

rametersatz von 38 slpm Ar, 12 slpm H₂ und 600 A verarbeitet wurde, zeigt die höchste durchschnittliche Partikeltemperatur im Kern des Strahles und einen gleichmäßigen, negativen Temperaturgradienten bei steigendem Radius über einem Raster von 30 x 30 mm². Im Randbereich des Messfensters, in einem Abstand von ca. 25 mm zum Mittelpunkt des Partikelstrahls, erreicht die gemessene Partikeltemperatur lediglich ca. 1800 °C. Demgegenüber weisen die reaktiven Pulver offenbar einen kleineren Gradienten auf. Das bedeutet, dass die Zonen mit hohen Partikeltemperaturen erweitert werden. Somit ist über einen großen Querschnitt eine hohe Partikeltemperatur gewährleistet. Im Mittelpunkt des Partikelstrahls liegen die gemessenen Temperaturen bei ca. 2550 °C. In Abständen von ca. 25 mm zum Mittelpunkt des Partikelstrahls sinken die Partikeltemperaturen auf ca. 2200-2300 °C ab und liegen damit ca. 400-500 °C höher als bei einem Pulver ohne exotherme Reaktion.

Das bedeutet, dass die hohen Temperaturen im Randbereich des betrachteten Querschnitts aufgrund der exothermen Wärme der Reaktion zu Stande kommen.

7 Reaktiv gespritzte Schichten

Für die Erzeugung der Schichten wurden industriell eingesetzte Anlagen der Firma Sulzer-Metco mit Steuerungen des Typs "EG 888", bzw. "Multicoat" unter Verwendung eines F4-Brenners (Argon/Wasserstoff) hergestellt.

7.1 Parameterauswahl für den Plasmaspritzprozess

Für die Ermittlung der Spritzparameter des Plasmaspritzprozesses wurden die wesentlichen Einstellgrößen in den folgenden Bereichen variiert:

- Argonfluss: 35 - 50 l/min
- Wasserstofffluss: 0 - 12 l/min
- Wasserstoffanteil: 0 - 24 %
- Stromstärke: 400 - 600 A
- Spannung: 68 - 72 V
- Plasmaleistung, netto: 7 - 20 kW
- Pulvermassenstrom: 60 g/min
- Fördergasfluss: 3 - 9 l/min
- Injektor- \varnothing : 1,8 mm
- Spritzabstand: 70 - 140 mm
- Beschichtungsgeschw. 70 m/min

Für die Einstellung der Parameter der Plasmasteuerung wurden sieben Parametersätze ermittelt, welche die Größen Strom sowie Wasserstoffanteil und Volumenstrom des Plasmas in drei Niveaus variieren (Tab. 6). Für den jeweiligen Parameter lässt sich aus dem Strom- und Spannungswert sowie aus den Angaben der Steuerung für Kühlwasserfluss und der Ein- und Ausgangstemperatur des Kühlwassers, bei bekannter Wärmekapazität des Wassers c_{p,H_2O} , der Nettoenthalpiewert des erzeugten Plasmas errechnen. Für die Ermittlung der optimalen Parameter für die Versuche wurde dieser Wert der Leistung im Plasma zur Bewertung herangezogen. Diese Nettoleistung des Prozesses ist es, welche für das Erwärmen der Partikel zur Verfügung steht.

| Satz | Ar [l/min] | H ₂ [l/min] | x _{H₂} [%] | \dot{V}_{ges} [l/min] | I A | U V | P _{el} kW | P _{KW} kW | P _{Pl} kW | $\frac{P_{Pl}}{P_{el}}$ - |
|------|---------------|---------------------------|-----------------------------------|----------------------------|--------|--------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|
| APS1 | 44 | 6,0 | 0,12 | 50,0 | 400 | 61 | 23 | 13,3 | 9,7 | 0,422 |
| APS2 | 44 | 6,0 | 0,12 | 50,0 | 500 | 62 | 31 | 16,5 | 14,5 | 0,467 |
| APS3 | 44 | 6,0 | 0,12 | 50,0 | 600 | 65 | 39 | 20,7 | 18,3 | 0,469 |
| APS4 | 50 | 0,0 | 0,0 | 50,0 | 500 | 38 | 19 | 10,9 | 8,1 | 0,426 |
| APS5 | 38 | 12,0 | 0,24 | 50,0 | 500 | 71 | 35 | 18,3 | 16,7 | 0,477 |
| APS6 | 35 | 4,8 | 0,12 | 39,8 | 500 | 56 | 28 | 15,8 | 12,2 | 0,436 |
| APS7 | 53 | 7,2 | 0,12 | 60,2 | 500 | 65 | 32 | 16,4 | 15,6 | 0,487 |

Tabelle 6: Versuchsparameter der Plasmaanlage

Die Variation der Parameter führte zu unterschiedlichen Enthalpiegehalten des Plasmas. Abbildung 31 zeigt die elektrische Anschlussleistung und die Enthalpie des Plasmas in Abhängigkeit der variierten Anlagenparameter in drei Blöcken: nach der Variation des Stroms, der Variation des Wasserstoffanteils im Plasma und nach der Variation des Gesamtgasvolumenstroms. Alle drei Variationen führten zu einem deutlichen Unterschied im Enthalpiegehalt im Plasma. Einen starken Einfluss zeigten die Stromstärke und der Wasserstoffanteil. Im variierten Intervall von 400 bis 600 A wurde die Enthalpie des Plasmas von 9,7 kW auf 19 kW nahezu verdoppelt. Ebenso deutlich zeigte sich der Anstieg von 8,1 kW auf 16,7 kW bei einer Erhöhung des Wasserstoffanteils von 0 auf 24 %. Eine Änderung des Gesamtvolumenstroms des Gases hatte ebenfalls Einfluss auf den Enthalpiewert des Plasmas. Im Intervall von ca. 40 bis 60 l/min ließ sich der Enthalpiewert zwischen 12,2 und 15,6 kW einstellen. Es war sinnvoll diese Enthalpie im Plasma zur Beurteilung der Parameter heranzuziehen, denn der Anteil der Nettoenthalpie im Plasma an der gesamten elektrischen Leistung ist nicht konstant. Er variierte für den angegebenen Parameterbereich zwischen ca. 42 bis 48 %. Tendenziell ist dieser Anteil, und damit die Energieausbeute im Plasma, kleiner, wenn die Gesamtleistung gering ist. Ausgehend von den Plasmametersätzen wurden in den Versuchen deren Auswirkungen auf das Schichtergebnis untersucht. Die Porosität, die Auftragrate und die Schichtdicke wurden für diese Parameter an beschichteten Proben (1.0037, 20 x 50 x 5 mm³) ermittelt.

In Abbildung 32 wird der Einfluss der Plasmaleistung auf die Schichtdicke sowie auf die Auftragrate ersichtlich. Die Schichtdicke wird nach dem Abkühlen der Probe mit der Mikrometerschraube auf eine Genauigkeit von $\pm 10 \mu\text{m}$

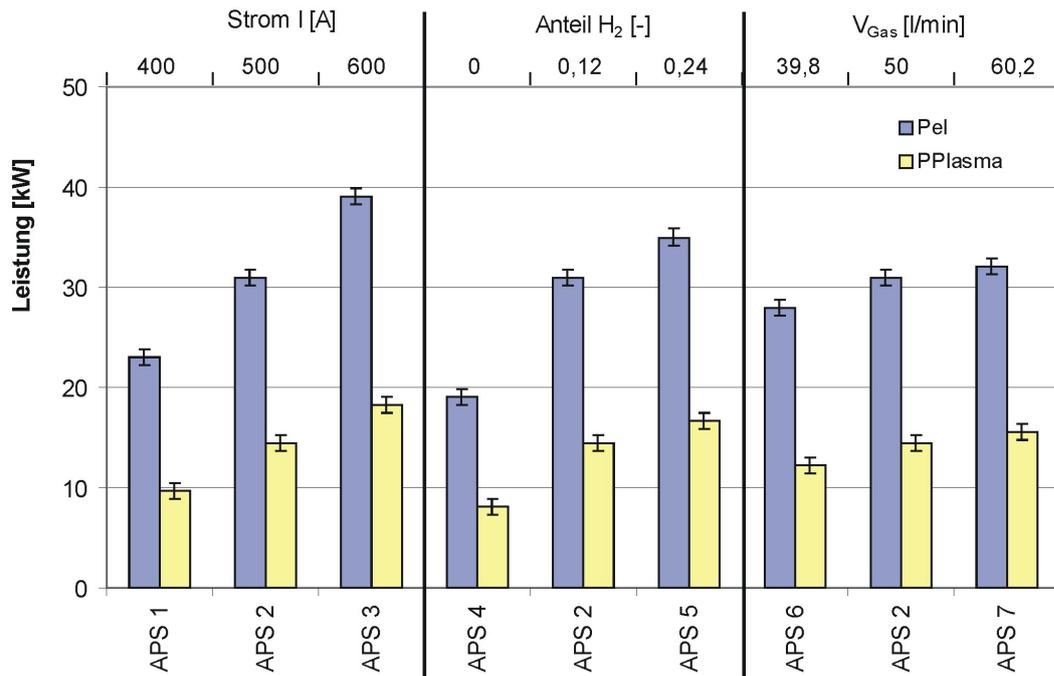


Abbildung 31: Enthalpie des Plasmas in Abhängigkeit der Anlagenparameter

bestimmt. Die Auftragrate ist festgelegt durch die Masse der Probe vor und nach der Beschichtung und wird aufgrund der besseren Vergleichbarkeit auf 10 Überläufe des Brenners normiert.

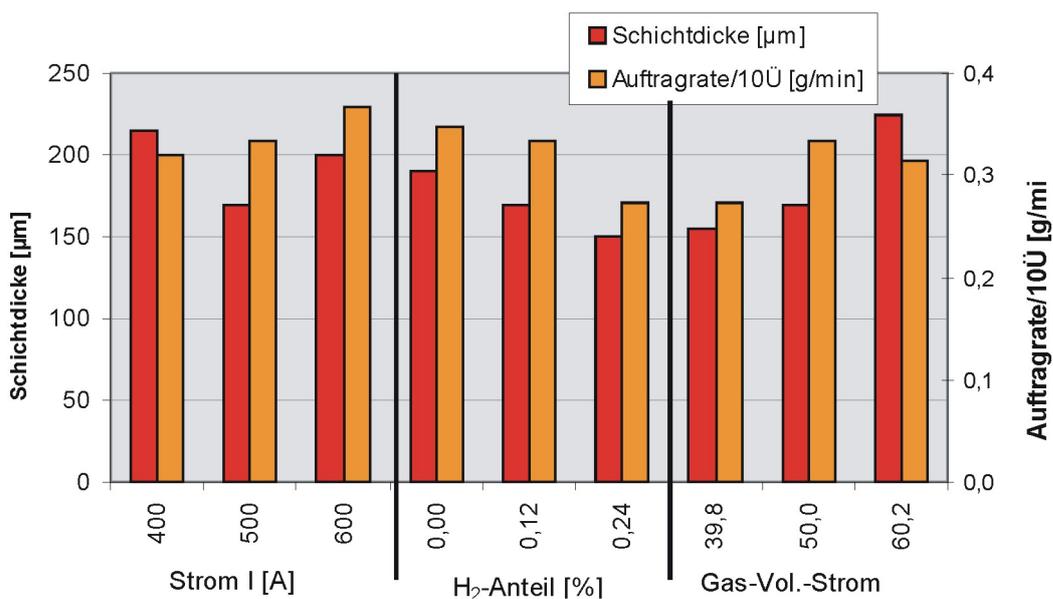


Abbildung 32: Schichtdicke und Auftragrate der Schichten bei Variation der Plasmaparameter

Für den Parameter mit der mittleren Plasmaleistung wird bei der Variation des Stromes eine geringe Schichtdicke erreicht, bei Variation des Wasserstoffanteils sowie des Gesamtgasvolumenstroms zeigt der Parameter mit der mittleren Plasmaleistung eine mittlere Schichtdicke. Die Schichtdicke ist ein Indiz dafür, welches Schichtvolumen beim jeweiligen Parameter auf den Grundwerkstoff appliziert wird. Zunächst kann also der Schluss gezogen werden, dass eine hohe Schichtdicke ein Indiz dafür ist, dass der Parameter 'gut' ist, weil die aufgetragene Schichtdicke hoch ist.

Wird die Auftragrate betrachtet, ergibt sich ein geringfügig anderes Bild. Für den Parameter mit der mittleren Plasmaleistung wird ein mittlerer Wert für die Auftragrate erzielt. Lediglich die Variation des Gas-Volumenstroms zeigt eine Abweichung, dadurch dass die Auftragrate für den mittleren Parameter am höchsten ist. Aus den Messwerten kann kein Parametersatz ermittelt werden, der als optimal gelten kann. Prinzipiell müsste ein Parameter mit hoher Leistung gewählt werden, um eine hohe Auftragrate zu erzielen.

Die Messungen der Auftragrate und der Schichtdicke ergeben kein eindeutiges Ergebnis hinsichtlich der Auswahl des am besten geeigneten Parametersatzes.

Wird der Quotient aus Auftragrate (AR) und Schichtdicke (SD) $\frac{AR}{SD}$ gebildet, so ist das Resultat ein Maß für die Schichtdichte. Vorausgesetzt, die Probengeometrie ist für alle Versuche dieselbe, was in der vorliegenden Parametervariation der Fall war, so ist die beschichtete Fläche für alle Proben gleich. Um eine Dichte der Schicht nach der Einheit Masse pro Volumen zu erhalten muss der Quotient $\frac{AR}{SD}$ lediglich mit einem konstanten Faktor, nämlich der Fläche der Oberfläche, multipliziert werden. Der Quotient $\frac{AR}{SD}$ kann also als direktes Maß für die Dichte der Schicht herangezogen werden.

Der Quotient $\frac{AR}{SD}$ ergibt eine gute Übereinstimmung mit den Aussagen aus der Porositätsmessung. Ist die Auftragrate hoch und die Schichtdicke gering, so errechnet sich eine hohe 'Dichte', also ein hoher Wert für den Quotienten $\frac{AR}{SD}$ der Schicht und folglich eine geringe Porosität.

Dies konnte für sämtliche Parameter der Variation bestätigt werden, wie die Abbildung 33 verdeutlicht. Für jeden der drei Blöcke, welche die Variation des

Stroms, des Wasserstoffanteils im Plasma und des Gesamtgasvolumenstroms repräsentieren, zeigt sich der gleiche Zusammenhang zwischen den Porositätswerten und dem Quotienten $\frac{AR}{SD}$. Nimmt der Porositätswert ein Maximum innerhalb der Variation ein, so wird der Quotient $\frac{AR}{SD}$ minimal.

Der Parameter mit der mittleren Plasmaleistung (APS 2, 44-6-500) weist nach

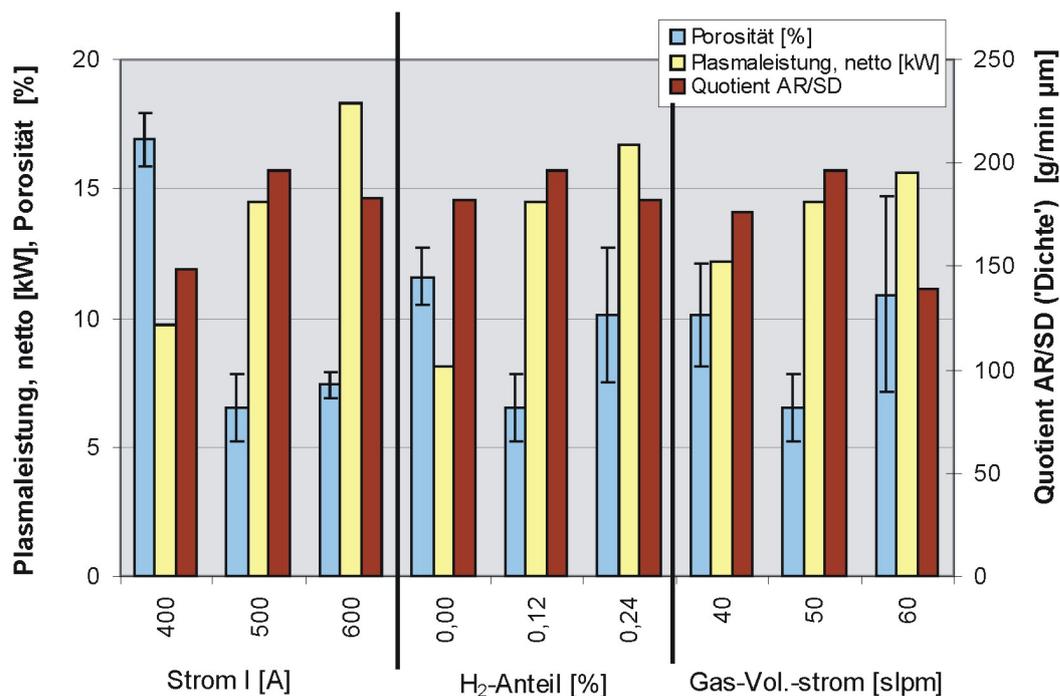


Abbildung 33: Porosität und Quotient $\frac{AR}{SD}$ (Dichtemaß) in Abhängigkeit der Plasmaparameter der Schichten (Spritzabstand 110 mm)

diesen Kriterien die optimale Einstellung auf. Dieser Parametersatz führt zu den dichtesten Schichten und wurde für weitergehende Messungen ausgewählt.

Der optimale Parameter APS 2 konnte in verschiedenen Messungen auch für andere aluminothermische Werkstoffsysteme, die in Tabelle 5 aufgelistet sind, ermittelt werden.

Die beschriebene Methode, der Abschätzung der Dichte der Schichten kann zur Beurteilung der Schichten als geeignet erachtet werden, ohne dass ein Querschliff vorliegen muss. Die Messung der Schichtdicken mit Mikrometerschraube oder mit einem Schichtdickenmessgerät ist bezüglich der zu erreichenden Genauigkeit ausreichend, insofern gewährleistet wird, dass die Rau-

heit keinen verfälschenden Einfluss ausübt. Aus diesem Grund sollte die Rauheit der Probe vor und nach dem Beschichten gleich sein. Dies kann bei Kenntnis des Spritzprozesses beim Verarbeiten eines bestimmten Werkstoffes ohne weitere Bearbeitung erreicht werden. Ansonsten empfiehlt es sich, die Rauheit nach dem Beschichten durch Schleifen auf den Wert der Vorbehandlung zu bringen.

Die beschriebenen Parametervariationen wurden bei einem konstanten Spritzabstand von 110 mm durchgeführt. Um den Einfluss des Spritzabstandes zu untersuchen, wurden Temperatur- und Geschwindigkeitsmessungen am Partikelstrahl vorgenommen. Die Werte der DPV-2000 Messungen für das Al-55Cr₂O₃-Verbundpulver sind in Abbildung 34 dargestellt. Sowohl die Temperatur als auch die Geschwindigkeit der Partikel nehmen bei einem steigenden Spritzabstand größer als 90 mm ab.

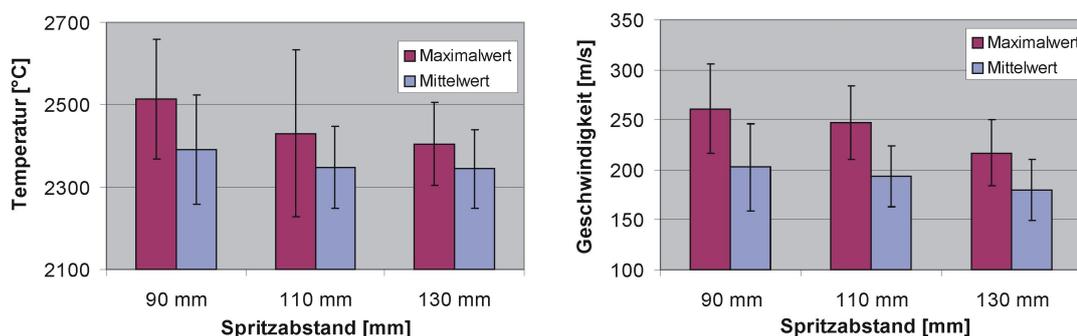


Abbildung 34: Partikeltemperatur und -geschwindigkeit in Abhängigkeit des Spritzabstandes für Al-55Cr₂O₃-Verbundpulver (Spritzparameter APS2)

Insbesondere die Temperaturmessung ist interessant, denn sie sagt aus, dass die Abkühlung der Partikel durch die Atmosphäre höher ist, als die Aufheizung durch eine eventuell noch stattfindende chemische Reaktion. Dies könnte bedeuten, dass die Hauptreaktion beendet ist und allenfalls noch eine Folgereaktion mit geringerer Energiefreisetzung stattfindet. In Verbindung mit Porositätsmessungen in Abhängigkeit des Spritzabstandes (Abbildung 35), welche die Tendenz zeigen, dass die Porosität mit steigendem Spritzabstand zunimmt, wird ersichtlich, dass die Wahl des richtigen Abstandes ein Optimierungsproblem darstellt. Unter Berücksichtigung der starken Erwärmung des Substrats bei geringen und einer höheren Verweil- und Reaktionszeit bei größeren

Spritzabständen, wird als optimaler Spritzabstand 110 mm gewählt.

