

Entwicklung von reibungsmindernden plasmagespritzten Schichten auf Blockaufnehmern für das direkte Strangpressen

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
genehmigte Dissertation

von
Dipl.-Min. Martin Erne
geboren am 14.09.1978 in Ulm

2014

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Dezember 2014

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Hans Jürgen Maier

2. Referentin: Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde (IW) der Leibniz Universität Hannover. Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG finanziell unterstützt.

Mein Dank gilt Herrn Professor Friedrich-Wilhelm Bach für seine Bereitschaft, das Promotionsvorhaben als Doktorvater zu begleiten. Herrn Dr.-Ing. habil. Kai Möhwald danke ich für die vertrauensvolle Zusammenarbeit in den letzten Jahren sowie die vielfältigen gebotenen Möglichkeiten zur Erlangung neuer Kenntnisse im Bereich Füge- und Oberflächentechnik (FORTIS) des Instituts für Werkstoffkunde.

Die vorliegende Arbeit ist mit tatkräftiger Unterstützung und in Zusammenarbeit mit vielen Kollegen entstanden. Viele Aspekte des Vorhabens wären ohne diese Mithilfe nicht umzusetzen gewesen. Vor allem den Herren Dipl.-Ing. Daniel Kolar und Dipl.-Ing. Jörg Lüdeker bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Einarbeitung an den verschiedensten Gerätschaften des thermischen Spritzens, für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Spritzversuche sowie der Behebung von Problemen allerlei Art an den Geräten. Herrn Dipl.-Chem. André Langohr danke ich für sein Engagement und die gezeigte Einsatzbereitschaft bei der Präparation einer Vielzahl von Proben. Herr Dipl.-Geow. Christoph Hübsch hat viele Stunden seiner Arbeitszeit am Röntgendiffraktometer darauf verwendet, Schichtsysteme und Werkstoffe für dieses Vorhaben zu vermessen, dafür sei ihm gedankt. Weiterhin bin ich Herrn B.Eng. Simon Kresnik und Herrn B.Eng. Felix Weber dankbar für die Einweisung in die grundlegenden spannenden Fertigungsverfahren und geleistete Hilfe sowie gezeigte Geduld beim Beheben manches unterlaufenen Missgeschicks.

Neben den genannten haben viele weitere Kolleginnen und Kollegen Zeit darauf verwendet, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen oder Tätigkeiten durchzuführen, die zum Gelingen der Arbeit maßgeblich beigetragen haben. In der Beschreibung der durchgeführten Arbeiten sind sie genannt, es sei allen an dieser Stelle für ihre Unterstützung gedankt.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich allzeit unterstützt hat. Meinen Eltern Manfred und Hildegard Erne bin ich dankbar, dass Sie mir die berufliche Ausbildung ermöglicht haben. Für das gewissenhafte Lektorat, das der Leserlichkeit und dem Ausdruck der Dissertation in der vorliegenden Form maßgeblich förderlich war, danke ich meinem Vater.

Hannover, im Juli 2014

Martin Erne

Gewidmet meiner Frau Marina und Alexander

Kurzfassung und Abstract

Beim direkten Strangpressen von Leicht- und Buntmetalllegierungen herrschen bedingt durch die hohen Temperaturen und Drücke zwischen dem Umformgut und dem Werkzeugsatz hohe Reibkräfte vor. Verursacht werden diese durch die Adhäsion des Umformguts an der Pressscheibe, dem Blockaufnehmer und der Matrize, durch die der gepresste Strang austritt. Diese Reibungsanteile erhöhen gegenüber einem idealen Prozess den Kraftbedarf, wobei in erster Linie eine Reduktion der Adhäsionsneigung des Pressguts an den großflächigen Wandungen des Blockaufnehmers eine Verbesserung der Prozesseffizienz erwarten lässt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden basierend auf werkstoffkundlichen Überlegungen Ansätze für eine Schichtentwicklung hergeleitet, die abgestimmt auf die Basislegierungselemente des Presswerkstoffs eine Reduktion seiner Adhäsionsneigung im Vergleich zum unbeschichteten Blockaufnehmer gewährleisten sollen. Die Schichten wurden mit einem Suspensions- sowie dem konventionellen atmosphärischen Plasmaspritzprozess appliziert. Die tribologische Charakterisierung der Schichtsysteme erfolgte in einem gestuften Verfahren aus Tribometer-, Ringstauch- und einem abschließenden Pressversuch. Das Einsatzpotenzial der entwickelten Schichtsysteme für die Anwendung wird anhand der Kraftverläufe im Pressversuch abgeschätzt.

Schlagwörter: Strangpressen, Suspensionsplasmaspritzen, Reibungsminderung

Title: Development of friction reducing plasmasprayed coatings on mandrels for direct hot extrusion

In case of direct hot extrusion of light and nonferrous metal alloys, high friction forces are acting between the forming material and tool set due to the high temperatures and pressures being applied. They are mainly caused by the adhesion of the forming material towards the pressure disc, the mandrel as well as the extrusion die. The friction increases the needed forming force compared to an ideal process, and first and foremost, an improvement in process efficiency may be expected by reducing the adhesion tendency of the press material towards the large-scaled walls of the mandrel containing the forming blank.

Within the framework of the present work, approaches for the development of coatings were deduced from material considerations, which are tailored on the base alloy elements of the press material to reduce its adhesion tendency towards the mandrel compared to uncoated tool kits. The coatings were applied by suspension- as well as the conventional atmospheric plasma spraying process. The tribological characterisation of the coating systems was done by a graduated process involving tests on a tribometer, ring compression tests and finally extrusion experiments. The application potential of the developed coating systems is estimated on the basis of the trends of the forming force recorded during extrusion experiments.

Key words: Extrusion, Suspension Plasma Spraying, lowering of friction

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Kurzfassung und Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Formelzeichen und Abkürzungen	IX
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Stand der Erkenntnisse	3
2.1 Prozessablauf des direkten Strangpressens	3
2.2 Mechanik des Strangpressens	4
2.2.1 Anwendung des Stoffgesetzes	4
2.2.2 Fließbedingungen nach Tresca und von Mises	4
2.2.3 Berechnung der Umformarbeit	6
2.2.4 Verlauf der Umformkraft während des direkten Pressens ohne Schale ..	9
2.3 In der Warmumformung herangezogene Reibmodelle	11
2.4 Ermittlung der Reibbedingungen für das Strangpressen	13
2.4.1 Tribometerversuch	14
2.4.2 Stauchversuch	17
2.4.3 Pressversuch	21
2.5 Konzepte zur Reduktion von Reibung und Verschleiß	22
2.5.1 Schmiermittel	22
2.5.2 Randschichthärten und Nitrieren	23
2.5.3 Beschichtungen	24
3 Konkretisierung der Aufgabenstellung	26
4 Anforderung und Lösungsweg	27
4.1 Erklärungsansätze für die Haftreibung	27
4.1.1 Kristallographische Eigenschaften	27
4.1.2 Metallchemische und metallurgische Eigenschaften	27
4.1.3 Temperatur und Kontaktzeit	28
4.1.4 Rauheit	28
4.1.5 Oxidschichten	29
4.1.6 Normalkraft	29
4.2 Lösungsansätze für die Entwicklung reibungsmindernder Schichten	29

4.2.1 Einsatz kovalent oder ionisch gebundener Keramiken	29
4.2.2 Reibungsmindernde oxidkeramische Schichten	30
4.2.3 Oxidkeramische Systeme mit begrenzter Mischbarkeit der Kationen mit dem Presswerkstoff	36
4.2.4 Metallische Schichtsysteme mit begrenzter gegenseitiger Löslichkeit ..	39
4.2.5 Schichtsysteme als Träger für Festschmierstoffe	40
4.3 Schlussfolgerung und gewähltes Vorgehen	40
5 Prozessentwicklung für das Suspensionsplasmaspritzen	41
5.1 Prozessgrundlagen	41
5.2 Konzeption und Bau eines Suspensionsfördersystems	43
5.3 Eingesetzte Spritzzusatzwerkstoffe: Eigenschaften und Charakterisierung ..	46
5.4 Formulierung der Suspensionen	48
5.5 Untersuchung des Suspensionsinjektion	53
5.5.1 Phasen-Doppler-Anemometrie	54
5.5.2 Abbildung mittels Ultrakurzzeitbelichtung	56
5.5.3 Computer-Tomographie	57
5.5.4 Optische Emissionsspektroskopie	59
5.6 Durchführung von Spritzversuchen zur Auffindung optimaler Parameter	62
5.7 Charakterisierung des Schichtgefüges	65
5.8 Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung	66
5.9 Zusammenfassung	79
6 Tribologische Prüfung	80
6.1 Tribometerversuch	80
6.2 Stauchversuche	85
6.2.1 Erstellung von Reibungskalibrierungskurven	86
6.2.2 Werkstoffcharakterisierung der Stauchringwerkstoffe	91
6.2.3 Fertigung der Stauchplatten und Adaption an die Prüfmaschine	95
6.2.4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse	97
6.3 Pressversuche	106
6.4 Zusammenfassung	110
7 Zusammenfassung und Ausblick	112
8 Literaturverzeichnis	114
9 Tabellarischer Lebenslauf	133

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Bezeichnung	Bedeutung / Erläuterung
F	N	Kraft	
F_R	N	Reibungskraft	
$F_{T,VM}$	-	Fließbedingung, plastisches Potenzial	definiert in Modellen nach Tresca, von Mises ($F_{T,VM}$)
J_2'	-	Zweite Invariante des Spannungsdeviators	
k	Pa	Schubfließgrenze	
k_f	Pa	Fließgrenze	
m	-	Reibfaktor	definiert im Reibfaktormodell
r	-	radial zur Umformrichtung angeordnete Koordinate	
W_{ges}	J	gesamte Umformarbeit	
W_{id}	J	ideelle Formänderungsarbeit	
W_{sch}	J	Schiebungsarbeit	
z	-	Koordinate parallel Umformrichtung	
μ	-	Reibungskoeffizient	definiert in Modellen nach Tresca und von Mises
σ'_{ij}	-	Spannungsdeviator	
$\sigma_{I,II,III}$	Pa	Hauptspannung mit dem höchsten, mittleren und geringsten Betrag	
σ_{ij}	-	Spannungstensor	
σ_N	Pa	Normalspannung	
$\sigma_{V,T}$	Pa	Vergleichsspannung nach Tresca	
τ	Pa	Schubspannung	
τ_R	Pa	Reibschubspannung	
$\dot{\varphi}$	s ⁻¹	Umformgeschwindigkeit	
φ	-	Umformgrad	
φ_{max}	-	Hauptumformgrad	Umformgrad mit dem höchsten Betrag

Abkürzungen

Abkürzung	Bezeichnung / Bedeutung
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen
CLSM	Konfokale Laser-Scanning-Mikroskopie
CT	computergestützte Tomographie
cps	counts per second: durch einen Detektor registrierte Quanten pro Sekunde
cts	counts: durch einen Detektor registrierte Quanten über eine bestimmte Messdauer
CVD	Chemical Vapour Deposition
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse
FEA, FEM	Finite Element Analyse bzw. Finite Element Methode
ICP-OES	Atomemissionsspektrometrie
OES	Optische Emissions-Spektroskopie
PDA	Phasen-Doppler-Anemometrie
PIV	Particle Image Velocimetry
PVD	Physical Vapour Deposition
SPS	Suspensions-Plasmaspritzen
XRD	X-Ray-Diffraction, Röntgenbeugungsanalyse
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia, yttriumoxidstabilisiertes Zirkoniumdioxid

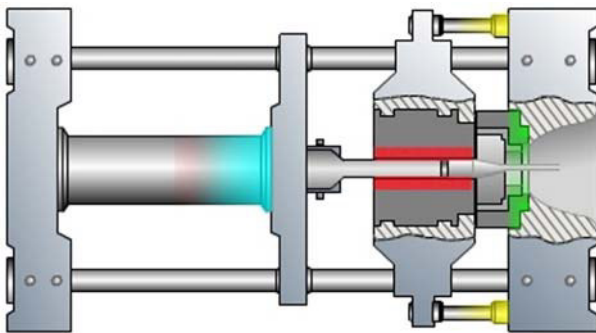
1 Einleitung und Zielstellung

Die im Kontakt zwischen zwei sich zueinander bewegenden Körpern auftretende Reibung spielt in vielen fertigungstechnischen Prozessen hinsichtlich deren Wirtschaftlichkeit und Beherrschbarkeit eine große Rolle. Dabei muss zwischen der Notwendigkeit eines bestimmten Betrags an wirkender Reibung im Anwendungsfeld der formgebenden Verfahren wie der Blechumformung einerseits sowie der negativen Einflüsse der sehr hohen Reibungsanteile an der aufzubringenden Kraft in der Warmmassivumformung andererseits unterschieden werden. Beim direkten Strangpressen liegen beispielsweise auf Grund der hohen aufzubringenden Presswerkstofftemperaturen die Reibanteile an der Umformkraft verglichen mit Verfahren der Kaltumformung in sehr hohen Bereichen. Durch die zwischen dem Presswerkstoff und dem Werkzeugsatz im Fließkanal der Matrizie und an der Rezipientenwand wirkenden Adhäsion wird die aufzubringende Umformarbeit erhöht. Diese Verluste müssen durch die Pressenarbeit und -leistung kompensiert werden, was unter ökonomischen Aspekten ein Nachteil vor allem des direkten Strangpressens darstellt.

In der Anwendung des Strangpressens ohne Schale werden reibungsmindernde Stoffe eingesetzt, um neben einer Verbesserung der Prozesseffizienz bessere Oberflächengüten des erhaltenen Halbzeugs zu erzielen, bzw. - wie im Fall des Stahlpressens - den Prozess überhaupt durchführen zu können. Dieses Vorgehen ist dabei mit zwei Nachteilen behaftet: Durch das Aufbringen der Wirkmedien auf jeden umzuformenden Bolzen sowie die evtl. erforderliche Reinigung des gepressten Halbzeugs entsteht gegenüber der ungeschmierten Durchführung neben den Kosten für den Bezug und die Bevorratung der Stoffe ein Mehraufwand. Weiterhin steht eine nachhaltige Fertigung bezüglich der einzusetzenden Ressourcen, evtl. auftretender schädlicher Expositionen gegenüber Durchführenden sowie der Entsorgung entstehender Abfallprodukte verstärkt im Fokus sowohl der Politik als auch der Forschung und nicht zuletzt der Anwender.

Zu dem Ziel, eine schmierstofffreie Fertigung im Anwendungsfall des direkten Strangpressens zu erreichen, soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten. Dabei wurde der Ansatz verfolgt, mit dem Plasmaspritzverfahren Schichten zu applizieren, die eine signifikante Reduzierung der Reibung im betrachteten Kontakt zwischen Rezipientinnenfläche und Pressbolzen im Vergleich zum ungeschmierten Kontakt zeigen sollen. Die Zusammenhänge zwischen erwarteter Adhäsionsneigung von drei Presswerkstoffgruppen und den zu entwickelnden Schichten werden erläutert. Die daraus abgeleiteten Schichtentwicklungsansätze werden neben einer Prozessentwicklung zum Suspensionsplasmaspritzen beschrieben. Für die Überprüfung des Wirk- und Anwendungspotenzials der Schichten wurde ein gestuftes Verfahren aus Tribometer-, Stauch- und abschließendem Pressversuch gewählt. Das Verhalten der entwickelten Beschichtungen in der Paarung mit den betrachteten Modellpresswerkstoffen wird beschrieben und Schlüsse für auf den Einsatzzweck abgestimmte Beschichtungen werden gezogen. Im Ausblick wird das Potenzial der untersuchten Schichtsysteme für die betrachtete Anwendung des direkten Strangpressens abgeschätzt.

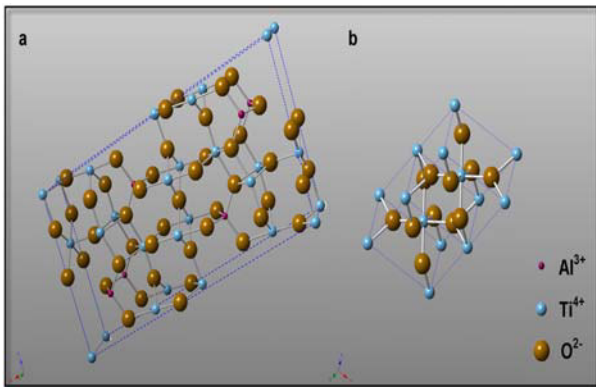
Der strukturelle Aufbau der Arbeit wird im Folgenden erläutert:



Schema des Strangpressprozesses

Stand der Erkenntnisse (ab S. 3)

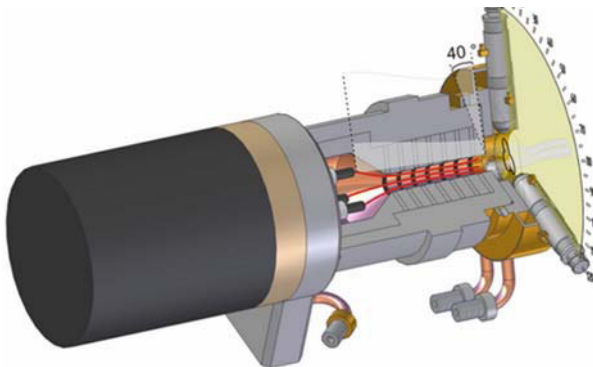
- Prinzip des direkten Strangpressens
- Reibverhältnisse in der Anwendung
- Experimentelle und numerische Methoden zur Ermittlung der Reibbedingungen
- Im Einsatz befindliche Konzepte zur Reibungsminderung: Schmiermittel und Beschichtungen



Oxidkeramische Kristallstrukturen

Konkretisierung der Aufgabenstellung (S. 26) & Anforderung und Lösungsweg (ab S. 27)

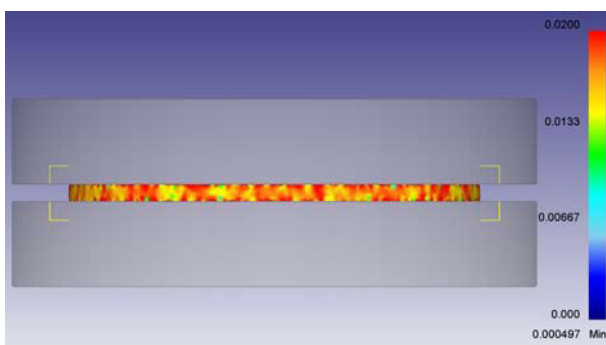
- Definition der Ziele und des Lösungswegs
- Ableitung aus den grundsätzlichen Begebenheiten der Schichtanforderung bezüglich chemischer und kristallographischer Beschaffenheit



Schema des Plasmabrenners Triplex-II

Prozessentwicklung für das Suspensionsplasmaspritzen (ab S. 41)

- Entwicklung eines Suspensionsplasmaspritz-Processes
- Prozess- und Spritzwerkstoffanalytik
- Schichtcharakterisierung hinsichtlich Gefüge und Phasenbestand



Numerische Simulation Ringstauchversuch

Tribologische Prüfung (ab S. 80)

- Reibverhalten im Tribometerversuch
- Modellierung und Ergebnisse der Formänderung und Umformkraft im Ringstauchversuch, Adhäsionsneigung der Presswerkstoffe
- Verlauf der Stempelkraft im Pressversuch

Zusammenfassung und Ausblick (S. 112)

2 Stand der Erkenntnisse

2.1 Prozessablauf des direkten Strangpressens

Das Strangpressen ist ein Verfahren der Massivumformung und ist nach DIN 8583 der Gruppe des Durchdrückens zugeordnet. Es herrschen in allen drei Richtungen reine Druckspannungen vor [DOE10]. Die Verfahren sind nach der Art der Druckbeaufschlagung in direktes und indirektes (hydrostatisches) Strangpressen unterschieden. Weiterhin werden die Prozesse je nach Richtung des Werkstoffflusses mit oder gegen die Wirkrichtung des Stempels in Vorwärts- und Rückwärtsstrangpressen, sowie nach Art des gepressten Halbzeugquerschnitts in Voll- und Hohlpressen unterschieden. Beim direkten Strangpressen - das in der vorliegenden Arbeit als Anwendungsfeld betrachtet wird - wird der vorgewärmte Bolzen in den Rezipienten eingelegt und durch den Stempel mit Druck beaufschlagt (siehe Bild 2.1). Nach dem Überschreiten der Fließgrenze des Materials unter den gegebenen Bedingungen wird der Bolzen während des Anstauchens zuerst derart verformt, dass er an der kompletten Rezipientenwand anliegt. Danach fließt der Werkstoff durch die Matrize, welche dem Halbzeug den gewünschten Querschnitt verleiht. Der Strang tritt hinter der Matrizenöffnung aus.

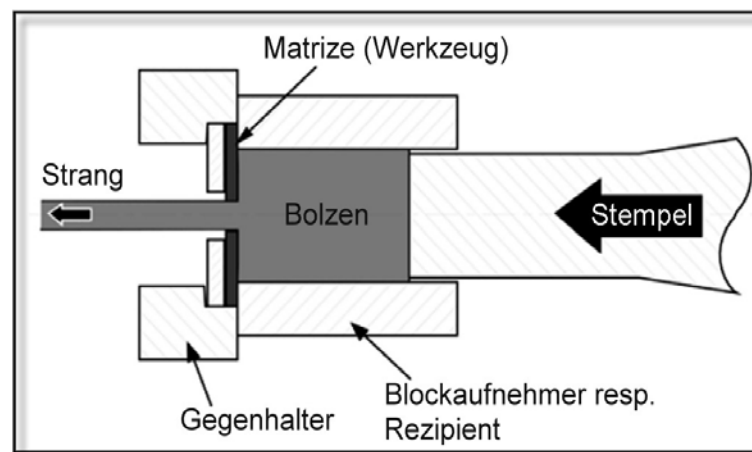


Bild 2.1: Schema des direkten Strangpressens [OST07]

Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Prozesses wird eine möglichst hohe Umformgeschwindigkeit angestrebt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die definierten Maßtoleranzen eingehalten werden und unter Prozessbedingungen gepresst wird, die dem Auftreten von Oberflächendefekten wie z.B. Heißrissen vorbeugen [LAN88]. Die hauptsächlich das Ergebnis beeinflussenden Faktoren sind demnach die Spannungs- und Temperaturverhältnisse, der Umformgrad und die Umformgeschwindigkeit, die vorherrschenden Reibbedingungen, die eingesetzten Werkzeuge sowie die gegebene Form und Struktur des Werkstoffs. Letztere bestimmt hinsichtlich des Gefüges und vorhandener Defekte neben der Zusammensetzung des Presswerkstoffs dessen Umformbarkeit. Die Hauptprozessparameter Temperatur, Umformgeschwindigkeit und -grad müssen auf den Werkstoff abgestimmt werden.

2.2 Mechanik des Strangpressens

Die folgenden Ausführungen und Herleitungen sind [LAN95] und [DOE10] entnommen.

2.2.1 Anwendung des Stoffgesetzes

Um die gesamt für die Umformung des Werkstoffs aufzubringende Kraft (Umformkraft) unter der Beanspruchung berechnen zu können, werden basierend auf Methoden der Plastizitätstheorie Stoffgesetze hergeleitet. Diese beinhalten drei Aspekte:

- Fließbedingung: Definiert die Bedingungen, unter denen Werkstofffließen einsetzt
- Fließregel: Ergibt den Betrag und die Richtung der Formänderung
- Verfestigungsgesetz: Beschreibt die Änderung der mechanischen Werkstoffeigenschaften während der plastischen Verformung

Üblicherweise herangezogene Bedingungen zur Beschreibung des Fließverhaltens sind die nach Tresca und von Mises. Sie definieren das plastische Potenzial des Werkstoffs F in erster Linie als Funktion des Spannungstensors σ_{ij} am betrachteten Punkt und der Fließgrenze k_f des Werkstoffs:

$$F(\sigma_{ij}, k_f) = 0 \quad (2.1)$$

Ist $F = 0$, so beginnt der Werkstoff zu fließen. Ist $F < 0$, dann verhält sich der Werkstoff je nach gewähltem Modell starr oder elastisch. Die Fließbedingung ist dabei eine Übertragungsfunktion, durch welche die real in der Anwendung vorherrschenden mehrachsigen Beanspruchung auf den einachsigen Spannungszustand zurückgeführt werden kann.

2.2.2 Fließbedingungen nach Tresca und von Mises

Für die Fließbedingung nach Tresca wird die Annahme getroffen, dass Fließen des Werkstoffs dann auftritt, wenn die Schubspannung mit dem höchsten Betrag τ_{max} die Schubfließgrenze k erreicht. Sie ist formuliert als

$$F_T = (\tau_{max} - k) = \frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} - k = 0 \quad (2.2)$$

wobei σ_I als die Hauptspannung mit dem höchstem und

σ_{III} als die Hauptspannung mit dem geringstem Betrag

definiert sind.

Für die einachsige Zugbeanspruchung, bei der die Hauptspannung σ_I parallel zur Beanspruchung gleich k_f sowie $\sigma_{II} = \sigma_{III} = 0$ sind, ist der Zusammenhang zwischen

Spannungszustand, Fließ- und Schubfließgrenze gegeben durch

$$\frac{\sigma_I - \sigma_{III}}{2} - k = \frac{k_f - 0}{2} - k = 0 \quad (2.3)$$

Die Fließbedingung nach Tresca im einachsigen Zugversuch ist damit durch

$$k_f = 2k \quad (2.4)$$

definiert. Daraus ergibt sich die Vergleichsspannung nach Tresca zu

$$\sigma_{V,T} = \sigma_I - \sigma_{III} \quad (2.5)$$

Die durch von Mises definierte Fließbedingung basiert hingegen auf der Feststellung, dass bei mehrachsiger Belastung ein Körper seine Form, jedoch nicht sein Volumen ändert. Wird die für die Volumenänderung aufzubringende Arbeit von der Formänderungsarbeit subtrahiert, erhält man die Gestaltänderungsarbeit respektive die Gestaltänderungsenergie [LÄP12]. Von Mises setzte an, dass plastisches Fließen eintritt, wenn die zweite Invariante J'_2 des Spannungsdeviators σ'_{ji} gleich dem Quadrat der Schubfließgrenze k wird. Die Fließbedingung ist demnach als

$$F_{vM} = J'_2 - k^2 = 0 \quad (2.6)$$

definiert, wobei

$$J'_2 = (\sigma'_x \sigma'_y + \sigma'_y \sigma'_z + \sigma'_z \sigma'_x) + \tau_{xy}^2 + \tau_{xz}^2 + \tau_{yz}^2 \quad (2.7)$$

ist. Betrachtet man den einachsigen Zugversuch, wobei hier neben $\sigma_{II} = \sigma_{III} = 0$ auch keine Schubspannungen vorliegen und damit $\tau_{xy} = \tau_{xz} = \tau_{yz} = 0$ ist, dann gilt

$$\sigma_m = \frac{\sigma_I + \sigma_{II} + \sigma_{III}}{3} = \frac{1}{3} \cdot k_f \quad (2.8)$$

Demnach kann (2.7) geschrieben werden als

$$J'_2 = -\left(-\frac{2}{9}k_f^2 + \frac{1}{9}k_f^2 - \frac{2}{9}k_f^2\right) + 0 + 0 + 0 = \frac{1}{3}k_f^2 \quad (2.9)$$

Die Fließbedingung nach von Mises ergibt sich damit zu

$$F_{vM} = J_2' - k^2 = \frac{1}{3}k_f^2 - k^2 = 0 \quad (2.10)$$

und die Schubfließgrenze k korreliert mit der Fließgrenze k_f demnach gemäß

$$k_f = \sqrt{3}k \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen des Spannungstensors in (2.10) ergibt sich die Vergleichsspannung nach von Mises zu

$$\sigma_{V, vM} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2] + 3(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} - k_f = 0 \quad (2.12)$$

2.2.3 Berechnung der Umformarbeit

Die folgenden Herleitungen zur Berechnung der Umformarbeit basieren in erster Linie auf Ausführungen zu der Thematik in [LAN95]. Demnach muss beim Strangpressen neben der für die Formänderung erforderlichen Arbeit auch solche geleistet werden, um die durch Änderung im Materialfluss hervorgerufenen Schiebungswiderstände sowie Reibungswiderstände zu kompensieren. Im Fall des Strangpressens wird beispielsweise die Richtung des Materialflusses in der Deformationszone des Presslings an der Schulter des Rezipienten vor dem Eingang in den Fließkanal der Matrize geändert. Reibung tritt darüberhinaus in den Kontaktflächen des Bolzens mit den Werkzeugen, nämlich der Rezipientenwand, der Pressscheibe und dem Fließkanal der Matrize sowie an der toten Zone auf, in der kein Materialfluss stattfindet. In Bild 2.2 werden diese Reibanteile verdeutlicht.

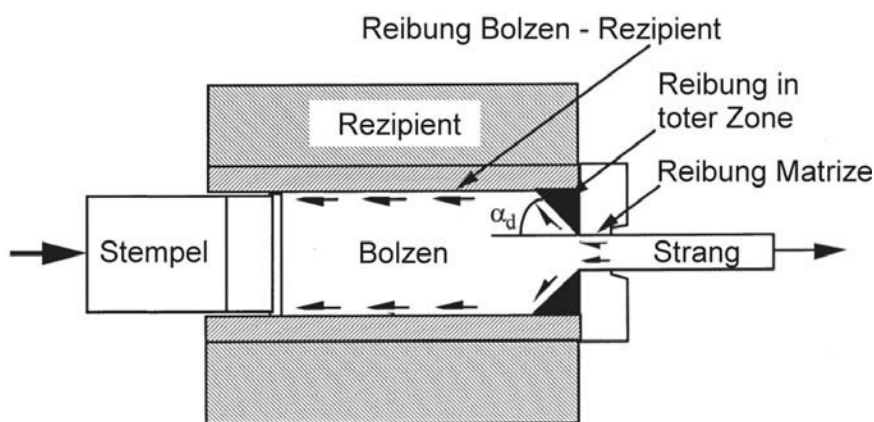


Bild 2.2: Reibung beim direkten Strangpressen (nach [SAH00])

Die gesamt zu leistende Umformarbeit setzt sich damit folgendermaßen zusammen:

$$W_{ges} = W_{id} + W_R + W_{sch} \quad (2.13)$$

wobei W_{ges} = gesamte Umformarbeit

W_{id} = ideelle Formänderungsarbeit

W_{R} = Reibungsarbeit

W_{sch} = Schiebungsarbeit

Die Gesamtumformkraft ergibt sich aus den einzelnen Anteilen demnach zu

$$F_{\text{ges}} = F_{\text{id}} + F_{\text{R}} + F_{\text{sch}} \quad (2.14)$$

Um das Verformungsverhalten eines metallischen Körpers berechnen zu können, werden in der Plastizitätsrechnung Verfahren der elementaren Theorie, der Schrankenverfahren sowie der Finite-Element-Methode (FEM) angewendet [DOE10]. Während bei den Schrankenverfahren eine möglichst exakte Lösung durch schrittweise Näherungen an definierte Randbedingungen angestrebt wird, werden für die Beschreibung der Zustände in der Umformzone bei Anwendung der elementaren Theorie modellhafte Betrachtungen entworfen. Unter der Annahme, dass das betrachtete Volumenelement sich während der Umformung nicht ändert, wird für das direkte Strangpressen das Scheibenmodell eingesetzt. Durch die Beständigkeit der Volumens sind die Geschwindigkeitsvektoren konstant und neben der Zeit nur von der dritten Ortskoordinate abhängig, die für das Strangpressen der Richtung der Stempelbewegung entspricht. Das Geschwindigkeitsfeld kann unter Anwendung des Gesetzes der Volumenkonstanz erhalten werden, wie auch die Formänderungsgeschwindigkeiten. Demnach verbleiben für die Lösung zwei Unbekannte, wobei für das Scheibenmodell eine die Geschwindigkeit parallel zur Beanspruchungsrichtung ist. Die dazu radial angeordneten Hauptnormalspannungen σ_z und σ_r sind hingegen eine Funktion der Zeit t und der Dicke z des betrachteten Volumenelements. Für die Lösung wird die Fließbedingung nach Tresca verwendet, um die Hauptnormalspannungen berechnen zu können. Die Fließspannung k_f für den Werkstoff als Funktion des Umformgrads φ , der Umformgeschwindigkeit $\dot{\varphi}$ und der Umformtemperatur ϑ muss bekannt sein. Sie kann in Zug- oder Stauchversuchen unter Einhalten des einachsigen Spannungszustands ermittelt werden [FRI10] und ergibt sich zu

$$k_f = \frac{F}{A_0} \cdot e^{\varphi} \quad (2.15)$$

wobei F = ermittelte Umformkraft

A_0 = Querschnittsfläche vor der Umformung

$\varphi = \ln \frac{l_1}{l_0} = \text{Umformgrad}$

Die einzelnen Anteile der gesamt aufzubringenden Umformkraft im Strangpressen ergeben sich aus dem Scheibenmodell wie folgt. Für die getroffenen Annahmen und die Herleitung wird auf [DOE10] S. 175 ff. und 627 ff., sowie [LAN95] S. 13.10 ff. und für eine Übersicht der Berechnungsansätze auf [HEN78] S. 441 ff. verwiesen.