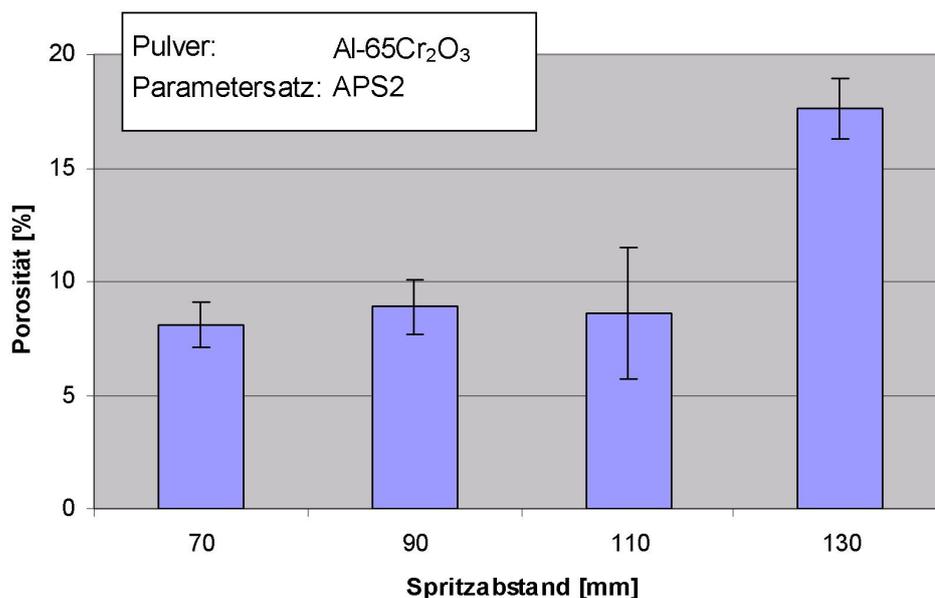


Abbildung 35: Porosität in Abhängigkeit des Spritzabstandes für Al-65Cr₂O₃-Verbundpulver

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver

Die Beschichtungsversuche wurden mit dem als optimal ermittelten Parametersatz APS2, 44 slpm Ar, 6 slpm H₂, 500 A, und einem Spritzabstand von 110 mm durchgeführt. In Abbildung 36 sind lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der Schichten unter Verwendung von Al Cr₂O₃-Verbundpulvern zu sehen. Bei den lichtmikroskopischen Detailaufnahmen resultierte die Einfärbung durch die Aufnahmeeinstellungen am Mikroskop (Filter, Helligkeit, usw.). Die sauerstoffreichen Phasen erscheinen in dunkleren Tönungen; die metallischen, sauerstoffarmen Phasen zeigen helle Färbung. In den REM-Aufnahmen zeigen sich metallische Phasen in hellen Grautönen, sauerstoffhaltige Phasen in dunkleren.

Die Schichten in Abbildung 36 zeigen die für eine Spritzschicht typische, lamellare Struktur. Die einzelnen Lamellen sind überwiegend fein und gleichmäßig verteilt; dennoch sind die Schichten inhomogen aufgebaut. Es finden sich einige wenige rundliche Phasen in den Schichten, welche aber nicht das

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁷³

typische Aussehen von unaufgeschmolzenen Partikeln zeigen. In den Querschliffen ist der unterschiedliche Anteil an Oxiden an der Phasenverteilung in den Aufnahmen zu erkennen. So zeigt das linke Bild in der unteren Reihe die Schicht mit dem geringsten Oxidanteil und weist den höchsten Anteil an hellen, metallischen Phasen auf.

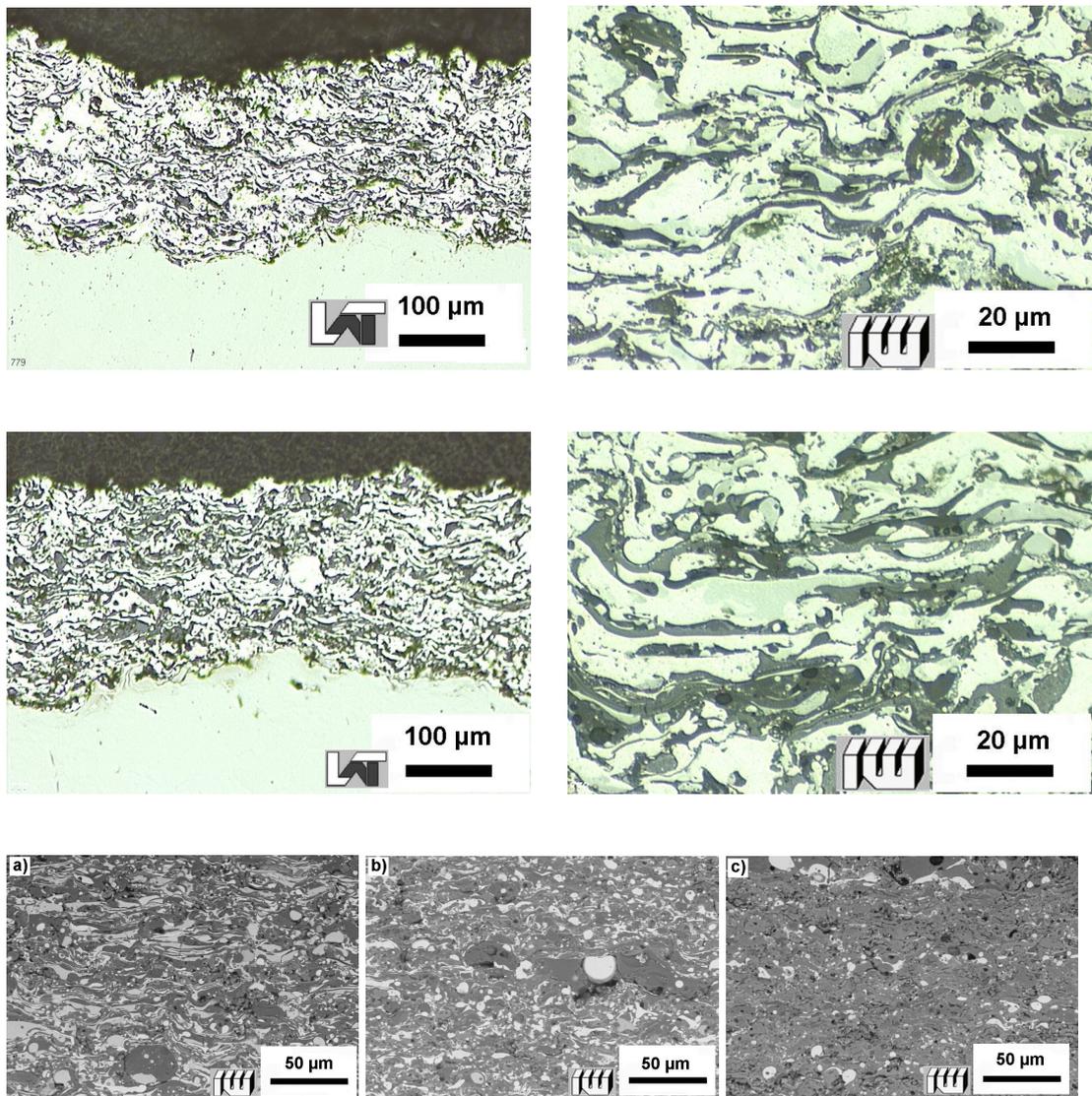


Abbildung 36: Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung der niedrigenergiegemahlten Verbundpulver Al-37Cr₂O₃ (oben) und Al-61Cr₂O₃ (mitte); Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Querschliffen plasmagespritzter Schichten unter Verwendung der hochenergiegemahlten Verbundpulver (mitte): a) Al 55Cr₂O₃, b) Al 65Cr₂O₃, c) Al 75Cr₂O₃

Die verschiedenen Grauschattierungen der Phasen deuten auf unterschiedliche Phasenzusammensetzungen hin. Die dunklen Stellen sind sauerstoffreiche Phasen. Sie sehen auf den ersten Blick wie Poren aus, sind aber massiv, was

in den Detailaufnahmen zu erkennen ist. In der Schicht sind keine unaufgeschmolzenen Partikel zu finden. Die Temperatur der Partikel ist während des Spritzvorganges über die Schmelztemperaturen der Oxide angestiegen. Das Chromoxid weist eine höhere Schmelztemperatur ($T_{S,Cr_2O_3} = 2330 \text{ °C}$) als das Aluminiumoxid ($T_{S,Al_2O_3} = 2054 \text{ °C}$) auf. Die Wärme, die durch die exotherme Reaktion freigesetzt wird, überlagert die Enthalpie im Plasma. Eine Auswirkung der hohen Temperaturen der Partikel ist die gute Anbindung, die zwischen Schicht und Substrat zu beobachten ist.

Insgesamt weisen die Phasen in den Schichten eine hohe Zahl an Helligkeitswerten auf, was auf lokale Änderungen in der Zusammensetzung schließen läßt. Ein wesentlicher Grund dafür ist die hohe Abkühlungsgeschwindigkeit der Partikel, nachdem sie auf die Substratoberfläche aufgetroffen sind. Ungleichgewichtsphasen mit lokal schwankenden Massenverteilungen sind die Folge davon.

Aus Abbildung 37 geht der theoretische Zusammenhang zwischen dem Al-Gehalt im Edukt (Cr_2O_3 -Verbundpulver) und der Zusammensetzung der Schicht hervor. Die dargestellten Massengehalte repräsentieren dabei die rechnerischen Werte unter der Annahme einer vollständigen Umsetzung der Reaktionspartner im stöchiometrischen Verhältnis. Das bedeutet, dass für einen Al-Gehalt von 25 % eine komplette Umsetzung stattfindet. Bei dieser stöchiometrischen Zusammensetzung würde der maximal erreichbare Massenanteil des synthetisierten Aluminiumoxids von 49,5 Gew.-% erreicht werden können.

Die Schicht weist idealerweise nur die Produkte Cr und Al_2O_3 auf. Bei geringeren Al-Gehalten ist ein überschüssiger Anteil Cr_2O_3 auch in der Schicht vorhanden. Bei Al-Mengen über 25% im Ausgangspulver entsteht neben Cr und Al_2O_3 auch Aluminide des Chroms aus dem durch die Goldschmidt-Reaktion generierten Chrom und dem überschüssigen Aluminium. Dieser Prozess findet solange statt, bis bei einem Al-Gehalt im Ausgangspulver von ca. 41,5% sämtliches synthetisiertes Chrom in Form von Aluminiden gebunden ist. Steigt der Al-Gehalt im Ausgangspulver weiter an, bleibt theoretisch reines, überschüssiges Al, welches keinen Reaktionspartner mehr vorfindet, in

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁷⁵

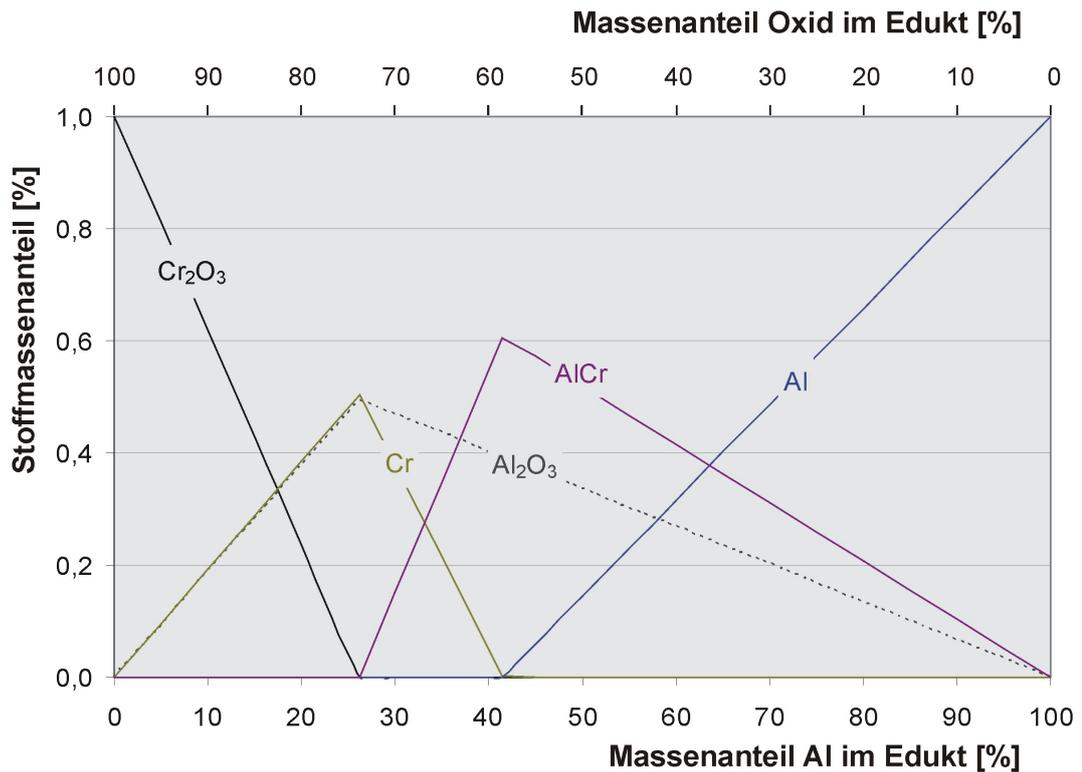


Abbildung 37: Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in Cr₂O₃-Verbundpulvern

der Schicht zurück. Werden die licht-, bzw. rasterelektronischen Aufnahmen betrachtet, ist mit zunehmendem Oxidgehalt eine Reduzierung der metallischen Phasen (hell) zu erkennen. Die Schichten weisen aber keine eindeutige Trennung in metallische und reine oxidische Phasen auf. Vielmehr deuten die zahlreichen Grauschattierungen darauf hin, dass sich eine hohe Anzahl an Mischphasen bildet.

In Abbildung 38 sind Schichten unter Verwendung von Al-NiO Verbundpulvern im Querschliff zu sehen. Auch hier erscheinen die sauerstoffreichen Phasen in dunkleren Tönungen während die metallischen, sauerstoffarmen Phasen hell erscheinen. Um den Materialkontrast zu erhöhen, wurde die Oberfläche einzelner Schichten mit Fe + O₂ bedampft, um den Materialkontrast zu erhöhen. Die metallischen Phasen erscheinen in den Aufnahmen dieser kontrastierten Oberflächen als gelb-ockerfarbene Bereiche; die sauerstoffreichen Phasen erscheinen in Blautönen.

In den Querschliffen lässt sich leicht der höhere Anteil an metallischen Pha-

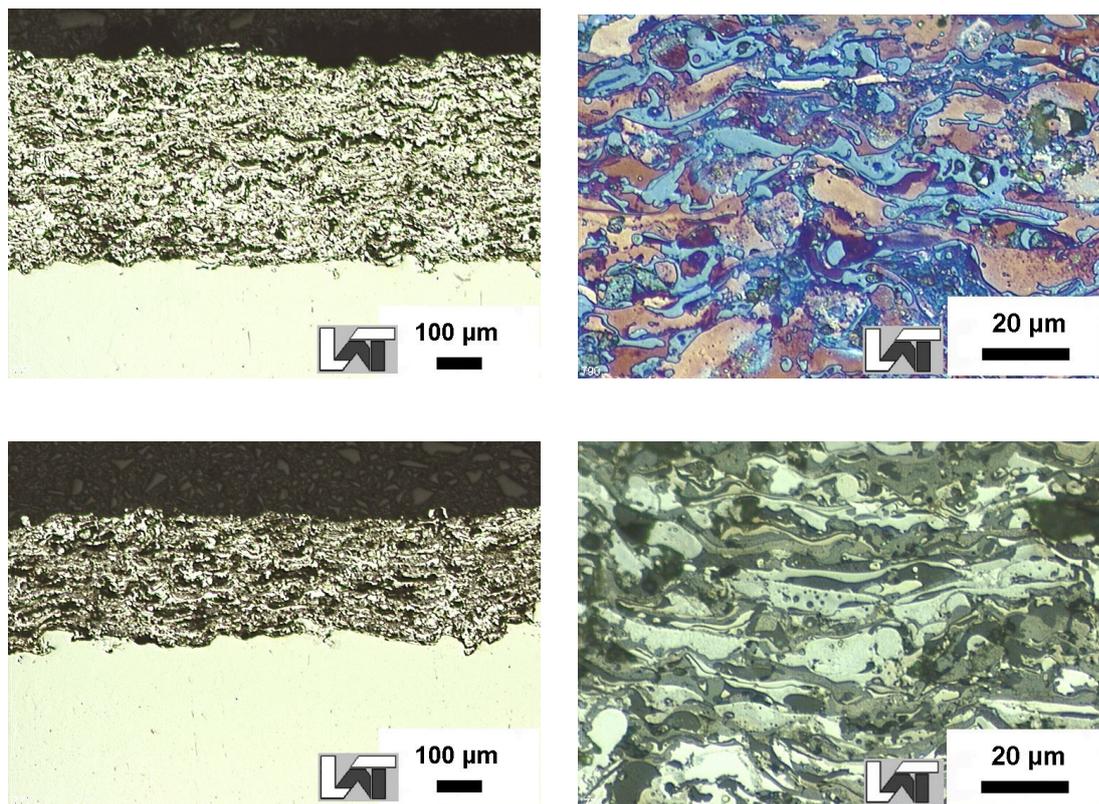


Abbildung 38: Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigenergiegemahlene Pulvers Al-41NiO (oben) und Al-62NiO (unten), Übersicht und Detail

sen im Querschliff der Schicht aus Al-41NiO-Verbundpulver, welche im oberen Teil abgebildet sind, erkennen. Die zahlreichen Tönungen in den metallischen, wie in den oxidischen Phasen deuten daraufhin, dass sie sehr unterschiedliche lokale Zusammensetzungen aufweisen. In den Schichten sind einige wenige sphärische Partikel zu finden. Sie sind als helle Gebiete zu erkennen, was darauf hindeutet, dass sie metallisch sind. Ihre runde und massive Erscheinungsform zeigt, dass es sich nicht um Partikel aus dem ursprünglichen, mechanisch legierten Werkstoff handeln kann. Die Phase muss erschmolzen gewesen sein und ist in sphärischer Form in die Schicht integriert worden.

Die Schichten aus den NiO-Verbundpulvern weisen ebenso wie die der Chromoxid-Verbundpulver eine hohe Zahl an Phasen mit verschiedenen Helligkeits- und Farbnuancen auf, was auf lokale Änderungen in der Zusammensetzung, aufgrund der hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten der Partikel, schließen lässt.