Ideelle Umformkraft

$$F_{id} = A_0 + k_{fm} + \varphi_{max} \quad (2.16)$$

mit A_0 = Ausgangsquerschnittsfläche des Scheibenelements

k_{fm} = arithmetisch gemittelte Fließspannung

$\varphi_{max} = \ln\left(\frac{A_1}{A_0}\right)$ = Hauptumformgrad

Reibungskraft

Wie aus Bild 2.2 ersichtlich wird, ist die im Prozess zwischen dem Umformgut und den Werkzeugen entstehende Reibungskraft zu unterscheiden in den Teil $F_{R,W}$, der zwischen dem Bolzen und der Rezipientenwand entsteht, sowie dem Anteil $F_{R,S}$, der an der Schulter des Blockaufnehmers anfällt:

$$F_R = F_{R,W} + F_{R,S} \quad (2.17)$$

wobei

$$F_{R,W} = \Pi \cdot d_0 \cdot l \cdot \mu \cdot k_{f0} \quad (2.18)$$

mit d_0 = Durchmesser des Bolzens

l = Länge des Bolzens

μ = Reibungskoeffizient nach dem Coulomb'schen Reibmodell

k_{f0} = Fließspannung zu Beginn der Umformung

und

$$F_{R,S} = k_{fm} \cdot A_0 \cdot \varphi \cdot \frac{2\mu}{\sin 2\alpha} \quad (2.19)$$

mit k_{fm} = über den Umformvorgang gemittelte Fließspannung

A_0 = Querschnittsfläche des Bolzens

φ = Umformgrad

α = Öffnungswinkel der Rezipientenschulter

Schiebungskraft

Die zur Überwindung der inneren Schiebungswiderstände aufzubringende Schiebungskraft ist definiert durch

$$F_{\text{Sch}} = \frac{2}{3} \cdot A_0 \cdot k_{fm} \cdot \widehat{\alpha} \quad (2.20)$$

mit $\widehat{\alpha}$ = Öffnungswinkel der Rezipientenschulter, Angabe im Bogenmaß

Gesamtumformkraft

Die gesamt aufzubringende Umformkraft ergibt sich demnach nach (2.14) unter Einsetzen der einzelnen Anteile aus (2.16) bis (2.20) zu

$$F_{\text{ges}} = (A_0 + k_{fm} + \varphi_{max}) + (\Pi \cdot d_0 \cdot l \cdot \mu \cdot k_{f0}) + \left(k_{fm} \cdot A_0 \cdot \varphi \cdot \frac{2\mu}{\sin 2\alpha} \right) + \left(\frac{2}{3} \cdot A_0 \cdot k_{fm} \cdot \widehat{\alpha} \right) \quad (2.21)$$

2.2.4 Verlauf der Umformkraft während des direkten Pressens ohne Schale

Wie aus Gleichung (2.21) ersichtlich wird, ist die beim direkten Strangpressen aufzubringende Gesamtumformkraft neben den Ausgangsabmessungen des Bolzens und der mittleren Fließspannung bezüglich der Kompensierung der Reibungsverluste in besonderem Maße vom Umformgrad und der Bolzenlänge abhängig. Weil die letzteren beiden Größen über den Pressvorgang variieren, ist der Betrag der Umformkraft über den Verlauf des Pressvorgangs nicht konstant. Ihr Verlauf in Abhängigkeit vom Stempelweg für den Fall des Pressens ohne Schale, d.h. des Einsatzes einer Pressscheibe im Durchmesser des Aufnehmers, ist im untersten Teilbild in Bild 2.3 als Stempelkraft dargestellt.

Nach dem Einlegen des Bolzens zu Beginn wird die Pressscheibe durch den Stempel auf den Pressling gedrückt. Während des Anstauchvorgangs wird der Bolzen derart verformt, dass er unter Zunahme seines Durchmessers allseitig an die Wandung des Blockaufnehmers gepresst wird. Die Stempelkraft steigt in diesem Schritt zügig an, bis die Fließgrenze des Umformguts und die Adhäsionsreibung überschritten werden. Damit beginnt der eigentliche Umformprozess - das Auspressen des Strangs aus der Matrize - währenddessen die aufzubringende Umformkraft über den Stempelweg kontinuierlich sinkt. Der hohe Kraftbedarf während des Anstauchvorgangs ist darauf zurückzuführen, dass für die Aktivierung des Materialflusses hohe Haftreibungsverluste kompensiert werden müssen, die in erster Linie im Kontakt zwischen Bolzen und Rezipientenwand anfallen. Die Reibungsverluste in der Matrize sind dahingegen vernachlässigbar [SIE01]. Die Abnahme der Stempelkraft spiegelt diesen Zusammenhang wider, da mit zunehmendem Stempelverfahrweg der im Rezipienten verbleibende Bolzenrest kürzer und die damit einhergehenden Reibungsverluste geringer werden.

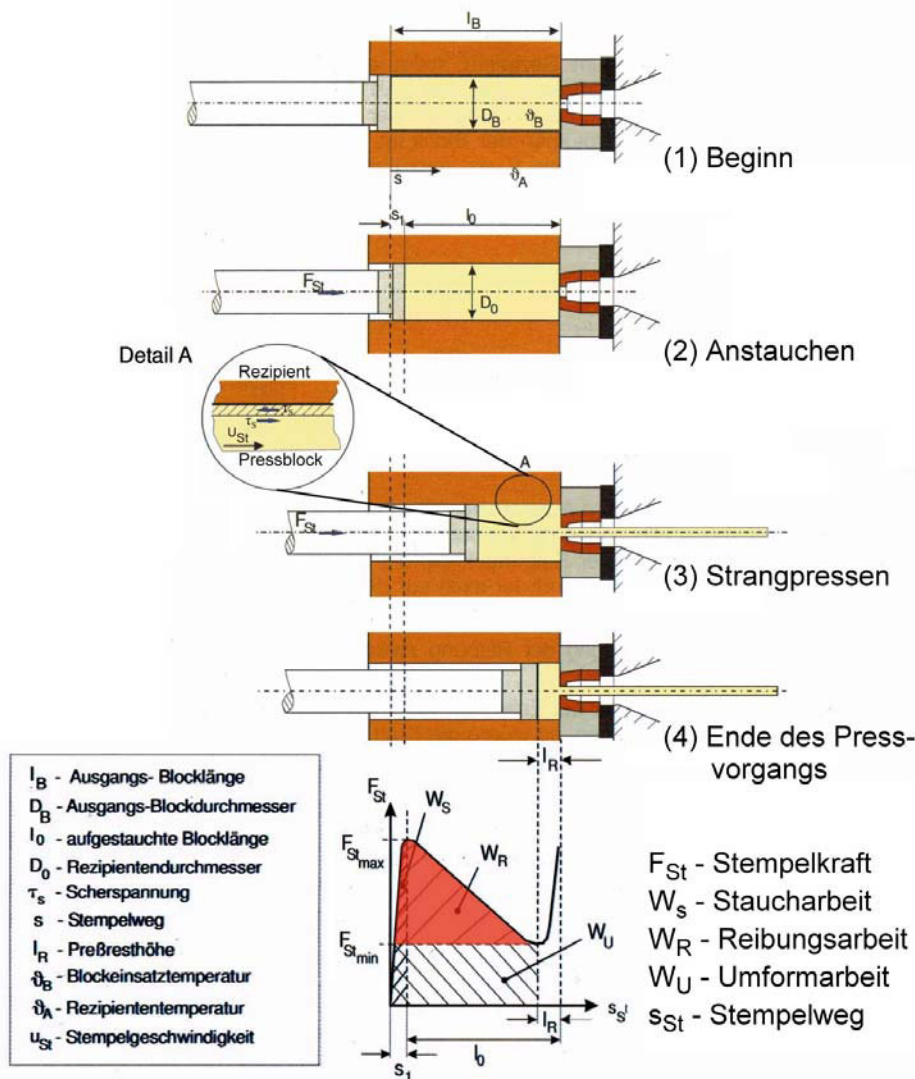


Bild 2.3: Verlauf der Gesamtumformkraft in Abhängigkeit vom Stempelweg beim direkten Pressen ohne Schale (nach [SIE01])

Die Umformkraft sinkt solange, bis in Abhängigkeit vom Presswerkstoff, der Umformtemperatur und des Umformgrads ein Pressrest verbleibt, aus dem nur mit stark steigendem Kraftaufwand das Material weiterhin in den Fließkanal der Matrize gelangt. Deshalb wird der Pressvorgang üblicherweise vorher abgebrochen und der Pressrest entfernt.

Betrachtet man den zur Überwindung der Reibung an der Aufnehmerwand zu erbringenden Anteil der zu leistenden Arbeit W_R im untersten Teilbild in Bild 2.3 so wird deutlich, dass dieser beim direkten Pressen ohne Schale gerade während des Anstauchens einen Großteil der gesamt zu leistenden Arbeit ausmacht. Bis zu 2/3 der während des Anstauchens maximal aufzubringenden Stempelkraft entfällt auf die Kompensierung der Reibungsverluste im Rezipienten. Damit wird das Potenzial einer Reduzierung der Verluste deutlich: Geringere Umformkräfte wären aufzubringen. Pressen könnten hinsichtlich ihrer Leistung kleiner und wirtschaftlicher ausgelegt werden bzw. mit vorhandenen Maschinen Güten höherer Festigkeiten verpresst werden.

2.3 In der Warmumformung herangezogene Reibmodelle

Um die Reibungszustände in Umformprozessen zu beschreiben, werden im Anwendungsfeld der Massivumformung unterschiedliche Modelle herangezogen. In Gleichung (2.21) wird zur Berechnung der Reibanteile an der Gesamtumformkraft der Reibkoeffizient des Coulomb'schen Reibmodells μ angesetzt. In diesem Modell ergibt sich die Reibkraft F_R zwischen zwei Körpern aus dem Produkt aus wirkender Normalkraft F_N und dem Reibkoeffizienten μ [SAH00] nach

$$F_R = \mu \cdot F_N \quad (2.22)$$

Dieser Zusammenhang wurde durch eine Adaption der wirkenden Normalspannungen anstelle der Kräfte zum Reibzahlmodell weiterentwickelt [DOE10]:

$$\tau_R = \mu \cdot \sigma_N \quad (2.23)$$

wobei τ_R = einwirkende Reibschubspannung und

σ_N = Normalspannung im betrachteten Kontakt

Damit entspricht das Reibzahlmodell einer Anwendung des Coulomb'schen Gesetzes auf den Wirkungsort. Beide Modelle sind sehr gut geeignet, um Vorgänge bei geringen vorherrschenden Normaldrücken zu beschreiben. Liegen die Normalspannungen im Bereich der Fließgrenze der Werkstoffs und herrschen hohe Reibungskräfte durch Adhäsion vor, können beide nicht mehr angewendet werden, da die Schubfließgrenze k nicht in die Modelle einbezogen ist. Unter Anwendung der Fließbedingung nach Tresca und der Betrachtung des Systems im einachsigen Spannungszustand lässt sich die Grenze der Anwendbarkeit beider Modelle berechnen. Es ergibt sich

$$\tau_R = \mu \cdot k_f = \mu \cdot \sqrt{3} \cdot k \quad (2.24)$$

Unter der Anwendung der Grenzbedingung, dass die maximale Reibschubspannung die Schubfließgrenze erreicht, gilt dann:

$$\tau_{R_{\max}} = k \quad (2.25)$$

Daraus folgt, dass

$$\mu_{\max} = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot k = 0,577 \cdot k \quad (2.26)$$

Damit ist der Betrag des Reibungskoeffizienten im Modell nach Tresca auf rund 58% der Schubfließgrenze des jeweiligen Materials beschränkt.

Um hingegen die Bedingungen der Massivumformung abbilden zu können, wurde das Reibfaktormodell formuliert, das die Schubfließgrenze k durch Multiplikation mit einem konstanten Reibfaktor m mit der Reibschubspannung τ_R verknüpft [DOE10]:

$$\tau_R = m \cdot k \quad (2.27)$$

Das Modell zeigt Vorteile bei der Anwendung auf Verfahren, bei denen hohe Normalspannungen vorliegen, wie es z.B. beim Strangpressen gegeben ist. Liegt Adhäsion zwischen den Partnern vor, wird der Haftzustand sehr gut durch den Reibfaktor $m = 1$ abgebildet. Nachteilig ist, dass für das Modell die Reibschubspannung τ_R als konstant und damit als unabhängig von der Normalspannung σ_N betrachtet wird. In den Fließbedingungen ist jedoch definiert, dass der Betrag der Reibschubspannung nur bis zum Beginn des plastischen Fließens zu- und der Reibwert bei hohen Normalspannungen deshalb abnimmt. Dieser Effekt wurde empirisch belegt, so dass gilt, dass das Reibzahlmodell die Reibung bei geringen, das Reibfaktormodell hingegen jene bei hohen Flächenpressungen gut beschreibt [KÖN06].

Um ein allgemein gültiges Modell zu entwickeln, zog Orowan zur Berechnung bei geringen Flächenpressungen beim Rollen von Stahl die Abhängigkeit von der Normalspannung nach dem Coulomb'schen Gesetz und bei hohen eine konstante Reibschubspannung nach dem Reibfaktormodell heran [ORO43]. Die Bedingungen sind jedoch im Übergang zwischen beiden Modellen durch einen unstetigen Verlauf der Reibschubspannung nicht ausreichend beschrieben. Um im Übergangsbereich zwischen beiden genannten Modellen die Reibbedingungen abbilden zu können, wurde durch Shaw ein weiterer Zusammenhang formuliert [SHA63]:

$$\frac{\tau_R}{k} = \sqrt[n]{\tanh\left(\frac{\mu \cdot \sigma_N}{k}\right)^n} \quad (2.28)$$

wobei n = ganzzahliger Koeffizient

Es konnte anhand von Extrusionsversuchen mit Plastilin gezeigt werden, dass durch eine Anpassung des Koeffizienten n der Verlauf des empirisch ermittelten Reibungskoeffizienten angepasst werden kann. Ein Defizit des Modells ist hingegen, dass engräumig wirkende variable Einflüsse wie z.B. die Fließgeschwindigkeit nicht betrachtet werden [DOE10].

Um über den gesamten Bereich der Kontaktnormalspannungen und unter Einbeziehung der realen Kontaktfläche die Bedingungen abbilden zu können, wurde durch Wanheim et al. ein allgemeines Reibmodell formuliert [WAN74]. Dafür wurde die

Reibschubspannung mit der Schubfließspannung über einen konstanten Reibfaktor und das Verhältnis zwischen wahrer und scheinbarer Kontaktfläche korreliert:

$$\tau_R = f \cdot \alpha \cdot k \quad (2.29)$$

wobei f = Reibfaktor mit $0 \leq f \leq 1$

α = Verhältnis zwischen wahrer und scheinbarer Kontaktfläche

Neben den beschriebenen Reibmodellen wurden in den letzten Jahren eine Vielzahl weiterer Ansätze zur Beschreibung der Reibbedingungen speziell im Anwendungsfeld der Umformtechnik wie dem Blechumformen [GRU09] und der Massivumformung [BEH11] entwickelt, wobei ungeschmierte [LEU11] als auch geschmierte [YAN07] Kontakte betrachtet wurden. Weil für die Beschreibung umformtechnischer Prozesse in erster Linie das Coulomb'sche Reibmodell, das Reibfaktormodell und das allgemeine Reibgesetz nach Wanheim zur Anwendung kommen [TAN02], wird an dieser Stelle nicht weiter auf die anderen Modelle eingegangen.

2.4 Ermittlung der Reibbedingungen für das Strangpressen

Sollen die im Strangpressablauf vorherrschenden Reibbedingungen analysiert werden, ist die Untersuchung im industriellen Prozess nur bedingt dafür geeignet. Einerseits sind die Pressen üblicherweise nur bis zu einem bestimmten Grad instrumentiert, so dass die Reibungskräfte nicht voll erfasst werden können. Wenn das Ziel eine Beschichtung der Werkzeuge ist, wäre darüberhinaus die Schichtentwicklung und Erprobung direkt im industriellen Prozess neben dem Aufwand für die Beschichtungen auch hinsichtlich des Produktionsausfalls durch die Belegung der Presse sehr aufwändig und teuer. Deshalb nutzt man modellhafte Versuchsaufbauten, die einerseits eine Vereinfachung der Versuchsdurchführung hinsichtlich der Größe der zu beschichtenden Geometrien und des Versuchsaufwands und andererseits eine Beanspruchung des Tribokollektivs bieten sollen, die die im realen Prozess geltenden Randbedingungen wie Flächenpressung und Relativgeschwindigkeit der Reibpartner ausreichend abbilden sollen. Dabei ist die Anwendung eines mehrstufigen Verfahrens sinnvoll, in dem zuerst grundlegende Versuche mit einem stark vereinfachten Aufbau und Probengeometrien durchgeführt werden [DET02].

Durch die Anwendung dieser Methode sollten in dieser Arbeit die grundsätzliche Eignung einzelner Schichtentwicklungsansätze überprüft werden. Aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen konnten dann mit einer Auswahl an Schichtsystemen Versuche durchgeführt werden, die Bedingungen der vorgesehenen Anwendung besser abbildeten, um eine Beurteilung des tribologischen Verhaltens der Schichten in der Paarung mit unterschiedlichen Umformwerkstoffen zu analysieren. Abschließend sollte die Tauglichkeit und der Nutzen der Schichten für die Anwendung, die bis dahin die besten Ergebnisse gezeigt hatten, in einem Versuch erprobt werden, der möglichst exakt die Einsatzbedingungen abbildet.

Für die Analyse des Strangpressens sind bezüglich des Aufwands der Beschichtung und der Versuchsdurchführung in dieser Reihenfolge verwendete Prinzipien der Tribometerversuch (siehe Ausführungen unter 2.4.1 unten auf dieser Seite), der Stauchversuch (siehe Ausführungen unter 2.4.2 ab Seite 17) und der Pressversuch auf miniaturisierten Versuchsstrangpressanlagen (siehe Ausführungen unter 2.4.3 ab Seite 21). In Bild 2.4 sind die Prüf-schemata der Versuchsaufbauten verdeutlicht. In Anlehnung an [DET02] können bezüglich der Kategorisierung der tribologischen Untersuchung die ersten beiden Prinzipien der modellhaften Analyse und der Pressversuch der Überprüfung unter Nutzung der realen Systemstruktur zugeordnet werden.

Weiterhin wurden zur Betrachtung des Tribokollektivs Methoden der Modellbildung und der rechnergestützten Simulation eingesetzt (siehe Ausführungen unter 2.4.2 ab Seite 20). Sie wurden genutzt, um das Werkstoffverhalten unter den gegebenen Bedingungen genauer zu verstehen und die Prozesse besser beschreiben zu können. Umgekehrt wurden die in den Modellversuchen ermittelten Kennwerte genutzt, um die Qualität der Simulationen zu verbessern. In den anschließenden Abschnitten werden die einzelnen Versuchsprinzipien beschrieben und ihre Anwendung erläutert.

2.4.1 Tribometerversuch

Neben einer Vielzahl spezieller Probenkörperanordnungen sind zwei Prinzipien die am häufigsten eingesetzt zur Untersuchung tribologischer Paarungen im Tribometerversuch: Die rotatorische Prüfung im Kugel-Scheibe bzw. dem Stift-Scheibe-Aufbau (siehe Norm ASTM 99-05), sowie die Anordnung der Probenpaarung unter oszillierender Relativbewegung (siehe Norm ASTM G133-05) [HUT11]. Zur Analyse von Beschichtungen werden für ersteren Aufbau üblicherweise Scheiben beschichtet, die gegen einen kugel- oder stiftförmigen Körper rotiert werden (siehe Teilbild a in Bild

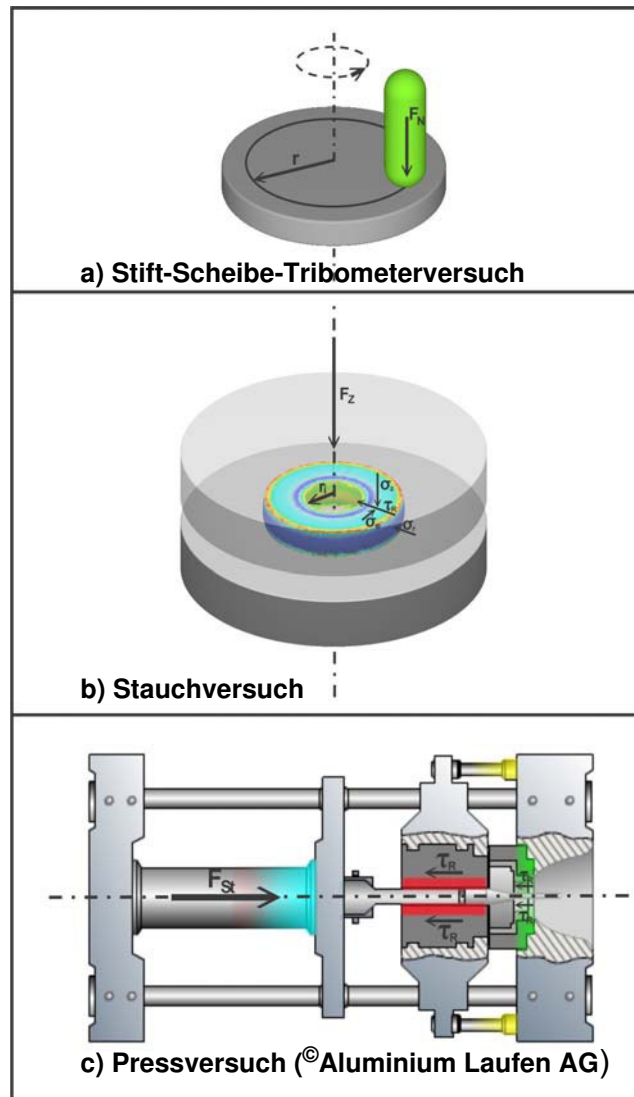


Bild 2.4: Versuchsschemata zur Ermittlung der Reibbedingungen

2.4). Die gewünschte Flächenpressung wird durch Belasten des Prüfkörpers mit einer Normalkraft realisiert. Die beschichteten Scheiben werden - falls notwendig - durch Schleifen und Lappen in ihrer Oberfläche auf die in der Anwendung eingesetzten Güte gebracht. Die Scheibe steht in diesem Aufbau für die in der Anwendung beschichtet eingesetzte Oberfläche, also z.B. die Mantelfläche des Rezipienten, und der Probenkörper für den zu verpressenden Bolzen.

Dem geringen Aufwand der Fertigung der hierfür einzusetzenden Probengeometrien und der Versuchsdurchführung steht jedoch die geringe Abbildungsmöglichkeit der Anwendungsbedingungen des Strangpressens gegenüber. So ist einerseits die Ermittlung des Reibkoeffizienten auf das Coulomb'sche Reibmodell beschränkt. Die Berechnung erfolgt durch die Messelektronik über die beaufschlagten Normalkraft F_N und das an der Antriebsachse der Scheibe gemessene Drehmoment M nach

$$\mu = \frac{M}{F_N \cdot r} \quad (2.30)$$

Weiterhin können die in der Anwendung vorherrschenden Bedingungen hinsichtlich Prüftemperatur und beaufschlagter Normalspannung vor allem im Stift-Scheibe-Versuch nicht direkt realisiert werden. Wird unter Normalspannungen und Temperaturen geprüft, die zu einer Überschreitung der Fließgrenze des stiftförmigen Prüfkörpers führen, knickt er aufgrund der durch die Reibung in der Kontaktfläche hervorgerufenen Scherbelastung ab. Nichtsdestotrotz können Bedingungen eingestellt werden, unter denen der Prüfkörper auf der Scheibe abradiert wird. Dadurch ändert sich die Kontaktfläche, was mit einer Reduzierung der Flächenpressung bei Beanspruchung unter einer konstanten Normalkraft und einem Anstieg des ermittelten Reibkoeffizienten einhergeht [WAN09]. Im Gegensatz zur Anwendung, in der Scherreibungszustände vorherrschen, kommt im Tribometerversuch darüberhinaus durch die hohen Hertzschen Pressungen, die zu Beginn des Versuchs durch den punktförmigen Kontakt des rund geschliffenen Stifts bzw. der Kugel hervorgerufen werden, eine ritzende Beanspruchung des Gegenkörpers hinzu [WAN09a].

Durch die vom Strangpressen unterschiedlichen Bedingungen des Versuchs kann aus den Ergebnissen von Tribometerversuchen nicht direkt auf das Verhalten einer Beschichtung in der Anwendung geschlossen werden. Es können aber Informationen über die grundsätzliche Eignung hinsichtlich ihres tribologischen Verhaltens (tendenzielles Reibverhalten gegen unterschiedliche Prüfkörperwerkstoffe, Verschleiß und Adhäsionsneigung des Prüfkörpers) und der Festigkeit der Schicht (Adhäsion und Kohäsion) unter Scherbeanspruchung erhalten werden.

In der Literatur ist die Anwendung des Tribometerversuchs beschrieben, um das Verhalten von Presswerkstoffen gegen üblicherweise für die Matrize und die innere Büchse des Rezipienten eingesetzte Warmarbeitsstähle und alternative Werkstoffe zu untersuchen. In [MUR13] wurden beispielsweise in einem oszillierenden Aufbau Stifte aus der Legierung AlMg2,5 u.a. gegen X40CrMoV5-1 sowie gegen yttriumoxidstabil-

sirtes Zirkoniumdioxid, einen Inconel- und einen WC-Co-Werkstoff abradert. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 550 °C durchgeführt, die damit oberhalb der üblicherweise beim Pressen der Legierung eingesetzten Temperaturintervallen von ca. 430 bis 490 °C für den Bolzen sowie 370 °C für den Rezipienten [AKE06] lag. Der ermittelte Reibungskoeffizient lag für den Warmarbeitsstahl mit konstant ca. 0,4 deutlich niedriger als die Werte der Paarungen mit der Nickelbasislegierung und dem Cermetwerkstoff. Für die beiden Letzteren stieg der Reibkoeffizient auf bis ca. 0,7 an. Dies ist auf eine erhöhte Adhäsionsneigung des Aluminiumwerkstoffs gegenüber diesen Werkstoffen und damit verbunden dem Auftreten von Stick-Slip zurückzuführen. Die Folge dieses Phänomens des wiederholten Übergangs von der Gleit- in Haftreibungszustände durch Adhäsion des Stifts an der Scheibe schlägt sich in stark schwankenden Reibungswerten nieder. Für das tribologisch günstigere Verhalten des Warmarbeitstahls wird hingegen eine schmierende Wirkung des tribooxidativ gebildeten Eisen(II,III)-oxids angeführt.

Derselbe Stahl wurde in [TER07] hinsichtlich seines Verschleißverhaltens im Einsatz als Matrizenwerkstoff beim Aluminiumstrangpressen untersucht. Um die Flächenpressung anwendungsnäher auszulegen, wurde hier die konventionelle Probenanordnung durch die Pressung eines Quaders auf die Mantelfläche eines Zylinders ersetzt. Letzterer steht hierbei für den Presswerkstoff (hier AlMgSi_{0,5}), der Quader für die Matrize. In einem ähnlichen Aufbau wurde in [BJÖ99] das Verschleißverhalten beschichteter und nitrierter Flachproben desselben Stahls untersucht, gegen die eine Walze aus Aluminium unter anwendungsnahen Temperaturen rotiert wurde. In anderen Arbeiten [HAN09] wurden hingegen Flachproben des Stahls 40CrMnMo7 auf Blechen der Legierung AlMg_{4,5}Mn oszillierend im Temperaturregime der Blechumformung gegeneinander gerieben und der Reibungskoeffizient der Paarung untersucht. Der Verlauf des Reibungskoeffizienten wurde in [RAN08] beim Gleiten von AlMgSi_{0,5} auf Stahlscheiben aus X38CrMoV 5-1 im Vakuum analysiert.

Darüberhinaus wurde in [Wan12] das Strangpressen von Aluminiumlegierungen grundlegend untersucht und der Tribometerversuch genutzt, um das Adhäsionsverhalten der Werkstoffe gegen Stähle zu untersuchen. Zu den Schwerpunkten der Thematik wurden Ergebnisse bezüglich des Temperatureinflusses auf die Reibpaarung [WAN10] und der Auswahl eines Modells für die Reibung im Matrizenfließkanal [WAN12a] veröffentlicht, sowie Überblicke über die Anwendung verschiedener Testprinzipien [WAN12b] und unterschiedlicher Reibmodelle [WAN12c] gegeben.

Nicht für die Warmumformung, sondern für die Anwendung im Aluminiumdruckguss wurde in [VIL11] wiederum das Verhalten des Warmarbeitsstahls X40CrMoV5-1 gegen AlCu₄MgSi untersucht und der Reibungskoeffizient in Abhängigkeit von der Nitrierung bzw. der Applikation einer nitridischen Schicht analysiert, die mittels Physical Vapor Deposition (PVD) appliziert worden war. Die Vorzüge von PVD-Schichten hinsichtlich einer erhöhten Verschleißfestigkeit wurde auch für die Anwendung auf Strangpresswerkzeugen in den letzten Jahren breit untersucht. Im Detail wird auf diese Arbeiten unter Punkt 2.5.3 ab Seite 24 eingegangen.

2.4.2 Stauchversuch

In Stauchversuchen können im Vergleich zum Tribometerversuch Bedingungen realisiert werden, die die Reibungsverhältnisse in der Massivumformung besser abbilden. In erster Linie geht dies einher mit der Tatsache, dass der Anwendung angenäherte Flächenpressungen und Normalspannungen erreicht werden [WAG99]. Ob hingegen die Umformgeschwindigkeit in einer der Anwendung vergleichbaren Größenordnung realisiert werden kann, hängt von der eingesetzten Prüfmaschine ab. Darüber hinaus ist der Umformgrad und die Oberflächenvergrößerung des Prüfkörpers im Stauchversuch deutlich geringer, als es beim Strangpressen üblicherweise der Fall ist [GRO13]. Trotzdem kann mit diesem Versuch eine bessere Abbildung der Anwendungsbedingungen im Vergleich zum Tribometerversuch erreicht werden. So kann z.B. die Beurteilung der Reibungszustände nach verschiedenen Modellen erfolgen, und die Scherfestigkeit der Beschichtung unter hohen Kontaktspannungen beurteilt werden.

Im Versuch wird ein zylinderförmiger Körper zwischen zwei parallelen Platten gestaucht. Der Stauchzylinder steht hierbei für das Umformgut, die Platten für das Werkzeug. Das Temperaturregime sollte dem der Anwendung angepasst gewählt werden. Die in den Stirnflächen des Körpers durch die Reibung in der Grenzfläche zu den Platten hervorgerufenen Scherspannungen hindern den Fluß des Materials in lateraler Richtung, so dass der Stirnflächendurchmesser über den Stauchvorgang in geringerem Maße zunimmt als der Äquatorialdurchmesser [DOE10]. Das Ergebnis ist eine konvexe Ausbauchung des Probenkörpers in Abhängigkeit vom Betrag der Reibung im Kontakt der Stirnflächen zu den Stauchplatten (siehe Bild 2.5).

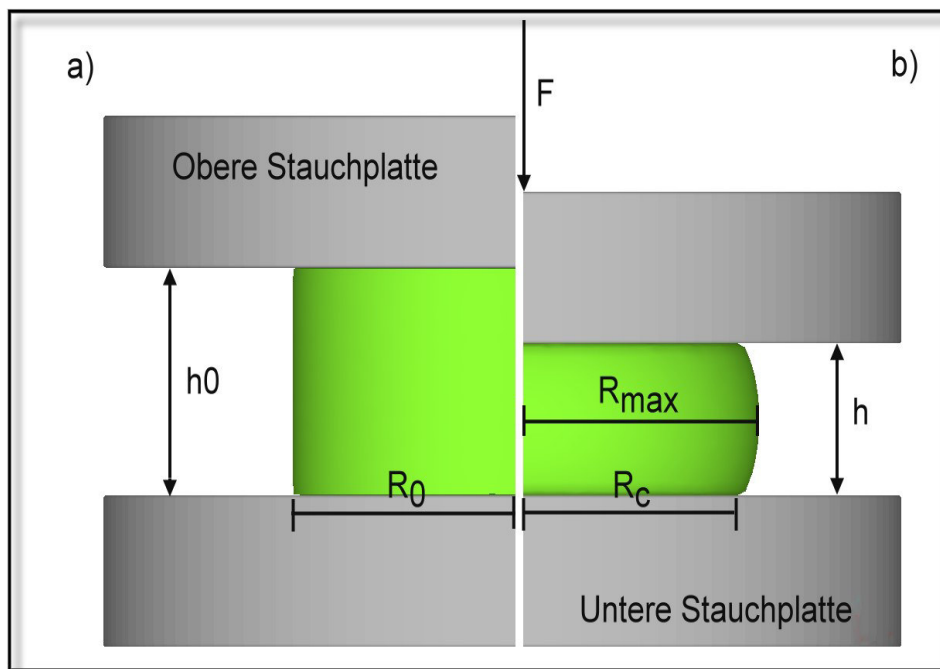


Bild 2.5: Formänderung des Probenkörpers im Zylinderstauchversuch: Ausgangsgeometrie zu Beginn des Versuchs (Teilbild a) und nach der Stauchung (Teilbild b), nach [HSU06]

Der Reibfaktor bzw. Reibungskoeffizient kann dabei auf zweierlei Art bestimmt werden: Im Stauchversuch nach Siebel und Pomp können durch eine kegelförmige Ausführung der Stauchwerkzeuge durch eine Variation des Kegelwinkels die tangential wirkenden Scherreibungsspannungen kompensiert werden. Wird die Probe ohne Ausbauchung gestaucht, so ist der Reibfaktor m gleich dem Tangens des Kegelwinkels [DOE10]. Andererseits kann auch über eine Analyse der Formänderung des Zylinders bezüglich der Änderung des Stirn- und Äquatorialdurchmessers R_c und R_{max} in Abhängigkeit von der Stauchhöhe und in Korrelation mit dem Startradius R_0 (siehe Bild 2.5) der Reibfaktor bestimmt werden. Die Methode wurde u.a. in [GEL81], [MAL03], [LI10] und [KAV11] angewendet. In Abhängigkeit vom Formänderungsvermögen des Werkstoffs treten jedoch ab bestimmten Umformgraden Risse im Probenkörper auf, so dass im Zylinderstauchversuch hohe Stauchgrade nur bedingt erzielt werden können.

Höhere Umformgrade lassen sich ohne Defekte erzielen, wenn anstelle eines Zylinders ein Ring als Stauchkörper eingesetzt wird. Die Reibbedingungen an der Stirnfläche des Rings zu den Platten wird anhand der Geometrieänderung des Rings in Abhängigkeit von der Stauchhöhe analysiert. Ist die Reibung gering, fließt das Material ausschließlich nach außen, der Innendurchmesser des Rings vergrößert sich kontinuierlich. Liegen hingegen hohe Reibschubspannungen vor, fließt das Material nach innen, der innere Radius des Ringes nimmt ab (siehe Bild 2.6). Abhängig von den vorherrschenden Reibungsbedingungen ändert sich die Lage des neutralen Radius R_n , der zwischen den Bereichen unterschiedlicher Fließrichtung liegt und an dem selbst kein Materialfluss auftritt.

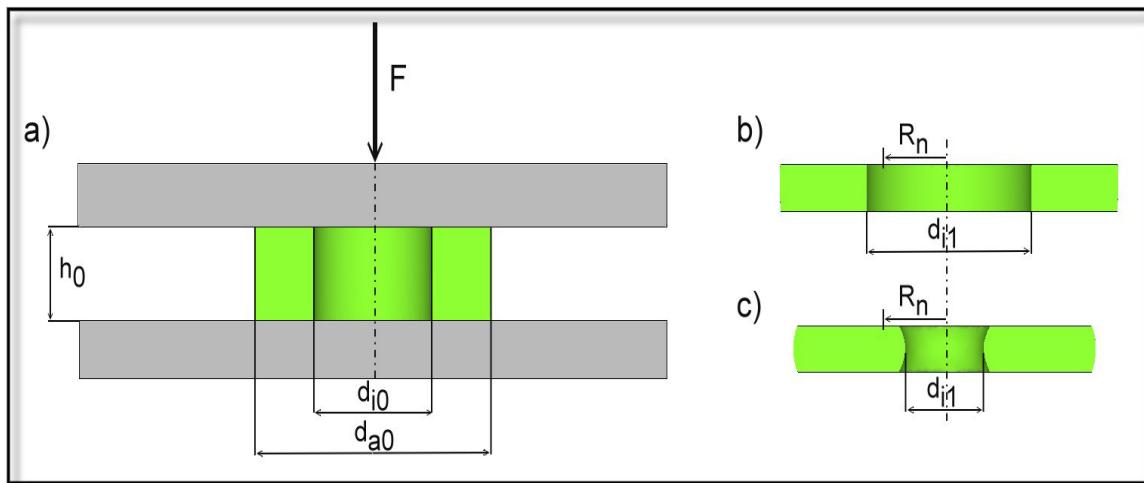


Bild 2.6: Probengeometrie im Ringstauchversuch (Teilbild a) und Formänderung in Abhängigkeit von den Reibungszuständen: niedrige Reibung - Teilbild b und hohe Reibung - Teilbild c, nach [KAC11]

Der Ringstauchversuch wurde ursprünglich durch Kunogi eingeführt, um die Reibungsbedingungen unter Einsatz verschiedener Schmiermittel in der Kaltumformung zu quantifizieren [MAN03]. Male und Cockcroft leiteten die Beschreibung der Formänderung empirisch aus Untersuchungen an verschiedenen Ringwerkstoffen her, die

unter unterschiedlichen Reibbedingungen gestaucht worden waren [MAL64]. Weil noch keine modellhafte Beschreibung der Formänderung verfügbar war, wurden Kalibrierkurven durch das Auftragen der Änderung des Ringinnendurchmessers über den Stauchgrad erstellt (siehe Bild 2.7).

Die Bestimmung des Reibungskoeffizienten sollte anhand dieser Kurven dadurch ermöglicht werden, dass die im Versuch ermittelte Formänderung in das Nomogramm eingetragen wird, und die Lage des Punktes in Relation zu vorgegebenen Kalibrierkurven gesetzt wird. Als Ringgeometrie wurde ein Ausgangsverhältnis von 6:3:2 von Außendurchmesser d_a zum Innendurchmesser d_i zur Höhe h_0 des Rings verwendet. Diese Geometrie wurde auch im Nachhinein häufig eingesetzt, weil sie einen guten Kompromiss zwischen der Nachweisbarkeit unterschiedlicher Reibbedingungen einerseits und der Untersuchung bis hin zu hohen Umformgraden andererseits bietet. Die Methode der Erstellung von Reibungskalibrierkurven und ihre empirische Validierung wurde in den folgenden Jahren fortgeführt und die Ergebnisse qualitativ und hinsichtlich der mathematischen Beschreibung gegenübergestellt und diskutiert (u.a. in [LEE72], [LIU72], [ABD81] und [DAN88]).

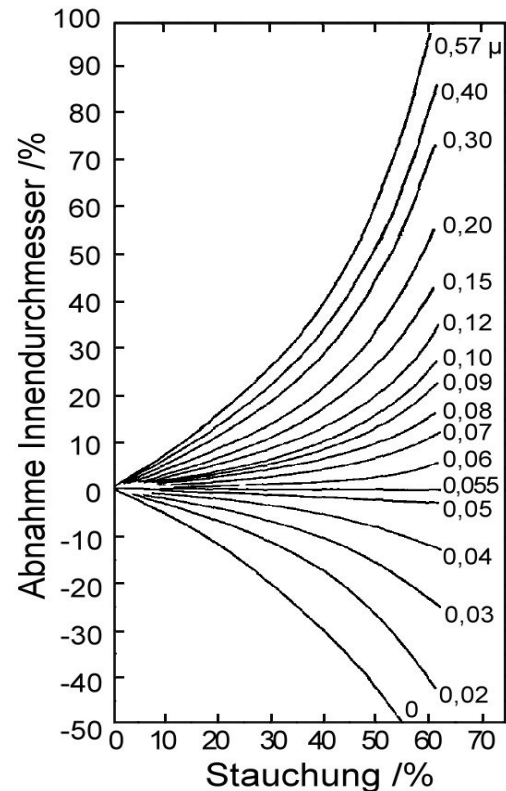


Bild 2.7: Reibungskalibrierkurven nach Male und Cockroft [MAL64]

Um eine umfängliche Beschreibung des Materialflusses und damit besser reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden in den nachfolgenden Jahren vielfach unterschiedliche Modellbildungsmethoden herangezogen. In [AVI64] wurde beispielsweise für moderate Verfahrgeschwindigkeiten der oberen Stauchplatte eine Lösung erarbeitet, wobei die ermittelten Geschwindigkeitsfelder der Materialflüsse abseits des neutralen Radius noch nicht ausreichend die Realität abbildeten. Später wurden diese und die Variation der Lage des neutralen Radius in Abhängigkeit von den angenommenen Parametern wie Umformgeschwindigkeit etc. durch Berechnungen von Spannungsgleichgewichten [HAW67] und der Anwendung von Schrankenverfahren ([AVI78a] und [AVI78b]) konkretisiert. In letzteren Arbeiten floß bereits die ungleichmäßige Formänderung des Stauchrings ein, die sich vor allem beim Vorherrschen hoher Reibkräfte in Form einer konvexen Ausbauchung im Äquatorialdurchmesser ausgeprägt zeigt. Weil diese Geometrieänderung das Ergebnis der Variation des Innendurchmessers in Abhängigkeit vom Stauchgrad maßgeblich beeinflusst, muss sie in modellhaften Betrachtungen mit einbezogen werden, um die realen Bedingungen abbilden zu können. In [DEP72] wurde basierend auf der Herleitung in [AVI64] unter Verwendung von Näherungsverfahren ein Vorgehen beschrieben, um unter Ein-

beziehung der Ausbildung der Ausbauchung des Stauchrings Reibungskalibrierkurven zu erstellen. Um über den Stauchvorgang veränderliche Reibungsbedingungen abbilden zu können, wurden die Berechnungen in [DEP74] konkretisiert.

Mit Zunahme der Verfügbarkeit und Leistungsfähigkeit von rechnergestützten Analysen wurden seit den 1980'er Jahren die Beschreibungen der Formänderung im Ringstauchversuch verstärkt mit Methoden der Finiten Element Modellierung (FEM) bzw. Finiten Modell Analyse (FEA) berechnet. Dabei werden Werkstoffmodelle herangezogen, um über die definierten Zusammenhänge zwischen der Fließspannung und den Parametern Temperatur, Umformgrad und -geschwindigkeit etc. die Geschwindigkeitsfelder im Ring zu berechnen [MAR83]. Die Methoden wurden auf den Ringstauchversuch angewendet, um das Formänderungsverhalten von Werkstoffen unterschiedlicher Gruppen zu untersuchen, wie in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Tabelle 2.1: Anwendung finiter Elementmethoden auf den Ringstauchversuch

Werkstoff	Ziel	Quelle
-	Überprüfung der Formänderungen, Berechnung von Spannungszuständen in den Kontaktflächen und von Oberflächenvergrößerungen	[NOH10] [NOH11] [NOH11a]
-	Berechnung Fließkurven und Spannungsverteilungen	[NAN97]
20CrMnTi	Erstellung Kalibrierkurven	[XIA12]
Al, Cu, Messing, Bronze	Erstellung Kalibrierkurven	[SOF01]
AlSi12-SiC MMC	Berechnung von Spannungsverteilungen	[JOA12]
AlCu4Mg1	Erstellung Kalibrierkurven und Berechnung von Spannungsverteilungen	[BAB10]
AlMgSi1Cu	Erstellung Kalibrierkurven	[HUN07]
AlZn5,5MgCu	Bestimmung lokaler Umformgrade, Kalibrierkurven	[LIU06]
Nimonic 115	Erstellung von Kraft-Weg- und Kalibrierkurven	[SHA10]
Plastilin	Überprüfung der Formänderung an einem Modellwerkstoff	[SOF99] [MAN03] [ROB04]
Kupfer	Erstellen von Reibungskalibrierkurven und Berechnung von Umformkräften mit Schmiermitteln	[HAY05]
Stahl (n.n. spezifiziert)	Berechnung der Umformkraft und von Spannungsverteilungen	[PAT04]
TiAl6V4	Materialfluss, Erstellung Kalibrierkurven	[ZHU11]
verschiedene Stähle	Berechnung von Fließkurven	[KIM08]

Die einfache Handhabung des Ringstauchversuchs mit seinem Vorteil, die Reibungsbedingungen ohne weitere Instrumentierung wie Kraftmessungen etc. evaluieren zu können wurde genutzt, um die Eignung von Schmiermitteln für die Warmmassivformung von einer Vielzahl an Werkstoffen zu untersuchen. In [RAO93] wurde beispielsweise die Wirkung u.a. von Graphit, Zinkstearat und eines Glases beim Umformen von AlSi5 und Al4Mg von Raumtemperatur bis 400 °C untersucht und die Ergebnisse mit unterschiedlichen Kalibrierkurven ausgewertet und einander gegenübergestellt. In [LI00] und [SHA11] wurde hingegen die Reibungsminderung des Pressens von Titan- und Nickelbasislegierung unter Einsatz u.a. von Gläsern in Abhängigkeit von der Umformgeschwindigkeit bzw. -temperatur quantifiziert. Weiterhin wurde die Eignung von Molybdändisulfid ([TAN88] und [GOE91], Graphit ([DEP72] und [RAG94]) und Mineralöl ([HU00]) sowie hexagonalem Bornitrid [NGA08] analysiert. Häufig werden jedoch in den Arbeiten für gleiche Schmiermittelwerkstoffe deutlich variierende Reibungskoeffizienten bzw. Reibfaktoren ermittelt. Das liegt an der Vielzahl an Einflussfaktoren, die bei der Vorbereitung und der Durchführung der Versuche maßgeblich auf das Ergebnis einwirken können. Es ist bekannt, dass neben der Art der Konditionierung eines Schmiermittels (Aufbringung, Art des Trägermaterials, Kornform und -größe etc.) die Oberflächenbeschaffenheit sowohl der Stauchplatten als auch der Ringe sich deutlich auf die ermittelten Reibbedingungen auswirken können ([HU00], [SAH07] und [CRI11]). Auch die Orientierung der Entnahme der Ringe aus gepresstem Rohmaterial wurde untersucht und als signifikant auf die ermittelten Reibungsbedingungen wirkend eingestuft ([BHA81] und [CHI10]). Um die Störeinflüsse zu minimieren, wurden ihre Wirkungen in [DEV83] hinsichtlich der statistischen Signifikanz ihrer Einflüsse auf das Ergebnis untersucht und aus den Ergebnissen ein konkreter Leitfaden zur Durchführung des Ringstauchversuchs abgeleitet.

2.4.3 Pressversuch

Im Aufwand höher als der Tribometer- oder Stauchversuch, der Anwendung jedoch auch näher, liegt der Pressversuch auf miniaturisierten instrumentierten Pressen. Hier kann abschließend geprüft werden, wie die entwickelte Beschichtung sich unter den gegebenen Bedingungen hinsichtlich der Geometrie der in der Anwendung eingesetzten Werkzeuge (z.B. Anteile der einzelnen Werkzeugflächen wie Aufnehmerwand und -schulter sowie Matrize im Kontakt mit dem Umformgut an der Gesamtkontaktfläche etc.) verhält. Die beschichteten Oberflächen sind dabei klein genug, um nach dem Versuch hinsichtlich Verschleiß und Anhaftungen des Presswerkstoffs z.B. mittels Strahlanalytiken vermessen werden zu können. In [GAV09] wurde auf diese Art und Weise der Kraftaufwand beim Pressen von EN-AW 5083 in Abhängigkeit von den geometrischen Beschaffenheiten der Matrize wie Öffnungswinkel, Fließkanallänge etc. analysiert. Der Verlauf der Stempelkraft über den Weg in Abhängigkeit von der Länge des Presslings (Aluminium und Stahl) wurde in [BAK02] untersucht, wohingegen in [MA12] die Reibung im Fließkanal beim Pressen von EN-AW 6063 thematisiert wurde. Die Abhängigkeit der Reibungsbedingungen und des Verlaufs der Stempelkraft von der Temperatur beim Umformen von EN-AW 2024 wurde in [FLI03] beschrieben. In [SCH07] wurde die Wirkung unterschiedlicher Reibbedingungen zwi-

schen dem Bolzen aus EN-AW 6060 und den Werkzeugen auf den Materialfluss im Pressversuch bestimmt.

Weiterhin gibt es eine Vielzahl an Versuchsprinzipien, die die Bedingungen des Strangpressens abbilden sollen. Zwei Verfahren nutzen dafür das beidseitige Umformen eines Presslings. Im Double-Cup-Extrusion-Test (DCET, [GRO13]), der neben Untersuchungen in der Kalt- auch für die Warmumformung eingesetzt wird, wird ein runder Pressling in eine Matrize eingelegt, die mittig einen Dorn aufweist. Von oben wird dann der Probenkörper über einen Stempel mit einem Dorn gleichen Durchmessers wie der untere gestaucht. Der Pressling fließt um beide Dorne, wobei die Länge des Materialflusses bei gegebener Stempelkraft von den Reibungsbedingungen zwischen Umformgut und Werkzeugsatz bestimmt wird. In [GHO93] wurde mit diesem Prinzip die Reduktion der Reibungsverluste beim Pressen von Aluminium unter Einsatz von Zinkstearat im Vergleich zu einer Aluminatbeschichtung und Molybdändisulfid untersucht. Um für die Umformung von Stahl geeignete schmiermitteltragende Schichten zu qualifizieren, wurde der Test in [MLE11] eingesetzt. Im Prinzip zum DCET ähnlich ist der Double-Action-Extrusion-Test (DAET). Anstelle von Dornen als Umformwerkzeuge werden hier jedoch Matrizen beidseitig an einem Presskörper angesetzt und auf diesen aufgepresst. Der Versuch wurde u.a. dafür eingesetzt, um die Bedingungen im Fließkanal beim Pressen von EN-AW 7475 abbilden zu können ([WAN10a] und [WAN10b]).

2.5 Konzepte zur Reduktion von Reibung und Verschleiß

Werkzeuge sind beim direkten Strangpressen sehr hohen thermischen und mechanischen Belastungen ausgesetzt. Um die Beanspruchung hinsichtlich dem Verschleiß der Komponenten und der Reibung zwischen dem Umformgut und den Werkzeugen zu begrenzen, werden verschiedene Methoden zur Anpassung des Oberflächenkontakts angewendet, die im Folgenden erläutert werden.

2.5.1 Schmiermittel

Das direkte Strangpressen wird unterschieden in die Varianten Pressen ohne Schmiermittel mit und ohne Schale sowie mit Schmiermittel [SIE01]. Beim Verfahren mit Schale wird mit einer Pressscheibe gepresst, deren Durchmesser geringer als der des Pressbolzens ist. Dadurch gelangt nur Material aus dem Inneren des Presslings in den Strang, seine Oberfläche verbleibt an der Wandung des Blockaufnehmers. Damit wird gewährleistet, dass keine Verunreinigungen und Oxide in das Umformgut gelangen, die während des Vorwärmens und der Handhabung des Presslings beim Einlegen in den Aufnehmer entstehen. Die bei einem Wechsel des Pressguts notwendige Reinigung des Aufnehmers ist aufwendig und das Verfahren wird üblicherweise eingesetzt, wenn auf einer Presse überwiegend ein Werkstoff verarbeitet wird.

Beim Pressen mit Schmiermitteln werden diese eingesetzt, um durch Ausbildung eines stofftrennenden Films zwischen dem Umformgut und den Werkzeugsätzen die Reibungsverluste zu reduzieren und dem Aufbau von Material des Pressguts auf der Matrize vorzubeugen [BAU06]. Dabei muss das Schmiermittel die Werkzeuge ausrei-

chend benetzen, damit der Film während des Prozesses nicht abreißt bzw. das Mittel durch die hohen Drücke und Oberflächenvergrößerungen nicht aus dem Kontakt herausgedrückt wird.

Während beim Pressen von Aluminium üblicherweise ohne Schmierung gearbeitet wird, werden vor allem bei der Umformung von Buntmetallen, Stählen, Nickel sowie Titanbasislegierungen Schmiermittel eingesetzt. Nach [BAU06] sind dafür nur wenige Mittel geeignet, weil z.B. das bei Temperaturen unterhalb 300 °C gut geeignete Molybdändisulfid durch Oxidation bei den hohen Umformtemperaturen seine reibungsmindernden Eigenschaften verliert. Im Einsatz befinden sich demnach graphit- und bornitridhaltige Suspensionen auf Ölbasis, sowie im Fall des Pressens von Stählen und Nickelbasislegierungen nach dem Séjournet-Verfahren silikatische Gläser unterschiedlicher Zusammensetzungen, die direkt auf den Pressling aufgebracht werden. Erstere wurden in [NGA08] für die Anwendung im Schmieden von Aluminium untersucht, wobei vor allem bornitridhaltige Suspensionen auf Silikonölbasis sehr gute Ergebnisse zeigten. Die Gläser hingegen werden nach ihrer Zusammensetzung so gewählt, dass sie bei der jeweiligen Umformtemperatur eine Viskosität aufweisen, die sowohl eine genügende Haftung auf dem Bolzen als auch eine ausreichende Scherbarkeit gewährleisten [BAU06]. Durch die Variation der Zusammensetzung im pentären System $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ und etwaiger weiterer Zuschläge wie Barium- oder Bleioxiden wird die Viskosität der Anwendung angepasst [BAR87].

2.5.2 Randschichthärten und Nitrieren

Das Temperatur-Druck-Regime, das für das Strangpressen der verschiedenen Werkstoffgruppen eingestellt werden muss, stellt neben den mit der Anwendung zwangsläufig einhergehenden Temperaturwechseln die Anforderungen an die für die Werkzeugsätze einzusetzenden Stähle. Durch das vorbeifließende Umformgut sind die Werkzeuge im direkten Kontakt wie die innere Büchse des Blockaufnehmers, die Pressscheiben und Matrizen darüber hinaus adhäsivem und abrasivem Verschleiß ausgesetzt. Für die Fertigung einschaliger Blockaufnehmer bei moderaten Umformtemperaturen kommen Kaltarbeitsstähle wie X45NiCrMo4 zum Einsatz, ansonsten werden Warmarbeitsstähle verwendet. Je nach zu verpressender Güte sind dies in erster Linie die Stähle X37CrMoV5-1 und X40CrMoV5-1 (entsprechend AISI H11 und H13), bei höheren Anforderungen an die Warmzeitstandsfestigkeit der austenitische Stahl X6NiCrTi26-15. Beim Verpressen von Bunt- und Schwermetallen sowie Titan werden darüber hinaus zum Erreichen weiter erhöhter Anlasstemperaturen cobaltlegierte Stähle wie X20CoCrWMo 10-9 sowie Nickel- und Cobaltbasislegierungen (Inconel 718 bzw. Stellite HS21) eingesetzt [KOR99].

Um die genannten Anforderungen bezüglich der Härte und Verschleißfestigkeit der Stähle zu erreichen, ist eine Erhöhung der Oberflächenhärte nach dem Vergüten ein gängiges Verfahren. Die beim Verpressen von Aluminiumbasislegierungen häufig eingesetzten Güten X37CrMoV5-1 und X40CrMoV5-1 werden meist nitriert, wobei neben der Erhöhung der Oberflächenhärte auch einem Anhaften und Aufbauen von Umformgut eine bestimmte Einsatzzeit lang vorgebeugt werden kann [BAU06]. Ein mehrfa-

ches Nitrieren wurde hingegen mit einer Standzeitminderung durch eine erhöhte Heißrissbildung im Temperaturbereich des Strangpressens in Verbindung gebracht [GAS13]. Diese Heißrissneigung der Werkzeuge aus Stählen stellt hohe Anforderungen an die Temperaturführung des gesamten Blockaufnehmers, um einem Ausfall des Werkzeugs vorzubeugen [BEN08].

Auch durch das Nitrieren lässt sich der Verschleiß nicht verhindern. Bei hohen Flächenpressungen, wie sie beim Strangpressen vorliegen, läuft der Verschleiß der Warmarbeitsstähle tribooxidativ ab. Durch ein Erweichen des oberflächennahen Gefüges und damit einhergehend dem Abplatzen der an der Oberfläche gebildeten Oxidschichten tritt Verschleiß auf [WAN10b]. In [TER07] wurden die Verschleißseigenschaften von plasmanitrierten Proben aus X40CrMoV5-1 hinsichtlich des Einsatzes als Matrizenwerkstoff für das Pressen von Aluminiumbasiswerkstoffen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass auch auf den nitrierten Oberflächen Abrasion in erster Linie in Form von adhäsivem Verschleiß auftritt. Aufgrund dieser Verschleißerscheinungen besteht in der Anwendung des Strangpressens ein Bedarf an verschleißmindernden Werkzeugbeschichtungen.

2.5.3 Beschichtungen

Um das Zeitstandsvermögen der Werkzeuge zu erhöhen, kommen seit geraumer Zeit solche Beschichtungen zum Einsatz. Mittels Chemical Vapor Deposition (CVD) applizierte Schichten sind bereits seit den 1980er Jahren im Einsatz auf Umformwerkzeugen [BAR87]. Mit dem Aufkommen der Physical Vapor Deposition (PVD) werden inzwischen solche Beschichtungen vorrangig mit diesem Verfahren für die Anwendung appliziert. Es wurden in wissenschaftlichen Arbeiten in erster Linie konventionelle Werkzeugbeschichtungssysteme auf nitridischer und/oder boridischer Basis untersucht. So wurde in [BJÖ01] der Verschleiß von PVD-chromnitridbeschichteten Proben dem eines nitrierten Stahls X40CrMoV5-1 gegenübergestellt, wobei die Beschichtungen verglichen mit den Nitrierungen die Lebensdauer um eine Größenordnung verlängerten. In einem größer angelegten Versuchsrahmen wurde in [PEL11] das Einsatzverhalten mehrerer carbonitridischer und boridischer PVD-Schichten, einer CVD-Schicht und nitrierter Stähle miteinander verglichen. Die Gegenüberstellung des Verschleißverhaltens nitrierter und PVD-beschichteter Stähle wurde darüberhinaus in [COO04], [DOB04] und [TER07] veröffentlicht. Weiterhin wurden in [HAN95], [MÜL02], [PAN11] und [LUK12] nitridische Schichten sowie in [PFO00] Titandiboridschichtsysteme für den Einsatz auf Strangpresswerkzeugen hinsichtlich ihres Verschleißverhaltens analysiert.

Diese Beschichtungen weisen im Allgemeinen kein tribologisch günstiges Verhalten in dem Sinne auf, dass sie Reibungsverluste mindern können. Es handelt sich primär um harte, verschleißfeste Schutzschichten, die die Werkzeugstandzeit erhöhen. Herangehensweisen für die Entwicklung solcher Beschichtungen wurden für die Applikation auf Werkzeugen für die Kaltumformung wie des Durchziehens in [ANO02], [PAN05] und [NIL11], für das Stanzen in [KLO05] und [KLO10] sowie für das Napf-Rückwärts-Fließpressens in [KLO06] und [BOB09a] veröffentlicht.

Bezüglich ihres Reibverhaltens wurden in [LÓP05] und [ROD07] ZrN- und CrAlN-Schichten im Tribometerversuch gegen Al_2O_3 untersucht. Die ermittelten Reibungskoeffizienten lagen in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung und Temperatur in etwa zwischen 0,5 und 0,8. In [HEC96] hingegen wurden TiAlBN-Schichten tribologisch in der Paarung mit Aluminium, Bronze, Messing und dem Stahl 100Cr6 geprüft, wobei mit Ausnahme der Paarung mit Messing ebenfalls hohe Reibungskoeffizienten im genannten Bereich gemessen wurden. Diese relativ hohen Trockenreibungswerte von PVD-Werkzeugbeschichtungen wurden in [ANO09] damit erklärt, dass in den Schichten auch metallische Bindungsanteile vorliegen, die eine erhöhte Adhäsionsneigung gegenüber metallischen Reibpartnern hervorrufen.

Um mit PVD-Beschichtungen hingegen eine Reibungsminderung zu erzielen, wurden mittels PVD vanadiumhaltige Schichten appliziert. In [KUT04], [BOB09] und [BOB11] wird der Ansatz erläutert. Dabei wird der Effekt genutzt, dass das Vanadium im Einsatz oxidiert und durch Bildung des Vanadiumpentoxids V_2O_5 , das unter der Anwendungstemperatur eine geringe Härte aufweist oder sogar flüssig vorliegt, einen Schmierfilm tribooxidativ ausbilden kann. In den Arbeiten wurden in Tribometertests bei Temperaturen von 500 bis 700 °C über den Laufweg sinkende Reibungskoeffizienten μ von 0,2 bis 0,5 gegen Al_2O_3 [KUT04] sowie gegen die Stähle 100Cr6 und X5CrNi18-10 ([BOB09] und [BOB11]) gemessen. Weiterhin wurden Ergebnisse veröffentlicht, wonach mit unkonventionellen Schichtsystemen wie SrSO_4 [MUR06] und einer BaF_2 - CaF_2 -Kompositbeschichtung [STA08] relativ niedrige Reibungskoeffizienten im Bereich von 0,2 bis 0,3 für Hochtemperaturanwendungen realisiert werden konnten.

Im Gegensatz zu mit den Dünnschichtverfahren applizierten Schichten wurden über die Anwendung thermischer Spritzverfahren auf Werkzeugen für die Umformung nur wenige Ergebnisse publiziert. Dies liegt vermutlich an den hohen Anforderungen, die an Beschichtungen in diesem Einsatzfeld hinsichtlich der Haft- und Scherfestigkeit gestellt werden, die konventionell thermisch gespritzte Schichten vor allem im Vergleich zu PVD-Beschichtungen aufgrund ihres inhomogenen Aufbaus und ihrer inherenten Zugspannungen nur in geringerem Maße bieten. Die Veröffentlichungen erörtern darüber hinaus nicht die Funktionalität einer Reibungsminderung der applizierten Schichtsysteme, sondern in erster Linie das Ziel eines erhöhten Verschleißwiderstands. Diesen Aspekt thematisieren auch Arbeiten, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 708 „3D-Surface Engineering für Werkzeugsysteme der Blechformteilefertigung - Erzeugung, Modellierung, Bearbeitung“ veröffentlicht wurden ([TIL08] und [TIL10]). Der Kernaspekt dieser Arbeiten ist die Applikation lichtbogen- und hochgeschwindigkeitsflamngespritzter karbidhaltiger Verschleißschichten auf Tiefziehwerkzeugen. In der Massivumformung ist die Anwendung von atmosphärisch plasmagespritzten yttriumoxidstabilisierten Zirkoniumdioxidschichten (YSZ) in [BAU06] genannt. Es werden solche Schichten mittels Stabflammspritzens auf Strangpressmatrizen einfacher Geometrien sowie auf Pressscheiben appliziert. Die Schichten befinden sich im Einsatz beim Verpressen von Stählen [SAI13].

3 Konkretisierung der Aufgabenstellung

Schlussfolgernd aus den Ausführungen in Kapitel 2 kann festgestellt werden, dass für die Kompensation der während des direkten Strangpressens zwischen dem Umformgut und den Werkzeugen entstehenden Reibung erhebliche Anteile der Gesamtumformkraft aufzubringen sind. Hinsichtlich der Weiterentwicklung des Verfahrens bezüglich einer erhöhten Wirtschaftlichkeit ist eine Reduzierung der entstehenden Reibungsverluste anzustreben. Dieses Ziel sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch die Entwicklung von Beschichtungen erreicht werden, die mittels verschiedener Plasmaspritzverfahren appliziert wurden. Dabei sind die Anforderungen an die Beschichtungen, dass sie im Kontakt zu üblicherweise verpressten Leichtmetalllegierungen auf Aluminium- und Magnesiumbasis sowie Kupferlegierungen ein im Vergleich zum unbeschichteten Werkzeug günstigeres tribologisches Verhalten zeigen sollen. Die Temperaturen liegen für die vorgesehene Anwendung bei rund 350 °C für das Pressen der Magnesium- und rund 450 °C im Fall der höherfesten Aluminiumlegierungen, wohingegen beim Pressen von Kupferlegierungen Rezipiententemperaturen oberhalb 500 °C eingestellt werden. Unter diesen Bedingungen hinsichtlich der Temperaturen und der in der Anwendung vorherrschenden Flächenpressungen sollten die Beschichtungen ein reduziertes Adhäsionsverhalten der Presswerkstoffe und daraus folgernd in modellhaften Versuchen niedrigere Reibungskoeffizienten respektive Reibungsfaktoren zeigen. Für die Schichtprüfung wurde in Übereinstimmung mit dem in Kapitel 2.4 beschriebenen Vorgehen die Abfolge aus Vorversuchen zur grundsätzlichen Eignung der Schichten am Tribometer im Stift-Scheibe-Aufbau, dann die Durchführung von Ringstauchversuchen und abschließend die Überprüfung einzelner Schichten im miniaturisierten Strangpressversuch festgelegt.

Für die Beschichtung kommen hinsichtlich der in der Anwendung des Strangpressens befindlichen Werkzeuge die Oberflächen des Rezipienten und der Pressscheibe in Frage. Beide können mit marktgängigen Brennern beschichtet werden, wobei für den Blockaufnehmer ein Innenbeschichtungsprozess zum Einsatz kommen müsste, was bei den üblicherweise eingesetzten Innendurchmessern von 100 mm und größer problemlos möglich ist. Die Applikation von Schichten auf den Fließkanal von Matrizen mittels thermischen Spritzens ist hingegen aufgrund der ungünstigen Geometrien hinsichtlich der Durchmesser und eventuell vorhandener Hinterschnitte nicht zielführend. Hier müssten suboptimale Spritzwinkel in Kauf genommen werden, was angesichts der Haftung der applizierten Schichten ungünstig wäre. In Anbetracht der Anteile der Oberflächen am gesamten Werkzeugsatz, die mit dem Blockaufnehmer und der Pressscheibe zur Beschichtung vorgesehen wurden, ist jedoch bei grundsätzlicher Eignung der Beschichtung mit einem deutlichem Vorteil gegenüber unbeschichteten Werkzeugsätzen auch ohne eine Schichtapplikation auf der Matrize zu rechnen. Um die im Kontakt zwischen Werkzeug und Umformgut wirkenden Adhäsionsvorgänge zu beschreiben und daraus Konzepte zur Entwicklung reibungsmindernder Beschichtungen ableiten zu können, wird im folgenden Kapitel auf unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung von Adhäsionsreibungsvorgängen und verschiedene Schichtkonzepte bezüglich einer Reibungsminderung eingegangen.

4 Anforderung und Lösungsweg

Um das Ziel einer reibungsmindernden Beschichtung für Strangpresswerkzeuge zu erreichen, muss die Adhäsionsneigung der zu verpressenden Werkstoffe im Kontakt zu den Schichten minimiert werden. Im Folgenden wird auf die Grundzüge der Haftreibungsmechanismen eingegangen, die in [KÖH05] erläutert sind, und daraus verschiedene Lösungsansätze hergeleitet.