In Abbildung 39 sind die rechnerischen Massengehalte der Edukt- und Pro-

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁷⁷

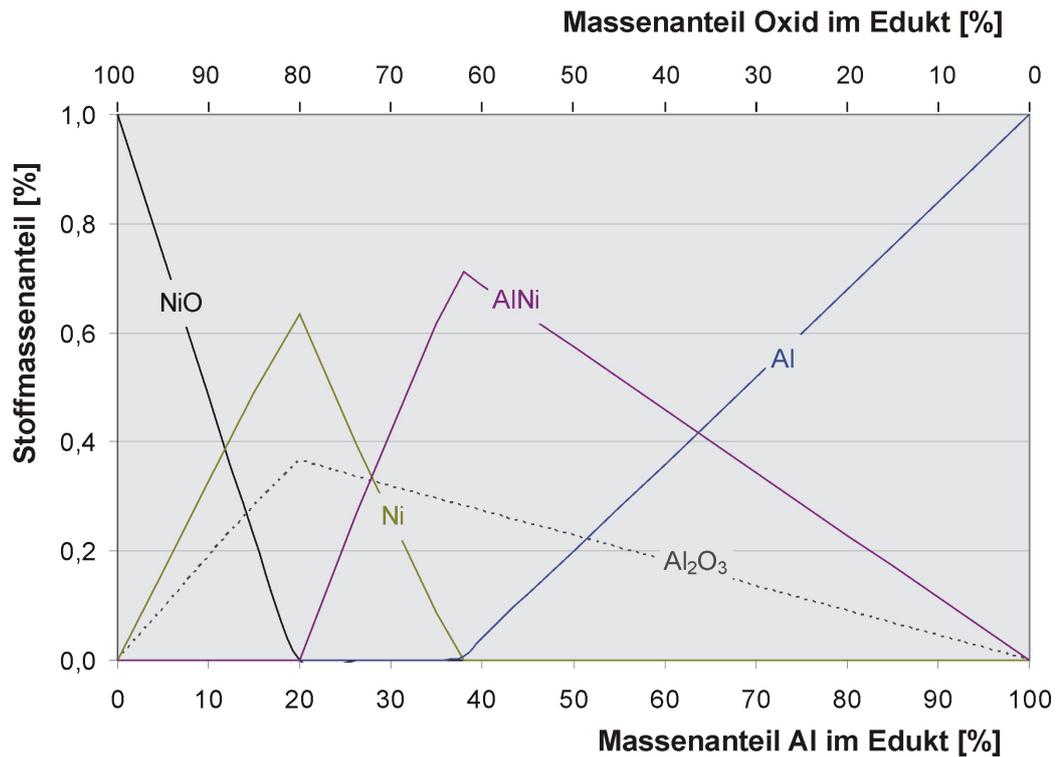


Abbildung 39: Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in NiO-Verbundpulvern

duktverbindungen in einer gespritzten Schicht unter Verwendung von NiO-Verbundpulver zu entnehmen. Die chemischen Verbindungen, deren Anteil in Abhängigkeit des Aluminiumgehaltes des Verbundpulvers dargestellt sind, entstehen in den gezeigten Massenanteilen unter idealen Bedingungen: 100-%ige Umsetzung der jeweiligen Reaktionspartner in den stöchiometrischen Verhältnissen.

NiO lässt sich theoretisch mit einem Massenanteil von 19,4 % im Verbundpulver mit Aluminium komplett umsetzen. Dies würde zu einer maximalen Konzentration von Aluminiumoxid in den Reaktionsprodukten, bzw. der Schicht, führen, die bei 36,7 % liegt.

Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung der Edukte liefert die Goldschmidt-Reaktion einen Ni-Massenanteil von 63 %. Im Bereich überstöchiometrischer Aluminiummassengehalte (> 19,4 %) setzt sich entstehendes Ni mit überschüssigem Aluminium zu Aluminiden um. Auf der rechnerischen Basis von synthetisiertem NiAl kommt diese Sekundärreaktion bei

einem Al-Massengehalt von 38 % zum Erliegen, da kein Nickel mehr für eine Reaktion zur Verfügung steht. Der Anteil von reinem Aluminium im Reaktionsprodukt, bzw. der Schicht, steigt bei höheren Gehalten an Aluminium im Edukt an; in gleicher Weise sinkt der Massengehalt an Nickelaluminiden und Aluminiumoxid.

Abbildung 40 zeigt exemplarisch lichtmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der APS-gespritzten Schichten, die unter Verwendung von Al-24V₂O₅- und Al-35V₂O₅-Verbundpulvern hergestellt wurden. Die hellen Tonwerte repräsentieren die metallischen Phasen in der Schicht. Sauerstoffreichere Phasen erscheinen in dunkleren Tönungen, wobei in erster Näherung gilt, dass der Anteil an Sauerstoff umso höher ist, je dunkler die Phase erscheint.

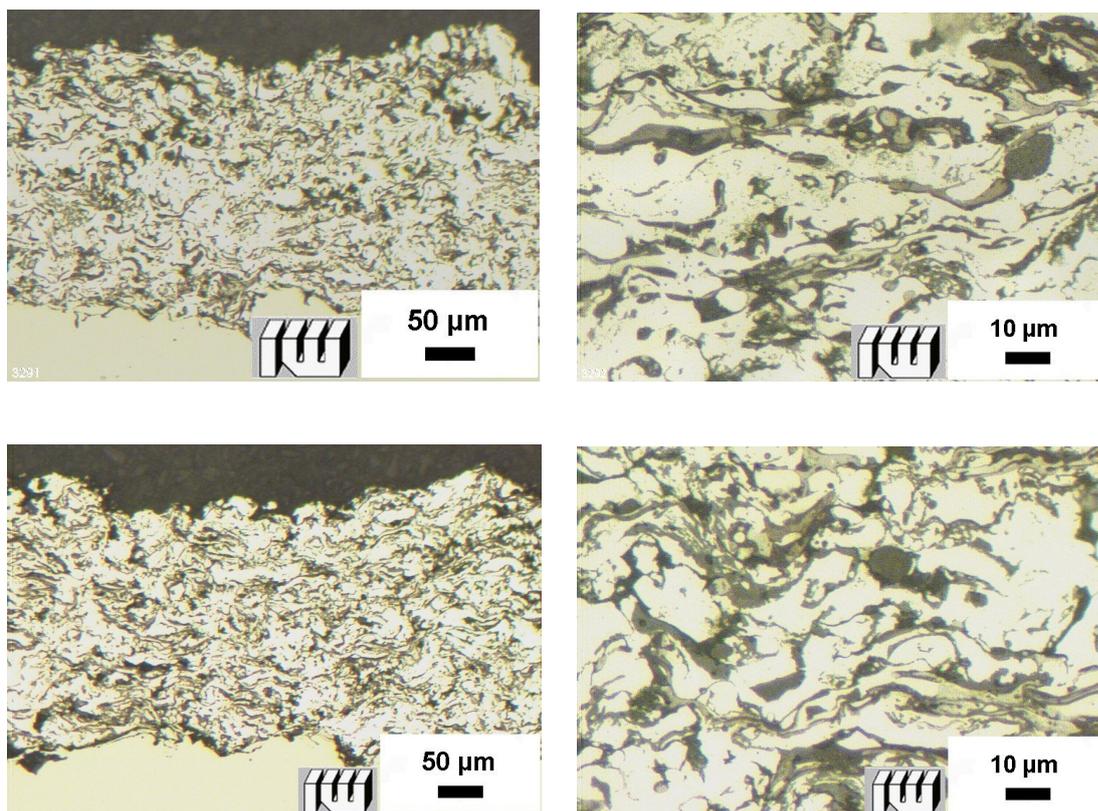


Abbildung 40: Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigenergiegemahlene Pulvers Al 24V₂O₅ (oben) und Al 35V₂O₅ (unten)

Die Schichten weisen überwiegend metallische Phasen auf. Nach der rechnerischen Zusammensetzung der Produkte der aluminothermischen Reaktion solcher Verbundpulver, wie sie in Abbildung 41 zu sehen ist, liegt der gesamte Anteil metallischer Phasen im Bereich zwischen ca. 53 und ca. 78 %. In den

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁷⁹

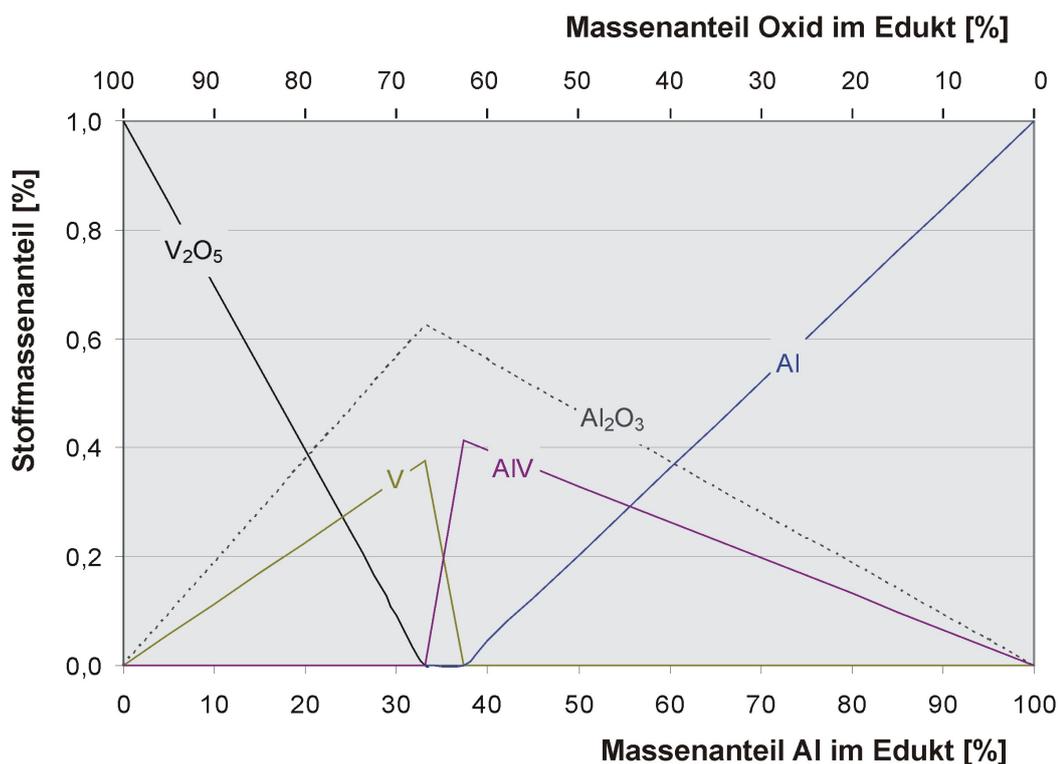


Abbildung 41: Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in V₂O₅-Verbundpulvern

Querschliffen der Schichten sind die sauerstoffreichen Phasen überwiegend feinlamellar und vereinzelt sphärisch. Die Phasen zeigen einen massiven Aufbau, was auf eine Erstarrung aus der Schmelze schließen lässt. Die sauerstoffreichen Phasen weisen unterschiedliche Helligkeitswerte auf, was auf Veränderungen der Zusammensetzung hindeutet. Im Vergleich zu den Produkten, bzw. Schichten, aus den NiO- und Cr₂O₃-haltigen Verbundpulvern sind die Nuancen jedoch nicht so zahlreich.

Ein Pulver mit stöchiometrischer Zusammensetzung (33,1 Gew.-% Vanadiumpentoxid) reagiert unter Bildung von 62,5 % Aluminiumoxid und 37,5 % Vanadium. Dies sind die Maximalwerte der beiden Reaktionsprodukte. Bei höheren Anteilen von Aluminium im Edukt sinkt der Anteil an gebildetem Vanadium rasch unter Reaktion zu Vanadiumaluminid. Bei einem Mengenanteil von 37,3 Gew.-% V₂O₅ im Ausgangspulver wird eine Vanadium-Konzentration von 41,3 Gew.-% erreicht. Dies gilt natürlich unter

der Voraussetzung, dass sich die Reaktionen vollständig ereignen und das Aluminid VAI gebildet wird. Sind höhere Aluminiumgehalte als 37,3 % im Edukt enthalten kann im Produkt überschüssiges Aluminium enthalten sein. Für eine Sekundärreaktion steht kein Vanadium zur Verfügung. Der Al-Anteil steigt stetig an, währenddessen der Anteil an Aluminiumoxid und Vanadiumaluminiden sinkt.

Das Molybdänoxid-Verbundpulver, das für Untersuchungen mechanisch-legiert wurde, hatte einen Oxid-Massenanteil im Ausgangswerkstoff von 40 Gew.-%. Eine APS-gespritzte Schicht unter Verwendung dieses Pulvers ist in Abbildung 42 zu sehen. Die sehr feinen, dünnen sauerstoffreichen Phasen sind gleichmäßig in der Schicht verteilt. Sie zeigen sich in der lichtmikrosko-

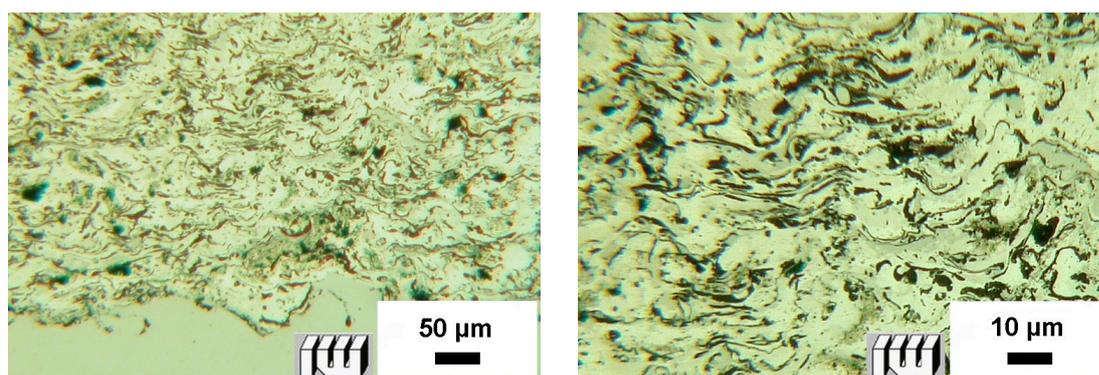


Abbildung 42: Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigerenergiemahlenen Pulvers Al-40MoO_3

pischen Aufnahme der Schicht als dunkelgraue Phasen. Die Schicht setzt sich aus überwiegend metallischen Phasen zusammen. Es zeigen sich geringe Nuancen in der Zusammensetzung der metallischen Phasen, was in der geringen Variation der hell erscheinenden Gebiete im Querschliff zu erkennen ist.

Verbundpulver aus Aluminium und Molybdäntrioxid sind mit einem Massenanteil von 27,3 % Al stöchiometrisch zusammengesetzt. Bei einer idealen, vollständigen Umsetzung der Edukte resultiert daraus ein Massenanteil von 51,5 % Aluminiumoxid und 48,5 % Molybdän im Produkt (siehe Abbildung 43). Dieser maximale Anteil von Al_2O_3 verringert sich bei steigendem Al-Gehalt im Ausgangspulver stetig. Zunächst reagiert das überschüssige Aluminium mit synthetisiertem Molybdän zu Aluminiden bis das entstandene

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁸¹

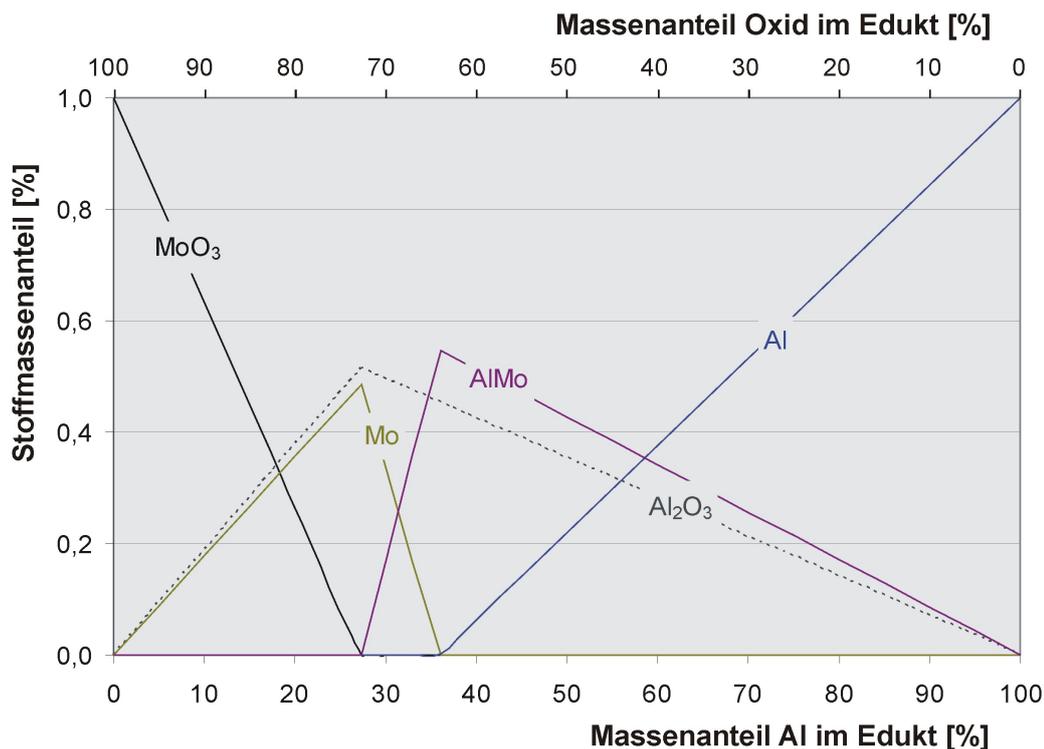


Abbildung 43: Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in MoO₃-Verbundpulvern

Molybdän bei einem Al-Gehalt im Edukt von 36,1 % mit Al stöchiometrisch ausgeglichen wird. Eine Höchstkonzentration an Aluminiden von ca. 55 % kann erreicht werden, unter der Voraussetzung, dass sich die Bildung des MoAl vollständig vollzieht. Oberhalb eines Al-Anteils von 36,1 % verbleibt überschüssiges Aluminium im Produkt, da kein Reaktionspartner bereit steht. Die Konzentrationen an Aluminiumoxid und Aluminid verringern sich; der Aluminiumgehalt im Produkt steigt weiter an.

7.2.1 Element- und Phasenanalyse der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulvern

Die untersuchten Querschliffe der Schichten zeigen eine unterschiedliche Zusammensetzung der sauerstoffarmen, metallischen sowie den sauerstoffreichen Phasen, was an der Färbung der jeweiligen Phasen zu erkennen ist. Die genauere Analyse der Phasen ist Ziel der EDS-Messungen (Elektronendispersive Spektroskopie) und XRD (Röntgendiffraktometrie)-Untersuchungen.

Phasenanalyse der Al-Cr₂O₃-Verbundpulver

Für die Al-Cr₂O₃-Verbundpulver werden zunächst die Messungen der EDS-Analyse diskutiert. In der Abbildung 44 sind Querschliffe der Schichten unter Verwendung von niedrigenergiegemahlenem Verbundpulver Al-37Cr₂O₃ und Al-61Cr₂O₃, mit den zugehörigen Werten der EDS-Messungen dargestellt. Die

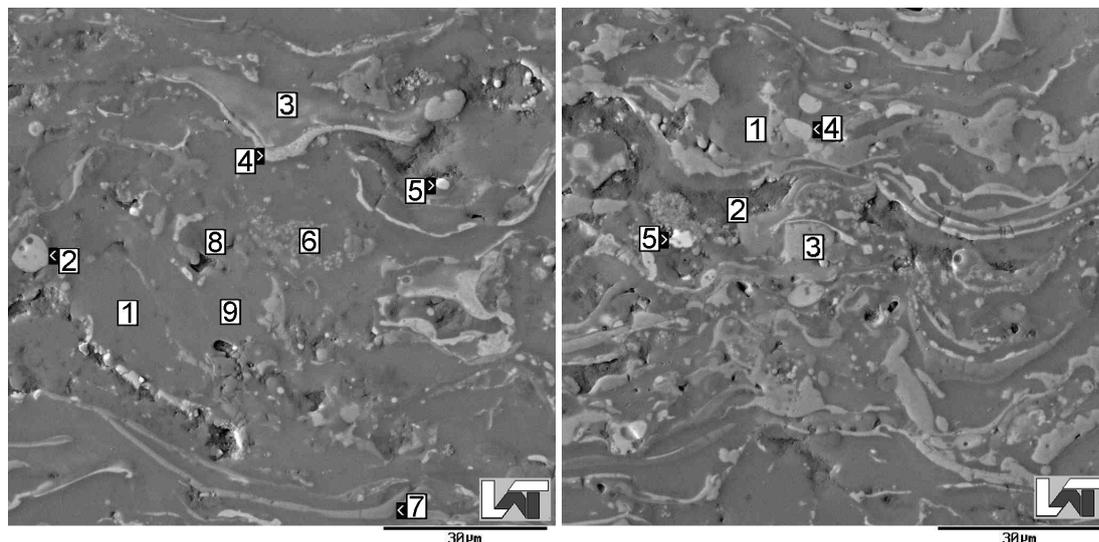


Bild oben (Al-37Cr₂O₃)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|
| | O | Al | Cr |
| 1 | 7,25 | 90,43 | 2,32 |
| 2 | 7,66 | 9,68 | 82,65 |
| 3 | 6,20 | 74,08 | 19,72 |
| 4 | 16,15 | 11,03 | 72,82 |
| 5 | 9,11 | 4,82 | 86,07 |
| 6 | 14,03 | 58,53 | 27,44 |
| 7 | 30,17 | 28,70 | 41,13 |
| 8 | 11,29 | 81,82 | 6,89 |
| 9 | 7,23 | 88,30 | 4,47 |

Bild unten (Al-61Cr₂O₃)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|
| | O | Al | Cr |
| 1 | 15,67 | 67,23 | 18,60 |
| 2 | 15,28 | 85,26 | 3,18 |
| 3 | 25,72 | 2,16 | 70,65 |
| 4 | 7,09 | 18,32 | 75,39 |
| 5 | 11,41 | 3,73 | 84,86 |

Abbildung 44: Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-37Cr₂O₃- (oben) und Al-61Cr₂O₃-Verbundpulver (rechts) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen

EDS-Analysen weisen deutlich auf eine Goldschmidt-Reaktion des eingesetzten Verbundpulvers hin. Dies wird durch die chromreichen Messpunkte 2 und 5 in der Schicht aus Al-37Cr₂O₃ (linke Bildhälfte) belegt, die aus 82-86 Stoffmengenanteilen Chrom bestehen, was umgerechnet einen Massenanteil von 91-95 % bedeutet. In der Schicht aus Al-61Cr₂O₃ (rechte Bildhälfte) kann diese Zusammensetzung auch im Messpunkt 5 detektiert werden. Dort beträgt der Massenanteil Chrom ca. 94 %.

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁸³

Weiterhin stützen die Messpunkte 3 und 6 im linken Bild sowie der Messpunkt 1 im rechten Bild die Hypothese der Sekundärreaktion des generierten Chroms mit überschüssigem Aluminium. Die Phasen weisen einen Restsauerstoffmengenanteil von 6-15 % auf, der einen Teil des Chroms und des Aluminiums in Form von Oxiden binden könnte. Dennoch bleibt ein Reststoffmengenanteil der beiden Metalle Al und Cr von ca. 75-88 % als Mischung erhalten, welche intermetallische Chromaluminidverbindungen hervorbringen könnte. Die restlichen Gebiete enthalten eine Mischung aus Sauerstoff, Aluminium und Chrom mit einem Sauerstoffmengenanteil von ca. 25 %. Dieser Sauerstoffanteil reicht nicht aus, um mit den kompletten Mengen von Aluminium und Chrom Oxide zu bilden. Nach den Phasendiagrammen der binären Systeme Al-O und Cr-O (Abb. 45) liegt bei beiden keine Löslichkeit von Aluminium in den Oxiden im festen Zustand bei Raumtemperatur vor. In den Gebieten

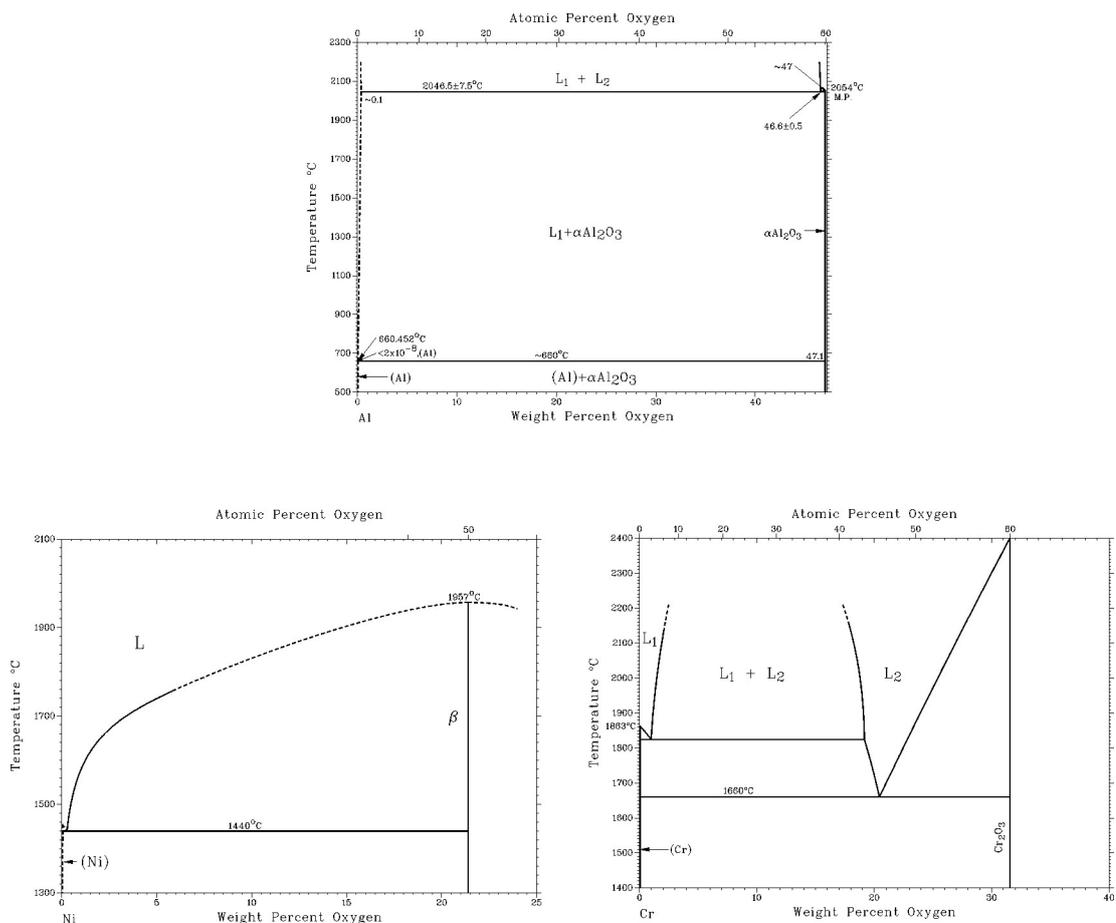


Abbildung 45: Phasendiagramm Ni-O, Al-O und Cr-O [58]

könnten demnach die Elemente mit den verschiedenen Oxiden in einem feinen

Gefüge nebeneinander vorliegen. Am Querschliff der Schicht unter Verwendung des Verbundpulvers $\text{Al-65Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Al-75Cr}_2\text{O}_3$ wird in Abbildung 46 die Bandbreite der Phasenzusammensetzungen aufgezeigt. Die Zusammensetzungen der fünf Messpunkte sind charakteristisch für diese Schichten und finden sich in Schichten unter Verwendung der anderen Verbundpulver in ähnlicher Komposition wieder. Der Anteil an Eisen und Silizium kann auf Verunreinigungen durch Spuren in den Ausgangswerkstoffen und durch den Mahlvorgang zurückgeführt werden.

Die EDS-Analysen lassen zweifelsfrei den Schluss zu, dass die Reaktion der Edukte stattgefunden haben muss. Die einzelnen Messpunkte bestehen z. T. zu einem hohen Anteil aus Reaktionsprodukten. So weisen die Messpunkte 1 jeweils den höchsten Chromstoffmengenanteil von ca. 31 bis 45 % auf, was einem Massenanteil von ca. 46 bis 65 % entspricht. Diese hohe Chrommenge kann nur aus der Synthesereaktion entstanden sein.

Des Weiteren weisen die Messwerte der Punkte 4 und 5 des linken Bildes und der Messpunkt 3 der rechten Abbildung auf die Existenz einer Al- und O-haltigen Phase hin. Der Sauerstoffgehalt in diesen Messpunkten deckt die Metallanteile bis auf wenige Prozentpunkte im richtigen stöchiometrischen Verhältnis von $\frac{3}{2}$ eines Aluminiumoxids ab.

Eine gute Veranschaulichung bietet ein Element-Mapping eines Ausschnitts der Schicht unter Verwendung des Verbundpulvers $\text{Al-75Cr}_2\text{O}_3$, welches, dargestellt in Abbildung 47 eine leichte Identifizierung der chrom- und aluminiumhaltigen Phasen zulässt. Die Phasen mit hohem Chromgehalt, die in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme eine helle Graufärbung aufweisen, zeigen sowohl in der Al als auch in der Sauerstoff-Analyse geringe Mengen der Elemente an. Die Chromphase muss sich durch die primäre Reaktion $2 \text{Al} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Cr} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 544 \text{ kJ}$ gebildet haben. Der Al-Gehalt der Phasen könnte darauf hindeuten, dass ein Teil des Aluminiums nicht an der Hauptreaktion beteiligt war. Es könnte aber in einer Folgereaktion zur Bildung von Chromaluminiden beigetragen haben.

Die EDS-Messungen belegen für den Werkstoff $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ eindeutig, dass die

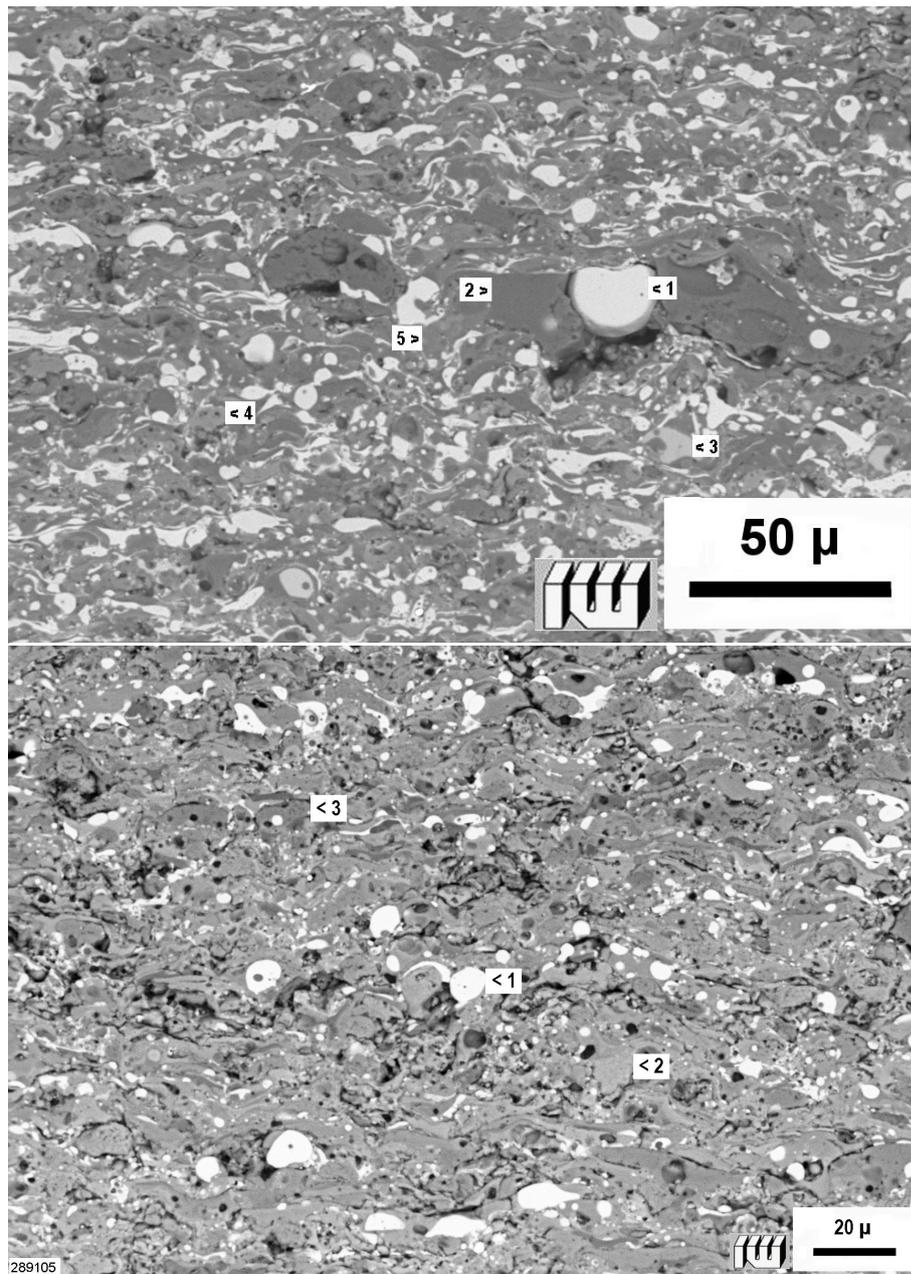


Bild oben (Al-65Cr₂O₃)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | | | |
|--------------|-------------------------|-------|------|-------|------|
| | O | Al | Si | Cr | Fe |
| 1 | 24,42 | 20,75 | 2,14 | 47,58 | 5,11 |
| 2 | 46,27 | 43,74 | 1,65 | 4,84 | 3,49 |
| 3 | 47,86 | 23,01 | 3,52 | 20,38 | 5,22 |
| 4 | 50,33 | 31,49 | 1,31 | 12,81 | 4,06 |
| 5 | 46,53 | 37,29 | 1,50 | 10,95 | 3,73 |

Bild unten (Al-75Cr₂O₃)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | | | | Vickers-Härte HV _{0,01} |
|--------------|-------------------------|-------|------|-------|-------|-------------------------------------|
| | O | Al | Si | Cr | Fe | |
| 1 | 30,95 | 16,65 | 7,24 | 30,80 | 14,37 | 750 ... 840 |
| 2 | 43,79 | 23,16 | 5,70 | 14,65 | 12,69 | 915 ... 1160 |
| 3 | 41,94 | 28,34 | 7,50 | 11,71 | 10,52 | 1430 ... 1604 |

Abbildung 46: Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht bei Verwendung von Al-65Cr₂O₃- (oben) und Al-75Cr₂O₃-Verbundpulver (unten) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen und Härtewerten einiger Phasen

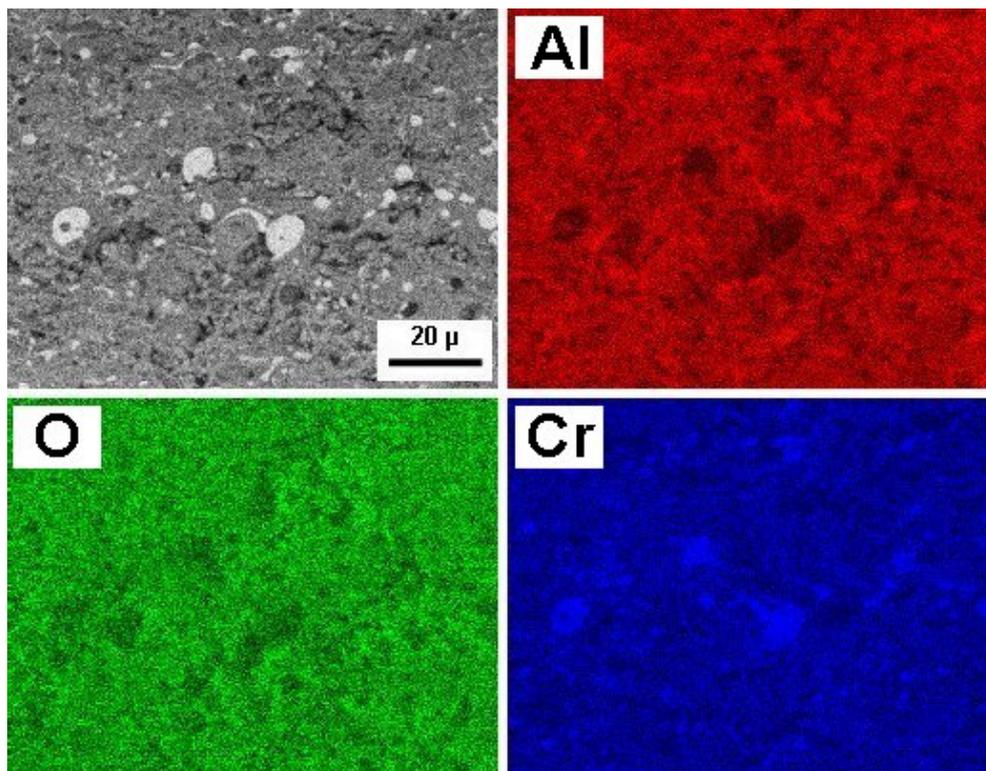


Abbildung 47: Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-75Cr₂O₃-Verbundpulver

Hypothese, eine Goldschmidt-Reaktion in Form mechanisch-legierter Pulver in einen atmosphärischen Spritzprozess verlagern zu können, verifiziert ist. Sämtliche Pulver, die mit hohen, ebenso wie die mit geringen Oxidgehalten in den Ausgangspulvern, zeigen eine Reaktion nach dem erwarteten Muster und liefern aluminiumoxidverstärkte Schichten auf Aluminiumbasis.

Mit den erzeugten Schichten wurden röntgendiffraktrometrische Untersuchungen (XRD) durchgeführt, um die chemischen Verbindungen eindeutig bestimmen zu können. Die Verbindungen, die in den Schichten unter Verwendung der Al-Cr₂O₃-Verbundpulver identifiziert werden konnten, sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Die röntgendiffraktrometrische Untersuchungen (XRD) wurden an den Schichten durchgeführt, um einen Nachweis der entstandenen Verbindungen zu führen. Die qualitative Auswertung der XRD-Messungen war möglich und ließ einen Schluss auf die entstandenen Verbindungen zu. Eine quantitative Analyse war aufgrund der Qualität der Diffraktogramme nicht möglich. Die

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁸⁷

| Verbindung | Schicht aus Cr1 | Cr2 | Cr3 | Cr5 | Cr6 | Cr7 |
|--|--------------------|------|------|------|------|------|
| Oxid-Massenanteil | 37 % | 56 % | 61 % | 55 % | 65 % | 75 % |
| Al | + | + | + | - | - | + |
| Cr ₂ O ₃ | + | + | + | - | - | - |
| Cr | + | + | + | + | + | + |
| γ-Al ₂ O ₃ | + | + | + | + | + | + |
| (Al _{0,9} Cr _{0,1}) ₂ O ₃ | + | + | + | + | + | + |
| Al ₈₀ Cr ₂₀ | - | - | - | + | - | - |
| Al ₁₃ Cr ₂ | - | - | + | - | - | - |
| Al ₉ Cr ₄ | + | - | - | - | - | - |
| Al ₈ Cr ₅ | + | + | + | - | + | - |
| AlCr ₂ | - | - | + | + | + | + |

Tabelle 7: Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten aus Al-Cr₂O₃-Verbundpulvern

großen Reflexbreiten und die Überlagerung der Reflexe lassen eine quantitative Auswertung nicht zu. Beispielhaft sind in Abbildung 48 und 49 die Diffraktogramme der Schichten unter Verwendung von hochenergiegemahlener Al-Cr₂O₃-Verbundpulvern, sowie die identifizierten Phasen abgebildet. Sämtliche Schichten enthalten kristalline Phasenanteile der Reaktionsprodukte

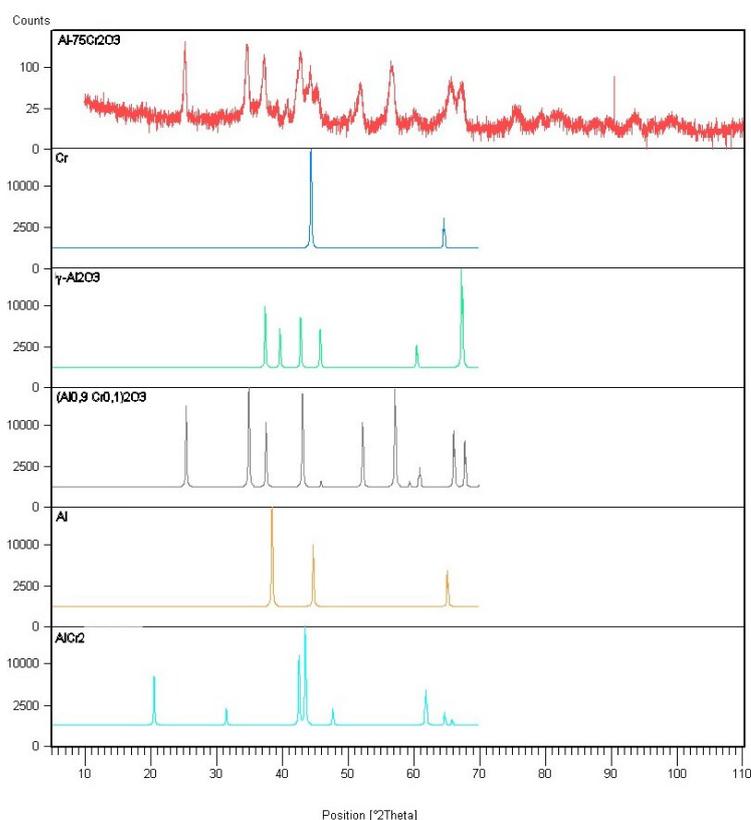


Abbildung 48: Röntgendiffraktogramm der Schicht unter Verwendung von hochenergiegemahlener Al-75Cr₂O₃-Verbundpulvern und der identifizierten Phasen

Chrom und Aluminiumoxid, welches als γ -Phase vorliegt. Dies bedeutet, dass die Hauptreaktion, nämlich die Umsetzung der Edukte Al und Cr_2O_3 stattgefunden hat.