4.1 Erklärungsansätze für die Haftreibung

Grundsätzlich werden Adhäsionsvorgänge mit der Ausbildung von Bindungen zwischen den Reibpartnern erklärt. Haftreibungsvorgänge werden dabei beeinflusst durch die umgebende Temperatur, die Eigenschaften der sich berührenden Werkstoffe wie Härte, E-Modul und Kristallgitter, ihre Geometrie bezüglich der Oberflächenrauheit und der Kontaktfläche, die vorherrschenden Spannungen und weitere äußere Einflüsse wie die Kontaktzeit und eine eventuell vorhandenen Schmierschicht. In den einzelnen Wirkungsfeldern lassen sich demnach folgende Einflussfaktoren unterscheiden:

4.1.1 Kristallographische Eigenschaften

Metallische Werkstoffe mit kubischer Struktur weisen einen höheren Reibungskoeffizienten auf als hexagonal kristallisierende Werkstoffe. Erklärt werden diese empirisch gemachten Beobachtungen mit der gegenüber hexagonalen Metallen erhöhten Anzahl an Gleitsystemen im kubischen Kristallsystem. Dadurch ist ihre Duktilität erhöht, sie werden unter Druck- und Scherbelastung leichter deformiert. Damit nimmt die Kontaktfläche zwischen den Reibungspartnern zu, der Adhäsionskoeffizient steigt. Umgekehrt zeigen Metalle hoher Härte eine geringere Adhäsionsneigung.

Haben die kontaktierenden Partner unterschiedliche Gitterbindungstypen, ist die Anzahl der sich ausbildenden Bindungen auf eine geringere Anzahl beschränkt. Während beim Kontakt von Metallen relativ viele Metallverbindungsbrücken gebildet werden, sind im Fall des Kontakts zwischen einem Metall und einer oxidkeramischen bzw. karbidischen oder nitridischen Keramik nur die Ausbildung relativ weniger ionischer oder kovalenter Bindungen möglich. Damit fällt die Adhäsionsneigung zwischen den „artfremden“ Gittern zwischen Metallen und Keramiken niedriger aus als im Kontakt von Metallen.

4.1.2 Metallchemische und metallurgische Eigenschaften

Weiterhin wurde versucht, die Adhäsionsneigung der Metalle durch ihre Elektronenstruktur zu erklären. Demnach nimmt die Adhäsion in dem Maße zu, wie frei bewegliche Elektronen zur Ausbildung von Bindungen zur Verfügung stehen. Demnach wurde der Rollreibung- und Haftreibungskoeffizient im Vakuum mit der Elektronenstruktur korreliert, wobei die Metalle der B-Gruppe (entsprechend der 12. bis 14. Gruppe des Periodensystems wie z.B. Al, Sn und Zn) die höchste Adhäsionsneigung zeigten. Mit abnehmender Anzahl freier Elektronen entsprechend einer niedrigeren Gruppe im Periodensystem lag die Adhäsionsneigung tendenziell niedriger. Innerhalb

der Gruppe der Übergangsmetalle steigt hingegen die Adhäsionsneigung mit abnehmender Anzahl an d-Elektronen von Cu bis zum Ti stetig an. In [SUN97] wurde die Interaktionsfähigkeit bezüglich des Benetzungs- und Lösungsverhaltens von Kohlenstoff durch die Übergangsmetalle dadurch erklärt, dass mit zunehmender Anzahl der d-Elektronen-Vakanzen die Metalle eine erhöhte Fähigkeit zur Interaktion mit Bindungspartnern erhalten. Diese Erklärung kann ebenfalls herangezogen werden, um die Adhäsionsneigung der Übergangsmetalle zu erklären. Die Korrelation der Haftreibung mit der Elektronenstruktur aus Ergebnissen, die im Vakuum erhalten wurden, belegen jedoch, dass unter realen Bedingungen Oberflächeneigenschaften wie Oxidschichten etc. (siehe Ausführungen unter Punkt 4.1.5 auf Seite 29) ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Ein anderer Ansatz zur Erklärung der Adhäsionsneigung von Metallen ist die Betrachtung der Mischbarkeiten der Kontaktpartner. In [FRA78] wurde argumentiert, dass geringe gegenseitige Feststofflöslichkeiten der Kontaktpartner in einem günstigen tribologischen Verhalten bezüglich geringer Adhäsionsneigung und Verschleiß resultieren müsste. Dazu wurden für Titanbasislegierungen Gegenkörper aus magnesiumhaltigen Legierungen eingesetzt, weil Magnesium nur sehr geringe Löslichkeiten in Titan zeigt und umgekehrt [MUR86]. Die Ergebnisse der ausgewählten Paarungen bestätigte die Annahme eines günstigen tribologischen Verhaltens, wohingegen in [HAB70] keine allgemeingültige Abhängigkeit des Adhäsionsverhaltens von der gegenseitigen Löslichkeit abgeleitet werden konnte.

4.1.3 Temperatur und Kontaktzeit

Werden die Kontaktpartner erhöhten Temperaturen ausgesetzt, steigt die Adhäsionsneigung deutlich an. Neben einem Abfall der Härte, der wiederum zu einer zügigen Vergrößerung der Kontaktfläche und damit der vermehrten Ausbildung von Bindungen führt, wird die Adhäsion durch Diffusionsvorgänge gesteigert. Diese treten vermehrt ab einer Temperatur auf, die in etwa der Hälfte des Schmelzpunktes eines der kontaktierenden Partners entspricht [KÖH05]. Weil der Grad der Diffusion neben der Temperatur durch die Kontaktzeit gesteuert wird, begünstigt eine längere Haltedauer die Adhäsionsneigung zusätzlich.

4.1.4 Rauheit

Weil zwischen rauen Oberflächen ein Verhaken der Rauheitsspitzen auftritt, das während einer Relativbewegung der Oberflächen zueinander überwunden werden muss, wird im Allgemeinen mit steigender Oberflächenrauheit eine zunehmende Reibung beobachtet. Der vorherrschende Vorgang hierbei sind Mikroverschiebungen, die über elastische und plastische Deformation der Rauheitsspitzen abläuft. Umgekehrt wird argumentiert, dass die Kontaktfläche zwischen Partnern mit sehr geringer Rauheit bei hohen Flächenpressungen stark ansteigen kann, so dass wiederum die Adhäsionsneigung zunimmt. Eine generell gültige Aussage kann hier nicht getroffen werden, jedoch hat sich in der Anwendung des Strangpressens das Feinschleifen der Werkzeuge als zielführend erwiesen, um eine Adhäsionsneigung des Umformguts bestmöglich zu reduzieren

4.1.5 Oxidschichten

Die auf metallischen Körpern an Atmosphäre befindlichen Oxidschichten behindern die Ausbildung von Bindungen im Kontakt zweier Partner. Dadurch wird die Adhäsionsneigung reduziert, was umgekehrt durch Versuche an hochreinen Metallen unter artgleichem Kontakt im Vakuum bestätigt werden konnte. In diesem Fall liegen keine Randschichten vor, es kommt zu einem punktuellen Verschweißen der Partner und dadurch zu sehr hohen Adhäsionskräften. An Atmosphäre hingegen bilden sich oxidische oder sulfidische Schichten in Abhängigkeit vom Charakter der Metalle in Zeitintervallen von Sekunden bis wenigen Minuten aus [KÖH05]. Weiterhin wirken die Oxidschichten tribologisch günstig, weil sie unter Scherbeanspruchung eine geringe Festigkeit aufweisen und durch ein Abscheren schon bei niedriger Beanspruchung eine Relativbewegung der Kontaktpartner ermöglichen, wodurch der Adhäsionskoeffizient geringer ausfällt.

4.1.6 Normalkraft

Im Allgemeinen wird nur eine geringe Abhängigkeit der Adhäsion von der auf die Kontaktpartner wirkenden Normalkraft beobachtet. Das rührt daher, dass einzelne Kontaktstellen, die unter hoher Normalspannung beansprucht werden, bei einer zusätzlich einwirkenden Tangentialkraft die Fließgrenze überschreiten und die Bindungen zerstört werden. Erreichen die Flächenpressungen jedoch sehr hohe Werte, wie es im Fall der Massivumformung gegeben ist, kann durch Scherbeanspruchung die dünne Oxidschicht an der Oberfläche zerstört werden. Dadurch kommt es wiederholt zu rein metallischen Kontakten zwischen den Kontaktpartnern, was in der Ausbildung starker Bindungen und einer hohen Adhäsionsneigung resultiert.

4.2 Lösungsansätze für die Entwicklung reibungsmindernder Schichten

Aus den erläuterten gängigen Interpretationen zur Ausbildung von adhäsiv wirkenden Bindungen lassen sich mehrere Ansätze ableiten um Schichten zu entwickeln, die unter den Anwendungsbedingungen des Strangpressens die Adhäsionsneigung des Umformguts reduzieren sollen. Die Methoden lassen sich unterscheiden in die drei Ansätze Einsatz eines Werkstoffs mit fremdartigem, also kovalenten oder ionischen Bindungstyp, Aufbringen duktiler keramischer Schichtsysteme sowie von metallischen Werkstoffen mit begrenzter gegenseitiger Löslichkeit zum Umformwerkstoff.

4.2.1 Einsatz kovalent oder ionisch gebundener Keramiken

Wie unter 4.1.1 ausgeführt, kann durch den Einsatz von Werkstoffen, die einen kovalenten oder ionischen Bindungstyp aufweisen, die Adhäsionsneigung dieser Werkstoffe untereinander sowie gegenüber Metallen reduziert werden. Weiterhin wurden diese Schichtsysteme in der Vergangenheit häufig untersucht, um durch die Nutzung ihrer hohen Härte und E-Module einen geringen Verschleiß der Reibpartner zu erzielen. So wurden beispielsweise in [WAN88] die drei Oxidkeramiken Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 und die beiden Cermets WCCo sowie Cr_3C_2 -NiCr für den Einsatz auf Kolbenringen in Motoren appliziert. Die durchgeführten tribologischen Tests bei 350-400 °C ergaben

Reibungskoeffizienten zwischen 0,40 und 0,60 sowie geringe Verschleißraten. In [ZHA06] hingegen wurden konventionelle sowie agglomerierte nanoskalige WCCo-Werkstoffe plasmagespritzt und die Entwicklung des Reibungskoeffizienten gegen Si_3N_4 -Kugeln im Ball-on-Disc-Tribometer untersucht, wobei ein Anstieg des Reibungskoeffizienten von ca. 0,8 bei Raumtemperatur bis annähernd 1,2 bei 400 °C ermittelt wurde. Mittels PVD-Methoden wurden metallisch gebundene Titanitrid- bzw. Titancarbonitrid-Hartstoffbeschichtungen mit guten gleitreibmindernden Eigenschaften appliziert ([AIZ04], [KUT04] und [SUM05]). Dabei wurden die Schichtsysteme durch Ionenimplantation in ihrem Chemismus derart verändert, dass sie unter tribologischer Beanspruchung bei erhöhten Temperaturen durch Tribooxidation Phasen bilden, die den Reibungskoeffizienten senken.

4.2.2 Reibungsmindernde oxidkeramische Schichten

In eine ähnliche Richtung der temperaturaktivierten Reibungsminderung zielt die Applikation bestimmter unterstöchiometrischer oxidkeramischer Phasen der Übergangsmetalle Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob und Titan. Diese Übergangphasen, die durch einen unterhalb des stöchiometrischen Verhältnisses liegenden Anteil an Sauerstoffanionen im Kristallgitter charakterisiert sind, wurden nach dem Kristallographen Arne Magnéli benannt, der sie bereits 1953 anhand der Wolfram- und Molybdänoxide erstmalig beschrieben hat [MAG53]. Das Defizit an Sauerstoff im Gitter wird am Beispiel der Titanoxide durch die Schreibweise $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ mit $4 \leq n \leq 10$ für die an anderer Stelle [AND57] detailliert beschriebenen Phasen verdeutlicht. Die Phasen können durch die Reduktion des stöchiometrischen Rutil unter Wasserstoff ([KHA93] und [KOW09]) bzw. mit festen Reduktionsmitteln hergestellt werden [ZWE98]. Andererseits kann in Abhängigkeit von dem vorherrschenden Sauerstoffpartialdruck das thermodynamisch stabilste Titandioxid, der Rutil, auch über Abgabe von Sauerstoff aus der Kristalloberfläche bis in die Stabilitätsbereiche der Magnéli-Phasen reduziert werden, wenn durch erhöhte Temperaturen eine ausreichende Anregung des Gitters erfolgt ([AND57], [GAR88] und [BER04]).

Im Gitter der Magnéli-Phasen sind die Metallkationen in zwei Dimensionen oktaedrisch von Sauerstoffanionen koordiniert, wie es dem stöchiometrischen Verhältnis der Oxide, im Fall des Titandioxids also des Rutil bzw. Anatases, entsprechen würde. In der dritten Dimension hingegen sind diese Ebenen beidseitig über Oktaeder verknüpft, die ähnlich den Versetzungsebenen in metallischen Werkstoffen zu der kristallographischen Orientierung des Gitters geneigt und damit gestört sind. Diese Ebenen bilden Scherflächen, die nach einer Aktivierung durch Druck und Temperatur zu gleiten beginnen (siehe Teilbild b in Bild 4.1 auf Seite 31). Dabei durchlaufen die Phasen kristallographische Umwandlungen unter Zunahme des Sauerstoffgehalts bis hin zur voll stöchiometrischen Phase ([AND72] und [WOO82]).

Ende der 1980er Jahre wurde die Aktivierung der Scherebenen und die damit einhergehenden Scherungen in den Magnéli-Phasen mit den in der Praxis beobachteten niedrigen Gleitreibwerten und verschleißhemmenden Eigenschaften unterstöchiometrischer Titanoxidschichten in Verbindung gebracht [GAR88], und der Begriff „selbst-

schmierende Oxide“ geprägt. Dabei setzt die bereits erwähnte Aktivierung der Gleitebenen erst bei bestimmten Temperatur- und Druckbereichen ein [WOY05], wobei der Effekt reversibel ist und bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur verschwindet. Auf diese Beobachtungen folgten Untersuchungen mit der Zielsetzung, die Magnéli-Phasen verschiedener Oxide auf Substraten mittels Verfahren der PVD und des thermischen Spritzens abzuscheiden. So wurden in [Cui98] mittels Magnetronspütern abgeschiedene Magnéli-Phasen der Wolfram- und Vanadiumoxide untersucht. Im Fall des thermischen Spritzens wurden vor allem Titanoxide behandelt ([CUI98], [STO01], [BER04] und [WOY05]). Während in ersteren drei Arbeiten vor allem die Abscheidung der Magnéli-Phasen auf dem Substrat und die Untersuchung der Stabilitätsbereiche angestrebt wurde, wurden in [WOY05] neben den Titanoxiden auch Titan-Molybdän-Carbonitride in metallischen Binderphasen thermisch gespritzt und auf ihre Gleitreibung gegen Al_2O_3 im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C hin untersucht. In diesen Experimenten wurden bei 800 °C Reibungskoeffizienten von rund 0,28 im stationären Bereich nach dem Einlaufen gemessen, die signifikant unterhalb dem bei Raumtemperatur beobachteten Bereich von annähernd 0,35 lagen.

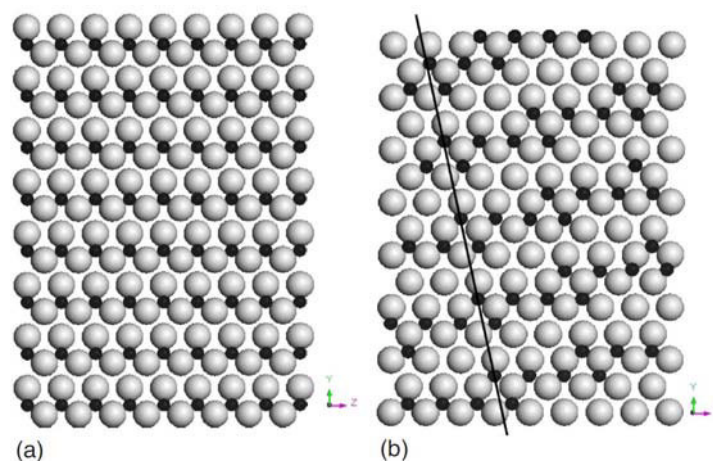


Bild 4.1: Gitter des stöchiometrischen Rutil (a) und der Magnéli-Phase Ti_4O_7 (b) mit gekennzeichnete Scherfläche (121) [LIB08]

In letzterer Arbeit wurden dabei zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Die hochgeschwindigkeitsflammgespritzten Carbonitride bilden im Einsatz der Beschichtung tribooxidativ Magnéli-Phasen aus, während die atmosphärisch plasmagespritzten Titanoxid-Phasen mit Zusätzen von Chromoxid schon während des Spritzvorgangs auf dem Substrat stabilisiert werden konnten. Das Vorhandensein der gewünschten Phasen wurde nur qualitativ mittels röntgendiffraktometrischen und ramanspektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen, ihr Gehalt jedoch nicht quantifiziert. Die Beimengung von Chrom(III)-oxid in den Spritzwerkstoff hat zur Folge, dass der oben genannte Mechanismus der Umwandlung der Magnéli-Phasen bis hin zu der stöchiometrischen Rutil-Phase im Einsatz der Schicht verhindert wird. Der Einbau von Cr^{3+} in das Rutilgitter führt zur Bildung sogenannter Andersson-Phasen [AND59], die im für die Bildung aus der Schmelze relevanten Temperaturbereich in Regionen von ca. 24

bis 42 Ma.-% Cr_2O_3 [WER74] als homologe Reihe gebildet werden. Ihr stöchiometrisches Verhältnis von Kationen zu Anionen ist zu dem der Magnéli-Phasen identisch, ihre Stöchiometrien können durch die Formel $\text{Ti}_{n-2}\text{Cr}_2\text{O}_{2n-1}$ mit $6 \leq n \leq 9$ beschrieben werden.

Eine entsprechende Stabilisierung erscheint für den Einsatz der thermisch gespritzten Beschichtungen in Hochtemperaturanwendungen notwendig, da im Fall des Einsatzes von Titanoxiden nach einer Umwandlung der Beschichtung in Rutil keine Gleitung in dessen Gitter mehr stattfinden kann und somit die reibmindernden Eigenschaften verloren gehen. Mit dieser Vermutung decken sich Beobachtungen, dass auf diese Weise in Rutil umgewandelte Beschichtungen zwar eine stärkere abrasionsschützende Wirkung aufgrund ihrer gegenüber den Magnéli-Phasen erhöhten Härte aufweisen, jedoch ihre Gleitreibwerte deutlich höher liegen ([GAR00] und [WOY00]). Die Ergebnisse von tribologischen Versuchen an atmosphärisch plasmagespritzten Andersson-Phasen wurden in verschiedenen Arbeiten ([STA08a],[STA08b], [BER09a] und [BER09b]) veröffentlicht. Bei hohen Gleitgeschwindigkeiten bis 10 m/s gegen Korundkugeln konnten im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C niedrige Reibungskoeffizienten zwischen 0,2 und 0,3 gemessen werden.

Um den Strukturtyp der Andersson-Phasen zu erhalten, ist der Einbau eines zweiten Kations in das Rutilgitter notwendig, wie er in [FLÖ70] am Beispiel des Chroms erläutert wird. Neben der Auswahl des richtigen Kations ist dieser Mechanismus die Grundvoraussetzung dafür, den Effekt der Gleitreibminderung durch eine Aktivierung der Scherebenen ähnlich dem Mechanismus der unterstöchiometrischen Magnéli-Phasen überhaupt zu erzielen. Es erfolgt zuerst ein interstitieller Einbau des Cr^{3+} -Ions in unbesetzte Oktaederlücken der TiO_6 -Polyeder der Rutilstruktur. Dadurch erfolgt eine Weitung dieser Lücken, und durch weiteren Einbau von Chrom entsteht eine zum Chrom(III)-oxid (Korundgitter) identische Substruktur. In der Umgebung dieser Gitterstörung werden bestimmte durch Ti^{4+} besetzte Plätze des Rutilgitters gleichwertig mit den Cr^{3+} -Plätzen der Korundsubstruktur. Nun erfolgt auch ein Einbau des Chromkations auf diesen Plätzen. Der Einbau des Chroms in das Rutilgitter erzeugt Störungen, die in zwei Dimensionen in Bezug zur inkorporierenden Rutilstruktur stehen. Diese Wadsley-Defekte lagern sich zusammen, weil so die Störung der Mutterstruktur in der dritten Dimension minimiert wird. Ab einer bestimmten Aktivierungstemperatur und Chromkonzentration kommt es zu einem Zusammenschluss dieser Defekte in Form zweidimensional unendlicher Scherstrukturpakete der Cr_2O_3 -Struktur. Diese Ebenen verursachen ebenso wie die kristallographischen Scherebenen der Magnéli-Phasen die Abscherung des Gitters und damit einhergehend die Minderung des Reibungskoeffizienten. Der Aktivierungsmechanismus erklärt die Temperaturabhängigkeit des auftretenden Effekts.

In [WER74] wird jedoch auf ein mögliches Problem der Chromstabilisierung der Magnéli- hin zu den Andersson-Phasen für den geplanten Einsatz der Beschichtungen unter hohen Temperaturen hingewiesen. In Hochtemperaturauslagerungsversuchen

oberhalb 1200 °C wurde der Verlust an Chromoxid aus dem Kristallgitter aufgrund seines Sublimationsdrucks nachgewiesen. Ob diese Verarmung an Chromoxid auch in Anwendungen unterhalb 1000 °C einen signifikanten Einfluss auf eventuell auftretende Phasenumwandlungen hat, ist nicht geklärt. Allerdings erscheint es sinnvoll, weitere Metallkationen anstelle des Chromkations auf ihre Eignung für die Phasenstabilisierung hin zu untersuchen. Nach den durch den Geochemiker Victor Moritz Goldschmidt aufgestellten Regeln [GOL26], wonach ein Kation ein solches in einem Wirtsgitter substituieren kann, wenn

- die Radien beider Kationen sich in der Größe um maximal $\pm 15\%$ des kleineren unterscheiden,
- sich die Valenzen beider Kationen im Betrag um maximal 1 unterscheiden und
- beide die gleiche Koordination aufweisen,

sind dafür mehrere Kationen geeignet. Bei Betrachtung der Kationendurchmesser in Abhängigkeit von ihrer Koordination und Valenz [SHA76] kommen für den Einbau in die Oktaederlücken und die Plätze des Titans im Rutilgitter neben Cr^{3+} deshalb in erster Linie die jeweils sechsfach koordinierten Kationen Al^{3+} , Cu^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mo^{3+} , Ni^{3+} , Sn^{4+} und V^{4+} in Frage. Die grundsätzlichen Bedingungen für einen erfolgreichen Einbau dieser Kationen in die Oktaederlücken lassen sich dabei neben den empirisch entwickelten Goldschmitt'schen Regeln aus der Kristallfeldtheorie her ableiten. Um sowohl anstelle des Titans auf den Gitterplätzen als auch in den Oktaederlücken des Rutil fremde Kationen inkorporieren zu können - was für die Bildung einer den Andersson-Phasen vergleichbaren Struktur notwendig ist - ist unter Umständen eine Deformation des oktaedrischen Koordinationspolyeders notwendig. Bei den in Betracht kommenden Metallen ist dies in der Gruppe der Übergangsmetalle je nach Spin-Konfiguration durch den Jahn-Teller-Effekt gegeben [BUR93]. Demnach kommen neben Cr^{3+} die ebenfalls dreiwertigen Kationen der Metalle Fe, Co, Ni, Mn und V in Betracht.

Dass der Einbau der genannten Kationen in das Rutilgitter funktioniert, belegen empirische kristallographische Studien. Es wurden pseudobinäre Systeme untersucht, in denen die für die Substitution des Ti^{4+} -Kations in Betracht gezogenen Kationen des Aluminiums, Wolframs, Vanadiums, Molybdäns und Eisens mit einbezogen wurden (u.a. [GAD48], [ÅSB48] und [MAR57]). Weiterhin wurde in [REM88] die Struktur einer Phase des Systems $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ verfeinert, die mit der Stöchiometrie $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{O}_{15}$ fast identisch der Andersson-Phase $\text{Ti}_7\text{Cr}_2\text{O}_{17}$ im System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ist. Der Einbau des Aluminiumkations in das Rutilgitter verläuft identisch zu dem des Chrom-Ions im Fall der Bildung der Andersson-Phasen zuerst auf Tetraederlücken, dann auch auf Oktaederlücken unter Substitution des Titan⁴⁺-Ions [WAN98]. In folgendem Bild 4.2 ist die Struktur einer Elementarzelle im Teilbild a abgebildet, zum Vergleich sind zwei Elementarzellen des Rutil im Teilbild b gegenübergestellt. Die Strukturen (Einträge Nr. 202646 und 64987 in der Inorganic Crystal Structure Database) wurden mit der Soft-

ware CrystalMaker (CrystalMaker Software Ltd, Oxfordshire/England) in einer Aufstellung gerendert, die die Koordination der Kationen durch die Sauerstoffanionen erkennen lässt. Während im Rutil das Titankation unverzerrt oktaedrisch koordiniert ist, sind im Fall des Titanats die Oktaeder durch den Einbau der tetraedrisch umgebenen Aluminiumkationen verzerrt.

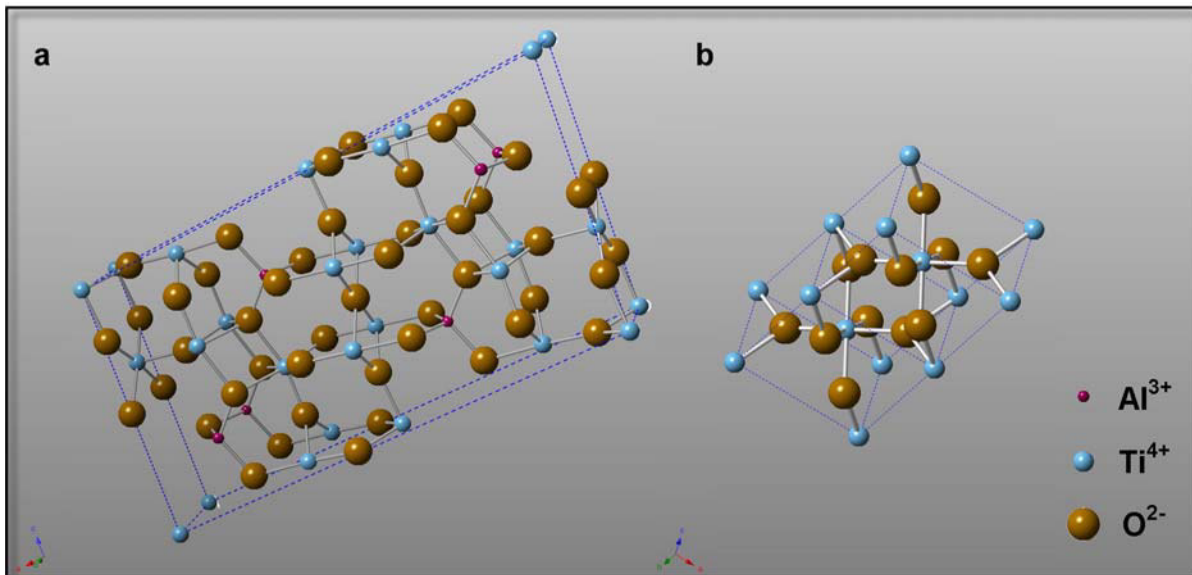


Bild 4.2: Elementarzellen des $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{O}_{15}$ (Teilbild a) und des Rutils TiO_2 (Teilbild b)

Die Anlagerung der Rutilketten erfolgt ebenfalls wie im Falle der Andersson-Phasen unter Störung des Rutilgitters und Kompensation durch eine Verknüpfung einzelner Oktaeder entlang ihrer Kanten. Im Fall des Rutilgitters hingegen sind die Oktaeder nur über die Spitzen miteinander verknüpft (siehe die Gegenüberstellung der Koordinationspolyeder in folgendem Bild 4.3). Diese Störung der Rutilgitterstruktur durch die Einlagerung tetraedrisch koordinierter dreiwertiger Kationen wie hier des Al^{3+} -Ions im Fall des $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{O}_{15}$ führt zur Ausbildung der Scherebenen im Kristallgitter der Andersson-Phasen.

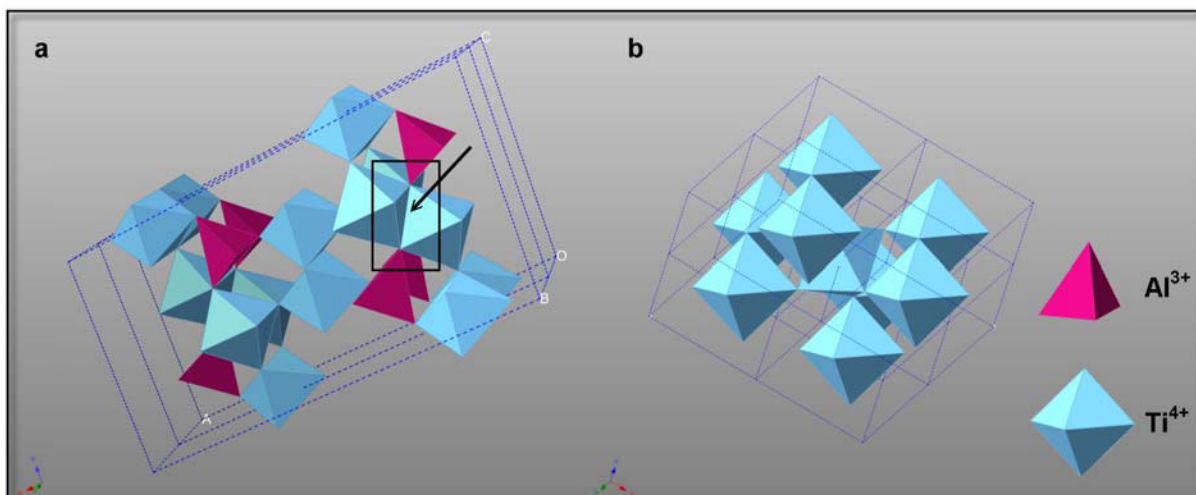


Bild 4.3: Koordinationspolyeder des $\text{Ti}_7\text{Al}_2\text{O}_{15}$ (Teilbild a) und des Rutils TiO_2 (b)

Der Nachweis der Möglichkeit, neben dem dreiwertigen Chromkation auch andere Kationen wie das Al^{3+} in das Rutilgitter zu integrieren, belegt, dass die grundsätzlichen Bedingungen für eine erfolgreiche Mischung der Ausgangswerkstoffe auf die gewünschte Zielstöchiometrie hin gegeben sind.

Um die Schichten zu applizieren, wurde der Ansatz der Durchmischung verschiedener Oxidkeramiken mit Rutil im Suspensionsplasmaspritz-Prozess gewählt. Für das Basissystem der Andersson-Phasen $\text{TiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde ein ähnliches Vorgehen bereits in [BAR68] verfolgt. Dort wird beschrieben, dass Gemische aus Titanoxiden und Chromoxiden einem induktiv gekoppelten Plasma zugeführt wurden. Dadurch sollten ebenfalls Andersson-Phasen im Plasma synthetisiert werden, und die Phasen der erhaltenen Pulver wurden mit Röntgenbeugung bestimmt. Es wurden jedoch nur verschiedene Phasen der Ausgangswerkstoffe (Rutil, Anatas und Eskolait mit zum Teil verbreiterten Peaks) festgestellt. In [HAT05] hingegen wurde die Werkstoffdurchmischung im Freistrahl beim Suspensions-Plasmaspritzen eines Perovskits zusammen mit yttriumoxidteilstabilisiertem Zirkoniumdioxid beobachtet, jedoch war der Effekt hier nicht erwünscht und wurde auch nicht weiter verfolgt. Es kann gefolgert werden, dass die Untersuchung der angestrebten Durchmischung von Oxidkeramiken im SPS-Prozess Potenzial für bisher nicht synthetisierte Schichtsysteme bietet.

Dabei bietet die Applikation der Andersson-Phasen gegenüber den Magnéli-Phasen folgende Vorteile:

- Die Phasen vom Typ Andersson weisen keine unerwünschten Phasenumwandlungen auf, wie es im Fall der Magnéli-Phasen mit der Umwandlung zum thermodynamisch stabilen Rutil der Fall ist.
- Weil die Abkühlbedingungen auf dem Substrat die stöchiometrische Zusammensetzung oxidkeramischer thermisch gespritzter Schichten bestimmen [CHR97], lassen sich Magnéli-Phasen aus konventionellen Spritzzusatzwerkstoffen kaum definiert auf dem Substrat abscheiden [BER04]. Im Gegensatz dazu ist die Natur der Andersson-Phasen nicht durch eine Unterstöchiometrie, sondern durch die Zusammensetzung aus den stöchiometrischen Endgliedern Rutil und Eskolait (Cr_2O_3) bestimmt. Dadurch sollte es mit dem genannten Ansatz der Durchmischung beider Endglieder im Spritzprozess eher gelingen, Schichten mit hohen Gehalten an Andersson-Phasen zu applizieren im Vergleich zum Versuch, Magnéli-Phasen in den Schichten zu erhalten.
- Durch einen breiteren Stabilitätsbereich im Vergleich zu den Magnéli-Phasen (siehe Bild 4.4) ist ein höherer zu erreichender Zielphasengehalt in den applizierten Schichten zu erwarten.

Während die Magnéli-Phasen Ti_4O_7 bis $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ im System Ti-O nur im engen stöchiometrischen Bereich von $\text{TiO}_{1,75}$ bis $\text{TiO}_{1,90}$ auftreten, ist der Stabilitätsbereich der Andersson-Phasen im System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ mit rund 24 bis 42 Ma.-% respektive 23 bis 28 Mol-% Cr_2O_3 breiter ausgeprägt.

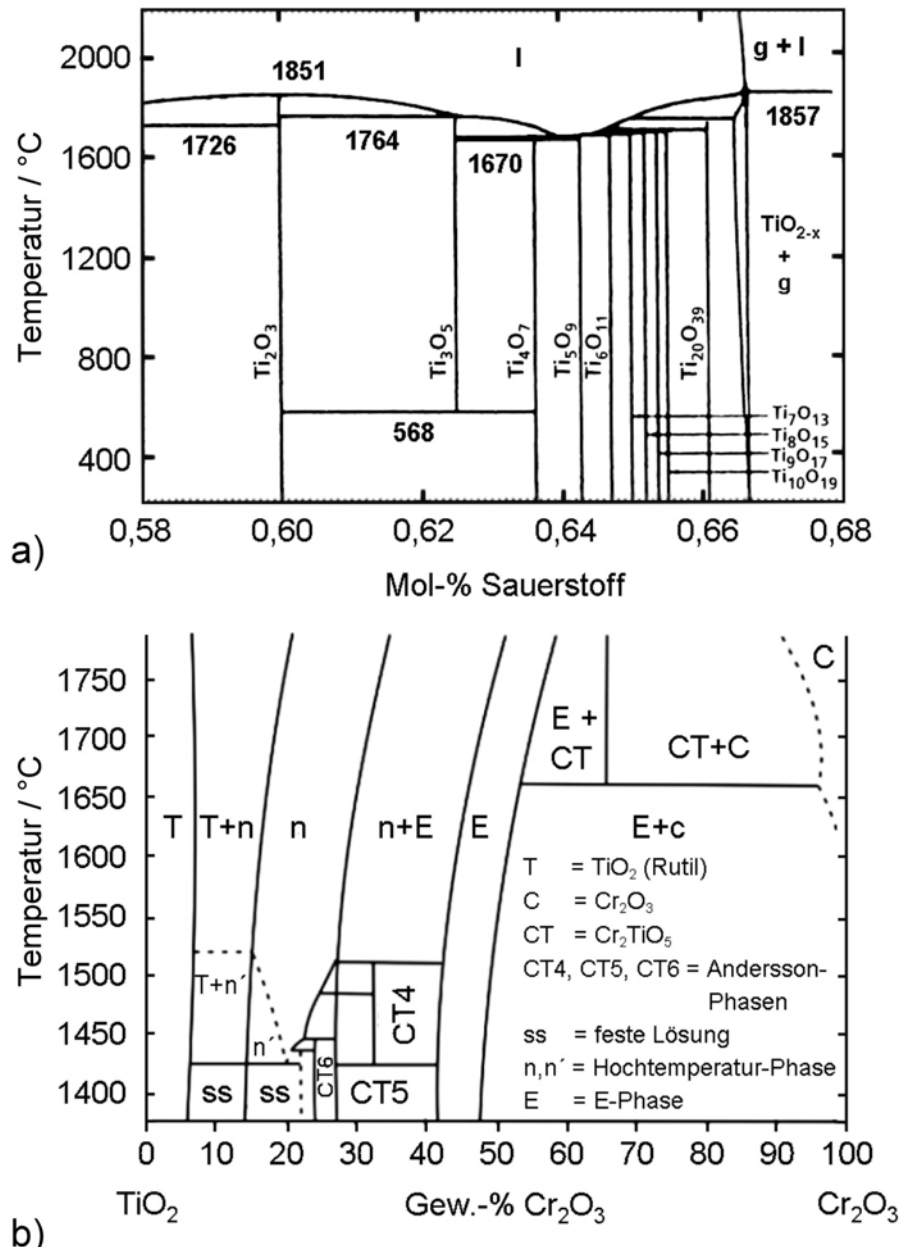


Bild 4.4: Stabilität der Magnéli-Phasen im System Ti-O (Teilbild a, nach [BER04]) und der Andersson-Phasen im System TiO₂-Cr₂O₃ (Teilbild b, nach [STA08a]) in unterschiedlichen Temperaturbereichen

4.2.3 Oxidkeramische Systeme mit begrenzter Mischbarkeit der Kationen mit dem Presswerkstoff

Betrachtet man die Tatsache, dass Oxidkeramiken in Abhängigkeit von ihrer Gitterbindungsenergie und der Temperatur Sauerstoff aus ihrem Gitter an der Oberfläche abgeben können, muss dies auch hinsichtlich des Adhäsionsverhaltens des Umformguts beachtet werden. Tritt der Effekt unter Anwendungsbedingungen auf, ist durch die in der Oberfläche verbleibenden Kationen davon auszugehen, dass diese in erhöhtem Maße Bindungen mit dem Presswerkstoff ausbilden. Im Fall des Einsatzes von Titanoxid-basierten Schichten wären dies Ti⁴⁺-Kationen, die z.B. beim Verpressen von Aluminiumbasislegierungen ein sehr hohes Adhäsionspotenzial zeigen wür-

den. Für Aluminiumoxidkeramiken werden hingegen in der Literatur weitere Umwandlungs- und Reaktionsmechanismen mit der umgebenden Atmosphäre sowie Stoffen genannt. Obwohl die Gitterbindungsenergie der Aluminiumoxide hoch ist und deshalb ein inertes Verhalten gegenüber Reaktionen und Umwandlungen angenommen werden könnte, treten durch Adsorption und chemische Reaktionen Umwandlungen auf, die das Einsatzverhalten der Keramik maßgeblich beeinflussen können. Für ersteres Phänomen wurden Ergebnisse von Tribometertests in [OUY05] veröffentlicht. Es wurden vakuumplasmagespritzte Al_2O_3 -Schichten und gesinterte Korundproben gegen Korundkugeln getestet, wobei für die Schichten ein stark steigender Reibungskoeffizient von ca. 0,2 bei Raumtemperatur bis höher als 1,5 bei 800 °C sowie ca. 1,2 im Fall des gesinterten Korunds gemessen wurde. Der Effekt, der den höheren Reibungskoeffizienten der gespritzten Schicht verursacht, wurde mit der Adsorption von Wasser durch die in der Schicht vorherrschende hygroskopische γ -Phase des Aluminiumoxids unter Bildung von Hydroxiden erklärt. In [NIZ01] hingegen wurde die Umwandlung von gesintertem Korund durch aluminiumhaltige Schmelzen nachgewiesen, die das Versagen der Nichtbenetzbarkeit der Keramik durch die Schmelzen verursacht. Auch wenn die Temperaturen verfahrensbedingt mit der Kontaktierung der Keramik durch Schmelzen höher lagen als die des Strangpressens von Leichtmetalllegierungen, so können solche Umwandlungen aufgrund der langen Kontaktdauern bei erhöhter Temperatur nicht ausgeschlossen werden.

Um einer plötzlich ansteigenden Adhäsionsneigung durch den Presswerkstoff gegenüber einer Schicht vorzubeugen, kann der Ansatz der begrenzten Mischbarkeit wie unter 4.1.2 erläutert auch für Oxidkeramiken verfolgt werden. Falls eine Reduktion an der Oberfläche der Schicht im Kontakt mit dem Umformgut auftritt, kann eine geringe Adhäsionsneigung dann erwartet werden, wenn die zur Ausbildung von Bindungen vorhandenen Kationen eine geringe Löslichkeit im Presswerkstoff und umgekehrt haben. Um geeignete Kationen zu identifizieren, können binäre Phasendiagramme des Basislegierungselements des Presswerkstoffs wie z.B. Aluminium mit einer Vielzahl an Metallen und Halbmetallen hinsichtlich möglichst breiter Mischungslücken bzw. absoluter Nichtmischbarkeit der Endglieder untersucht werden. Methodisch hingegen können für das Auffinden geeigneter Elemente die sogenannten Hume-Rothery-Regeln herangezogen werden, die 1934 veröffentlicht wurden [HUM34] und die in Analogie zu den unter 4.1.1 erläuterten Goldschmidt'schen Regeln die Mischbarkeiten von Metallen und Halbmetallen folgendermaßen definieren [FER08]:

- Einfluss des Atomdurchmessers: Unterscheiden sich die Elemente um mehr als 15% in ihrer Größe, kann nicht mit gegenseitiger Löslichkeit in nennenswerten Maße gerechnet werden.
- Effekt der elektrochemischen Struktur: Sind sich beide Elemente in ihren elektrochemischen Eigenschaften wie z.B. hinsichtlich ihrer Elektronegativität ähnlich, kann von gegenseitiger Löslichkeit ausgegangen werden, ansonsten dominiert die Bildung intermetallischer Phasen.
- Einfluss der Valenzelektronen: Tendenziell sind Metalle mit einer höheren Anzahl an

Valenzelektronen besser in solchen mit einer geringeren Zahl an Valenzelektronen löslich als umgekehrt.

Die Hume-Rothery-Regeln wurden über die Jahrzehnte verfeinert und genauer gefasst (für einen Überblick siehe [ZHA10]). Sie geben aber auch in ihrer ursprünglich Form Auskunft für die Fragestellung, um Komponenten möglichst geringer gegenseitiger Löslichkeit aufzufinden. Dazu hat sich das Auftragen der Elemente mit ihrer Elektronegativität über dem Atomradius bewährt, um sogenannte Darken-Gurry-Karten zu erhalten. Wird für ein gewähltes Element der relevante Bereich für die Differenz im Atomradius markiert, kann schnell eine Abschätzung getroffen werden, mit welchen Löslichkeiten für die verschiedensten Metalle zu rechnen ist. In Bild 4.5 ist eine Darken-Gurry-Karte für Magnesium gezeigt, wobei die empirisch ermittelten Löslichkeiten der anderen Metalle in Magnesium eingetragen sind. Der Bereich der theoretisch hohen Löslichkeit der betrachteten Metalle in Magnesium ist durch die Kreismarkierung gekennzeichnet. Die Atomdaten (Durchmesser und Elektronegativitäten) wurden [LID04], die empirisch bestimmten Löslichkeiten aus [LOH07] und [FER08] entnommen.

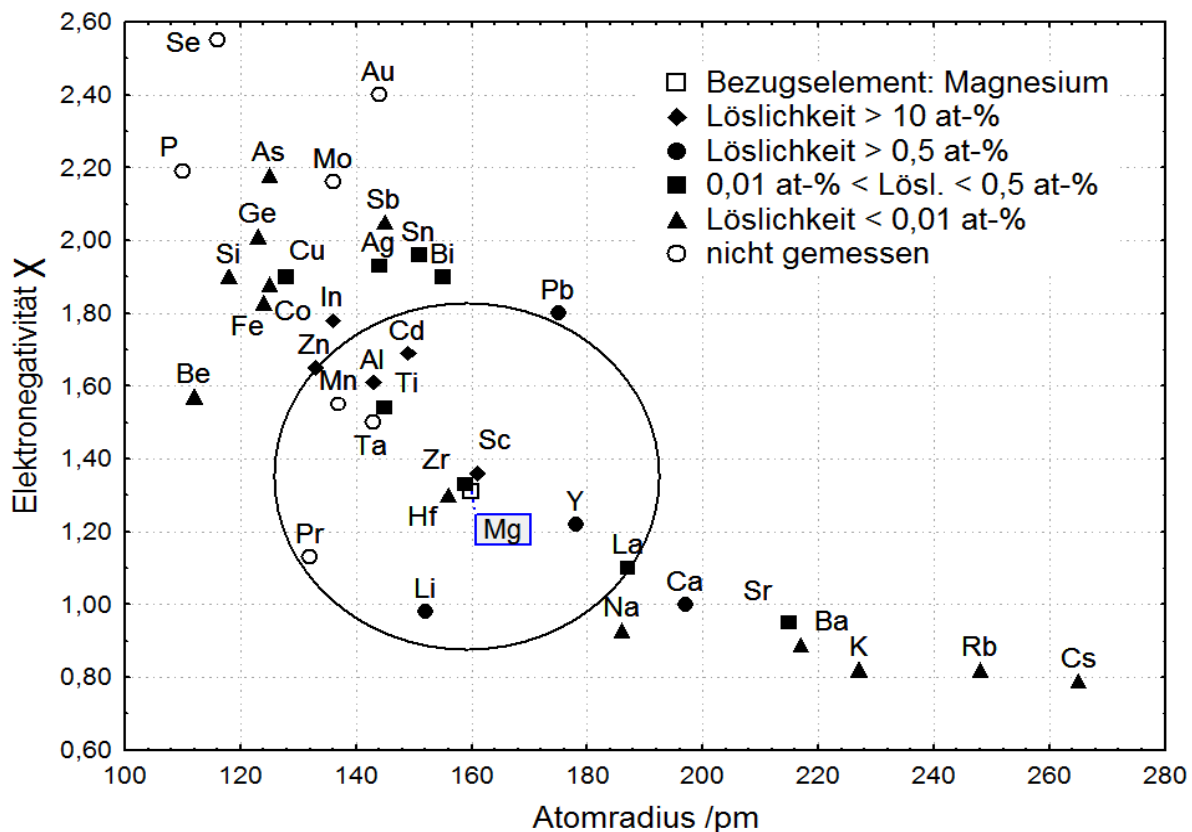


Bild 4.5: Darken-Gurry-Karte für die Löslichkeit verschiedener Metalle in Magnesium

Demnach verhält sich das Scandium wie postuliert, es zeigt mit einer zum Magnesium fast übereinstimmenden Elektronegativität und nahezu identischem Atomradius eine hohe Löslichkeit größer 10%. Für die beiden bez. der Elektronenstruktur und Größe ebenfalls sehr ähnlichen Metalle Zirkonium und Hafnium ist dies mit sehr geringen Löslichkeiten kleiner 0,5% nicht der Fall. Der Grund hierfür ist vermutlich in der Eigen-

schaft der beiden Refraktärmetalle begründet, an Atmosphäre sehr stabile passivierende Oxidschichten auszubilden. Ähnlich verhält sich hier das Titan, das trotz ähnlicher Werte bezüglich Größe und Elektronegativität ebenfalls eine geringe Löslichkeit in Magnesium zeigt.

Um hinsichtlich einer geringen Interaktionsfähigkeit geeignete Ansätze für verschiedene Schichtsysteme herzuleiten, müssen neben der Löslichkeit in den betrachteten Presswerkstoffen und umgekehrt weitere Eigenschaften der möglichen Elemente betrachtet werden. So kommen zum Beispiel Oxide der Alkali- und Erdalkalimetalle aufgrund ihrer Neigung zur Zersetzung unterhalb ihres Schmelzpunkts für die Applikation mittels thermischen Spritzens sowie ihrer ungünstigen mechanischen Eigenschaften bezüglich ihrer Härte und Festigkeit nicht für die Anwendung in Frage. Die Edelmetalle - wie zum Beispiel Silber - als metallisches System zu applizieren, scheidet aufgrund des Preises bei der Betrachtung aus, wohingegen Oxide bestimmter Metalle aufgrund ihrer Toxizität (z.B. Beryllium- oder auch Bleioxid) nicht in Frage kommen. Soll darüber hinaus eine Festlegung auf Oxide erfolgen, die sich sowohl gegenüber Aluminium als auch Magnesium günstig verhalten sollen, ist dies aufgrund der vielfältigen Löslichkeiten des Aluminiums in anderen Metallen und umgekehrt herausfordernd. Demnach wären - wie unter 4.1.2 erläutert - Titanoxide eine gute Wahl im Fall des Magnesiums, wohingegen Titan mit Aluminium eine Vielzahl intermetallischer Phasen bildet und daher kein günstiges Verhalten bezüglich der Adhäsion durch den Presswerkstoff erwarten lässt.

Demnach bieten sich für das Ziel, eine geringe gegenseitige Löslichkeit mit den Basiselementen Aluminium, Magnesium und Kupfer der betrachteten Presswerkstoffe zu erhalten, für die Schichtsysteme die Oxide folgender Gruppen an:

- Übergangsmetalle wie Ti, Co, Cr, Ni und Fe
- Refraktärmetalle wie Zr, Hf, Nb, Ta und Mo

Betrachtet man mögliche Systeme mit der Methode der Darken-Gurry-Karten und überprüft mögliche Kandidaten in den binären Systemen jeweils zu Aluminium und Magnesium ([LAN13a] bis [LAN13d]), so ergeben sich als vielversprechende Werkstoffe weiterhin Bismut(III)-oxid und Zinn(IV)-oxid.

4.2.4 Metallische Schichtsysteme mit begrenzter gegenseitiger Löslichkeit

Zieht man die erläuterten Kriterien für die begrenzte Löslichkeit heran, können für metallische Schichtsysteme ebenso wie für die oxidkeramischen geeignete Werkstoffe hinsichtlich des Ziels postuliert werden, die Adhäsionsneigung der Presswerkstoffe auf Al- und Mg-Basis zu mindern. Dabei sind Bismut und Zinn aufgrund ihrer geringen Härte und damit mangelnden Abrasionsfestigkeit für die Anwendung nicht geeignet. Wie bereits ausgeführt kommt für die Beschichtung von Werkzeugen im Kontakt mit Magnesiumbasiswerkstoffen Titan in Frage. Weiterhin erscheinen die Refraktärmetalle geeignet, die zwar mit Aluminium wiederum intermetallische Phasen ausbilden, aufgrund einer stabilen Passivierung ihrer Oberfläche durch Bildung einer Oxidschicht aber für die Anwendung geeignet sein könnten.

4.2.5 Schichtsysteme als Träger für Festschmierstoffe

Ein weiterer Ansatz ist die Applikation von thermisch gespritzten Schichten als Trägersysteme für Festschmierstoffe, die in der Anwendung das Pressgut vom Werkzeug durch Ausbildung einer Zwischenschicht trennen. Dabei können die Herangehensweisen dahingehend unterschieden werden, dass der Schmierstoff selbst bzw. Stoffe in der Schicht abgeschieden werden, die in der Anwendung tribooxidativ zu einem als Schmiermittel wirkenden Stoff umgewandelt werden. Für den letzteren Ansatz im Feld des thermischen Spritzens kann [ZHA11] genannt werden, wobei hier einem NiCrAlY-Spritzwerkstoff durch mechanisches Agglomerieren Wolframdisulfid mit dem Ziel zugesetzt wurde, durch Umwandlung in der Anwendung die Festschmierstoffe Chromsulfid sowie Nickelwolframat zu bilden. Um direkt Schmierstoffe in die Schicht einzubringen, wurde in [OUY01] berichtet, dass durch Beimischen von Calciumdifluorid CaF_2 und Silberoxid AgO_2 zu konventionellen Cr_2O_3 -Spritzzusätzen Schichten appliziert werden konnten, die bei Temperaturen bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine signifikante Senkung des Reibungskoeffizienten gegen Aluminiumoxid zeigten. Weiterhin wurde in den letzten Jahren wiederholt der Ansatz verfolgt, das als Festschmierstoff gut geeignete hexagonale Bornitrid in Schichten einzubetten ([LIU08], [LI07], [HSI10] und [STA12]).

4.3 Schlussfolgerung und gewähltes Vorgehen

Es kann geschlussfolgert werden, dass die Applikation von oxidkeramischen Schichten einen vielversprechenden Ansatz darstellt, um die Adhäsionsneigung von Leichtmetallwerkstoffen gegenüber Werkzeugen im direkten Strangpressen zu reduzieren. Neben dem Spritzen konventioneller Systeme wie Al_2O_3 erscheint es zielführend, die Oxidkeramiken zu untersuchen, die eine durch Temperatur induzierte Scherung ihres Kristallgitters zeigen. Weil aus den genannten Gründen die Applikation von Magnéli-Phasen als nicht erfolgsversprechend einzuschätzen ist, sollten mittels des Suspensions-Plasmaspritzens Schichten entwickelt werden, die einen hohen Anteil an Anderson-Phasen aufweisen. Die Phasen sollten durch ein Durchmischen von Titandioxid und verschiedenen dreiwertigen Oxiden von Cr, Fe, Ni, Co und Al im Plasmafreistrahler erzielt werden. Dabei kann die spezifische Möglichkeit des Prozesses genutzt werden, Werkstoffe mit Primärpartikelgrößen im Bereich bis kleiner 100 nm einzusetzen. Durch die hohen Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisse der Spritzzusätze ist die grundsätzliche Möglichkeit für eine Durchmischung der Ausgangswerkstoffe während der kurzen Verweildauer im Plasma gegeben. Mit den entwickelten Schichten wurden Tribometertests im Stift-Scheibe-Aufbau durchgeführt, um ihre grundsätzliche Eignung im Einsatz gegen Aluminiumbasiswerkstoffe zu untersuchen. Anschließend wurden weitere Schichten appliziert und im Ringstauchtest analysiert, wobei als Umformwerkstoffe neben Aluminium- auch Magnesium- und Kupferbasiswerkstoffe geprüft wurden. Neben den Oxidkeramiken wurden als Schichtwerkstoffe hier auch Titan sowie die Refraktärmetalle Zirkonium und Tantal eingesetzt. Abschließend wurde ein Rezipient beschichtet und in einem miniaturisierten, dem Strangpressen nachempfundenen Pressversuch am Institut für Umformtechnik und Leichtbau (IUL) der TU Dortmund die Schicht auf ihr Einsatzverhalten hin untersucht.

5 Prozessentwicklung für das Suspensionsplasmaspritzen

5.1 Prozessgrundlagen

Für die Applikation der Schichten wurden die Verfahren Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) sowie das Suspensions-Plasmaspritzen (SPS, Abkürzung nicht genormt) eingesetzt. Das Plasmaspritzen ist eine Verfahrensvariante der thermischen Spritzprozesse, wobei ein Plasma dazu genutzt wird, um den üblicherweise in Pulverform zugeführten Spritzzusatz bis zum plastischen oder geschmolzenen Zustand aufzuheizen [NOR05]. Der Werkstoff wird in Richtung des zu beschichtenden Bauteils, des sogenannten Substrats, beschleunigt, wo er erstarrt und die Schicht ausbildet. Für weitere Ausführungen zum Prozess wird auf [ERN04] verwiesen.

Beim Suspensions-Plasmaspritzen wird der Spritzzusatz in Form einer Suspension eingedüst, in der der zu verarbeitende Werkstoff in einer flüssigen äußeren Phase (meist Wasser oder Ethanol) dispergiert ist. Im Plasma wird die äußere Phase verdampft und der Werkstoff freigesetzt, der anschließend agglomeriert und aufschmilzt. Gegenüber der Injektion eines Pulvers beim APS unterscheiden sich die Bedingungen aufgrund der vom Pulverstrom verschiedenen Eigenschaften der Suspension hinsichtlich Masse, Viskosität, Scherbarkeit etc. Für eine ausführliche Diskussion der Parameter, welche die Eindüsung der Suspension bestimmen, sowie für aktuelle Forschungsfelder des Suspensions-Plasmaspritzens wird auf [FAU08] und [FAU13] verwiesen. Häufig werden Zweistoffdüsen verwendet, um die Suspension entweder als Vollstrahl oder mittels eines Zerstäubergases verteilt als feinen Nebel in das Plasma zu injizieren. Daraus resultieren je nach gewähltem Injektionsmodus unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeiten der äußeren Phase sowie Temperatur- und Geschwindigkeitsfelder des Werkstoffs im Plasma [SHA10].

Für die Entwicklung eines Suspensions-Plasmaspritz-Prozesses wurde ein Brenner vom Typ Triplex-II (Sulzer Metco AG, Wohlen/Schweiz) eingesetzt. Das Gerät ist ein Mehrelektrodenbrenner, im Fuß des Brennerkörpers sind drei Kathoden verbaut. Beim Zünden des Plasmas werden über eine kaskadierte Neutrode drei Plasmalichtbögen auf die am Ausgang des Plasmatröns befindliche ringförmige Anode geführt. Durch die Potentiale der einzelnen Lichtbögen sind ihre Fußpunkte auf der Anode fixiert, wodurch weder das für konventionelle Einkathoden-Einanodenbrenner charakteristische Abreißen der Lichtbögen noch das Wandern der Fußpunkte über die Ringanode auftritt [LAN04]. Dadurch wird mit dem Brenner ein stabiler Plasmafreistrahler erreicht, der auch aufgrund der hohen anlegbaren Bruttoleistungen bis 65 kW für das Suspensions-Plasmaspritzen geeignet ist. Durch den Aufbau des Plasmas aus drei einzelnen Lichtbögen ist der Freistrahler durch eine rotationssymmetrische Dichteverteilung gekennzeichnet. Genauso wie bei der Durchführungen des APS-Prozesses mit dem Triplex-II-Brenner wurden für den SPS-Prozess drei Injektoren genutzt, um die Suspension in den Plasmafreistrahler zu injizieren (siehe Bild 5.1).

Die Düsen verfügen über einen wechselbaren Austrittsdurchmesser von 0,15, 0,30 bzw. 0,40 mm, die maximal durchsetzbare Suspensionsmenge und ihre Durch-

flussgeschwindigkeit kann über die Zustellung einer Nadel variiert werden. Es handelt sich um Zweistoffdüsen, die Zerstäubung kann durch Zuleitung eines Gases über einen separaten Anschluss erfolgen. Um eine Überhitzung der Düsen zu vermeiden, wurde von Dipl.-Ing. Daniel Kolar ein Messingkühlkörper adaptiert, der in die Wasserkühlung des Brenners integriert ist. Dieser ist mit Innensechskantmadenschrauben derart am Brenner fixiert, dass durch ein Lösen der Schrauben der Azimutwinkel α der Düsen zum Plasmafreistrahl variiert werden kann. Das ist wichtig, um eine Injektion der Suspension zwischen die Bereiche erhöhter Energiedichte zu gewährleisten, die durch die Lage der drei Plasmalichtbögen bestimmt wird. Ansonsten prallt die Suspension am Plasma ab, es kann dann keine gleichmäßige Injektion der Suspension erreicht werden (siehe auch Erläuterungen zur Vermessung der Suspensionsinjektion in das Plasma mittels Computertomographie unter 5.5.3 ab Seite 57).

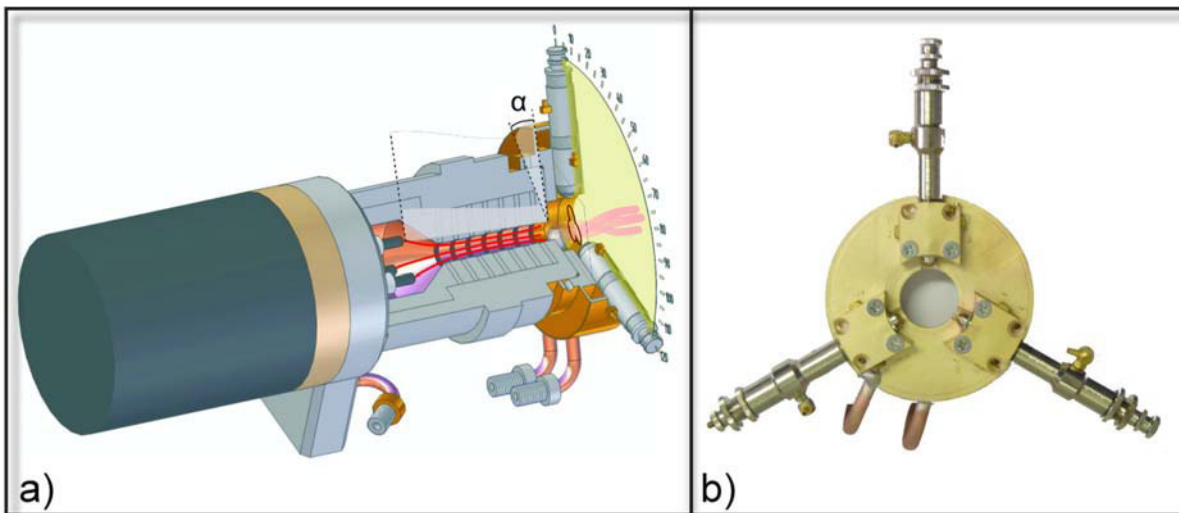


Bild 5.1: Schnitt durch den Triplex-II-Brenner mit adaptierten Injektionsdüsen (Teilbild a, [BAC09]) und Detail der Fixierung der Injektionsdüsen (Teilbild b)

Mit der Adaption der Düsen ist es möglich, zügig alle Parameter hinsichtlich der Injektion zu variieren. Neben den Injektionsparametern und der Beschaffenheit der Suspension hinsichtlich der Massenbeladung und der Art der äußeren Phase, die die Viskosität und damit maßgeblich das Injektionsverhalten beeinflussen, müssen die üblichen Prozessparameter des Plasmaspritzens wie Plasma- und Sekundärgasfluss, angelegte Stromstärke, Spritzabstand etc. angepasst werden, um ein zufriedenstellendes Ergebnis zu erhalten. In Bild 5.2 sind Einflüsse und Wechselwirkungen der Parameter aus diesen drei Wirkungsfeldern veranschaulicht.

In Wechselwirkung mit den Injektionsparametern sind dies in erster Linie die gewählten Plasmagasflüsse und die angelegte Stromstärke. Die sich ergebende spezifische Wärmekapazität c_p , Temperatur T und Geschwindigkeit v des Plasmas bestimmt den Punkt des Verdampfens der äußeren Phase der Suspension. Der freigesetzte Spritzwerkstoff schmilzt dann in Abhängigkeit von seiner aufgegebenen Masse, seiner Schmelztemperatur und -wärme, spezifischer Oberfläche etc. auf. Das hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der nanofraktionierten Werkstoffe sollte dabei dazu

genutzt werden, die Durchmischung der aufgegebenen Werkstoffe hin auf die Zielphasen während der kurzen Verweildauer im Plasmafreistrahle erreichen zu können.

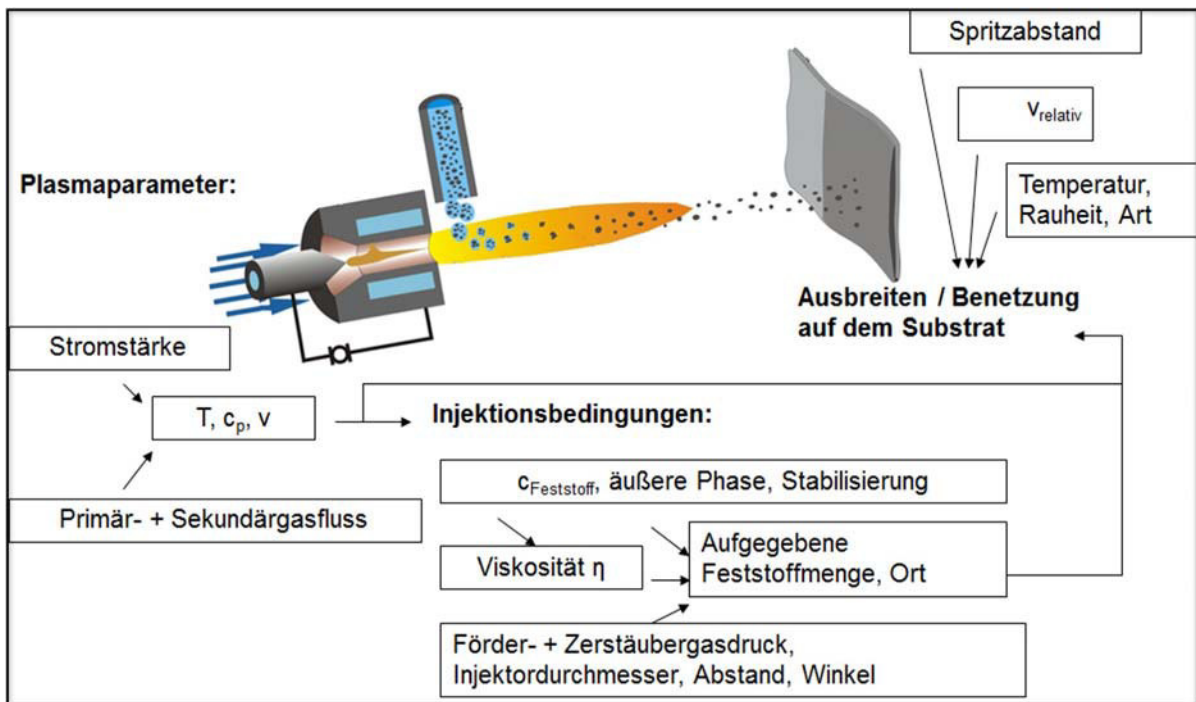


Bild 5.2: Prozessparameter beim Suspensions-Plasmaspritzen

5.2 Konzeption und Bau eines Suspensionsfördersystems

Um die Suspension hinsichtlich der Menge und ihres Impulses beim Aufprall auf das Plasma, der maßgeblich die Injektion bestimmt, kontrolliert in den Prozess fördern zu können, wurde ein Suspensionsfördersystem konzipiert und gebaut. Die Arbeiten hierzu wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Ing. Daniel Kolar durchgeführt.

In einer ersten Konfiguration wurde die Fördereinrichtung mit zwei Behältern mit je 300 ml Füllvolumen ausgeführt, welche während des Spritzprozesses druckbeaufschlagt sind. Die Behälter bestanden aus Polymethylmethacrylat-Rohren und Böden sowie Deckel aus einer Aluminiumlegierung. Die Fluide werden durch Auslassöffnungen im Behälterboden gefördert. Die Deckel sind mit je einer verschließbaren Einfüllöffnung und einer Zuleitung für ein Fördergas versehen. Der in den Behältern aufgebaute Druck sorgt für die Förderung von Suspension bzw. von Spülwasser. Im linken Behälter, in dem die Suspension aufgegeben wird (siehe Bild 5.3), wurde zusätzlich eine Rührereinrichtung adaptiert, um einer eventuell auftretenden Sedimentation der dispergierten Pulverpartikel vorzubeugen. Der Spülbehälter ist notwendig, um die Fördereinrichtung und die Injektionsdüsen in Kühlpausen bei laufendem Brenner in Parkposition zu reinigen. Andernfalls können Ablagerungen und größere Partikelcluster zu einer Verstopfung der Injektionsdüsen führen. Des Weiteren ist die Spüleinrichtung zum Kühlen der Zerstäuberdüse beim An- und Abfahren des Plasma-brenners notwendig, um einer Überhitzung der Injektionsdüsen und unnötigen Verlusten an Suspension vorzubeugen.