Die Schichten, die unter Verwendung der niedriggemahlten Verbundpulvern (Cr1 bis Cr3) hergestellt wurden, weisen auch Verbindungen der Edukte Al und Cr_2O_3 auf. Eine vollständige Umsetzung der Produkte fand demnach nicht statt, auch nicht bei einem hohen Aluminiumüberschuss, welchen das Pulver Cr1 aufweist.

In der Tendenz ist zu erkennen, dass chromreiche Aluminide in den Schichten bei Verbundpulvern mit hohen Aluminiumanteilen gebildet wurden. Die chromarmen Verbindungen Al_9Cr_4 ist beispielsweise nur in der Schicht aus Pulver Cr1 zu finden, die chromreiche Phase AlCr_2 konnte nur in der Schicht aus Pulver Cr3 detektiert werden.

Ein analoges Verhalten kann in dieser Tendenz auch bei den hochenergiegemahlten Verbundpulvern erkannt werden. Insgesamt zeigen sie aber ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Ausprägung der chemischen Reaktion. Die chromreiche, intermetallische Verbindung $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{20}$ findet sich nur in der Schicht aus Pulver Cr5 mit dem höchsten Aluminiumgehalt aus dieser Verbundpulver-Reihe (Abb. 48).

Dennoch liegt der Aluminium-Massenanteil bei 55 % und damit auf dem Niveau des Pulvers Cr2, bzw. schon am oberen Ende der Metallanteile der niedriggemahlten Pulver.

Das besondere Verhalten zeigte sich beispielsweise auch darin, dass sich in allen Schichten aus den hochenergiegemahlten Pulvern die chromreiche Verbindung AlCr_2 nachweisen ließ (vgl. Abb. 48 und 49). Ebenso ist den Schichten, mit Ausnahme der aus Cr7 produzierten Schicht gemeinsam, dass keines der Edukte in den Schichten nachweisbar war. Dies deutet auf eine vollständige Umsetzung hin. Die Schicht aus dem Verbundpulver Cr7 zeigte Spuren von Aluminium und damit als einzige Schicht aus hochenergiegemahlenem Pulver einen Bestandteil des Ausgangswerkstoffe. Die Umsetzung der Reaktionsprodukte ist nicht vollständig erfolgt. Das Fehlen der Detektion vom zweiten Reaktionspartner Cr_2O_3 könnte darauf zurückgeführt werden,

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁸⁹

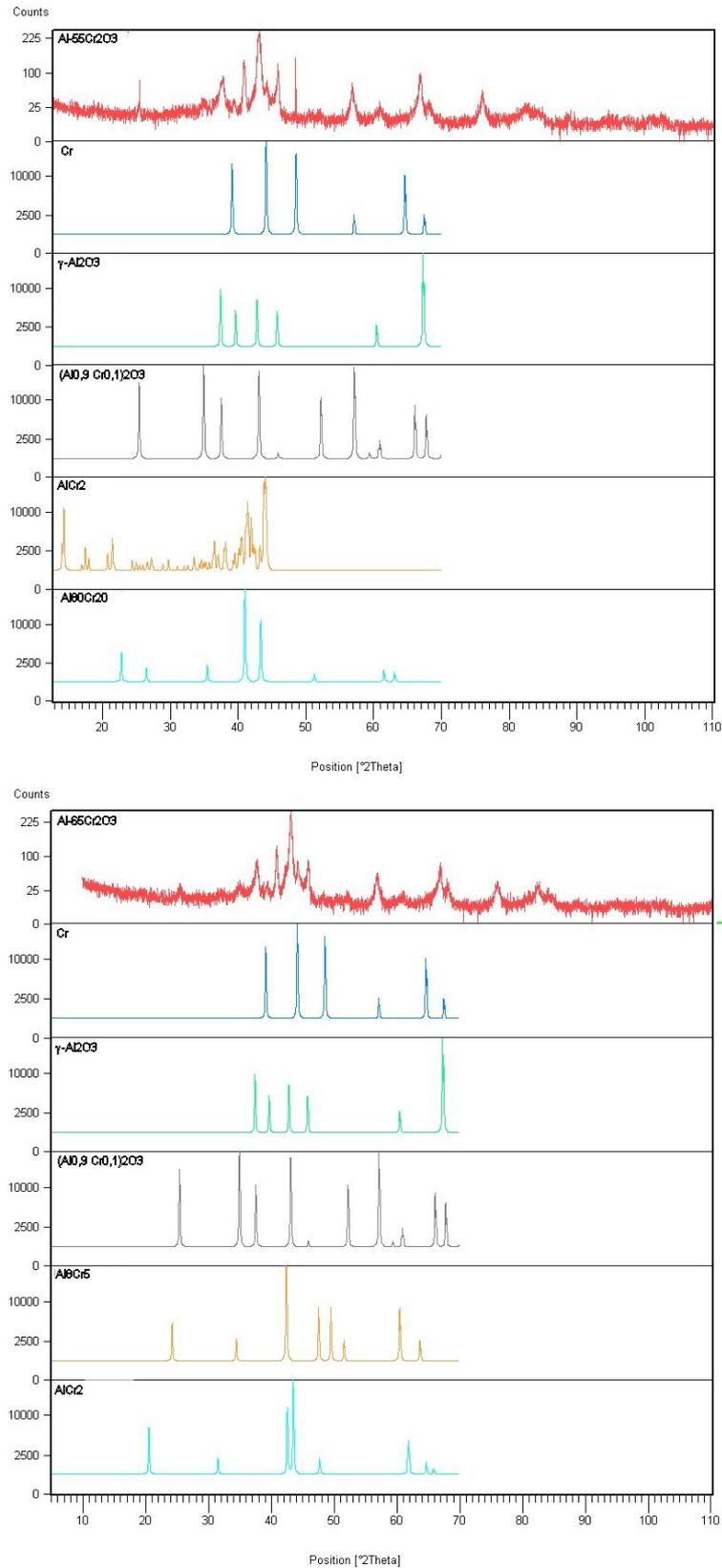


Abbildung 49: Röntgendiffraktogramm der Schichten unter Verwendung von hochenergiegemahlenen Al-55Cr₂O₃- (oben) und Al-65Cr₂O₃-Verbundpulvern (unten) und der identifizierten Phasen

dass sich das Oxid mit Aluminium zum $(Al_{0,9}Cr_{0,1})_2O_3$ -Mischoxid verbindet oder teilweise amorph vorliegt.

Phasenanalyse der Al-NiO-Verbundpulver

Für die Al-NiO-Verbundpulver wurden die erzeugten Schichten mit EDS- und XRD-Messungen untersucht, um die Elementarzusammensetzungen verschiedener Phasen und die entstandenen chemischen Verbindungen zu ermitteln. In Abbildung 50 sind REM-Aufnahmen der Schichten und die zugehörigen EDS-Analysewerten dargestellt. Aus den EDS-Messungen ist zu entnehmen, dass eine Goldschmidt-Reaktion des eingesetzten Verbundpulvers stattgefunden hat. Die nickelreichen Messpunkte 3 und 8 des Bildes auf der linken Seite sind ein Nachweis dafür. Die analysierten Bereiche weisen einen Massenanteil an Nickel von 94-97 % auf. In der Schicht aus Al-62NiO kann diese Zusammensetzung auch im Messpunkt 5 des rechten Bildes detektiert werden. Dort beträgt der Massenanteil Nickel ca. 96 %.

Die Hypothese einer stattfindenden Sekundärreaktion des synthetisierten Nickels mit überschüssigem Aluminium wird durch die Messwerte der Punkte 2, 4 und 7 im linken Bild gestützt. Die Gebiete weisen einen Gesamtstoffmengenanteil der Elemente Nickel und Aluminium von 97-99 % auf, die in den Verhältnissen 2:3 und 3:2 verteilt sind. Es wird sich bei diesen Bereichen höchstwahrscheinlich um Nickelaluminid-Verbindungen handeln. Auch in der Schicht aus dem Al-62NiO-Verbundpulver (rechte Bildseite) sind mit den Messwerten der Bereiche 1 und 3 Indizien dafür erhalten, dass sich Aluminidphasen gebildet haben.

In den weiteren Messbereichen sind höhere Aluminium- und Oxidgehalte vorhanden. Aus diesem Grund wird eine Interpretation der gebildeten Phasen auf Basis der EDS-Messungen zu unpräzise. Nach den Phasendiagrammen der binären Systeme Ni-O und Al-O (Abb. 45) liegt bei beiden keine Löslichkeit von Aluminium in den Oxiden im festen Zustand bei Raumtemperatur vor. In den gemessenen Bereichen könnten demnach die Elemente mit den verschiedenen Oxiden in einem feinen Gefüge nebeneinander vorliegen.

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁹¹

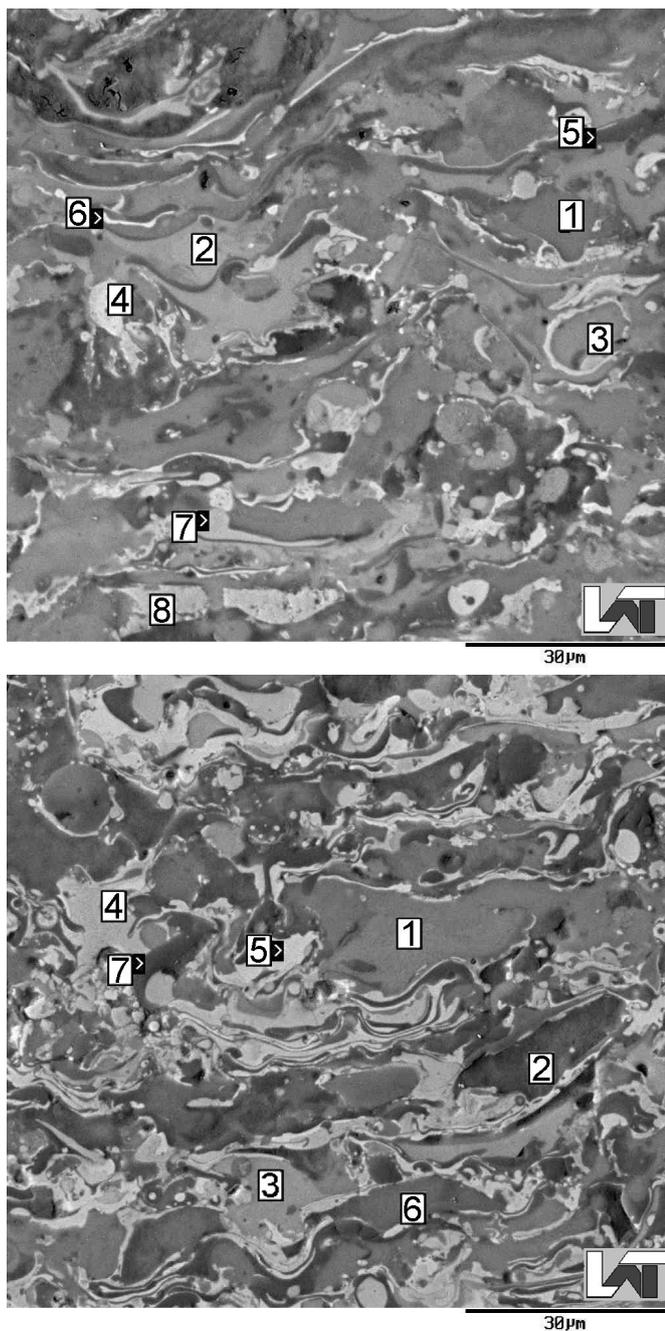


Bild oben (Al-41NiO)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|
| | O | Al | Ni |
| 1 | 2,99 | 80,75 | 14,75 |
| 2 | 2,12 | 49,75 | 46,39 |
| 3 | 2,96 | 2,00 | 94,03 |
| 4 | 3,21 | 64,88 | 30,63 |
| 5 | 38,17 | 53,77 | 5,34 |
| 6 | 3,83 | 15,33 | 79,92 |
| 7 | 2,62 | 31,05 | 65,93 |
| 8 | 16,57 | 0,18* | 82,55 |

Bild unten (Al-62NiO)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|
| | O | Al | Ni |
| 1 | 4,62 | 68,81 | 30,29 |
| 2 | 17,01 | 70,05 | 18,02 |
| 3 | 2,57 | 50,81 | 48,88 |
| 4 | 19,38 | 6,03 | 77,02 |
| 5 | 1,93 | 7,54 | 92,92 |
| 6 | 7,03 | 77,62 | 18,42 |
| 7 | 44,33 | 49,03 | 4,84 |

* Wert ist kleiner als der Messfehler

Abbildung 50: Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-41NiO- (oben) und Al-62NiO-Verbundpulver (unten) mit Ergebnissen der EDS-Analysen

Mit den erzeugten Schichten wurden röntgendiffraktrometrische Untersuchungen durchgeführt, um die Phasen eindeutig bestimmen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 enthalten. In allen Schichten, die unter Verwen-

| Verbindung | Schicht aus | |
|--|-------------|-------------|
| | Ni1 41 % | Ni2 62 % |
| Al | + | + |
| NiO | + | + |
| Ni | + | + |
| γ -Al ₂ O ₃ | + | + |
| Al ₃ Ni | + | + |
| Al ₃ Ni ₂ | - | + |
| AlNi | - | + |

Tabelle 8: Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten unter Verwendung von Al-NiO-Verbundpulvern

dung von Al-NiO-Verbundpulvern hergestellt worden sind, können die Edukte NiO und Al detektiert werden. Die Identifizierung der jeweiligen Edukte wurde auch schon bei den Chromoxidpulvern festgestellt, die niedrigenergiegemahlen waren. Eine zu geringe Vermengung der Edukte durch den Mahlvorgang ist eine mögliche Ursache hierfür.

Die Produkte der Hauptreaktion, reines Nickel und Aluminiumoxid, welches in der gamma-Modifikation auftritt, können eindeutig nachgewiesen werden. Auch die Produkte der Folgereaktion, der Aluminidbildung, sind detektierbar. Al-reiche Aluminide, wie Al₃Ni, entstehen jedoch nur bei Verarbeitung der Verbundpulver mit geringem Oxidanteil. In Schichten aus dem Pulver mit hohem Oxidgehalt entsteht auch die nickelreiche Phase NiAl.

Die Phasenanalyse der Schichten unter Verwendung der mechanisch-legierten Aluminium-Nickeloxid-Verbundpulver verifizierte die Hypothese der Durchführbarkeit einer exothermen, aluminothermischen Reaktion in einem atmosphärischen Plasmaspritzprozess.

Phasenanalyse der Al-V₂O₅-Verbundpulver

Schichten, die unter Verwendung von Al-V₂O₅-Verbundpulvern erzeugt worden sind, wurden mit EDS- und XRD-Methoden untersucht, um die Elementarzusammensetzungen verschiedener Phasen und die entstandenen, chemischen Verbindungen zu ermitteln. Abbildung 51 können die Messwerte der

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁹³

EDS-Analyse und die zugehörigen Bereiche der Schichten, wie sie sich in einer REM-Aufnahme darstellen, entnommen werden. Aus den EDS-Messwerten

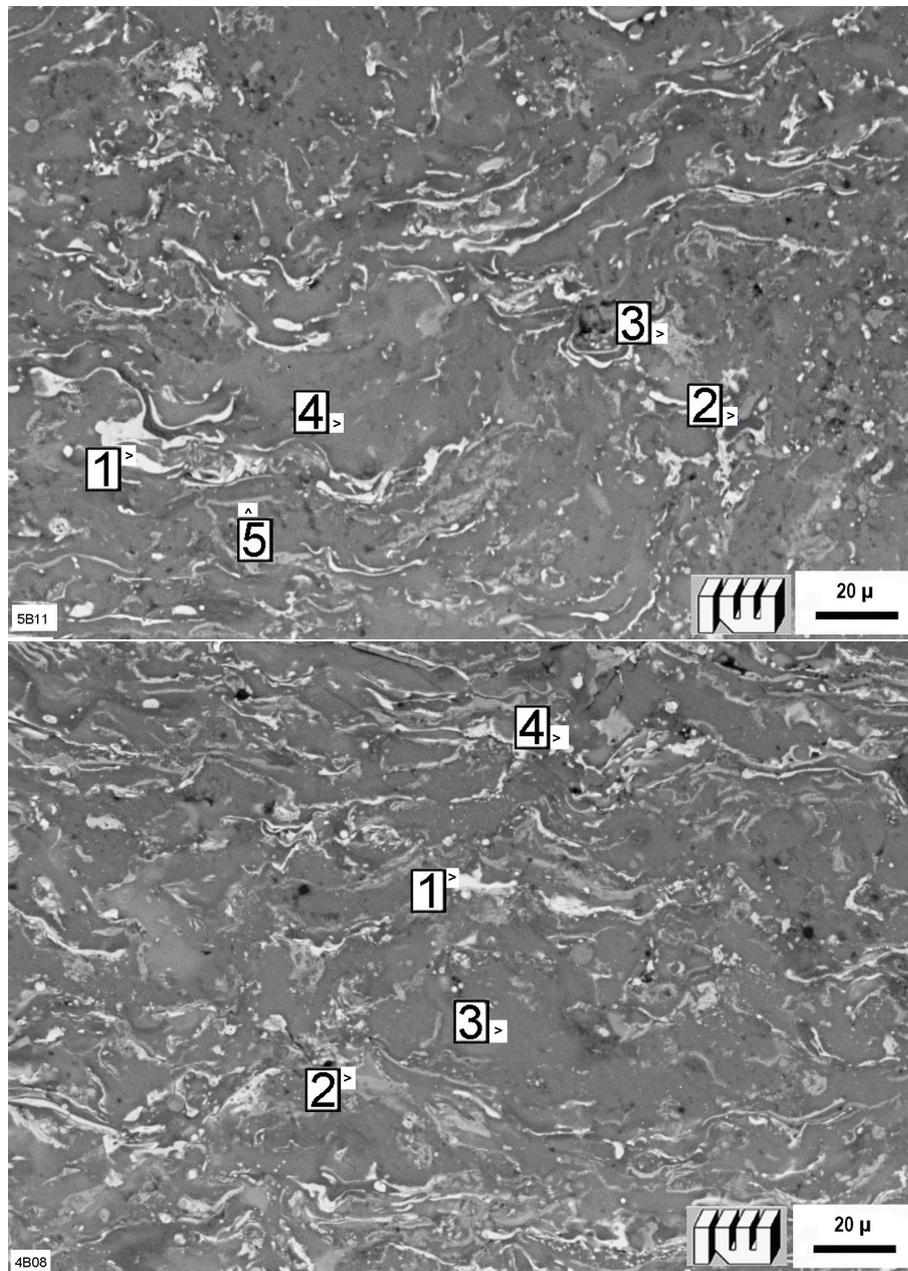


Bild oben (Al-24V₂O₅)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | | | |
|--------------|-------------------------|-------|------|-------|------|
| | O | Al | Si | V | Fe |
| 1 | 25.26 | 41.03 | 5.85 | 18.68 | 9.12 |
| 2 | 29.28 | 52.06 | 6.13 | 3.89 | 8.46 |
| 4 | 10.78 | 70.53 | 6.64 | 3.63 | 8.32 |
| 3 | 29.28 | 52.06 | 6.13 | 3.89 | 8.46 |
| 5 | 18.35 | 58.59 | 6.37 | 7.08 | 9.53 |

Bild unten (Al-35V₂O₅)

| Phase Nr. | Stoffmengenanteil x [%] | | | | |
|--------------|-------------------------|-------|-------|-------|------|
| | O | Al | Si | V | Fe |
| 1 | 28.68 | 37.85 | 9.01 | 17.38 | 6.95 |
| 2 | 31.99 | 35.98 | 11.38 | 13.77 | 6.67 |
| 3 | 13.97 | 64.12 | 9.69 | 4.88 | 7.19 |
| 4 | 13.92 | 66.18 | 10.05 | 3.12 | 6.59 |

Abbildung 51: Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-24V₂O₅- (oben) und Al-35V₂O₅-Verbundpulver (unten) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen

ist ein deutlicher Nachweis einer Goldschmidt-Reaktion, wie es bei den NiO-, bzw. Cr₂O₃-Verbundpulvern der Fall war, nicht zu erkennen. Keiner der Messpunkte weist eine Zusammensetzung auf, die einem der Hauptprodukte, reinem Vanadium oder Aluminiumoxid, klar zuzuordnen wäre.