Bild 5.3.: Ausgangskonfiguration des Suspensionsförderers mit Fördereinheit (links) und Steuereinheit (rechts)

Als Massendurchflussmesser und –regler wurde ein Gerät vom Typ CoriFlow (Bronkhorst Mättig GmbH, Kamen) in den Förderkreislauf integriert, das nach dem Coriolis-Messprinzip arbeitet. Damit ist das Einregeln eines vorgegebenen Massenflusses an Suspension pro Zeiteinheit möglich. Durch pyknometrische Bestimmung der Suspensionsdichte kann auch eine festgelegte Feststoffmenge pro Zeiteinheit in den Prozess gefördert werden. Die Steuereinheit und der Massenflussregler sind über Kabel ausreichender Länge verbunden, um den gesamten Spritzprozess von außerhalb der Spritzkabine zu steuern. Über die serielle Schnittstelle des Massenflussreglers kann der Suspensionsmassenfluss mit einem Rechner gemessen und geregelt werden.

Nach einer längeren Erprobung des Geräts wurden einige Änderungen vorgenommen, um einen sicheren und unterbrechungsfreien Betrieb zu gewährleisten:

- Die Suspensions- und Klarwasserbehälter wurden von der pneumatischen Einheit getrennt untergebracht, um bei Undichtigkeiten in der Verschlauchung Kurzschlüssen an den elektrisch betriebenen Schlauchventilen vorzubeugen. Weiterhin wurden die Volumina auf 3 Liter für den Suspensionsbehälter und auf 1 Liter für den Klarwasserbehälter deutlich erhöht, um Prozessunterbrechungen für das Nachfüllen der Medien zu reduzieren. Die Ausführung erfolgte in einer Aluminiumlegierung, weil das zuerst eingesetzte PMMA gegenüber Ethanol nicht ausreichend resistent ist, das im weiteren Verlauf der Arbeiten der äußeren Phase zugesetzt wurde.

- Die elektrische Spannungsversorgung wurde von 230 V auf 24 V geändert, um die Betriebssicherheit zu erhöhen. Es wurde ein externes, vergossenes Netzteil verbaut, um die 230 V-Zuleitung von den mit Betriebsmedien beaufschlagten Teilen des Fördersystems räumlich zu trennen.
- Der Suspensionsbehälter wurde mit einem Magnetrührer im Fuß ausgestattet, um während des Betriebs die Suspension dauerhaft in Bewegung halten und einer Sedimentation vorbeugen zu können. Durch die Adaption eines Luftdruckvibrators kann der gesamte Behälter angeregt werden, um durch über der Einfüllöffnung angebrachte Siebe den Werkstoff in die gerührte äußere Phase in dem Behälter einbringen zu können. Durch die Deagglomeration und den geringen Masseneintrag pro Zeit ist mit diesem Vorgehen eine größtmögliche Benetzung des Werkstoffs gewährleistet, und die Formulierung der Suspension kann unter Zugabe eines Dispergierhilfsmittels direkt im Behälter erfolgen. Nach einer abschließenden Ultraschalldispersion mit einem 1.200 W Ultraschallprozessor (Herrmann Ultraschalltechnik GmbH & Co. KG, Karlsbad) ist die Suspension gebrauchsfertig.
- Um langen Förderwegen beim Umschalten zwischen Suspension und Klarwasser und damit einhergehenden Verlusten an Suspension vorzubeugen, wurden Miniatur-2/2-Wegeventile in direkter Brennernähe angebracht, die während des Prozesses ständig mit den beiden Medien Suspension und Klarwasser beaufschlagt sind. Über die Steuereinheit kann über einen Umschalter die Öffnung des Ventils des jeweilig benötigten Mediums erfolgen. Die Zuleitung zu den Injektionsdüsen erfolgt über ein Y-Schlauchverbindungsstück. Die Verschlauchung der Komponenten wurde in PTFE (Teflon) ausgeführt und die Schläuche zusätzlich in Edelstahlrohren geführt, um eine ausreichendes Zeitstandverhalten in Brennernähe zu gewährleisten.

Der schematische Aufbau des Fördersystems mit den einzelnen funktionalen Baugruppen ist in Bild 5.4 dargestellt.

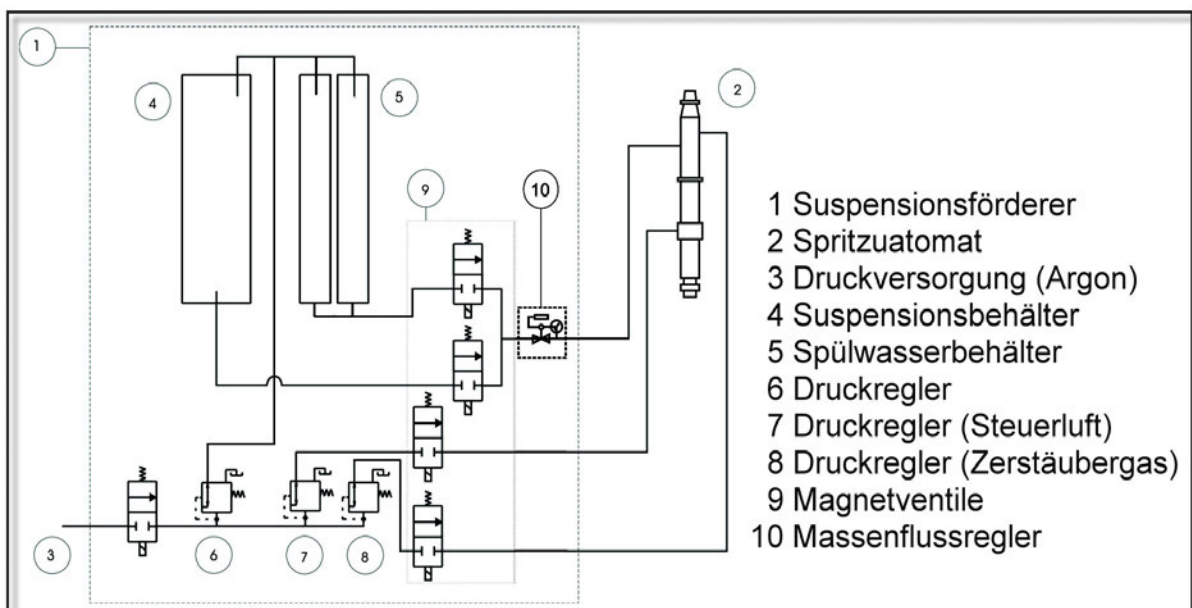


Bild 5.4: Schema des entwickelten Suspensionsförderers [BAC11]

5.3 Eingesetzte Spritzzusatzwerkstoffe: Eigenschaften und Charakterisierung

Für das Suspensions-Plasmaspritzen wurden verschiedene oxidische Werkstoffe der Metalle Ti, Cr, Ni, Co, Al und Fe von den Firmen IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH (Heilbronn), American Elements (Los Angeles/USA) und Inframat Advanced Materials LLC (Manchester/USA) mit Partikeldurchmessern von 30 bis 100 nm bezogen. Die Werkstoffe wurden mittels Röntgenbeugung hinsichtlich ihrer Korngröße und als gesinterte Proben als Standard für die semiquantitative Phasenanalyse an den später zu applizierenden Schichten untersucht.

Für die metallischen Schichtsysteme wurde ein Titanpulver von der TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver KG (Bitterfeld) mit einer nominellen Korngrößenverteilung von $-45+5 \mu\text{m}$ verwendet. Weiterhin kamen als Refraktärmetalle je ein Zirkonium- und ein Tantalpulver zum Einsatz, die von der H.C. Starck GmbH bezogen wurden. Um die Eignung einer Schicht mit eingebettetem Festschmierstoff zu untersuchen, wurde nach dem in [LI07] beschriebenen Verfahren hexagonales Bornitrid (Henze Boron Nitride Products GmbH, Kempten) chemisch vernickelt. Die Arbeiten wurden zusammen mit Herrn Dr. rer. nat. Martin Nicolaus durchgeführt. Das Bornitrid wurde mit Palladiumhexachlorid in wässriger Lösung (Massenaufgabe: 1 g/l) chemisch aktiviert. Die Pd^{6+} -Ionen wurden in dem anschließenden Ansatz mit gelöstem Nickelsulfat zügig reduziert und beschleunigten dadurch die Abscheidung des Nickels auf den Pulverpartikeln. Die Nickelsulfatlösung wurde mit Ammoniumsulfat und Hydrazinhydroxid versetzt und im pH-Bereich zwischen 8 und 10 eingestellt. Ersteres setzt das Nickelsulfat zum Komplex Tetraamminnickelsulfat um, welches dann durch das Hydrazin zum Nickel reduziert wird. Die Lösung wurde auf ca. 70 bis 80 °C temperiert und anschließend die durch das Palladiumchlorid aktivierten Bornitridpartikel zugegeben. Das Nickel schied sich auf dem Bornitrid ab, was sich in einer schwarzen Färbung der Partikel äußerte. Nach dem Reinigen der Partikel durch mehrmaliges Spülen und anschließendem Trocknen wurde das erhaltene Pulver im Massenverhältnis 20 Ma.-% zu 80 Ma.-% mit einem konventionellen Nickelspritzzusatz versetzt und wie die anderen metallischen Werkstoffe mittels APS appliziert. Hinsichtlich einer geringen Oxidation der funktionalen Phase, also hier des Bornitrids, wäre das Verspritzen mittels Kaltgasspritzens ebenso wie die Applikations des Titans und des Tantals ein vielversprechender Ansatz. Die Schichten wurden jedoch für die Durchführung von Stauchversuchen auf vergüteten Werkzeugen appliziert. Aufgrund der Notwendigkeit einer gewissen Duktilität des Grundwerkstoffs beim Kaltgasspritzens für eine erfolgreiche Schichtabscheidung wurde auch angesichts der begrenzten verfügbaren Mengen der Spritzzusätze auf die Durchführung von Versuchsreihen zur Applikation mittels Kaltgasspritzens verzichtet.

An Probenmustern der Werkstoffe wurden Korngrößenanalysen unter Einsatz der Warren-Averbach-Methode durchgeführt. Dabei wird der Effekt genutzt, dass unterhalb einer kritischen Kristallitgröße von ca. 500 nm eine Peakverbreiterung in dem an der Probe aufgenommenen Röntgendiffraktogramm auftritt. Wenn der Gerätefehler durch eine Messung gegen einen Standard bekannt ist, kann nach einer Korrektur der

Ergebnisse um den Gerätefehler über die Berechnung sowohl des mittleren flächengewichteten als auch des mittleren volumengewichteten Kristallitdurchmessers die gesamte Kristallitgrößenverteilung der Probe berechnet werden [KRI98]. Man erhält die Daten durch Fourier-Analysen an einzelnen Peaks des aufgenommenen Diffraktogramms. In [MAR01] wird die Methode genauer erläutert und mit anderen Ansätzen zur Ermittlung der Kristallitgröße verglichen, für allgemeine Ausführungen zu den Methoden der Röntgenbeugungsanalyse wird auf [SPI09] verwiesen.

Die Analysen zur Kristallitgrößenbestimmung wurden durch Herrn Dipl.-Min. Christoph Hesse am Lehrstuhl für Mineralogie der Universität Erlangen auf einem Siemens D-5000 Diffraktometer mit einer Kupferröhre durchgeführt. Es wurden aus den Rohdaten unterschiedlicher Werkstoffe (Al_2O_3 und Co_2O_3 , beide bezogen bei Inframat Advanced Materials LLC, sowie TiO_2 , hergestellt von der IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH) die Kristallitgrößenverteilung mit dem Programm WinFit berechnet. Bild 5.5 zeigt die aus den Daten gewonnene und die durch Abziehen der gerätebedingten Peakverbreiterung korrigierte Kristallitgrößenverteilung für das Al_2O_3 -Pulver. Die gerätebedingte Peakverbreiterung wurde durch die Vermessung eines Lanthanhexaborid-Standards SRM 696 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg/USA) ermittelt.

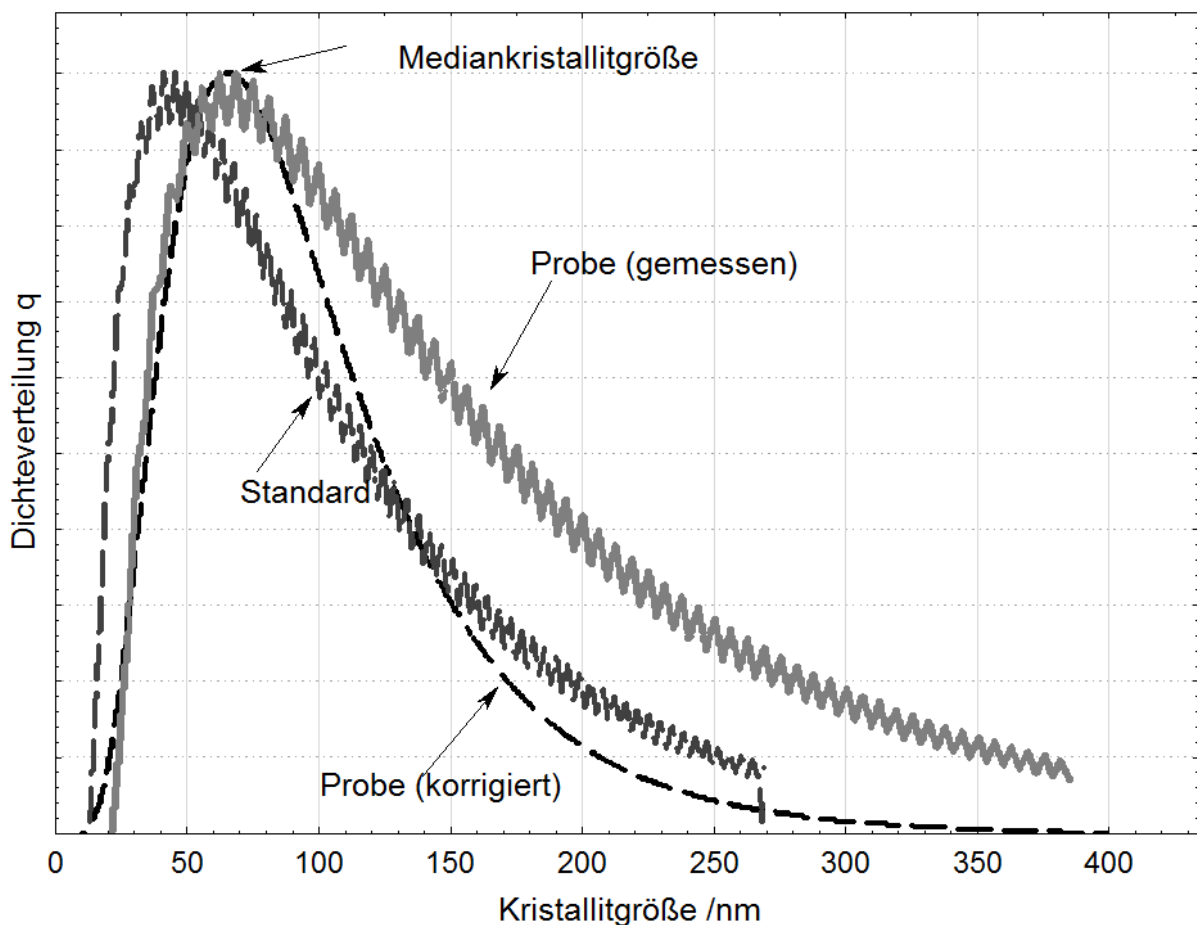


Bild 5.5: Gemessene und korrigierte Kristallitgrößenverteilung eines nanoskaligen Korundpulvers ermittelt durch Messung gegen einen Standard

Der Werkstoff ist vom Hersteller mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 60 nm angegeben, der durch die Analyse erhaltene Mittelwert lag bei 64 nm. Bei den beiden anderen Pulvern konnten ähnlich genaue Übereinstimmungen mit den Herstellerspezifikationen festgestellt werden (34 nm mittlere Partikelgröße für das TiO_2 und 28 nm für das Co_2O_3 ; beide mit 30 nm spezifiziert). Daraus kann geschlossen werden, dass die Partikelgröße in den unterschiedlichen für nanoskalige Oxidkeramiken angewendeten „Bottom-Up“-Herstellungsrouten mit einem kontrollierten Kristallitwachstum ein gut beherrschbarer Parameter ist. Weiterhin kann aufgrund der Übereinstimmung von angegebener Partikel- und gemessener Kristallitgröße festgehalten werden, dass es sich bei den Körnern nicht um Agglomerate einzelner Partikel, sondern um Primärkristallite handelt.

5.4 Formulierung der Suspensionen

Die Formulierung von Suspensionen umfasst einerseits die Einbringung der nanofraktionierten Werkstoffe in die äußere Phase und andererseits die Stabilisierung der erhaltenen Suspension gegen Koagulation und Flockung [MOL99]. Letztere ist ein wichtiger Punkt für den Einsatz im Spritzprozess. Tendiert die Suspension zur Sedimentation, kann es zu einem Verstopfen der Förderschläuche und der Injektorspitzen kommen. Die Folge ist ein variables Beschichtungsergebnis oder sogar ein Ausfall der Injektionsdüsen, was unter Umständen zu einer Überhitzung der empfindlichen Injektorspitzen führen kann.

Für die Herstellung der Suspensionen wurden unterschiedliche Vorgehensweisen der Einbringung der Werkstoffe in die äußere Phase auf ihre Anwendbarkeit hinsichtlich des Ziels untersucht, ein homogenes Dispergierergebnis zu erhalten. Als äußere Phase wurden deionisiertes Wasser und Wasser-Ethanol-Gemische eingesetzt. Als zielführend hat sich die schrittweise Einbringung der äußeren Phase in geringen Mengen in die durch einen Magnetrührer umgewälzte äußere Phase erwiesen. Die Hemmung der Agglomerationsneigung der Werkstoffe und damit einhergehend die Erhaltung ihrer hohen spezifischen Oberfläche bietet außerdem eine bessere Benetzung durch Dispergierhilfsmittel, die zur Stabilisierung der Suspension im Dispergierprozess zugegeben werden können. Diese müssen in Abhängigkeit von der Art des aufgegebenen Werkstoffs und der äußeren Phase sowie von eventuell vom Herstellungsprozess auf den Oberflächen der Pulver verbliebenen Verunreinigungen gewählt werden [MIK04]. Für die Klasse der Oxidkeramiken wurden in der Literatur u.a. die Eignung von Karbonsäuren ([GAY06] und [PRA07]) sowie organischer Polyelektrolyte [MUK08] untersucht. Weiterhin trägt auch die elektrische Abstoßung der Partikel durch Oberflächenladungen einen großen Teil zur Stabilität der Suspension bei. Das Potential der Oberflächenladungen (Zeta-Potential) ist dabei abhängig von der Beschaffenheit des Werkstoffs und des eingestellten pH-Werts. Diese Aspekte beeinflussen grundlegend die Stabilität und Viskosität der erzeugten Suspensionen. Für den Durchsatz im Prozess sowie stabile Injektionsbedingungen hinsichtlich des rheologischen Verhaltens beim Auftreffen auf das Plasma sind diese Punkte in Betracht zu ziehen ([FAZ06] und [FAU08]).

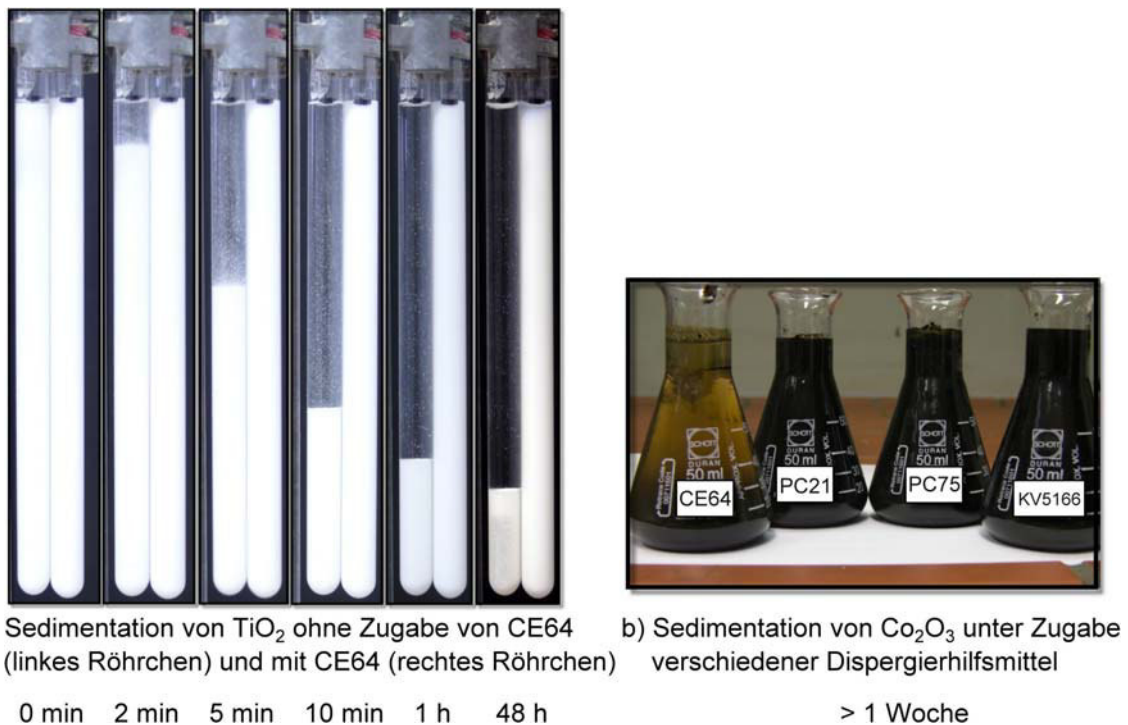


Bild 5.6: Sedimentationsverhalten einer Rutilsuspension ohne und mit Zugabe von Dolapix CE 64 (Teilbild a) sowie einer Suspension von Co(III)-oxid unter Zugabe der vier genannten Dispergierhilfsmittel (Teilbild b)

Für Versuchszwecke wurden von der Firma Zschimmer & Schwarz (Lahnstein) vier verschiedene Dispergierhilfsmittel zur Verfügung gestellt. Es handelte sich dabei um zwei Polycarbonat-Elektrolyte (Dolapix PC 21 und PC 75), eine Karbonsäure (Dolapix CE 64) und einen nicht weiter spezifizierter Stoff (KV 5166). Aufgrund der Tatsache, dass für die Stabilisierung von Oxidkeramiken in der Literatur häufig Dolapix CE 64 eingesetzt wurde, wurde dieses in ersten Sedimentationstests auf seine Eignung zur Dispergierung von TiO_2 und Al_2O_3 in Wasser hin untersucht. Das Ergebnis, das in diesen Versuchen gewonnen wird, ist die Differenz der Sedimenthöhe der inneren Phase für einen Ansatz mit und einem ohne Dispergierhilfsmittel über die Versuchsdauer.

Wie aus dem Sedimentationsverhalten der Suspension im Teilbild a in Bild 5.6 ersichtlich wird, ist das Dispergierhilfsmittel bei einer zugegebenen Menge von ca. 1 Ma.-% bezogen auf den aufgegebenen Werkstoff für die Stabilisierung der Suspension sehr gut geeignet. Während die Suspension ohne Zugabe des Dispergierhilfsmittels bereits nach Minuten anfängt abzusedimentieren, ist bei der stabilisierten Suspension auch nach 48 h kein Absinken der festen Phase zu beobachten. Wird hingegen das Co_2O_3 -Pulver in Suspension gegeben, ergibt sich ein anderes Bild. Nach einer Dauer von mehr als einer Woche sind die mit PC 21, PC 75 und KV 5166 versetzten Suspensionen als stabil zu bezeichnen, die innere Phase ist nicht nennenswert sedimentiert. Die innere Phase der Suspension, der das Dolapix CE 64 zugegeben worden war, war hingegen schon nach weniger als einer Stunde sedimentiert. Für die weiteren Arbeiten, in denen auch verschiedene Werkstoffe in einer Sus-

pension gemischt werden sollten, wurden deshalb die Ausgangswerkstoffe einzeln in Suspension aufgegeben und mit einem jeweils geeigneten Dispergierhilfsmittel stabilisiert. Erst anschließend wurden die erhaltenen Suspensionen für den Einsatz vor dem Plasmaspritzen gemischt.

Um die hindernde Wirkung der Zugabe von Dispergierhilfsmitteln auf die Agglomerationsneigung der inneren Phase quantifizieren zu können, wurden die Aggregatgrößen in verschiedenen Suspensionen in Abhängigkeit vom Feststoffanteil und der Zugabe an Dispergierhilfsmitteln mittels Laserbeugung analysiert. Die Messungen wurden von Herrn Dr.-Ing. Frank Schreiber (Durum Verschleißschutz GmbH, Willich) mit einem Gerät vom Typ S3500 (MicroTrac Inc., Montgomeryville/USA) durchgeführt. Es wurden die Werkstoffe Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 und Co_2O_3 in Volumenanteilen von 10 und 20% in Wasser in Suspension gegeben (siehe Tabelle 5.1). Die geringer beladenen Suspensionen wurden mit dem Dispergierhilfsmittel Dolapix CE 64 versetzt, zu den höher beladenen hingegen kein Dispergator hinzugegeben.

Tabelle 5.1: Mittels Laserbeugung analysierte Suspensionen

Probe Nr.	Feststoff, gegebene mittlere Korngröße / nm	Feststoffgehalt / Ma.-%	Dispergiermittel / mg/g Feststoff	Mittlere Agglomeratgröße / μm	Breite der Agglomeratverteilung / μm
1 a	Al_2O_3 , ca. 150	10	10	0,54	5,6
1 b	Al_2O_3 , ca. 150	20	-	0,79	4,8
2 a	TiO_2 , 30 nm	10	40	0,61	0,5
2 b	TiO_2 , 30 nm	20	-	0,73	0,9
3 a	Cr_2O_3 , 60 nm	10	10	0,59	1,1
3 b	Cr_2O_3 , 60 nm	20	-	0,68	2,8
4 a	Co_3O_4 , 30 nm	10	10	0,93	11,2
4 b	Co_3O_4 , 30 nm	20	-	1,49	11,0

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die mittlere Größe der sich ausbildenden Agglomeratgrößenverteilungen in den mit den Dispergierhilfsmittel versetzten Suspensionen durchwegs signifikant niedriger sind verglichen mit den unstabilisierten Ansätzen. Die Breite der Agglomeratgrößenverteilung in den Größenklassen von 15 bis 85% unterscheidet sich hingegen nur im Fall der Titandioxid- und der Chromoxidsuspensionen, wohingegen der mit Dispergator versetzte Co(III)-oxid-Ansatz sich von der unstabilisierten Suspension kaum unterscheidet, und im Fall der Korundsuspensionen der erste Ansatz sogar eine etwas breitere Verteilung aufweist. Vor allem das Ergebnis der Co(III)-oxid-Suspensionen wie auch das Resultat der Sedimentationstests belegt, dass das als Dispergierhilfsmittel zugesetzte Dolapix CE64 für den Werkstoff kaum geeignet ist. Zwar ist die Agglomeratgröße der stabilisierten Suspension geringer, die Breiten der Summenverteilungen der Agglomeratgrößen (siehe Bild 5.7) liegen jedoch

für alle untersuchten Suspensionen am höchsten. Anbetrachts der Tatsache, dass der Cobaltoxid-Werkstoff mit 30 nm neben dem TiO_2 -Pulver am feinsten fraktioniert ist, widerspricht dieses Ergebnis der Erwartung einer geringen Agglomeratgröße. Die Summenverteilungen der einzelnen Suspensionen über der logarithmisch skalierten Aggregatgröße (siehe folgendes Bild 5.7) verdeutlichen den geringen Effekt des Dola-pix CE 64 beim Zusatz zu der Cobaltoxidsuspension, wohingegen mit dem Dispergierhilfsmittel die Aggregatgrößen in den drei anderen Suspensionen minimiert werden konnten.

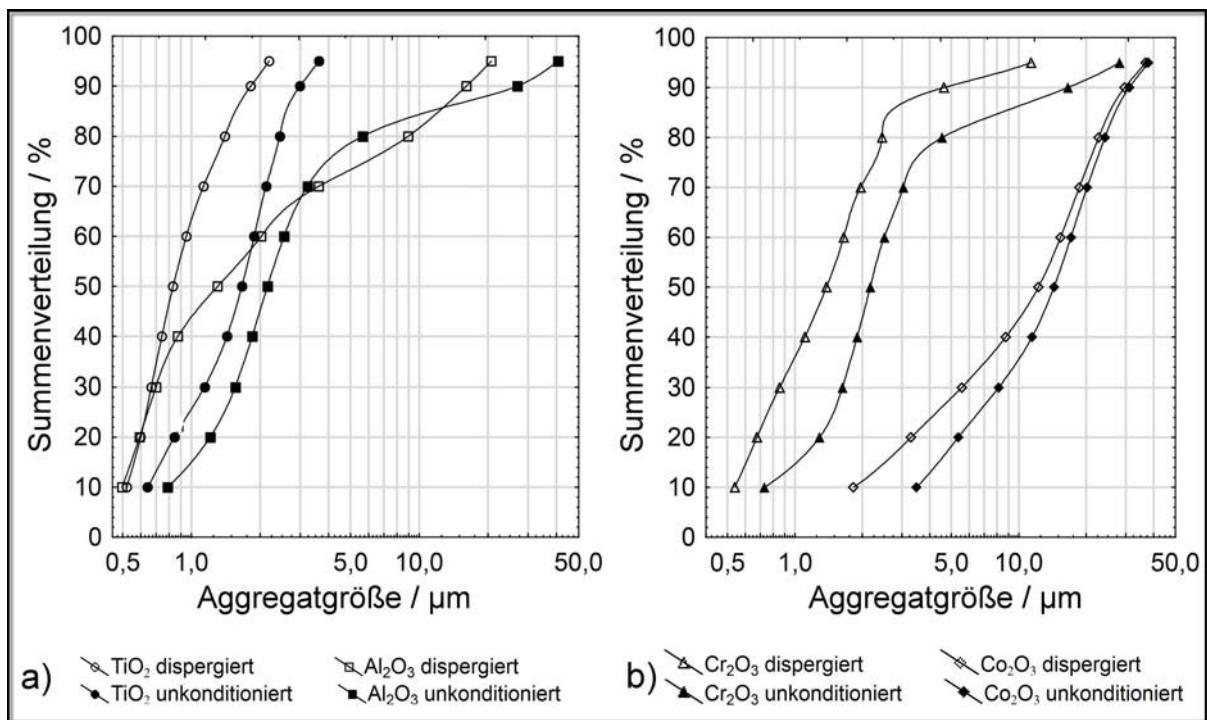


Bild 5.7: Summenverteilungsfunktionen der Agglomerate in den untersuchten Suspensionen: Titan(IV)- und Aluminiumoxid (Teilbild a) sowie Chrom(III)- und Cobalt(II,III)-oxid (Teilbild b)

Weiterhin kann das Zeta-Potential und damit die Stabilität der Suspensionen gegen Sedimentation durch die Konditionierung in bestimmten pH-Bereichen [MOL99] erhöht werden. Im Fall von dispergierten oxidkeramischen Pulvern wurde häufig übereinstimmend berichtet, dass der Betrag des Zeta-Potentials in den unteren pH-Bereichen höher liegt als im basischen Bereich, wohingegen das Potential bei neutralen pH-Werten nahezu null ist (u.a. [XIE04], [GAY06] und [STU06]). Um die Suspension sauer einzustellen, kommen viele Reagenzien in Frage. Als günstig hat sich die Zugabe von Borsäure (H_3BO_3) erwiesen, die mehrere Vorteile bietet: Sie senkt den pH-Wert auf minimal ca. 5, ohne stark korrosiv zu wirken, wodurch die im Kontakt mit der Suspension stehenden metallischen Bauteile des Förderers geschont werden. Weiterhin bildet die Säure bei ihrer thermischen Zersetzung im Plasma Bor(III)-oxid, das zwei Funktionen übernimmt. Es bildet im Vergleich zu den oxidkeramischen Spritzzusatzwerkstoffen eine niedrigschmelzende flüssige Phase, wodurch das Auf-

schmelzverhalten der Werkstoffe verbessert werden kann. Dieses ist beim Durchsatz ohne Flussmittel aufgrund der sehr geringen Partikelgröße durch den sogenannten Knudsen-Effekt [JOS86] unzureichend. Dabei liegen die Primärpartikel in einem Größenbereich, der unterhalb der kritischen Kollisionslänge der im Plasma die Wärme übertragenden Atomrümpfe liegt, wohingegen durch die Anwesenheit einer durch das Boroxid bereitgestellten Schmelze mit einem besseren Aufschmelzverhalten gerechnet werden kann. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen haben belegt, dass dieser Ansatz geeignet ist, um die oxidkeramischen Phasen mittels Durchmischung im Plasma zu erhalten (siehe Ausführungen unter Kapitel 5.8). Weiterhin ist das Boroxid selbst geeignet, das tribologische Verhalten der Schichten in der Anwendung zu verbessern, wie die Untersuchungen in [KAB08] bezüglich der Anwendung von Borsäure als Precursor des Oxids als Trockenschmierstoff in der Blechumformung belegen.