Der Messpunkt 1 des Bildes auf der linken Seite weist einen gemessenen Stoffmengenanteil des Vanadiums von 18,68 % auf, was umgerechnet einen Vanadiummassenanteil von 30,31 % ergibt. In der Kombination mit den Werten für Aluminium und Sauerstoff könnte die Zusammensetzung das Produkt der Sekundärreaktion von Al mit Vanadium sein. Analog können die Messwerte 1 und 2 der Schicht unter Verwendung des Al-35V₂O₅-Verbundpulvers (rechte Bildseite) interpretiert werden.

Die Bereiche 4 des linken Bildes und 3 des Querschliffes auf der rechten Seite zeigen hohe Aluminiumgehalte. Dies liegt im hohen Anteil an Aluminium der Ausgangspulver begründet. Ein überschüssiger Anteil Aluminium in der Schicht sind die Folge davon. Im Prinzip kann festgestellt werden, dass die

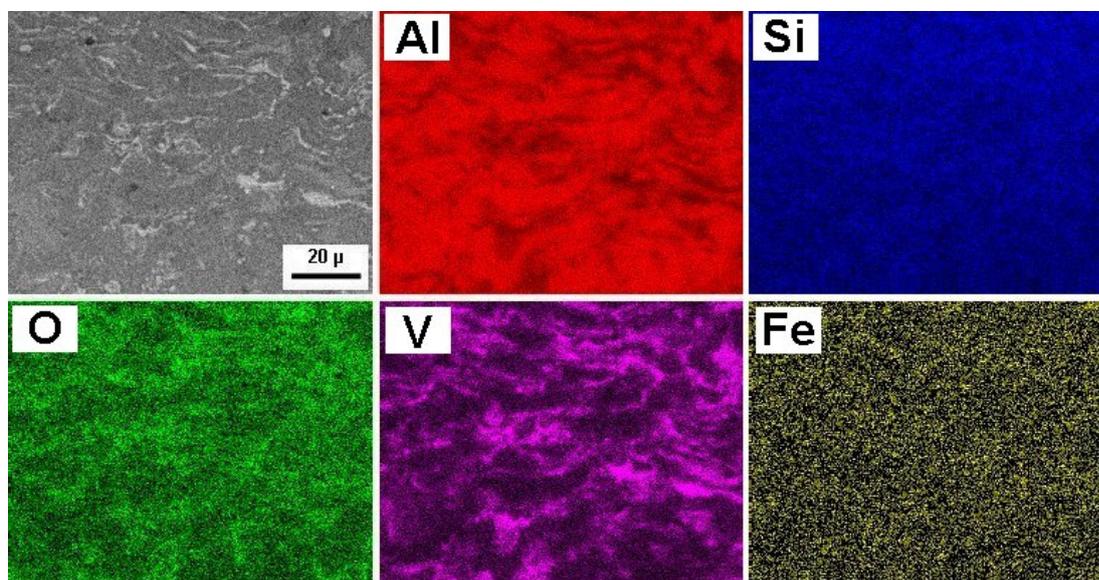


Abbildung 52: Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-35V₂O₅-Verbundpulver

Bereiche, die im REM-Bild hell erscheinen, mit hohen Vanadiumgehalten korrespondieren. Der Aluminiumanteil verhält sich dazu invers. Dies ist aus dem Mapping der Elemente für einen Schichtausschnitt, wie er in Abbildung 52 exemplarisch für die Schicht aus Al-35V₂O₅ zu sehen ist, ersichtlich. Die Verun-

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁹⁵

reinigungen an Silizium und Eisen sind über die Schicht gleichmäßig verteilt. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen wurden an den erzeugten Schichten durchgeführt, um die Phasen eindeutig bestimmen zu können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zu sehen. Die Schichten aus Al-V₂O₅-

| Verbindung | Schicht aus V1 | V2 | V3 |
|----------------------------------|-------------------|------|------|
| Oxid-Massenanteil | 24 % | 35 % | 50 % |
| Al | + | + | + |
| V ₂ O ₅ | + | + | + |
| V | + | + | + |
| γ-Al ₂ O ₃ | + | + | + |
| Al ₆ V | + | + | - |
| Al ₃ V | + | + | - |
| AlV ₃ | - | - | + |

Tabelle 9: Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten unter Verwendung von Al-V₂O₅-Verbundpulvern

Verbundpulver zeigen ähnliches Verhalten wie die der Chrom- und Nickeloxid basierten Schichtsysteme aus niedrigenergiegemahlenem Pulver. Die Edukte Al und Vanadiumoxid sind in der Schicht vorhanden. Ebenso sind die Produkte Aluminiumoxid in der gamma-Modifikation sowie reines Vanadium detektierbar.

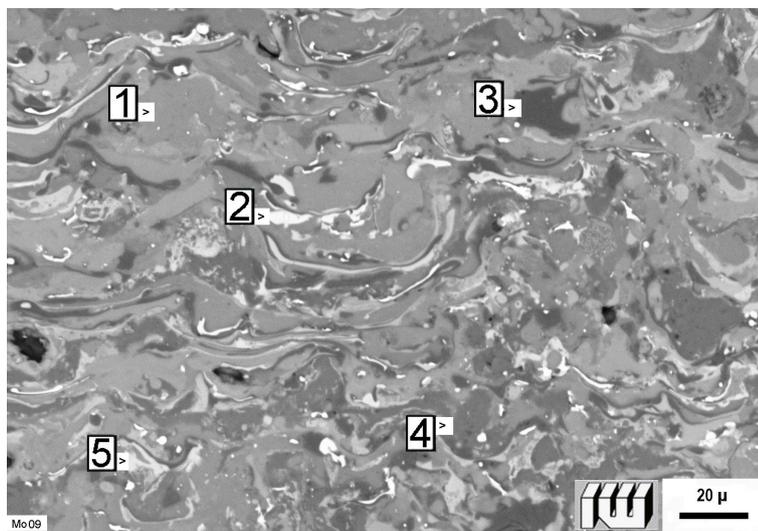
Die intermetallischen Verbindungen nehmen, gemäß dem Massenanteil Aluminium im Ausgangspulver und damit dem Aluminium Massenanteil in der Schicht, in ihrem Anteil an Aluminium ab.

Phasenanalyse des Al-MoO₃-Verbundpulvers

Unter Verwendung eines Al-MoO₃-Verbundpulvers wurden Schichten gespritzt, die zur Ermittlung der Phasen in der Schicht, mit EDS- und XRD-Methoden untersucht worden sind. In der Abbildung 53 sind die Messwerte der EDS-Analyse und die zugehörigen Bereiche der Schichten in einer REM-Aufnahme dargestellt.

Aus den EDS-Messwerten lässt sich, ähnlich wie bei den Messungen der Schichten aus Al-V₂O₅-Pulver, kein eindeutiger Nachweis einer aluminothermischen Reaktion ableiten. Keiner der Messpunkte weist eine Zusammensetzung auf, die einem der Hauptprodukte, reinem Molybdän oder Aluminiumoxid, klar zuzuordnen wäre.

Der Messpunkt 2 weist den höchsten, gemessenen Stoffmengenanteil Molybdän von 11,42 % auf, was einem Massenanteil von ca. 31 % entspricht.



| Phase | Stoffmengenanteil x [%] | | | | |
|-------|-------------------------|-------|------|-------|------|
| Nr. | O | Al | Si | Mo | Fe |
| 1 | 32.83 | 54.62 | 6.11 | 1.56 | 4.88 |
| 2 | 31,32 | 44,86 | 6,01 | 11.42 | 6,43 |
| 3 | 11.70 | 72.33 | 6.93 | 3.21 | 5.84 |
| 4 | 14.80 | 66.27 | 6.70 | 5.58 | 6.65 |
| 5 | 15.88 | 61.25 | 6.55 | 9.39 | 6.92 |

Abbildung 53: Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-40MoO₃-Verbundpulver mit Zusammensetzung der EDS-Analysen

Die Zusammensetzung des Bereichs könnte das Produkt der Sekundärreaktion von Al mit Mo sein. Die anderen Bereiche zeigen hohe Aluminiumgehalte. Es sind Mischungen von überschüssigem Aluminium und Oxiden.

Die Bereiche, die im REM-Bild hell erscheinen weisen einen hohen Molybdänstoffmengenanteil auf. Der Aluminiumanteil verhält sich dazu invers. Dies ist aus dem Mapping der Elemente für einen Schichtausschnitt, wie er in Abbildung 54 zu sehen ist, ersichtlich. Auch in diesem Pulver existieren Verunreinigungen an Silizium und Eisen, die sich über die Schicht gleichmäßig verteilen. Röntgendiffraktrometrische Untersuchungen an den gespritzten Schichten sollen die Phasen eindeutig bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zu sehen.

Die Edukte Al und MoO₃ sind in der Schicht vorhanden. Es wurden ebenso die Produkte Aluminiumoxid in der gamma-Modifikation sowie reines Molybdän

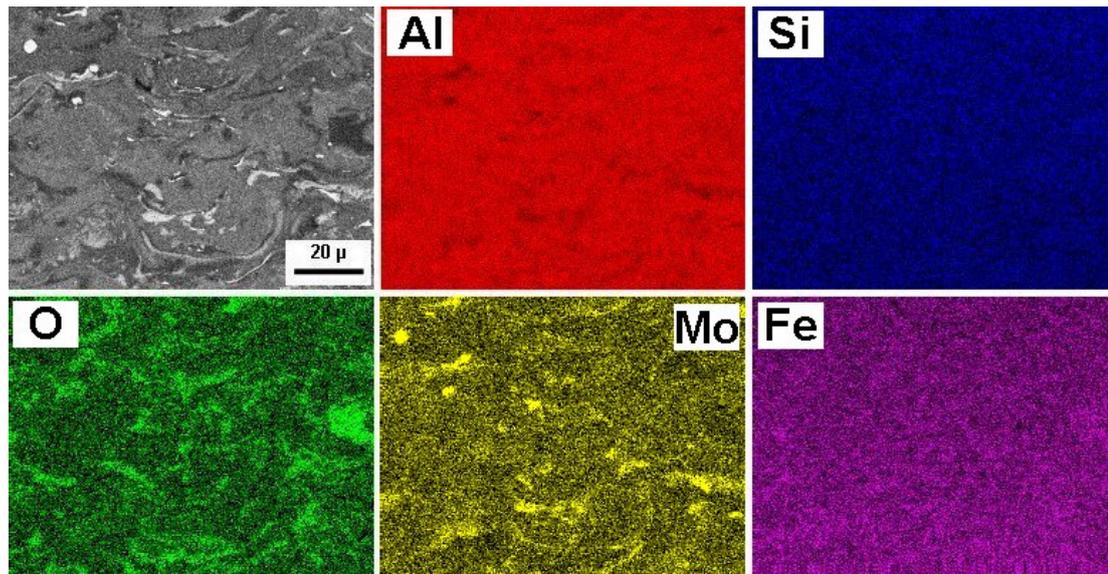


Abbildung 54: Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-40MoO₃-Verbundpulver

analysiert.

Es konnte nur eine einzige, intermetallische Verbindungen mit einem höheren Molybdänanteil ermittelt werden. Weitere Phasen haben sich anscheinend nicht formiert.

| Verbindung | Schicht aus Mo1 Oxid-Massenanteil 40 % |
|----------------------------------|--|
| Al | + |
| MoO ₃ | + |
| Mo | + |
| γ-Al ₂ O ₃ | + |
| Al ₁₂ Mo | + |
| Al ₃ Mo | - |
| AlMo ₃ | - |

Tabelle 10: Identifizierte Phasen durch XRD an der Schicht unter Verwendung von Al-40MoO₃-Verbundpulver

7.2.2 Analyse der Schichteigenschaften unter Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulvern

Die Verwendung mechanisch-legierter Verbundpulver auf Aluminium-Metalloxid-Basis in einem thermischen Spritzprozess soll zu einer Erhöhung der thermischen Energie im Pulver und damit zu verbesserten Schichteigenschaften hinsichtlich der Haftung führen. Dies war die Eingangshypothese. Mit dem Anstieg der Enthalpie der Partikel im Prozess, welche

in den Ergebnissen der kalorimetrischen Untersuchung zusammenfassend in Abbildung 29 in Kapitel 6.2.3 gezeigt wurde, ist ein Teil der Hypothese verifiziert. Um die Behauptung zu bestätigen, wurden Haftzugfestigkeitsmessungen nach DIN EN 582 [71] (Stirn-Abzugversuch) durchgeführt. Ein Anstieg in der Haftung der Schichten in Abhängigkeit des Massenanteils des Oxids im Ausgangspulver ist festzustellen. In Abbildung 55 sind die ermittelten Werte für die Haftzugfestigkeit der Al-Oxid-Verbundpulver im Vergleich gezeigt. Die dargestellten Werte sind Mittelwerte aus fünf Einzelmessungen. Die Messdaten sind in Abhängigkeit des jeweiligen Oxidmassenanteils aufgetragen. Die Größen der dargestellten Kugeln repräsentieren dabei den Fehler des jeweiligen Wertes.

Im Allgemeinen ergibt sich das Bild, dass die Haftzugfestigkeit mit zuneh-

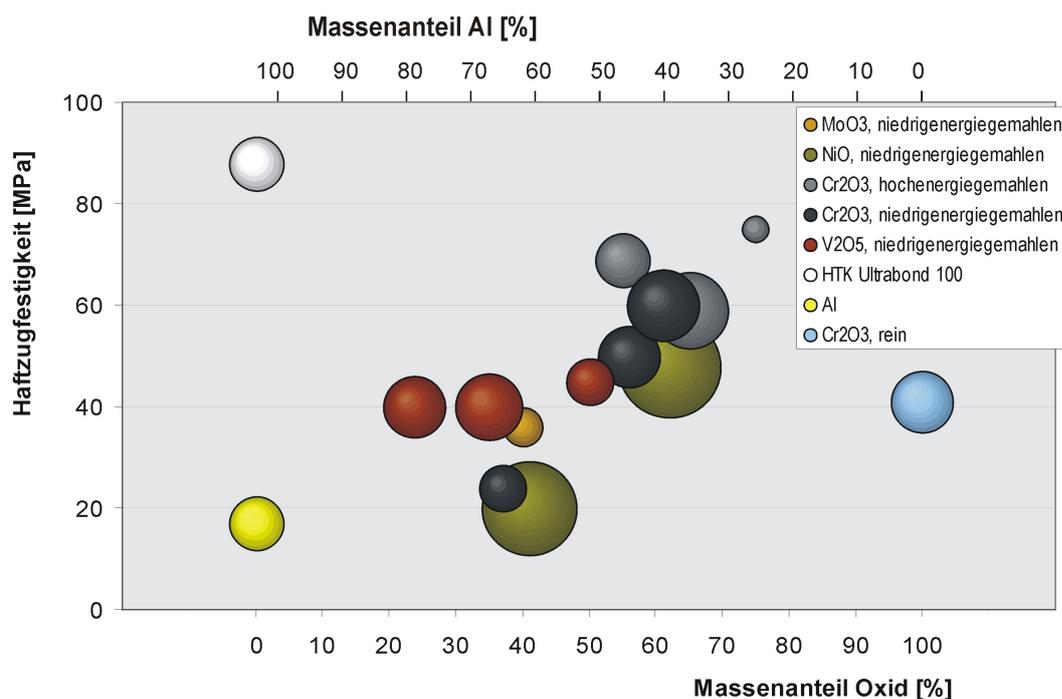


Abbildung 55: Haftzugfestigkeit der Schichten unter Verwendung der Al-Metalloxid-Verbundpulver in Abhängigkeit der Massenanteile

mendem Massenanteil des Oxids im Verbundpulver ansteigt. Dies gilt in dieser Tendenz für alle dargestellten Pulverserien. In Verbindung mit den Ergebnissen der energetischen Analyse der Verbundpulver wird diese Beobachtung interpretierbar.

In Abbildung 29 wird der Nachweis erbracht, dass die Reaktionsenthalpie im

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver⁹⁹

Pulver mit steigendem Oxidgehalt zunimmt. Dies gilt für sämtliche untersuchten Werkstoffsysteme.

Im Diagramm sind Referenzmessungen von Substanzen ohne Fähigkeit zur exothermen Reaktion sowie die Nullmessung des Klebers aufgeführt. Die Nullmessung, also der Haftzugwert des reinen Klebers (HTK Ultrabond 100) dient zum Einen zur Überprüfung des Klebers, der einem raschen Alterungsprozess unterworfen ist, und zum Zweiten der Gewährleistung einer richtigen Methodik. Das Vorgehen für die Ermittlung der Haftfestigkeit bezüglich Auftragung des Klebers, Pressen der Prüflinge und Temperaturführung und damit Aushärtung während der Ofenfahrt konnten damit überprüft werden. Der Kleber muss eine Festigkeit von 80-100 MPa aufbringen, ansonsten muss ein Fehler des Klebermaterials oder der Prozedur vorliegen. Mit einem Wert von 88 MPa des reinen Klebers ist diese Voraussetzung gegeben.

Als Referenzwerte wurden die Haftzugfestigkeiten der Ausgangssubstanzen Al und Cr_2O_3 gemessen. Sie weisen mit 17 ± 4 MPa für Aluminium und 41 ± 5 MPa für Chromoxid den erreichbaren Standard auf und zeigen gleichzeitig die Absolutwerte bezüglich des Massenanteils Oxid im Pulver.

Im Vergleich der Werte lässt sich feststellen, dass das hochenergiegemahlene Pulver $\text{Al-55Cr}_2\text{O}_3$ eine geringfügig höhere Haftzugfestigkeit liefert als ein kugeligemahlene Pulver mit ähnlichem Oxidgehalt ($\text{Al-56Cr}_2\text{O}_3$). Der Wert für das Pulver $\text{Al-65Cr}_2\text{O}_3$ weicht etwas von der erwarteten Tendenz ab und liegt auf der gleichen Höhe wie der Wert des Pulvers $\text{Al-61Cr}_2\text{O}_3$. Die Haftfestigkeit für das Pulver $\text{Al-75Cr}_2\text{O}_3$ weist mit 75 MPa den höchsten Wert auf. Diese Ergebnisse stellen den Effekt der reaktiven Prozessführung unter Beweis. Insbesondere durch den Umstand, dass bei Pulvern mit geringerem Oxidgehalt ein Al-Überschuss in den Ausgangspulvern vorhanden ist, der zu Al-Phasen in der Schicht führt. Aluminiumschichten weisen im Allgemeinen eine geringe Haftfestigkeit zu einem Stahlsubstrat auf. Aus diesem Grund schwächen die Aluminiumphasen die Haftfestigkeit der Schicht zum Stahlsubstrat. Der Messwert der Haftfestigkeit für das Pulver $\text{Al-37Cr}_2\text{O}_3$ zeigt diese Auswirkung deutlich.

Die Differenzen in den Enthalpiewerten zwischen den Verbundpulversorten

spiegelt sich auch bei Haftzugmessungen wider. Bei ähnlichen Massenanteilen Oxid im Ausgangspulver zeigt sich ein Anstieg der Reaktionsenthalpien von Cr_2O_3 zu NiO zu MoO_3 bis hin zum V_2O_5 . Die Werte der Haftzugfestigkeiten zeigen diese Reihenfolge ebenso. Allein die Haftzugfestigkeit der Schicht aus dem Al-41NiO liegt geringfügig unterhalb des Wertes der Schicht aus Aluminium und Chromoxid. Dies scheint zunächst verwunderlich, da NiAl-Schichten für eine gute Haftung bekannt sind und als sogenannte 'Haftvermittlerschichten' eingesetzt werden. Der Widerspruch ist leicht zu klären, wenn nochmals die Ergebnisse der Massenanteilberechnung aus Kapitel 7.2 und die XRD-Messungen beleuchtet werden. Für ein Pulver mit 41 % Oxidanteil werden ca. 30 % Nickel, das wahrscheinlich in Aluminiden gebunden ist, in der Schicht erreicht. Demgegenüber steht ein Gesamtaluminiumanteil von ca. 48 %. Das bedeutet, dass bei diesem NiO-haltigen Pulver eine Matrix synthetisiert wird, die als Al-40Ni bezeichnet werden kann und damit auf der aluminiumreichen Seite der binären Mischungen liegt im Gegensatz zu den Haftschichtmischungen Ni-5Al oder Ni-20Al.