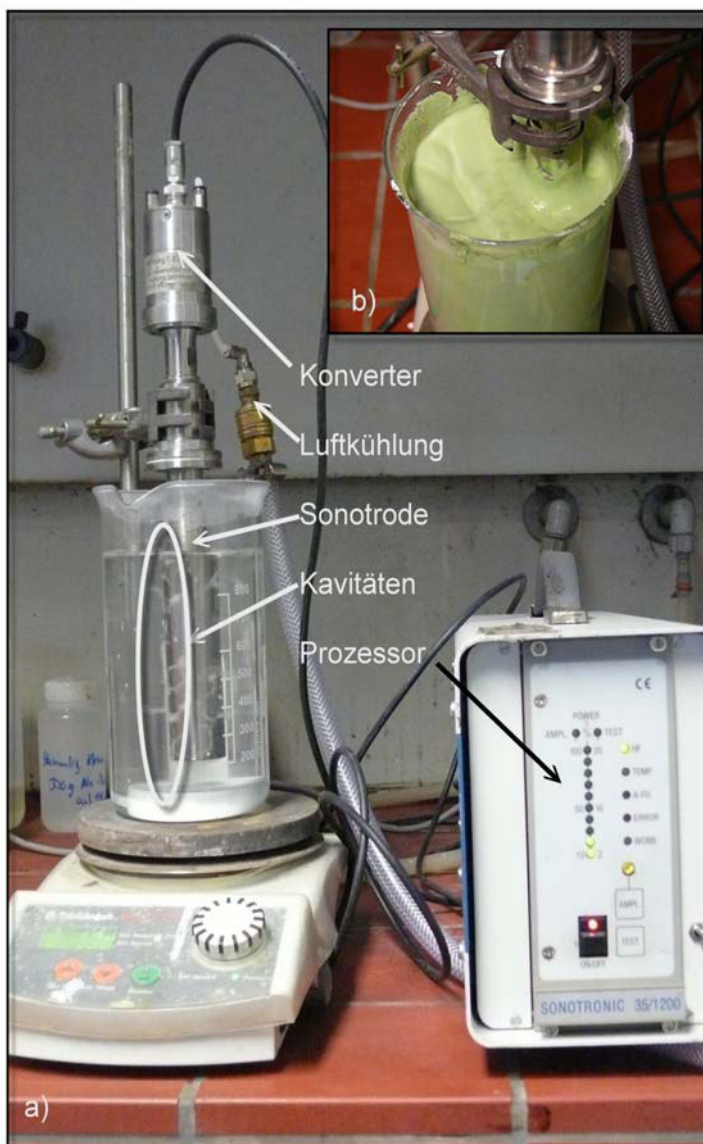


Bild 5.8: Aufbau der Ultraschallanregung der äußeren Phase (Teilbild a) und Ergebnis nach der Aufgabe der Werkstoffe (b)

Eine wirksame Methode, die Agglomeration während des Dispergierprozesses zu unterbinden bzw. die entstandenen Agglomerate zu zerstören, ist die Anregung der äußeren Phase durch Ultraschall. Die Wirkung der Methode auf oxidkeramische Pulver während ihrer Dispergierung wurde u.a. in [JOR90] und [CHU09] publiziert. Mit dem eingesetzten Ultraschallprozessor konnte ein sehr gutes Dispergierergebnis erzielt werden. In Bild 5.8 ist der Aufbau gezeigt. Die Einkopplung des Ultraschalls erfolgt über einen luftgekühlten Konverter und die daran verschraubte Sonotrode. Die Sonotrode wird im Nulldurchgang der Schwingungsamplitude fixiert, so dass ihre Anregung nicht gedämpft wird. Im Teilbild a sind die durch den Ultraschall erzeugten Kavitäten entlang der Sonotrode zu erkennen. In diesen Bereichen wirken große Scherkräfte auf die äußere Phase sowie die dispergierten Partikel ein,

so dass die Bildung von Agglomeraten während des Dispergierprozesses verhindert wird. Dadurch wird eine gute Benetzung der oxidkeramischen Werkstoffe durch die äußere Phase und die Dispergierhilfsmittel erreicht. Das Ergebnis ist eine gleichmäßige Durchmischung der aufgegebenen Pulver, wie aus der gleichmäßigen Färbung der Suspension aus TiO_2 und Cr_2O_3 in Teilbild b ersichtlich wird. Mit dem Vorgehen konnte der Zementierung von nach längeren Zeiträumen absinkenden Sedimenten vorgebeugt werden, so dass diese sich durch Aufschütteln problemlos auch nach mehreren Jahren Standzeit redispergieren ließen.

Die Nachbehandlung mit Ultraschall wurde hinsichtlich der gewählten Amplitude und Beschallungsdauer untersucht, die Frequenz ist durch das verwendete Gerät mit 30 kHz fest vorgegeben. Mit Al_2O_3 -basierenden Suspensionen unterschiedlicher Feststoffkonzentration wurden Verdüsungsexperimente durchgeführt und die geförderte Feststoffmenge pro Zeit in Abhängigkeit von den Förderparametern, dem Injektordurchmesser und der Feststoffkonzentration aufgenommen. Als prozesstaugliche Formulierungen stellten sich Suspensionen mit rund 25% Massegehalt der Feststoffphase heraus, die mit einem Durchsatz von 6 kg pro Stunde in das Plasma injiziert wurden. Der Massenstrom entspricht einem Spritzzusatzdurchsatz von 25 g/min.

5.5 Untersuchung des Suspensionsinjektion

Der Impuls der Suspension bestimmt in erster Linie ihr Verhalten hinsichtlich der Injektion in das Plasma. Neben der geometrischen Anordnung der Injektordüsen kann über die Förderparameter Durchsatzvolumen pro Zeit und Zerstäubergasfluss das Volumen und die Geschwindigkeit der Suspensionstropfen und damit ihr Impuls in einer weiten Bandbreite variiert werden. Wie ausschlaggebend eine stabile Injektion der Suspension auf das Ergebnis der Beschichtung ist, zeigt Bild 5.9 für den Fall einer wasserbasierten Suspension.

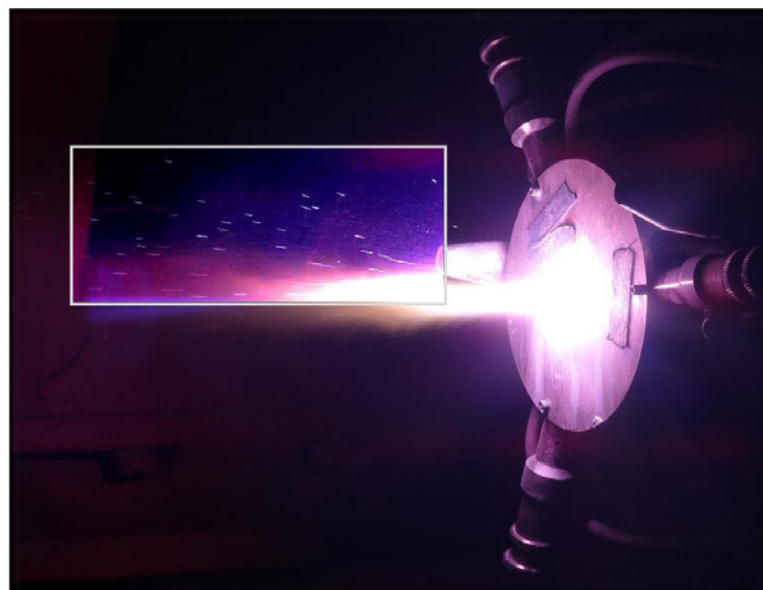


Bild 5.9: Fragmentierte Suspensionstropfen außerhalb des Plasmafreistrahls

Im markierten Bildbereich sind Suspensionstropfen zu erkennen, die um den Plasmafreistrahler herum in Richtung des Substrats fliegen. Wenn diese erhitzten Tropfen auf die Substratoberfläche treffen, benetzen an diesen Stellen die schmelzflüssigen Spritzpartikel das Substrat nicht mehr und es wird keine geschlossene Schicht gebildet. Wenn die flüssige Phase hingegen auf eine bereits abgeschiedene Schicht trifft, platzt diese ab und es kann ebenfalls kein geschlossenes Schichtsystem mehr appliziert werden.

Dies zeigt, dass eine stabile Injektion der Suspension in das Plasma die Grundvoraussetzung ist, um Schichten mit zufriedenstellender Kohäsion zu erhalten. Um das am Prozess beobachtete Injektionsverhalten mit den Förder- und Zerstäubungsparameter korrelieren zu können, wurde der mit einer Zweistoffdüse erzeugte Nebel mittels Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) vermessen. Die Scherung der Suspension im Plasmafreistrahler wurde mittels Ultrakurzzeitbelichtung mit einem Particle-Velocimetry-System (PIV) abgebildet und die Injektionsbedingungen zusätzlich mittels computergestützter Tomographie (CT) untersucht. Hinsichtlich der Verdampfung und Ionisierung der äußeren Phase der Suspension, die die Freisetzung des Spritzzusatzes im Plasma bestimmt, kamen ein UV-VIS-Spektrometer und ein digital durchstimmbares optisches Filter gekoppelt mit einer konventionellen Fotokamera zum Einsatz. Im Folgenden werden die Methoden und eingesetzten Gerätschaften erläutert.

5.5.1 Phasen-Doppler-Anemometrie

Ein Phasen-Doppler-Anemometer (PDA) besteht aus einem Dauerstrich-Laser, zwei Photodetektoren und einer Optik, die den Laserstrahl mit einem Strahlteiler aufteilt und beide Strahlen anschließend im Messvolumen fokussiert. Dadurch entsteht ein Interferenzfeld aus parallelen und äquidistanten Ebenen. Passieren nun Tropfen das Messvolumen, brechen diese das einfallende Laserlicht. Durch die Krümmung der Tropfenoberfläche wird das Licht durch die Photodetektoren, die in einem Winkel zueinander versetzt angeordnet sind, mit einer Phasenverschiebung aufgenommen. Diese kann analysiert und daraus die Partikeldurchmesser berechnet werden [KRA08]. Aus der Frequenz der Signale hingegen wird die Tropfengeschwindigkeit errechnet. Das Sprayfeld einer Injektionsdüse mit 0,4 mm Austrittdurchmesser wurde unter Durchsatz einer Al_2O_3 -Schleifsuspension mit einer mittleren spezifizierten Korngröße d_{50} von 150 nm (Saint-Gobain Coating Solutions, Avignon/Frankreich) senkrecht zur Austrittsrichtung vermessen.

Die Analysen wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Ing. Lars Wolf unter Nutzung eines 2D-Phasen-Doppler-Anemometrie-Systems der Firma Dantec Measurement Technology GmbH (Erlangen) durchgeführt. Der Abstand des Messpunktes zum Düsenaustritt wurde mit 20 mm identisch mit der Distanz gewählt, mit der die Düse im Suspensions-Plasmaspritzprozess zum Einsatz kam. Der Förderbehälter wurde mit einem Druck von einmal 0,08 und dann mit 0,12 MPa beaufschlagt und das Geschwindigkeitsfeld der Tropfen in Abhängigkeit vom Förderdruck vermessen (siehe Bild 5.10).

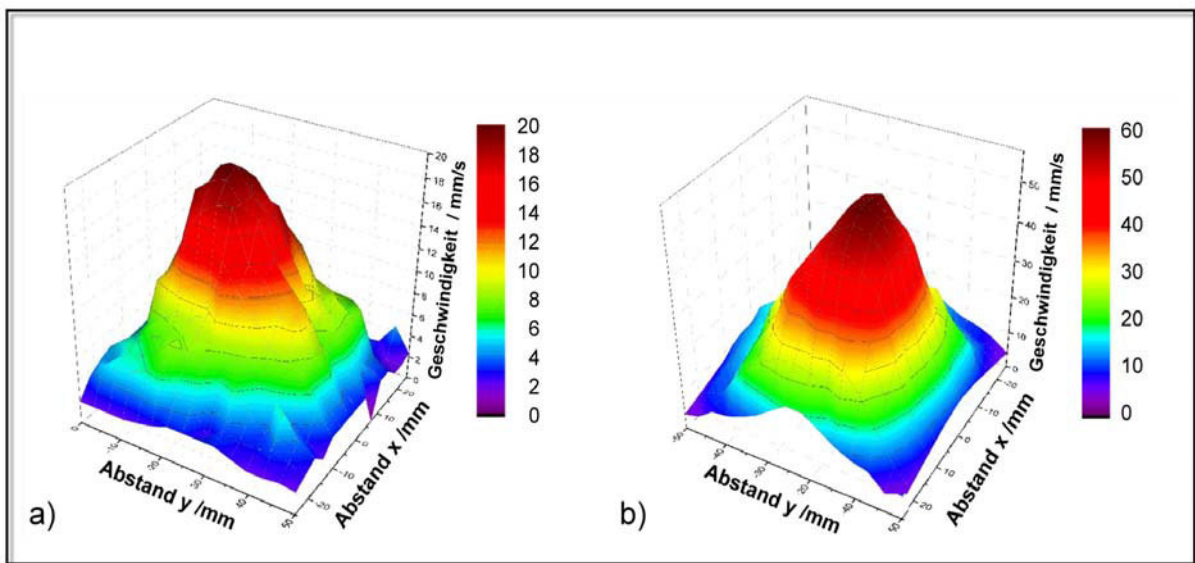


Bild 5.10: Interpolierte Tropfengeschwindigkeiten einer Al₂O₃-Suspension bei verschiedenen Fördergasdrücken: 0,08 MPa (Teilbild a) und 0,12 MPa (b)

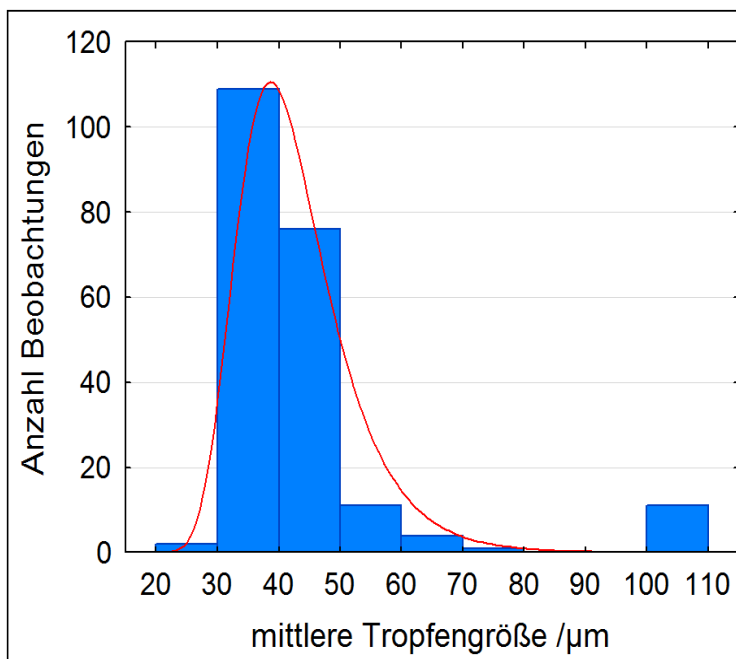


Bild 5.11: Verteilung der Tropfengröße bei einem Förderdruck von 0,12 MPa

Es wird ersichtlich, dass die Tropfengeschwindigkeit durch das pro Zeit geförderte Volumen in dem betrachteten Bereich deutlich von ca. 20 auf über 60 mm/s variiert werden kann. Die Form des Sprayfelds ändert sich dabei nur unwesentlich. Die Geschwindigkeiten liegen deutlich unterhalb der Austrittsgeschwindigkeiten des Plasmas, was aber aufgrund der hohen Dichteunterschiede von Plasma und Suspension für die Injektion notwendig ist.

Werden konventionelle Zweistoffdüsen eingesetzt, deren Durchsatz- und Zerstäubungsverhalten häufig auf höhere Tropfengeschwindigkeiten ausgelegt ist, neigt die Suspension dazu, durch das Plasma hindurch injiziert zu werden und auf der gegenüberliegenden Seite wieder auszutreten. Die Auswertung der gemessenen mittleren Tropfengrößen bei einem angelegten Fördergasdruck von 0,12 MPa ergibt eine Extremwertverteilung mit einem Medianwert zwischen 30 und 40 µm (siehe Bild 5.11). Einige Ausreißer liegen im Bereich oberhalb 100 µm. Über 90% der gemessenen Tropfen liegen jedoch in einer schmalen Bandbreite von nur 20 µm. Zusammen mit dem unabhängig vom Förderdruck scharf definierten Geschwindigkeitsprofil ergibt sich damit eine gute Zerstäubungscharakteristik der verwendeten

Düse, weil die den Impuls der Tropfen beim Aufprall auf das Plasma bestimmenden Größen Volumen und Geschwindigkeit eine geringe Varianz aufweisen.

5.5.2 Abbildung mittels Ultrakurzzeitbelichtung

Um Informationen über das Verhalten der Suspension nach dem Auftreffen auf das Plasma zu erhalten, müssen die Scherung der Suspension abbildende Verfahren genutzt werden. Ein Vorgehen, mit dem trotz der hohen Intensität des Plasmas in einem sehr breiten Spektrum die Injektion der Suspension bewertet werden kann, ist die Belichtung mit kurzen Laserpulsen. Ein Notch-Filter, das nur Licht im Bereich der Wellenlänge des monochromatischen Lasers passieren lässt, sitzt vor einer Bildverstärkerröhre. Letztere kann durch einen Triggerpuls für einen kurzen Zeitraum geöffnet werden, der nur wenig größer ist als der Laserpuls selbst. Dadurch wird gewährleistet, dass der Kontrast der ausgeleuchteten Partikel gegenüber der Hintergrundstrahlung des Plasmas ausreichend ist, um die mit einer CCD-Kamera aufgenommenen Bilder interpretieren zu können. Im Fall von wasserbasierten Suspensionen sorgen die Partikel der inneren Phase dafür, dass das einfallende Licht reflektiert und auch stärker gestreut wird. In [FAU08] wurden Aufnahmen einer Suspensionsinjektion veröffentlicht, die die Eignung der Methode belegen, um den Eintrittswinkel und die Verteilung des Werkstoffs im Plasmafreistrahl zu untersuchen.

Für die Aufnahmen wurde ein Particle-Image-Velocimetry (PIV)-System Laser-Strobe (Control Vision Inc., Green Valley/USA) eingesetzt. Die Beleuchtung erfolgt mittels zweier Stickstofflaser mit Pulslängen von 4 ns. In Bild 5.12 ist ein Teil des Messaufbaus im linken Teilbild a gezeigt. Die Laserpulse werden über die Laseroptik am laufenden Prozess in die Messebene projiziert, und das reflektierte Licht im rechten Winkel dazu von der Erfassungsoptik aufgenommen (siehe Teilbild b). Die Aufgabe des Notchfilters, der vor der Erfassungsoptik fixiert ist, besteht darin, möglichst viel Intensität der Hintergrundstrahlung des Plasmas zu reflektieren und dadurch den empfindlichen Bildverstärker vor einem Einbrennen zu schützen und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhöhen.

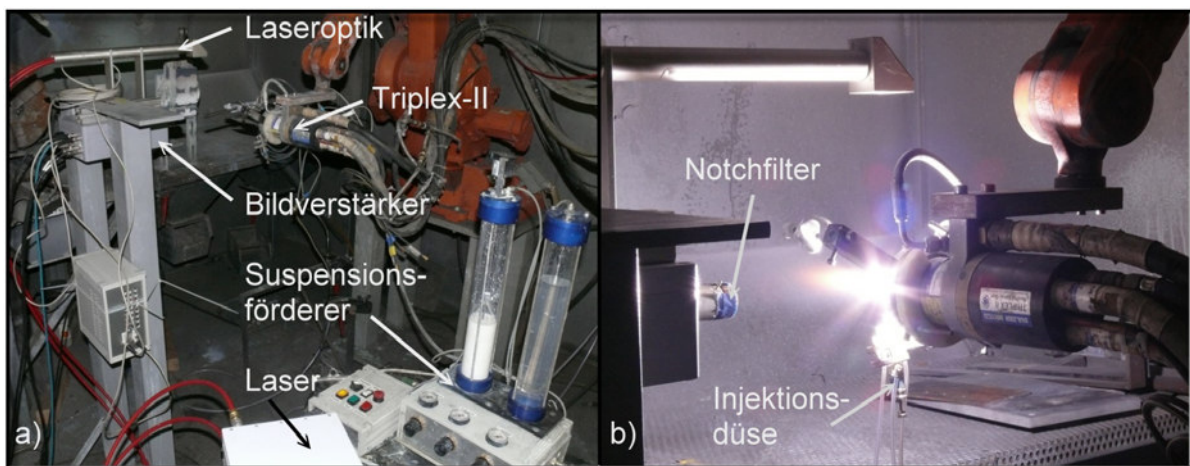


Bild 5.12: Messaufbau zur Belichtung der Suspensionsinjektion (Teilbild a) und Positionierung der Laser- und der Erfassungsoptik im Prozess (Teilbild b)

Das Ergebnis einer Vermessung des Injektionsverhaltens von zwei gegenüberstehenden Düsen ist in Bild 5.13 gezeigt. Die Injektionspfade der Suspension sind mit Pfeilen markiert. In den durch Ellipsen markierten Bereichen ist zu erkennen, dass die Suspension in den Freistrahle eindringt und dort geschert und fragmentiert wird. Die sich einstellenden Winkel der beiden Injektionsbereiche sind ähnlich ausgebildet, jedoch erscheint die Fragmentierung der Suspension im oberen Bereich besser abzufließen als bei der Injektion unten. Der Grund hierfür liegt vermutlich in der Geometrie des Plasmafreistrahls des Triplex-Brenners begründet, so dass die Injektion bei einer gegenüberliegenden Anordnung der Düsen nicht erfolgsversprechend ist (siehe Ausführungen unter folgendem Punkt 5.5.3).

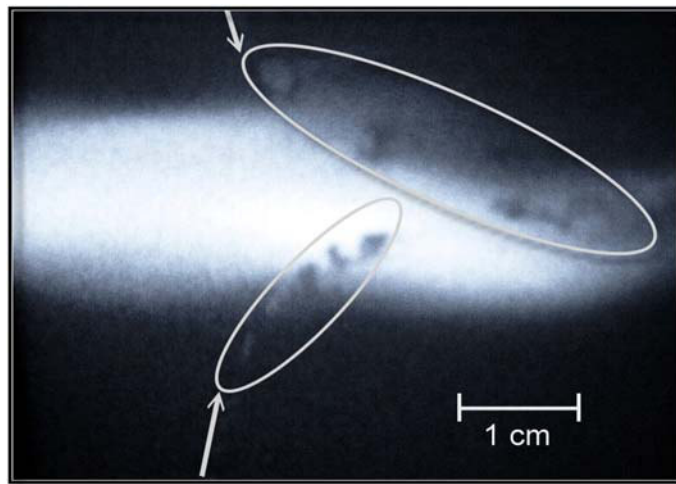


Bild 5.13: Injektionspfade der durch zwei gegenüberstehende Düsen aufgegebenen Suspension (Pfeile) und Fragmentierung der Suspension im Plasmafreistrahle (Ellipsen)

Mit der Methode konnte kein zufriedenstellendes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhalten werden, weil das Triggerverhalten der Photomultiplieröhre unzureichend ausfiel und die hohe Intensität der Plasmahintergrundstrahlung durch die Laserbelichtung nicht ausreichend überstrahlt werden konnte. Deshalb wurde die Injektion anschließend tomographisch vermessen.

5.5.3 Computer-Tomographie

Für die Abbildung der Injektion in den Plasmafreistrahle kam ein Tomographie-System zum Einsatz, das am EIT 1 (Institut für Plasmatechnik und Mathematik) der Universität der Bundeswehr, Neubiberg, entwickelt worden war. Das Gerät besteht aus drei CCD-Kameras, die bestückt mit Neutralfiltern bei laufendem Prozess in Einzelschritten um den fest stehenden Brenner um insgesamt 120° verfahren wurden. Bei jedem Schritt wird pro Kamera eine Aufnahme gemacht und die in den Bildern ermittelten Intensitäten mit einer Software integriert und ausgewertet. Für Details zur Methode wird auf [LAN04] und [SCH08] verwiesen. Das Ergebnis wird in Einzelschnitten zu dreidimensionalen Bildern zusammengesetzt, wobei die Injektionspfade durch eine Reduktion der Emission durch die Kühlung des Plasmas

entlang der Injektion klar visualisiert werden. Wählt man laterale oder horizontale Schnittebenen, können die Intensitätsverteilungen längs der Austrittsachse des Plasmas und im Querschnitt dazu visualisiert werden [KIR10]. Die Analysen wurden zusammen mit Herrn Dipl.-Ing. Stefan Kirner vom EIT 1 durchgeführt, der Versuchsaufbau mit der Positionierung der Kameras rund um den Freistrahls ist in Teilbild a in Bild 5.14 dargestellt. Die Tomogramme wurden am EIT erstellt.

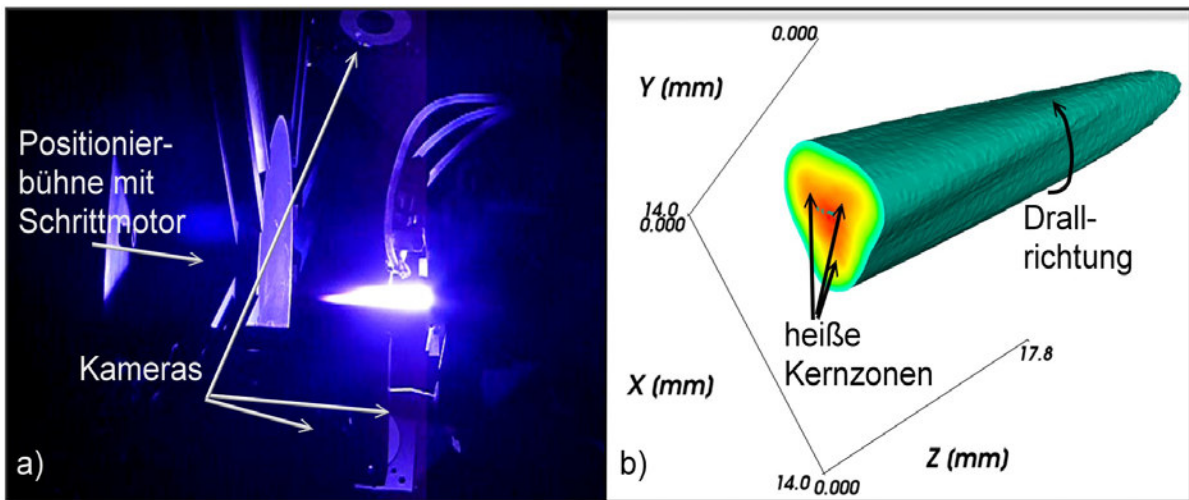


Bild 5.14: Messanordnung (Teilbild a) und Ergebnis einer tomographischen Vermessung (Teilbild b) des unbeladenen Plasmafreistrahls bei einer Bruttopleistleistung von 60 kW

Die Parameter der Injektion hinsichtlich der Geometrie der Düsen, ihrer Anzahl und Positionierung zum Plasma wurden in Wechselwirkung mit den die Plasmaeigenschaften bestimmenden Prozessparametern untersucht. Im Fall des eingesetzten Drei-Kathoden-Plasmatrons tritt der Effekt auf, dass im Plasmafreistrahls drei heiße Kernzonen erhöhter Energiedichte vorhanden sind, die von den drei einzelnen Lichtbögen herrühren. Ihre Lage ist von der Position der Fußpunkte der einzelnen Plasmalichtbögen auf der Ringanode des Plasmatrons abhängig, die wiederum je nach eingestellten Parametern (Plasma- und Hilfsgasmischung, Gesamtflüsse und angelegte Stromstärke) variieren [LAN04]. Dadurch ändert sich die örtliche Verteilung der Bereiche höherer und niedrigerer Viskosität bei Variierung der genannten Prozessparameter. Durch die unter den einzelnen Bögen senkrecht zu diesen wirkende Lorenzkraft sind die Zonen verdrallt und ihre Lage im Plasma ändert sich entlang der Plasmaaustrittsrichtung (siehe Teilbild b in Bild 5.14). Weil die Injektion der Suspension zwischen den einzelnen Kernzonen erfolgen sollte um ein Abprallen zu vermeiden, sind Kenntnisse über den zu wählenden Azimutwinkel relativ zur Markierung der Nulllage am Brennerkörper notwendig.

In Bild 5.15 sind drei Tomogramme des Injektionsverhaltens von Wasser abgebildet. Auf den Durchsatz von Suspension wurde verzichtet, um die empfindlichen optischen

Filter des Messaufbaus zu schützen. In Teilbild a wurde es mit einer Düse in das Plasma injiziert, der Injektionsort auf der rechten Seite des Plasmaquerschnitts und die Fragmentierung ist durch die Reduzierung der Plasmaintensität deutlich zu erkennen. Für die Aufnahmen der Teilbilder b und c wurden drei um 120° zueinander versetzte Düsen mit zwei verschiedenen Azimutwinkeln der Injektion verwendet. Im Fall des mittleren Teilbilds b erfolgte die Injektion zwischen den heißen Kernzonen (siehe auch im Vergleich zur Lage im Teilbild a), so dass das Wasser gut in das Plasma injiziert und dort fragmentiert wurde. In Teilbild c hingegen wurde der Azimutwinkel der Injektion derart gewählt, dass die Injektion auf die Kernzonen des Plasmafreistrahls traf. Das Ergebnis ist ein Abprallen, weil das Plasma in den Bereichen dieser Zonen eine erhöhte Dichte und Geschwindigkeit aufweist.

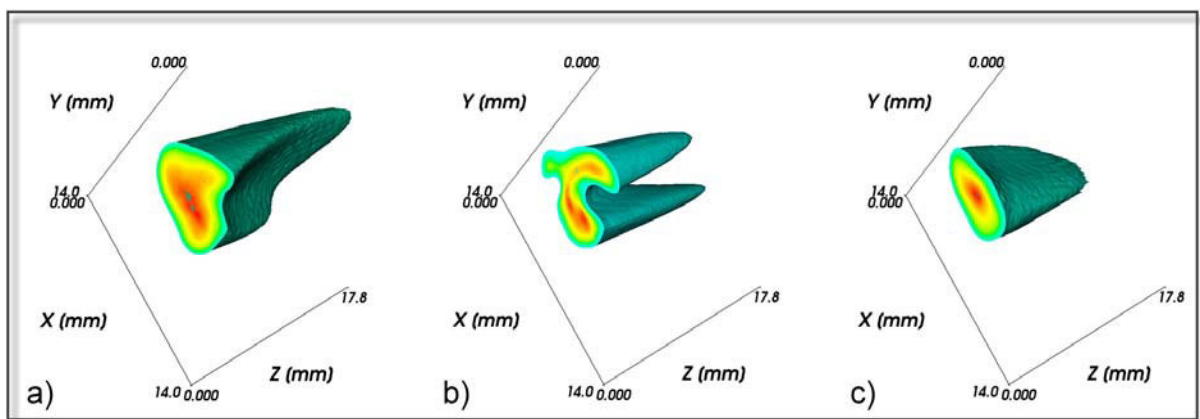


Bild 5.15: Vergleich der Injektion von Wasser in das Plasma mit Düsenaustrittsdurchmessern von 0,15 mm bei unterschiedlichen Relativwinkeln zum Plasma: 1 Düse bei -60° (Teilbild a), 3 Düsen bei -80° , $+40^\circ$ und $+200^\circ$ (Teilbild b) und 3 Düsen bei -100° , $+20^\circ$ und $+140^\circ$ (Teilbild c), jeweils 500 A Stromstärke, 40 NLPM Plasmagas Ar, 10 NLPM Sekundärgas He

Es wird deutlich, dass die Lage der Injektionsorte relativ zu den energiereichen Bereichen des Plasmas ausschlaggebend dafür ist, ob die injizierte Flüssigkeit in das Plasma eindringt oder abprallt. Diese Erkenntnisse wurden in Spritzversuchen mit einer Al_2O_3 -Suspension validiert, und der Einfluss der Injektionsbedingungen auf die Kohäsion und Härte der abgeschiedenen Schichten nachgewiesen [KIR10].

5.5.4 Optische Emissionsspektroskopie

Neben Kenntnissen über die Injektionsbedingungen sind Informationen hinsichtlich der Punkte der Freisetzung der Spritzzusätze durch das Verdampfen der äußeren Suspensionsphase und ihres Aufschmelzens in Abhängigkeit von den Plasmaeigenschaften ausschlaggebend für ein gutes Beschichtungsergebnis. Dabei steuert der Ablauf der Verdampfung der äußeren Phase der Suspension die Freisetzung des Spritzzusatzwerkstoffs und damit den Ort des Aufschmelzens der Partikel. Um eine Überhitzung der Werkstoffe zu vermeiden, ist der Spritzabstand möglichst nur geringfügig weiter vom Brenner entfernt zu wählen als der Punkt des Aufschmelzens der

Spritzzusätze. Außerdem sind Informationen über die Aktivität einzelner Spezies im Plasma wertvoll, um eventuell auftretende Phasenumwandlungen bewerten zu können. Deshalb wurden mit einem UV-VIS-Spektrometer (Princeton Instruments Inc., Trenton/USA) am unbeladenen Plasmafreistrahlsstrahl als auch mit injizierter Al_2O_3 -Suspension Messungen vom Injektionsort weg entlang der Expansionsachse des Plasmas durchgeführt. Um Überlagerungen einzelner Banden verschiedener Spezies im Plasma vorzubeugen wurden die Messungen an einem reinen Argonplasma durchgeführt. Für die Kalibrierung der Messung wurden die Banden des Ar^+ -Kations des Plasmas gegen die charakteristische Natrium-Bande bei 589 nm [SAN13] durch Messung bei der Injektion einer gesättigten Kochsalzlösung zugeordnet.

Das Spektrum des Plasmas ist in Bild 5.16 im Bereich von kleiner 400 nm bis größer 460 nm durch die untere Kurve abgebildet. Charakteristisch sind die beiden Peaks bei ca. 430 nm, die durch Überlagerung mehrerer einzelner Banden des Ar^+ -Ions in diesem Wellenlängenbereich zustandekommen [SAN13]. Wird in das Plasma eine Suspension, in diesem Fall mit aufgegebenen Al_2O_3 -Partikeln (mittlere Partikelgröße von ca. 100 nm), eingedüst, ändert sich das Spektrum. Deutlich zu erkennen ist knapp unterhalb 400 nm der Al^+ -Peak, der durch die Überlagerung von 7 einzelnen Banden entsteht. Weiterhin ist bei 434 nm in der linken Schulter des Ar^+ -Peaks höchste Intensität eine H^+ -Bande detektierbar, die durch die Ionisierung der äußeren Phase der Suspension (Wasser) verursacht wird. Die weiteren nicht beschrifteten Peaks konnten alle verschiedenen angeregten Zuständen des Argons zugeordnet werden.