Die Schichten aus Aluminium-Metalloxid-Verbundpulver weisen alle eine metallische, aluminidhaltige Matrix mit verschleißfesten Aluminiumoxidphasen auf. Eine Hauptanwendung der Schichten liegt aus diesem Grund im Verschleißschutz. In Verschleißuntersuchungen nach dem Pin-on-disc-Tribometertest sollen die Schichten nach ihrer Verschleißbeständigkeit bewertet werden.

An den dargestellten Proben wurden Verschleißmessungen vorgenommen. Die Abtragraten wurden mit einer Aluminiumoxidkugel bei 5 N Last und einer Verschleißgeschwindigkeit von 0,4 m/s auf einer Länge von 1000 m ermittelt. Tendenziell lässt sich sagen, dass der Verschleiß mit steigendem Oxidmassenanteil sinkt. Die Verschleißrate für eine Schicht unter Verwendung von Al-75Cr₂O₃ liegt bei der vergleichende Messung mit ca. 0,004 mm³/m etwa um den Faktor 4 besser als das Pulver Al-55Cr₂O₃ mit dem geringen Aluminiumgehalt. In dieser Tendenz gilt das auch für die Schichten aus NiO- und V₂O₅-Verbundpulver. Dennoch ist der ausschlaggebende Faktor für die Verschleißbeständigkeit nicht der Massenanteil des entstehenden Aluminiumoxids al-

7.2 Morphologie der Schichten bei Verwendung von Al-Oxid-Verbundpulver¹⁰¹

lein. Die metallischen und intermetallischen Phasen, welche die Matrix bilden, wirken sich ebenfalls auf die Verschleißbeständigkeit aus. Für die Pulver Al-55Cr₂O₃, Al-40MoO₃ und Al-35V₂O₅ ergibt sich ein Aluminiumoxidgehalt in den Schichten von ca. 30-38 %. Sie zeigen sehr unterschiedliche Verschleißbeständigkeiten, was auf den Einfluss der Matrixlegierung zurückzuführen ist. Ein interessanter Vergleich der Verschleißergebnisse der gespritzten Schichten

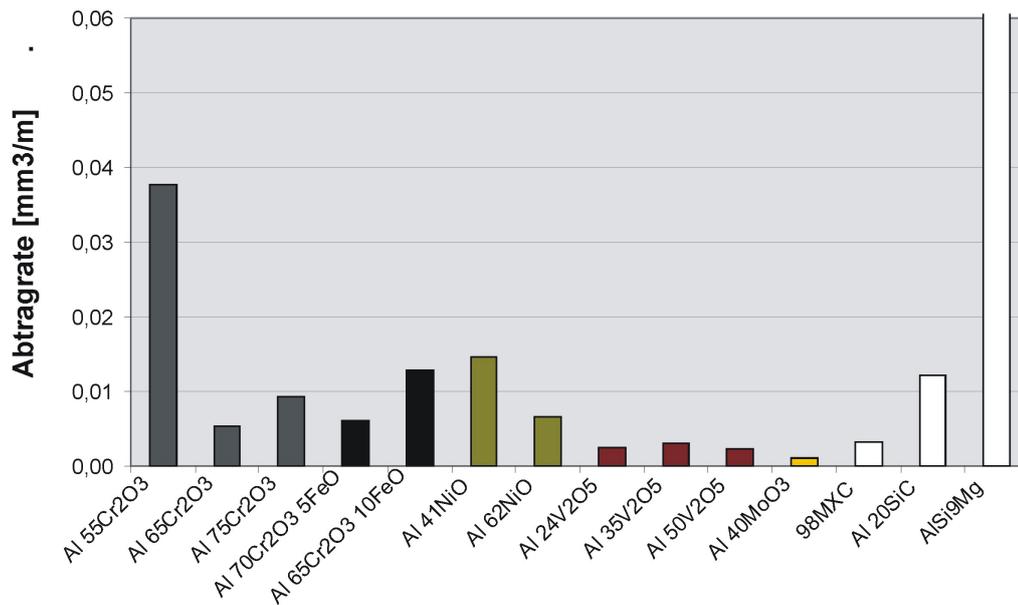


Abbildung 56: Ergebnisse des Pin-on disc Verschleißtests für verschiedene Al-Metalloxid-Verbundpulver und Referenzwerkstoffe

ten ergibt sich zu einem Gusswerkstoff aus SiC-partikelverstärktem Aluminium, der in dieser Zusammensetzung z.B. für Bremsstrommeln eingesetzt wird. Mit einer Beschichtung unter Verwendung von Al-65Cr₂O₃ kann eine ähnliche Verschleißschutzwirkung erreicht werden. Eine noch Bessere erzielen die Schichten aus Al-V₂O₅- und Al-MoO₃-Verbundpulvern. Diese Verschleißwerte reichen annähernd an die Verschleißbeständigkeit der Eisen-Chrom-Kohle-Legierung 'Fe 26Cr 3Ni 1,6Mn 0,8Mo 1,7C' (98MXC) heran, welche als Verschleißschutzwerkstoff mit einer Härte von bis zu 42 HRC zum Einsatz kommt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Methode der Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS, Selbsterhaltende Hochtemperatur Synthese) unter Verwendung von aluminothermischen Aluminium-Metalloxid-Verbundpulvern der untersuchten Typen Al-Cr₂O₃, Al-NiO, Al-MoO₃ und Al-V₂O₅ eignet sich für eine simultane Synthese des Schichtwerkstoffs in einem atmosphärischen Plasmaspritzprozesses. Die Besonderheit der exothermen Reaktion führt zu einer höheren Enthalpie der Partikel und damit zu höheren Temperaturen in der Grenzfläche beim Auftreffen der Partikel auf das Substrat. Dies führt zu einer Steigerung der Kohäsion und der Adhäsion der Schichten.

In den Versuchsreihen zur Herstellung der mechanisch-legierten Verbundpulvern zeigte sich, dass für Trommel-, Planetenkugel- und Vibrationskugelmühlen, aufgrund der geringeren kinetischen Energie, eine Limitierung hinsichtlich des Aufbaus der Pulver (Homogenität) sowie der maximalen Hartphasenanteile im Verbundpulver besteht. Die Hochenergiemühlen nach dem Prinzip eines sogenannten 'Simoloyers' erreichen einen höheren Homogenitätsgrad bei kurzen Mahldauern von nur ca. 2 Stunden, erfordern aber eine aufwändigere Prozessführung.

Die mechanisch legierten Pulver setzen sich aus niedriglegierten Verbundpulvern des Typs Al-Cr₂O₃ mit Massenanteilen von 37, 56 und 61 %, des Typs Al-NiO mit 41 und 62 %, des Typs Al-V₂O₅ mit 24, 36 und 50 % sowie des Typs Al-MoO₃ mit 40 % zusammen. Vergleichend wurden hochenergiegemahlene Verbundpulver des Typs Al-Cr₂O₃ mit Massenanteilen von 55, 65 und 75 % untersucht.

Die aluminothermischen Al-Metalloxid-Mischungen werden durch ihre Reaktionsenthalpie charakterisiert. Vanadiumoxid (V₂O₅) und das Molybdänoxid MoO₃ erreichen, bezogen auf die Masse der Edukte, die höchsten massenspezifischen Reaktionsenthalpien von ca. -4500 bis -4700 kJ/kg. Die Pulver

weisen alle negative freie Enthalpien auf, was zu einer selbsterhaltenden Synthesereaktion führt.

Die Umsetzung der Pulver zur Schicht erfolgt in einem Plasmaspritzprozess. Ein geeigneter Parameter (APS2, 40 l/min Ar, 6 l/min H₂, 500 A, 110 mm Spritzabstand), der eine mittlere Leistung im Plasma von 14,5 kW (ca. 30 kW elektrisch) aufweist, ist für die Verarbeitung der Pulver optimal.

Die Charakterisierung der Schichten hinsichtlich der Realisierung einer aluminothermischen Reaktion zur Werkstoffsynthese während des Spritzprozesses erfolgt im Wesentlichen durch Analyse der erzeugten Phasen und Verbindungen in den Schichten. In allen Schichten konnten die jeweiligen metallischen Produkte in reiner Form (Cr, Ni, Mo, V) sowie γ -Al₂O₃ identifiziert werden. Die gebildeten intermetallischen Phasen beweisen eine erfolgte Sekundärreaktion zu Aluminiden.

Von besonderer Bedeutung ist die Auswirkung der SHS-Reaktion auf die Schichteigenschaften, insbesondere auf die Haftung. Die energetischen Analysen zeigen eine Abhängigkeit der Enthalpie der Partikel vom Oxidgehalt im Ausgangspulver, die der Berechnung folgt. Die höhere Enthalpie der Partikel, die im SHS-Prozesses begründet ist, führt zu einer höheren Temperatur an der Grenzfläche beim Auftreffen der Partikel auf das Substrat und damit zu einer besseren Haftung. Gleichzeitig sind die Bedingungen für lokale Diffusionsprozesse durch die höheren Temperaturen günstiger, was zu verbesserten Adhäsions- und Kohäsionseigenschaften der Schichten führt. Die Haftzugwerte steigen auf maximal 75 MPa an und liegen damit um annähernd das doppelte höher als die einer Chromoxidschicht, die unter Verwendung von Pulver hergestellt wurde, welches keine Reaktion aufweist.

Die klare Erkenntnis, dass mechanisch-legierte Pulver nach aluminothermischer Rezeptur sich im Plasmaprozess verarbeiten lassen und zu Verbesserungen der Haftung führen, erfüllt die Zielstellung der Realisierung einer reaktiven Prozessführung beim thermischen Spritzen. Aus der erfolgreichen Umsetzung der reaktiven SH-Synthese für das Werkstoffsystem Aluminium-

Metalloxid stellt sich unmittelbar die Frage nach weiteren Werkstoffsystemen, welche sich nach der Methode der reaktiven Prozessführung in den Spritzprozess verlagern lassen. Systeme, die Hartphasen generieren und damit als Verschleißschutzschichten in Frage kommen sind von besonderem Interesse. Die Steuerung der Entstehung der Hartphasen und die Beeinflussung, bzw. Limitierung der Korngrößen und deren Verteilung könnte eine große Rolle in zukünftigen Arbeiten zu diesem Thema spielen. Die Bedeutung der strukturierten Schichtsysteme im Mikrometer- oder Submikrometerbereich nehmen an Bedeutung zu.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Grundtypen der Verbundwerkstoffe: a) Teilchen-, b) Faser-, c) Schicht- und d) Durchdringungsverbund | 3 |
| 2 | Einteilung der thermischen Spritzverfahren nach DIN EN 657:2005 | 6 |
| 3 | Schema eines Plasmaspritzprozesses | 8 |
| 4 | Einwirbelung von Kaltluft und turbulente Auflösung des Plasma-Freistrahls in der Umgebung | 9 |
| 5 | Trajektorien der injizierten Partikel in Abhängigkeit des Pulverfördergasflusses | 10 |
| 6 | Schematischer Aufbau einer monolithischen (links) und einer kaskadierten Anode (rechts) | 11 |
| 7 | Aufbau eines Dreikathodenbrenners des Typs Triplex Pro mit kaskadierter Anode | 13 |
| 8 | Aufbau eines Dreianodenbrenners des Typs Delta mit geteilter Anode | 13 |
| 9 | Einflussgrößen beim atmosphärischen Plasmaspritzen | 14 |
| 10 | Qualitativer Temperaturverlauf und charakteristische Prozessphasen beim Plasmaspritzen | 15 |
| 11 | Reaktionsenthalpie der Ni-Aluminidbildung in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils bei Raumtemperatur | 21 |
| 12 | Wirkungsweise von Kugelmühlen und Simoloyer | 23 |
| 13 | Stadien im mechanischen Legierungsprozess, schematisch | 24 |
| 14 | Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie vom Massenanteil des Aluminiums in Verbundpulvern bei 298,15 K (berechnet) | 34 |
| 15 | Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie aluminothermischer Reaktionen von der Temperatur | 35 |
| 16 | Schematischer Aufbau des Kalorimeters nach Houben | 37 |
| 17 | Messaufbau des DPV 2000-Systems beim atmosphärischen Plasmaspritzen | 41 |
| 18 | Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aluminiumpulvers | 44 |

| | | |
|----|--|----|
| 19 | Beugung eines Röntgenstrahls an den Netzebenen eines Kristalls, a) Darstellung des Winkels Θ und des Netzebenenabstands d , b) Darstellung der verstärkenden Interferenz am Wellenmodell | 48 |
| 20 | Synthesereaktion während einer Mahlung eines Al-CuO-Gemisches | 50 |
| 21 | Querschliffe (LM) des Pulvers Al-75Cr ₂ O ₃ nach verschiedenen Mahldauern | 52 |
| 22 | Querschliff (LM) Al-Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver aus unterschiedlichen Mahlverfahren a) Planetenkugelmühle (ca. 9 h Mahldauer), b) Vibrationskugelmühle (ca. 7 h Mahldauer) und Simoloyer (120 min Mahldauer) | 54 |
| 23 | Abhängigkeit der Aluminiumkorngrößen vom Mahlverfahren und der Mahldauer für Al-Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver | 55 |
| 24 | Morphologie verschiedener Al-Oxid-Verbundpulver: a) Al-37Cr ₂ O ₃ , b) Al-41NiO, c) Al-24V ₂ O ₅ , d) Al-75Cr ₂ O ₃ (hochenergiegemahlen) | 56 |
| 25 | Partikelgrößenverteilung des verwendeten Aluminiumpulvers | 57 |
| 26 | Partikelgrößenverteilung mechanisch-legierter Verbundpulver am Beispiel von Al-37Cr ₂ O ₃ | 58 |
| 27 | Partikelgrößenverteilung mechanisch-legierter Verbundpulver am Beispiel von Al-66NiO | 58 |
| 28 | DTA-Kurve der NiO- und Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver (Aufheizrate: 5 °C/min) | 60 |
| 29 | Ergebnisse der Kalorimetrie-Messung an Al-Oxid-Verbundpulvern | 62 |
| 30 | Ergebnisse der DPV2000-Messung an Al-Oxid-Verbundpulvern) | 64 |
| 31 | Enthalpie des Plasmas in Abhängigkeit der Anlagenparameter . | 68 |
| 32 | Schichtdicke und Auftragrate der Schichten bei Variation der Plasmaparameter | 68 |
| 33 | Porosität und Quotient $\frac{AR}{SD}$ (Dichtemaß) in Abhängigkeit der Plasmaparameter der Schichten (Spritzabstand 110 mm) | 70 |

| | | |
|----|---|----|
| 34 | Partikeltemperatur und -geschwindigkeit in Abhängigkeit des Spritzabstandes für Al-55Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver (Spritzparameter APS2) | 71 |
| 35 | Porosität in Abhängigkeit des Spritzabstandes für Al-65Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver | 72 |
| 36 | Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung der niedrigenergiegemahlene Verbundpulver Al-37 Cr ₂ O ₃ (oben) und Al-61 Cr ₂ O ₃ (mitte); Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Querschliffen plasmagespritzter Schichten unter Verwendung der hochenergiegemahlene Verbundpulver (mitte): a) Al 55 Cr ₂ O ₃ , b) Al 65 Cr ₂ O ₃ , c) Al 75 Cr ₂ O ₃ | 73 |
| 37 | Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in Cr ₂ O ₃ -Verbundpulvern | 75 |
| 38 | Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigenergiegemahlene Pulvers Al-41NiO (oben) und Al-62NiO (unten), Übersicht und Detail | 76 |
| 39 | Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in NiO-Verbundpulvern | 77 |
| 40 | Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigenergiegemahlene Pulvers Al 24V ₂ O ₅ (oben) und Al 35V ₂ O ₅ (unten) | 78 |
| 41 | Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in V ₂ O ₅ -Verbundpulvern | 79 |
| 42 | Querschliffe (LM) der APS-Schichten bei Verwendung des niedrigenergiegemahlene Pulvers Al-40MoO ₃ | 80 |
| 43 | Abhängigkeit der Stoffmassenanteile im Produkt vom Massenanteil des Aluminiums in MoO ₃ -Verbundpulvern | 81 |
| 44 | Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-37Cr ₂ O ₃ - (oben) und Al-61Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver (rechts) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen | 82 |
| 45 | Phasendiagramm Ni-O, Al-O und Cr-O [58] | 83 |

| | | |
|----|--|-----|
| 46 | Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht bei Verwendung von Al-65Cr ₂ O ₃ - (oben) und Al-75Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver (unten) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen und Härtewerten einiger Phasen | 85 |
| 47 | Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-75Cr ₂ O ₃ -Verbundpulver | 86 |
| 48 | Röntgendiffraktogramm der Schicht unter Verwendung von hochenergiemahlenen Al-75Cr ₂ O ₃ -Verbundpulvern und der identifizierten Phasen | 87 |
| 49 | Röntgendiffraktogramm der Schichten unter Verwendung von hochenergiemahlenen Al-55Cr ₂ O ₃ - (oben) und Al-65Cr ₂ O ₃ -Verbundpulvern (unten) und der identifizierten Phasen | 89 |
| 50 | Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-41NiO- (oben) und Al-62NiO-Verbundpulver (unten) mit Ergebnissen der EDS-Analysen | 91 |
| 51 | Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-24V ₂ O ₅ - (oben) und Al-35V ₂ O ₅ -Verbundpulver (unten) mit Zusammensetzung der EDS-Analysen | 93 |
| 52 | Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-35V ₂ O ₅ -Verbundpulver | 94 |
| 53 | Querschliff (REM) einer APS-gespritzten Schicht unter Verwendung von Al-40MoO ₃ -Verbundpulver mit Zusammensetzung der EDS-Analysen | 96 |
| 54 | Element-Mapping einer Schicht unter Verwendung von Al-40MoO ₃ -Verbundpulver | 97 |
| 55 | Haftzugfestigkeit der Schichten unter Verwendung der Al-Metalloxid-Verbundpulver in Abhängigkeit der Massenanteile . | 98 |
| 56 | Ergebnisse des Pin-on disc Verschleißtests für verschiedene Al-Metalloxid-Verbundpulver und Referenzwerkstoffe | 101 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Stoffdaten verschiedener Metalle und Legierungen [26, 27] . . . | 16 |
| 2 | Eine Auswahl an Werkstoffen, die durch SHS-Reaktionen hergestellt werden können [1] | 19 |
| 3 | Kalorische Größen einiger Metalloxidverbindungen bei Standardbedingungen [50] | 32 |
| 4 | Reaktionsenthalpien einiger aluminothermischer Reaktionen zwischen Aluminium und Metalloxiden bei Standardbedingungen [50, 26] | 33 |
| 5 | Zusammensetzungen der mechanisch-legierten Al-Oxid-Verbundpulver | 52 |
| 6 | Versuchsparameter der Plasmaanlage | 67 |
| 7 | Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten aus Al-Cr ₂ O ₃ -Verbundpulvern | 87 |
| 8 | Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten unter Verwendung von Al-NiO-Verbundpulvern | 92 |
| 9 | Identifizierte Phasen durch XRD an den Schichten unter Verwendung von Al-V ₂ O ₅ -Verbundpulvern | 95 |
| 10 | Identifizierte Phasen durch XRD an der Schicht unter Verwendung von Al-40MoO ₃ -Verbundpulver | 97 |

Literatur

- [1] Munir, Z. A.:
Synthesis of High Temperature Materials by Self-Propagating Combustion Methods. In: American Ceramic Societies Bulletin, 67. Jg. (1988), H. 2, S. 342-349.
- [2] Shaw, K. G.; McCoy, K. P.; Trogolo, J. A.:
Fabrication of Composite Spray Powders Using Reaction Synthesis. Aus: Berndt, C.C. (Hrsg.): Proceedings of the 7th National Thermal Spraying Conference 20-24 June 1994 Boston 1994. S. 509-514.
- [3] Goldschmidt, Hans: Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben. Patent DRP 96317 des kaiserlichen Patentamtes vom 13. Mai 1895.
- [4] Goldschmidt, H.; Vautin, C.: Aluminium as heating and reducing agent. The Journal of the Society of Chemical Industry. 6(17), 30. Juni 1898, S. 543-545.
- [5] Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB)
Die gesetzlichen Einheiten in Deutschland,
<http://www.ptb.de/de/publikationen/download/einheiten.pdf>, Oktober 2006.
- [6] Hornbogen, E.:
Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen. Reihe: Springer-Lehrbuch, 7., neu bearb. u. erg. Aufl., ISBN 3-540-43801-7, 2002.
- [7] Bargel, H.-J.; Schulze, G. (Hrsg.):
Werkstoffkunde. 8., überarb. Aufl., 2004, ISBN 3-540-40114-8.
- [8] N. N.:
Thermal Spraying: Practice, Theory and Application. American Welding Society, 1985.

- [9] Lugscheider, E. (Hrsg.):
Handbuch der thermischen Spritztechnik. Fachbuchreihe Schweißtechnik, Band 139, 2002, ISBN 3-87155-186-4.
- [10] Bach, Fr.-W.; Möhwald, K.; Laarmann, A., Wenz, T. (Hrsg.)
Moderne Beschichtungsverfahren. Wiley-VCH, 2004, ISBN 3-527-30977-2.
- [11] Morf, E.:
A method producing bodies and coatings of glass and other substances.
Patent US 28001, 1912.
- [12] Grützner, H.; Dvorak, M.; Siegmann, S.; Nassenstein, K.:
A New Shear Test for Characterization of Coating Adhesive or Cohesive Failure. Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions - Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan, DVS, 2004, S. 364-368.
- [13] Siegmann, S.; Dvorak, M.; Grützner, H.; Nassenstein, K.; Walter, A.:
Shear testing for characterizing the adhesive and cohesive coating strength without the need of adhesives. Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential, E. Lugscheider (Hrsg.), DVS, Düsseldorf, ISBN 3-87155-793-5, 2005, S. 823-829.
- [14] Schwenk, A.; Mihm, S.; Nutsch, G.; Wank, A.; Gruner, H.:
Modified supersonic nozzles for the vacuum plasma spraying. Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential, E. Lugscheider (Hrsg.), DVS, Düsseldorf, ISBN 3-87155-793-5, 2005.
- [15] Hartmann R., Zierhut J., Landes K.D.:
LARGE - An Innovative Plasma Torch - Producing A Sheet-Shaped Plasma Jet. Proceedings of the 5th International Thermal Plasma Processing, St. Petersburg, 1998.
- [16] Hopfe, V.; Rogler, D.; Maeder, G.; Dani, I.; Landes, K.; Theophile, E.; Dzulko, M.; Rohrer, C.; Reichhold, C.:
Linear Extended ArcJet CVD - a new PECVD Approach for continuous wi-

- de area coating under atmospheric pressure. *Chemical Vapor Deposition*, Bd. 11, S. 510-522.
- [17] Spores, R; Pfender, E.:
Flow structure of a turbulent plasma jet Aus: Honck, D. L. (Hrsg.): *Proceedings of the NTSC 1988 Cincinnati, USA, 1988*. S. 85-92.
- [18] Henne, R.:
Hochfrequenz- und DC-Plasmaspritzen: Vergleich und spezifische Anwendung. Steffens, H.-D. (Hrsg.): *Tagungsband zum 13. Dortmunder Hochschulkolloquium 'Thermisches Spritzen'*, Dortmund, 1994.
- [19] Fauchais, P.; Vardelle, A.; Denoirjean, A.:
Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition. *Surface and Coatings Technology*, 97. Jg., 1997, S. 66-78.
- [20] Heberlein, J.:
Approaches for control of the dynamic characteristics of Plasma Spray torches. In: *Tagungsband Workshop Plasmatechnik*, Hrsg.: G. Nutsch, Ilmenau, 2001, ISBN 3-93263-55-x, S. 1-11.
- [21] Barbezat, G.; Zierhut, J.; Landes, K.D.:
A high performance plasma torch. In: *Tagungsband United Thermal Spray Conference*, E. Lugscheider, P. A. Kammer (Hrsg.), DVS, Düsseldorf, 1999, ISBN 3-87155-653-X, S. 271-274.
- [22] Landes, K. D.; Forster, G.; Zierhut J.; Dzulko, M.; Hawley, D.:
Computer Tomography of Plasma Jets - Applied on a TRIPLEX II torch. In: *Thermal Spray 2004, Advances in Technology and Application*, B.R. Marple, C. Moreau (Hrsg.), ASM International, Materials Park, OH, USA, 2004, ISBN 0-87170-809-4.
- [23] Dzulko, M.; Forster, G.; Landes, K.; Zierhut, J.; Nassenstein, K.:
Plasma Torch Developments. In: *Thermal Spray Connects: Explore its Surfacing Potential!*, E. Lugscheider (Hrsg.), DVS, Düsseldorf, 2005, ISBN 3-87155-793-5.

- [24] Landes, K.; Dzulko, M.; Zierhut, J.; Schwenk, A.:
Delta-Gun: Ergebnisse, Anwendungsfelder und Perspektiven. In: Ta-
gungsband des 3. GTV-Kolloquiums - Thermisches Spritzen, Luckenbach,
2006.
- [25] Pawlowski, L.:
The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. Wiley, Chiches-
ter, New York, 1995.
- [26] Hollemann, A. F.; Wiberg, N.:
Lehrbuch der anorganischen Chemie 101., verbesserte und stark erwei-
terte Aufl. Berlin, New York, de Gruyter, 1995.
- [27] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.:
Chemie der Elemente 1. korrigierter Nachdruck, Weinheim, VCH, 1990.
- [28] Hlavacek, V.:
Combustion Synthesis: A historical perspective. Ceram. Bulletin 70
(1991), S. 240-243.
- [29] Munir, Z. A.; Holt, J. B. (Hrsg.):
Combustion and plasma synthesis of high temperature materials. VCH,
1990.
- [30] Holt, J. B.; Munir, Z. A.:
Materials Synthesis by SHS. J. Mater. Sci., 21. Jg. (1986), S. 251.
- [31] Newkirk, M.S.; Urquhart, A.W.; Zwicker, H.R.; Breval, E.:
Formation of Lanxide Ceramic Composite Materials. J. Mat Research, 1,
1986, S. 81-89.
- [32] Claussen, N.; Urquhart, A.W.:
Directed Oxidation of molten Metals. Encyclopedia of Mat. and Enginee-
ring., R.W. Cahn (Hrsg.), Pergamon, Oxford, 1990, S. 1111.
- [33] Jangg, V.G.; Kieffer, R.; Gugel, E.; Kollwentz, W.;
Application of the Infiltration Technique to the manufacture of cermets.
Ber. Dt. keram. Ges., 48, 1971, S. 262-268.

- [34] Combustion Synthesis of Ceramic and Metal Matrix Composites. *J. Mat. Synth. Proc.*, 2, 1944, S. 217-227.
- [35] Wrzesinski, W.R.; Rawers, J.C.:
Self-propagating high-temperature synthesis of TiAl-SiC and TiAl-Al₂O₃ Intermetallic Composites, *J. Mater. Science Letters*, 9 (1990), s. 432-435.
- [36] Gaus, S.; Harmer, M.; Chan, H.; Caram, H.; Bruhn, J.; Claussen, N.:
Alumina-Aluminide Alloys (3A) Technology: II, Modeling of Ti_xAl_y-Al₂O₃ Composites Formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [7], 2000, S. 1606-1612.
- [37] Leverkoehne, M.; Janssen, R.; Claussen, N.:
Phase Development of Zr_xAl_y-Al₂O₃ Composites During Reaction Sintering of Al/ZrO₂/Al₂O₃ Powder Mixtures. *J. Mat. Sci. Lett.* 21, 2002, S. 179-183.
- [38] Duan, H.-P.; Sheng, Y.; Liu, M.; Hoyi, L.:
Stainless steel lined composite steel pipe produced by centrifugal SHS process. *Journal of Materials Science Letters*, 15 (1996), S. 1060-1061.
- [39] Gmelin:
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 35 - Aluminium, Teil A, Abt. II, Lieferung 4-8, Verlag Chemie, Weinheim, 1950.
- [40] Gmelin:
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 48 - Vanadium, Teil B, Lieferung 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1967.
- [41] Cremer, K.-H.:
Zur Reaktionskinetik von Nickel-Aluminium-Flammspritzpulvern, Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, 1979.
- [42] Benjamin, J.S.:
The kinetics of composite particle forming during mechanical alloying In: *Metall. Trans.*, 1974.

- [43] Zoz, H.; Ren, H.:
Processing of Ceramic Powders using High-Energy Milling. *Interceram*, Vol. 49, Nr. 1, 2000.
- [44] Polkin, I.; Borzov, A.; Froes, F.; Suryanarayana, C.:
New Materials Produced by Mechanical Alloying. *Proceedings of the 2nd Int. Conference on Structural Applications of Mechanical Alloying*, Vancouver, Canada, 1993, S. 157-164.
- [45] Bohn, R.; Fanta, G.; Günther, R.; Dickau, B.; Klassen, T. u. a.:
Mechanical Properties of Intermetallic/Ceramic Composites prepared by High Energy Milling. *Material Science Forum*, 312-314, 1999, S. 575-580.
- [46] Lugscheider, E.; Fischer, A.; Parco, M.; Zhang, H.:
Hochenergiemahlen von Al_2O_3 -NiCr-Dispersionen zum thermischen Spritzen. Aus: *International Thermal Spray Conference Tagungsband*, Hrsg.: Lugscheider, E., DVS-Verlag, Düsseldorf, 2002, ISBN 3-87155-783-8, S. 122-126.
- [47] Gaus, S.; Harmer, M.; Chan, H.; Caram, H.; Claussen, N.:
Alumina-Aluminide Alloys (3A) Technology: I, Model Development. *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 83, Nr. 7, 2000, S. 1599-1605.
- [48] Benjamin, J.S.:
Mechanical Alloying. *Scientific American*, Bd. 234, Nr. 5, 1976, S. 43-48.
- [49] Brune, Marcus:
Herstellen von Titanlegierungsschichten mittels Vakuum-Plasmaspritzen. *Dissertation, Universität Dortmund, Dortmund, 1997.*
- [50] Knacke, O. [Hrsg.]:
Thermochemical properties of inorganic substances. 2. Edition, Springer, Berlin, 1991, ISBN 3-540-54014-8.
- [51] Houben, J. M.; Zaat, J. H.:
Investigations into the mechanism of exothermically reacting nickel-

- aluminium spraying materials. In: N. N. (Hrsg.): Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference, 1973, S. 77-88.
- [52] Hemminger, A.:
Methoden der thermischen Analyse. Springer, 1989.
- [53] Ondracek, G.:
Microstructure-Thermomechanical-Property Correlations of Two-Phase and Porous Materials. *Materials Chemistry and Physics*, 15 (1986), S. 281-313.
- [54] Stieß, M.:
Mechanische Verfahrenstechnik. 2., neubearb. Auflage, Springer, Berlin, 1995.
- [55] Reimer, L; Pfefferkorn, G.:
Raster-Elektronenmikroskopie. 2. Auflage, Springer, Berlin, 1977.
- [56] Flegler, S.; Heckman, J.; Klomparens, K.:
Elektronenmikroskopie Grundlagen, Methoden, Anwendungen. Spektrum, Heidelberg, 1995.
- [57] Aikin, B. J. M. ; Courtney, T. H.:
The Kinetics of Composite Particle Formation During Mechanical Alloying. *Metall. Trans.*, Bd. 24A, 1993, S. 647-657.
- [58] N.N.:
Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook Vol. 03, ASM, Ohio, ISBN 0-87170-381-5, 1992.
- [59] Baldwin, M. J.; Haydon, S. C.; Fewell, M. P.:
Metastable states and nitriding plasmas. *Surface and Coatings Technology*, 97. Jg. (1997), S. 97-101.
- [60] Bartuli, C.; Smith, R.W.:
Comparison between Ni-Cr-40vol% TiC Wear-Resistant Plasma Sprayed Coatings Produced from SHS and Plasma Densified Powders. *Journal of Thermal Spray Technology*, 3. Jg. , H. 5, 1996, S. 335-342.

- [61] Borchardt-Ott, DR. W.:
Kristallographie 4. Auflage Berlin, Heidelberg, New York (Springer) 1993.
- [62] Borisov, Y.; Borisova, A.:
Application of Self-Propagating High Temperature Synthesis in Thermal Spraying Technology. Berndt, C.C. (Hrsg.): Proceedings of the 6th National Thermal Spraying Conference, Anaheim, 1993, S. 139-144.
- [63] Boulos, M. I.; Fauchais, P.; Pfender, E.:
Thermal Plasmas Fundamentals and Applications. Volume 1, New York, Plenum Press, 1994.
- [64] Bowen, C. R.; Derby, B.:
The formation of TiC/Al₂O₃ microstructures by a SHS reaction. Journal of Materials Science, 31. Jg., 1996, S. 3791-3803.
- [65] Bronstein, I.N.; Semendjajew, K.A.:
Taschenbuch der Mathematik. 25. durchgesehene Auflage, Teubner, 1991, ISBN 3-8154-2000-8.
- [66] Chen, L.T.; Heberlein, J.; Pfender, E.:
Thermodynamic and Transport Properties of Argon Plasmas at Atmospheric Pressure. Minneapolis, 1993.
- [67] Dani, I.; Hopfe, V.; Rogler, D.; Lopez, E.; Mäder, G.:
Plasmachemische Gasphasenabscheidung und Plasmaätzen bei Atmosphärendruck. Vakuum in Forschung und Praxis, Bd. 18, Nr. 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, S. 30-33.
- [68] DIN 30900:
Terminologie der Pulvermetallurgie Einteilung, Begriffe. Beuth, Berlin, 1982.
- [69] DIN EN 1274:
Thermisches Spritzen - Pulver - Zusammensetzung, technische Lieferbedingungen. Beuth, Berlin, 2005.

- [70] DIN EN 657:
Thermisches Spritzen: Begriffe, Einteilung. Beuth, Berlin, 2005.
- [71] DIN EN 582: Thermisches Spritzen - Ermittlung der Haftzugfestigkeit.
Beuth, Berlin, 1994.
- [72] Fischer, U.:
Beitrag zur Ermittlung des Einflusses dominanter Prozessparameter auf die Eigenschaften atmosphärisch plasmagespritzter Wärmedämmschichten Dissertation Düsseldorf (VDI) 1989.
- [73] Friedrich; Berg; Broszeit; Berger:
Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften In: Mat.-wiss und Werkstofftech., 28. Jg. (1997), S. 59-76.
- [74] Gärtner, F.; Borchers, C.; Kreye, H.; Eigen, N.; Klassen, u. a.: Mikrostrukturen und Eigenschaften von nanokristallinen Verbundwerkstoffschichten. International Thermal Spray Conference: Tagungsband, Hrsg.: Lugscheider, E., DVS-Verlag, Düsseldorf, 2002, ISBN 3-87155-783-8, S. 102-106.
- [75] Gierek, A.; Binczyk, F.; Przeliorz, R.:
Pulverförmige Kompositwerkstoffe für das Plasmaspritzen. DVS (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz 93, Düsseldorf, DVS, 1993, S. 253-255.
- [76] Gmelin:
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 52 - Chrom Teil A, Lieferung 1, Weinheim, Verlag Chemie, 1962.
- [77] Gmelin:
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 57 - Nickel Teil B Lieferung Weinheim (Chemie) 1966.
- [78] Heimann, Robert:
Plasma Spray Coating Principles and Applications. Weinheim, VCH, 1996.
- [79] N. N.:
Powder Diffraction File Alphabetical Indexes Pennsylvania 1994.

- [80] Knotek, O.; Lugscheider, E.; Eschnauer, H. R.:
Reactive kinetic observations for spraying with Ni-Al powder. N.N.
(Hrsg.): Proceedings of the 7th International Metal Spraying Conference,
London, 1973, S. 72-76.
- [81] Kundas, S.; Kuzmenkov, A; Lugscheider, E.:
Simulation of particle heating and movement during plasma spraying
process. Lugscheider, E. (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz TS96 Essen,
DVS, 1996, S. 406-412.
- [82] Levin, E.M.; Robbins, C.R.; McMurdie, H.F.:
Phase Diagrams for Ceramists 1969 Supplement. Columbus, American
Ceramic Society, 1969.
- [83] Leylavergne, M.; Vardelle, A.; Dussoubs, B.:
Comparison of Plasma-Sprayed Coatings Produced in Argon or Nitrogen
Atmosphere. Berndt, C.C. (Hrsg.): Proceedings of the 1st United Thermal
Spray Conference, Ohio, 1997, S. 459-465.
- [84] Matthäus, G.; Rother, W.:
Untersuchungen zum Spritzwirkungsgrad. DVS (Hrsg.): Thermische
Spritzkonferenz 93, Düsseldorf, DVS, 1993, S. 269-273.
- [85] Niemi, K.; Vuoristo, P.; Mäntylä, T.:
On the wear resistance of thermally sprayed alumina based coatings.
DVS (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz 93, Düsseldorf, DVS, 1993,
S. 307-309.
- [86] Rangaswamy, P.:
Mechanical Powder Production Process Boosts Surface Engineering App-
lications. *Metalurgia & Materials*, 61. Jg., 1994.
- [87] Schmidt, P. F.; Balk, L. J.; Blaschke, R.:
Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse.
Renningen-Malmsheim, expert, 1994.

- [88] Smith, R.W.:
Reactive Plasma Spray Forming for Advanced Materials Synthesis. powder metallurgy international (pmi), 25. Jg., H. 1, 1993, S. 9-16.
- [89] Smolka, K.:
Thermisches Spritzen Ein Leitfaden für den Praktiker. Düsseldorf, DVS, 1985.
- [90] Steine, H.:
Pulverförmige Werkstoffe zum thermischen Spritzen. Lugscheider, E. (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz TS96, Düsseldorf, DVS, 1996, S. 29-32.
- [91] Touloukian, Y.S.; Buyco, E.H.:
Specific Heat Nonmetallic Solids New York, Washington (IFI/Plenum) 1970. (= Thermophysical Properties of Matter. 5)
- [92] Touloukian, Y.S.; Buyco, E.H.:
Specific Heat: Metallic Elements and Alloys. New York, Washington, IFI/Plenum, 1970.
- [93] Wagner, W.:
Wärmeübertragung. 2., überarb. Aufl., Würzburg, Vogel, 1988.
- [94] Wagner, W.:
Festigkeitsberechnungen im Apparate und Rohrleitungsbau. 4., überarb. Aufl., Würzburg, Vogel, 1991.
- [95] Weißbach, W.:
Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. 12., vollst. überarb. und erw. Auflage, Braunschweig, Vieweg, 1998.
- [96] Wielage, B.; Podlesak, H.; Fleischer, K.:
Bewertung von thermisch gespritzten Schichten mit elektronenoptischen Verfahren. Lugscheider, E. (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz TS96, Düsseldorf, DVS, 1996, S. 369-372.

[97] Wielage, B.; Steinhäuser, S.; Epperlein, D.:

Zusammenhang zwischen Werkstoffaufbau und Verschleißverhalten von thermisch gespritzten Schichten. Lugscheider, E. (Hrsg.): Thermische Spritzkonferenz TS96, Düsseldorf, DVS, 1996, S. 372-374.

[98] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W.:

Handbuch der Vakuumtechnik. 6., durchges. und verb. Aufl., Braunschweig, Vieweg, 1997.

Wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten

Name: Thomas Wenz, geb. Rothardt
 Geburtsdatum, -ort: 23.01.1969 in Speyer
 Familienstand: Verheiratet, 2 Kinder
 Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

1975 - 1979 Grundschule Oberhausen
 1979 - 1986 Gymnasium Philippsburg
 1986 - 1989 Technisches Gymnasium Bruchsal
 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/91 - 09/99 Studiengang Chemietechnik an der Universität Dortmund
 Abschluss: Diplom-Ingenieur

Praktika und wissenschaftliche Tätigkeiten

07/93 - 09/93 Praktikum bei der Firma GMK Maschinenbau in St.Leon/Rot
 07/95 - 12/98 Studentische Hilfskraft am Institut für Umweltforschung (INFU) an der Universität Dortmund
 04/99 - 11/99 Studentische Hilfskraft am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie (LWT) an der Universität Dortmund

Beruflicher Werdegang

01/00 - 06/01 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Universität Dortmund
 07/01 - 12/04 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover
 05/05 - 06/08 Projektmanager Thermische Spritz- und Auftragschweißwerkstoffe und Beschichtungen bei Durum Verschleißschutz GmbH, Willich
 seit 07/08 Technischer Leiter bei Barradas Schweißtechnik in Dortmund
 10/08 Promotion am Institut für Werkstoffkunde (IW) der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover auf dem Gebiet der Thermischen Spritztechnik