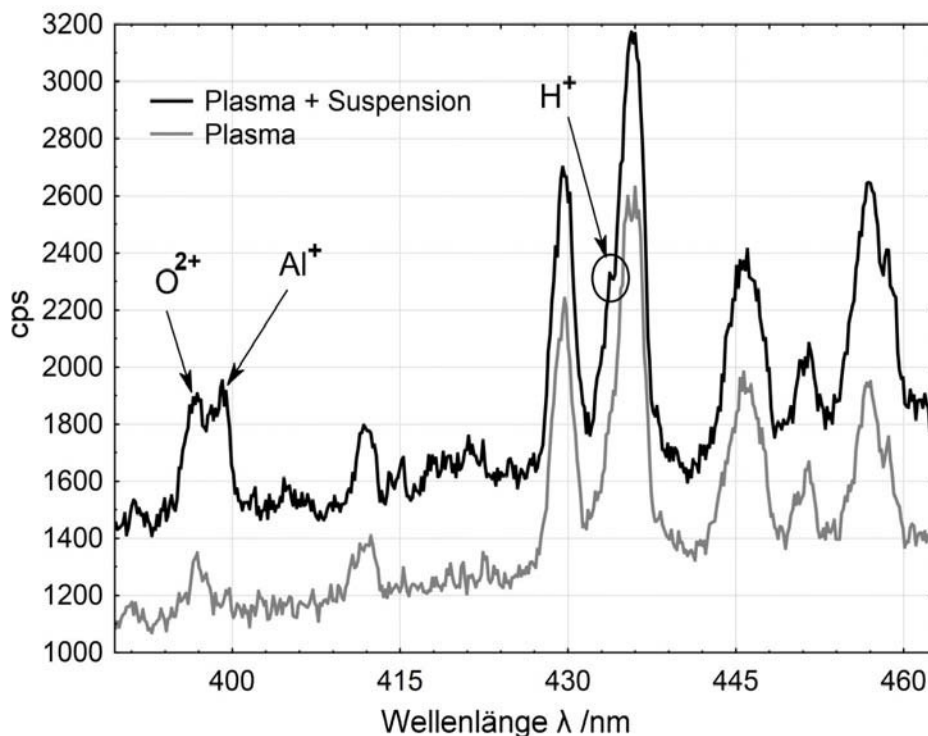


Bild 5.16: Emissionsspektrum im unteren VIS-Bereich eines Ar-Plasmas (untere Kurve) und des suspensionsbeladenen Plasmas (obere Kurve)

Betrachtet man die Ursache der genannten Emission des Al^+ -Kations, nämlich den Übergang aus dem hoch angeregten Zustand $[\text{Ne}]3s9f$ zurück auf $[\text{Ne}]3s4d$ (im Vergleich zur Elektronengrundkonfiguration $[\text{Ne}]3s^2$ des Ions), kann angesichts der hohen Aktivierungsenergie des oberen Zustands von größer 18 eV [SAN13] darauf geschlossen werden, dass der Spritzzusatz an dieser Stelle in schmelzflüssiger Form vorliegt. Vermutlich aufgrund von Wechselwirkungen mit den Elektronen im Plasma kommt es zu Umwandlungen der Ladungszahlen des Aluminiumkations von Al^{3+} im Al_2O_3 des Spritzzusatzes zum Al^+ .

Weiterhin kann der Peak bei 397 nm dem O^{2+} -Kation zugeordnet werden, wobei der Ursprung aus der äußeren Phase, dem Spritzzusatz oder eingewirbelter Luft aus der Umgebung des Plasmas nicht zu klären ist. Die ebenfalls hohe Ionisierungsenergie von annähernd 55 eV legt außerdem den Schluss nahe, dass mit dem Verfahren der optischen Emissionsspektroskopie am Plasma nur Spezies detektiert werden können, deren Ionisierungsenergien relativ hoch und damit die resultierenden Emissionen oberhalb des weißen Rauschens des Plasmas liegen. Nichtsdestotrotz kann die Methode genutzt werden, um anhand des Auftretens von Anregungszuständen der in Betracht kommenden Kationen der eingesetzten Spritzzusätze auf den Aufschmelzort im Plasma zu schließen. Dabei weist die Methode jedoch mehrere Nachteile auf: Neben dem Problem der Ausrichtung des Sensorkopfes auf einen bestimmten Bereich des Plasmas, die aufgrund der punktförmigen Messung ohne Positionierhilfe fehlerbehaftet ist, muss mit dieser Analytik bei einer Änderung des zu vermessenden Wellenlängenbereichs das Gerät jedes Mal gegen eine Referenzquelle kalibriert werden. Sollen unterschiedliche Spezies mit Intensitäten in deutlich unterschiedlichen spektralen Bereichen vermessen werden, muss an jedem Punkt die Messung wiederholt durchgeführt werden. Soll auf diese Weise der gesamte Freistrahle vermessen werden, ist das Vorhaben aufgrund der durchzusetzenden Suspension und der relativ hohen Kosten der Ausgangswerkstoffe sehr kostspielig. Deshalb wurden zusätzlich spektrometrische Vermessungen der Injektion mit einem durchstimmbaren optischen Filter durchgeführt.

Für die Versuche wurde ein solches Filter vom Typ Varispec freundlicherweise durch die Firma LOT-QuantumDesign GmbH (Düsseldorf) bereitgestellt. Das Prinzip des Filters basiert auf der Kopplung mehrerer Lyot-Filter. Diese bestehen aus einem doppelbrechenden Kristall und einem Polarisationsfilter. Trifft Licht auf das Filter, weisen die ordentlichen und außerordentlichen Anteile des Strahls nach dem Passieren des doppelbrechenden Kristalls für unterschiedliche Wellenlängen verschiedene Phasendifferenzen auf. Nur falls die Phasendifferenz ein ganzzahliges Vielfaches von 2π ist, ist linear polarisiertes Licht nach dem Passieren des Filters wiederum linear polarisiert. Einfallendes zirkular polarisiertes Licht wird durch das Filter hingegen absorbiert. Durch die Kombination mehrerer Filter kann die Transmissionswellenlänge frei gewählt werden, wobei diese bei dem eingesetzten Filter auf 400 bis 720 nm beschränkt ist [LOT13]. Durch den Einsatz von Flüssigkristallplatten kann das Filter durch einen PC gesteuert werden, wobei einzelne Wellenlängen frei angewählt wer-

den können oder das gesamte Spektrum in Schritten von 10 nm mit wählbarem Zeitversatz durchlaufen werden kann. Die Halbwertsbreite des Filters liegt dabei bei 7 nm, so dass die Aktivität einzelner Bestandteile im gesamten Plasma wie ionisierte Bestandteile der Suspension mit einer konventionellen Digitalkamera erfasst werden können, mit der man durch das vorgeschaltete Filter den Bereich der Injektion aufnimmt.

Das Filter wurde unter Zugabe unterschiedlicher Salze in Wasser dazu genutzt, die Freisetzung dieser gelösten Komponenten und damit den Pfad zu bestimmen, entlang dessen die äußere Phase von injizierten Suspensionen im Prozess verdampft und in Analogie dazu anschließend der Spritzzusatzwerkstoff aufgeschmolzen wird (siehe Bild 5.17).

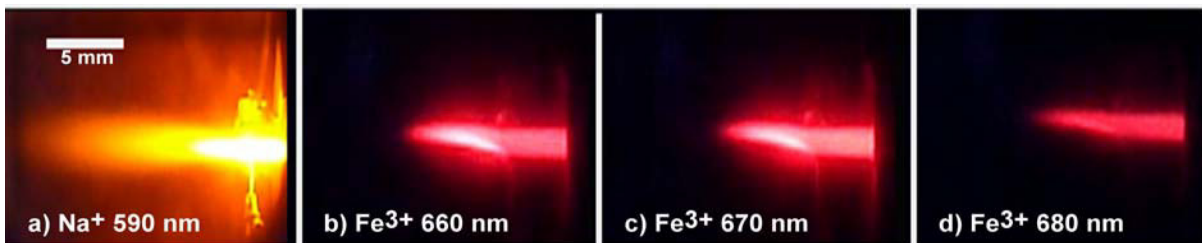


Bild 5.17: Emissionen von Na^+ - und Fe^{3+} -Kationen im Plasmafreistrahle in unterschiedlichen spektralen Bereichen

Die Aufnahme des Teilbilds a) wurde unter Eindüsung einer Kochsalzlösung bei einer Wellenlänge aufgenommen, in der das Emissionsspektrum von Natrium zwei sehr starke charakteristische Banden aufweist. Der große Bereich hoher Intensität verdeutlicht die Aktivität der Natriumionen in einem großen Volumen des Plasmafreistrahls. In einem weiteren Versuch wurde eine Eisenchloridlösung (FeCl_3) im Plasma durchgesetzt. In den Teilbildern b) und c) wurden in den leuchtenden Bereichen Fe^{3+} -Ionen durch die Freisetzung im Plasma angeregt, wohingegen in Teilbild d) bei nur 10 nm höherer Wellenlänge keine Emissionen der Eisenionen mehr detektiert werden. Diese Ergebnisse belegen, dass eine bildgebende Spektralanalyse am Suspensions-Plasmaspritzprozess dazu geeignet ist, Informationen über die Qualität der Injektion und der Freisetzung der enthaltenen Werkstoffe im gesamten Plasmafreistrahle zu liefern. Die Halbwertsbreite des verwendeten Filters ist dabei mit 7 nm schmal genug, um eventuell eng beieinander liegende Banden getrennt voneinander detektieren zu können. Es wurden auch Suspensionen des betrachteten Systems $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ im Plasma durchgesetzt, aufgrund einer Fehlfokussierung der Kamera konnten die Ergebnisse jedoch nicht zielführend ausgewertet und wegen der Rücksendung des geliehenen Filters nicht wiederholt werden.

5.6 Durchführung von Spritzversuchen zur Auffindung optimaler Parameter

Um ein Prozessfenster zu finden, das die Durchmischung der aufgegebenen Werkstoffe und die Ausbildung einer Schicht mit zufriedenstellender Kohäsion gewährlei-

stet, wurde ein Werkstoffsystem gewählt, das erfolgsversprechende Abscheidungsbedingungen mit einer charakteristischen Färbung nachweist. Wenn sich die Ausgangsphasen wie im Vorhaben erwünscht durchmischen, kann dies direkt über die Färbung der abgeschiedenen Schicht nachvollzogen werden. Dazu wurden in einem spezifischen molaren Verhältniss die Werkstoffe Aluminium- und Cobaltoxid in eine Suspension gegeben. Bei erfolgreicher Durchmischung bilden diese das Kobaltaluminat, eine Phase mit intensiver Blaufärbung, das sogenannte Thénards Blau:



Die Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der beiden Oxidkeramiken unterscheiden sich zwar von dem betrachteten System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, jedoch sollten mit diesen Versuchen auch nur Bedingungen gefunden werden, die hinsichtlich der anzulegenden Plasmaleistung, der durchgesetzten Spritzzusatzmenge und des zu wählenden Spritzabstands ein adäquates Prozessfenster gewährleisten sollten. Das aufgegebene Cobalt(III)-oxid zerfällt dabei beim Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in das für die Bildung des Spinells benötigte Cobalt(II)-oxid. Die aufzugebende Menge an Cobalt(III)-oxid wurde unter Abzug des abzuspaltenden Sauerstoffs demnach so berechnet, dass 1 mol des Co(III)-oxids 2 mol des Co(II)-oxids für die Reaktion zur Verfügung stellen. Um einen Abgleich der Färbung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu erhalten, wurden neben dem stöchiometrischen auch andere Verhältnisse mit Überschüssen an Cobalt- und Aluminiumoxid gemischt und bei 1000 °C unter Zugabe von Kaliumchlorid als Flussmittel zu Farbstandards gesintert. Mit diesem Vorgehen wurde es ermöglicht, zügig und ohne eine Phasenanalyse mittels XRD Prozessbedingungen zu identifizieren, die eine Durchmischung der aufgegebenen Ausgangswerkstoffe gewährleistet.

Um geeignete Prozessparameter zu evaluieren, muss beim Suspensions-Plasmaspritzen - neben den auch beim konventionellen atmosphärischen Plasmaspritzen den Wärmeübertrag auf den Werkstoff bestimmenden Parametern - ein verstärktes Augenmerk auf die die Injektion bestimmenden Bedingungen gelegt werden. Deshalb ist eine freie Parametervariation nach Methoden der statistischen Versuchsplanung oder ähnlichen Ansätzen nicht zielführend, weil sich die Injektionsbedingungen bei der Variation der Parameter angelegte Stromstärke, Gesamtgasflüsse sowie dem Verhältnis Primärgas- zu Hilfsgasfluss wie unter Punkt 5.5.2 erläutert jeweils ändern. Es handelt sich deshalb bei diesen Parametern beim Suspensions-Plasmaspritzen nicht in erster Linie um Prozess-Steuergrößen, sondern um Stellgrößen, die nicht unabhängig voneinander variiert werden können.

Durch das beschriebene Verfahren der Mischung von Cobalt- und Aluminiumoxid zum Thénards Blau konnte ein Prozessfenster gefunden werden, das die Durchmischung der aufgegebenen Werkstoffe gewährleistet (siehe Bild 5.18). Die Schicht der oberen Probe a weist die typische tiefe Blaufärbung auf, wohingegen beim Spritzen der unteren Probe nur eine geringere Durchmischung erreicht wurde. Dies zeigt sich durch den weißlichen Farbton, der durch einen Überschuss an Aluminiumoxid herrührt.

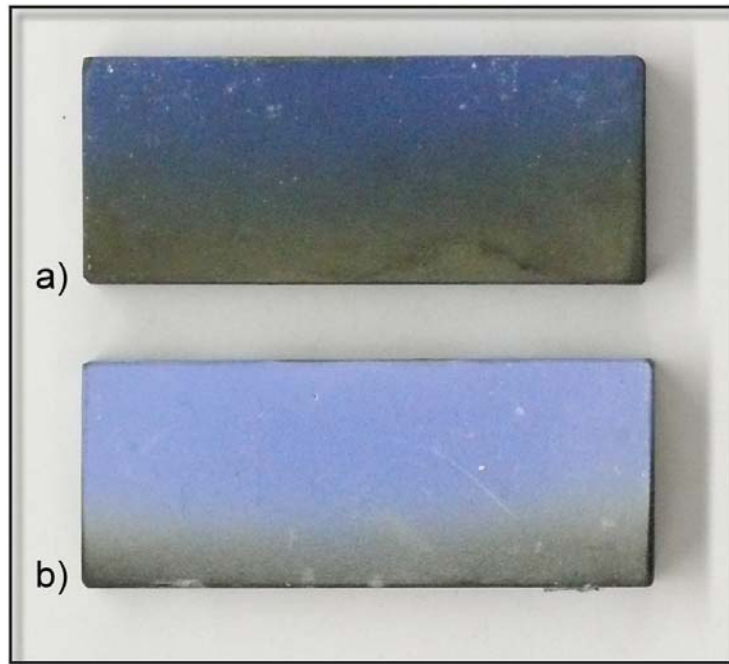


Bild 5.18: Unterschiedliche Durchmischungsgrade zur Zielphase CoAl_2O_4 in Abhängigkeit von den Prozess- und Injektionsparametern: Hoher Gehalt (Probe a: 540 A, 42 NLPM Ar, 14 NLPM He, 60 mm Abstand) und geringerer Gehalt (Probe b: 450 A, 35 NLPM Ar, 13 NLPM He, 65 mm Abstand)

Als Prozessbedingungen für das Suspensions-Plasmaspritzen haben sich bei Verwendung des Triplex-II-Brenners folgende als geeignet erwiesen:

- Durch Anlegen hoher Stromstärken und der daraus resultierenden hohen Bruttoplasmaleistung wird die Verdampfung der äußeren Phase und das Aufschmelzen der Spritzzusatzwerkstoffe gewährleistet. Es sind Bruttoplasmaleistungen im oberen Bereich des thermischen Designs des Brenners von rund 60 kW notwendig. Weiterhin wurde die äußere Phase der Suspensionen zu 30 Vol.-% mit Ethanol angesetzt, das die Verdampfung der äußeren Phase unterstützt und zusätzlich das Löslichkeitsverhalten der zugesetzten Borsäure verbessert.
- Durch die Verwendung hoher Heliumgasflüsse von bis zu 50% am Gesamtgasfluss kann aufgrund der im Vergleich zum als Primärgas eingesetzten Argon erhöhten spezifischen Wärme des Heliums der Wärmeübertrag auf die Suspension verbessert werden. Gleichzeitig sollten die Gesamtgasflüsse im Bereich kleiner 50 NLPM gering gewählt werden, um die Plasmageschwindigkeit niedrig einzustellen. Das gewährleistet bessere Injektionsbedingungen sowie eine höhere Verweildauer der Suspension im Plasmastreifen im Vergleich zu üblicherweise beim APS gewählten Gesamtflüssen. Der dadurch erhöhte Wärmeeintrag in den Brennerkörper sollte dabei beachtet werden.
- Als geeignete Feststoffbeladung der Suspensionen wurden Gehalte zwischen 15 und 25 Ma.-% ermittelt. Die Injektion der Suspension ohne Zerstäubung oder - je nach Injektionsbedingungen - unter Verwendung minimaler Zerstäubergasflüsse bis maximal 0,08 MPa hat sich als günstig erwiesen.

5.7 Charakterisierung des Schichtgefüges

Von den suspensions-plasmagespritzten Schichten wurden Querschliffe angefertigt. Dazu wurden Flachproben aus dem Stahl S235JR beschichtet, getrennt und in Polymethylmethacrylat kalt eingebettet. Die Präparation erfolgte wie bei thermisch gespritzten Schichten üblich in Anlehnung an das in [KAP04] beschriebene Verfahren. Die Schichten wurden am Lichtmikroskop hinsichtlich ihres Gefüges untersucht (siehe linkes Teilbild in Bild 5.19). Allerdings sind nur wenige der suspensions-plasmagespritzten Schichten ähnlich optisch kooperativ wie die abgebildete, die unter Durchsatz einer $\text{TiO}_2\text{-Ni}_2\text{O}_3$ -haltigen Suspension gespritzt wurde. Häufiger brechen und absorbieren die Schichten das auftreffende Licht derart stark, dass im Lichtmikroskop nur wenig zu erkennen ist (siehe den substratnahen Bereich der Schicht im linken Teilbild in Bild 5.19). Deshalb wurden einige Schichten im Querschliff mit einem konfokal abtastenden Lasermikroskop aufgenommen (siehe rechtes Teilbild derselben Schicht in Bild 5.19).

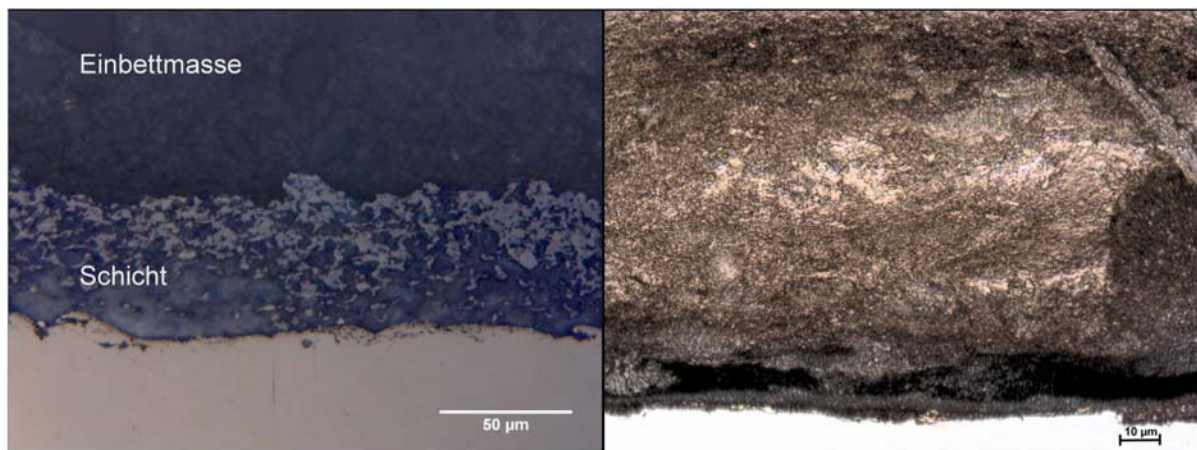


Bild 5.19: Lichtmikroskopische Aufnahme (links) und CSLM-Aufnahme (rechts) einer Titandioxid-Nickel(III)-oxid-Schicht mit spezifizierter Werkstoffpartikelgröße von 30 nm

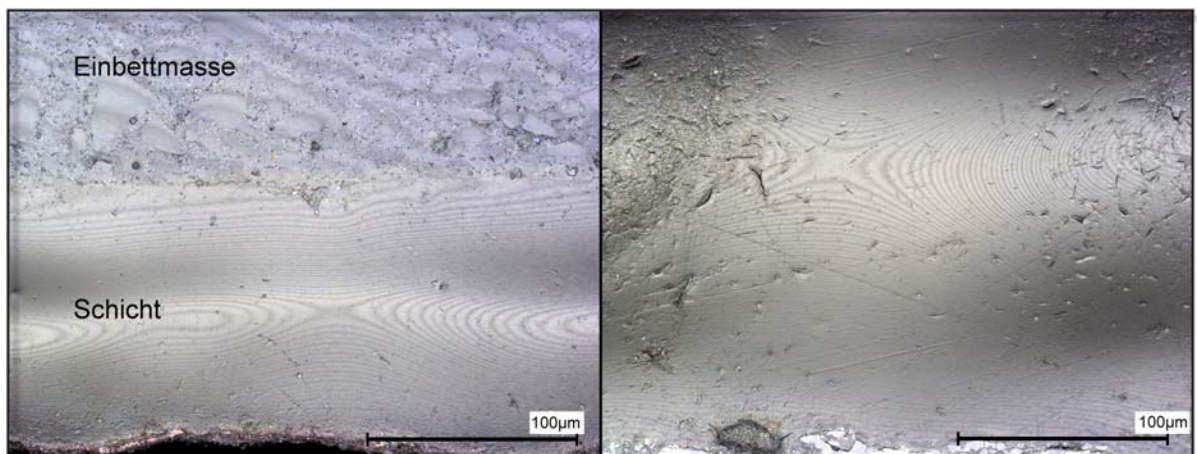


Bild 5.20: CSLM-Detailaufnahmen zweier SPS Schichten vom System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (links) und $\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ (rechts), Primärpartikelgrößen 30 bis 60 nm

Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt, dass die Schicht aus mehreren Phasen aufgebaut ist (siehe auch Ausführungen unter folgendem Punkt 5.8 zur Phasenanalyse). In der CSLM-Aufnahme ist hingegen zu erkennen, dass noch Partikelcluster in der Größenordnung der Ausgangswerkstoffpartikel vorhanden sind. Beides deutet auf eine nicht ausreichende Durchmischung der Ausgangsphasen im Prozess hin. Ein anderes Bild ergibt sich bei Betrachtung der Gefüge einer $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ und einer $\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ -Schicht im CSL-Mikroskop (siehe Bild 5.20). Die Schichten beider Systeme sind sehr dicht und zeigen nur wenige Poren minimaler Größe. Im Vergleich zu konventionell thermisch gespritzten Schichten liegt hier ein komplett anderer Gefügezustand vor, der auf die geringe Partikelgröße der Ausgangswerkstoffe zurückzuführen ist.

5.8 Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen des Phasenbestandes der applizierten Schichtsysteme wurden mit einem Philips-Diffraktometer mit Kupfer- und Chromröhren durchgeführt. Um mögliche Textureinflüsse durch Vorzugsorientierungen der Kristallite zu minimieren, wurden die Proben während der Messungen rotiert. Die Messungen sowie die Präparation von gesinterten Phasenstandards führte Herr Dipl.-Geow. Christoph Hübsch durch, die Parameter der Messungen sind in folgender Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Parameter der Röntgenbeugungsmessungen an den Schichtsystemen

Beschleunigungsspannung	40 kV
Strahlstrom	40 mA
Fokusfläche	12 mm x 0,4 mm
Soller-Blende	0,04 rad
Divergenzblende	1°, Festblende
Schrittweite	0,2°
Zählzeit	4 s
Detektor	Punkt-detektor vom Typ PW1711

Eine Recherche in Struktur- und Pulverdiffraktogrammdatenbanken ergab, dass die zu den chromhaltigen Andersson-Phasen isostöchiometrischen Phasen, die im Prozess mittels Durchmischung der aufgegebenen Oxidkeramiken erzielt werden sollten, in der Vergangenheit nicht verfeinert wurden. Damit ist eine quantitative Phasenanalyse der gespritzten Schichten mittels Rietveld-Analyse nicht möglich, weil dazu die Strukturdaten benötigt werden. Auch für die durch S. Andersson beschriebenen Phasen vom Typ $\text{Ti}_{n-2}\text{Cr}_2\text{O}_{2n-1}$ liegen nur pulverdiffraktometrische Daten vor. Diese geben Aufschluss über die Peaklagen der Reflexe, die durch die Beugung der Röntgenstrahlung an den Phasen entstehen, wie im Bild 5.21 für die Andersson-Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ beispielhaft verdeutlicht wird. Mit dieser Information ist jedoch im Fall des

Vorliegens eines Phasengemischs nur die Aussage zu machen, dass die betreffenden Phasen in der Probe vorhanden sind, nicht jedoch zu welchem jeweiligen Anteil. Aufgrund der Vielzahl an Phasen, die nebeneinander vorliegen können (im Fall des Systems TiO_2 - Cr_2O_3 sind das zusätzlich zu den Ausgangswerkstoffen mindestens vier), ist die Aussage einer solchen qualitativen Analyse gering. Über die weiteren angestrebten Phasen, deren Eignung und Bildung aus den kristallographischen Gesetzmäßigkeiten nach Goldschmidt hergeleitet wurden, sind derzeit weder Strukturdaten noch pulverdiffraktometrische Daten veröffentlicht.

Um dennoch eine semiquantitative Phasenanalyse an den Schichten durchführen zu können, wurde die Methode des Relative Intensity Ratios (RIR) angewendet. Das Verfahren nutzt den Umstand, dass kristalline Feststoffe in Abhängigkeit von ihrer Symmetrie einfallende Röntgenstrahlung unterschiedlich stark beugen. Je höher die Symmetrie im vorliegenden Kristallsystemen von triklin (geringste Symmetrie) bis kubisch (höchste Symmetrie, für Ausführungen siehe [BOR13]) ausfällt, desto höher liegt der Anteil der gebeugten Röntgenstrahlung, die vom Detektor registriert wird. Im Ergebnis werden beim Vorliegen eines Phasengemisches mit identischen Anteilen und unterschiedlichem Beugungsvermögen verschiedene Intensitäten im Röntgendiffraktogramm ermittelt. Sind die charakteristischen Werte der einzelnen Phasen bekannt, die für die Zielphasen durch ihr Verhältnis zu denen des Korunds ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ermittelt werden, können die Höhen bzw. die Flächen der erhaltenen Peaks im Röntgendiffraktogramm mittels Peakentflechtung zur Ermittlung der Phasengehalte genutzt werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Methode wird auf [CHU74] verwiesen, in [LAM93] ist die Anwendung der Methode zur semiquantitativen Phasenanalyse an thermisch gespritzten Schichten beschrieben.

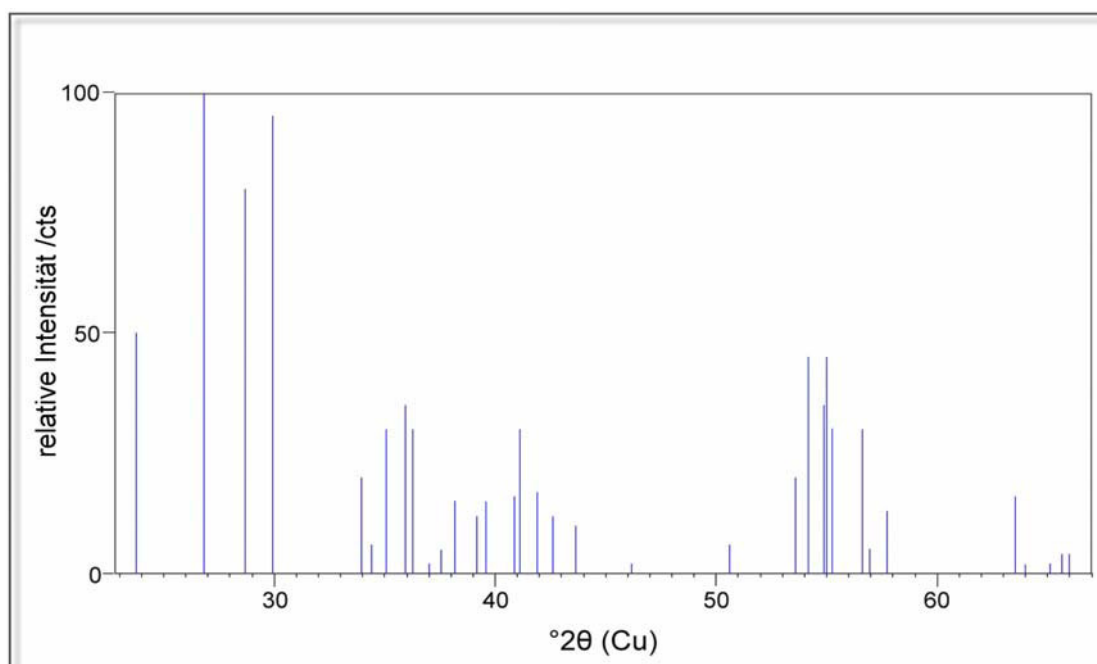


Bild 5.21: Beispiel einer Karte mit Lage und relativer Intensität der Reflexe der Anderson-Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ (ICDD PDF Nr. 00-035-0099, ermittelt in [SOM78])

Um das Beugungsvermögen der Andersson-Phasen zu erhalten, wurden in einem Vorversuch Titandioxid und Chrom(III)-oxid in einem spezifischen molaren Verhältnis von 83,3 zu 16,7% entsprechend 72,6 zu 27,6 Ma.-% gemischt, das der Zielphase $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ entspricht. Diese Phase wurde gewählt, weil sie einen relativ breiten Stabilitätsbereich aufweist (siehe auch Phasendiagramm in Bild 4.4 auf Seite 36) und eine relativ chromreiche Variante darstellt. Sollte Chrom beim Sintern abdampfen bestünde trotzdem die Chance, die chromärmere Andersson-Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ zu erhalten. Mit diesem Ansatz konnte darüber hinaus in [SOM78] in drei Sinterversuchen in Zeiträumen von 24 bis 47 h ein rein einphasiges Ergebnis der Zielphase erhalten werden, wohingegen bei anderen Zusammensetzungen häufig mehrere Phasen nebeneinander vorlagen. Der Erhalt einer reinen Phase ist hilfreich bei der Bestimmung des Beugungsvermögens, weil sonst die einzelnen Phasen zuerst untereinander quantifiziert werden müssen, bevor die gemessenen Intensitäten ins Verhältnis zum Korundstandard gesetzt werden können.

Um den Sintervorgang weit unterhalb des Schmelzpunkts der einzelnen Bestandteile zu unterstützen, wurde als Flussmittel zur Bereitstellung einer schmelzflüssigen Phase die dreifache Masse Kaliumchlorid zugegeben. Die Pulvermischungen wurden bei 1100 °C einmal für 5 und einmal für 12 h getempert, anschließend auf 600 °C in der Ofenwärme abgekühlt und dann entnommen. Nach einem Waschen der gemörserten Sinterkörper zur Entfernung des Kaliumchlorids konnte zwar eine Olivfärbung des erhaltenen Sinterguts in Übereinstimmung mit der Beschreibung der Andersson-Phasen in der Literatur festgestellt werden. Es konnten jedoch nur geringe Gehalte der Zielphase sowie der chromärmeren Phase $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ detektiert werden. Trotz der Verwendung nanofraktionierter Werkstoffe und damit einhergehenden kurzen Diffusionswegen und der Bereitstellung eines Sinterhilfsmittels konnten mit dem gewählten Zeit-Temperatur-Regime die Phasen nicht zielführend erhalten werden. Außerdem zeigte sich eine deutliche Chromverarmung durch das Sintern ohne Deckel, so dass der Sinterkörper aus ca. 3/4 Titandioxid, knapp 20% Andersson-Phasen sowie Spuren des Kaliumchlorids bestand. Reste des aufgegebenen Chrom(III)-oxids konnten hingegen nicht detektiert werden.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden Rutil sowie Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Co_2O_3 , Fe_2O_3 und Ni_2O_3 im oben genannten molaren Verhältnis gemischt, das der Zielphase $\text{Me}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ entspricht. Es wurden wiederum nanofraktionierte Werkstoffe verwendet, um kurze Diffusionswege zu gewährleisten. Die Pulvermischungen wurden zu Tabletten verpresst und in geschlossenen Korundtieglern auf arteigenem Bett gesintert. Bild 5.22 zeigt das Werkzeug zum Verpressen der Tabletten, die erzeugten Grünlinge sowie eine gesinterte cobaltoxidhaltige Tablette (Teilbild b).

In drei Vorversuchen mit der Rutil-Chrom(III)-oxid-Mischung wurde das Temperatur-Zeit-Regime der Sinterung geprüft, um eine möglichst einphasiges Ergebnis zu erhalten. Die Sinterzeiten wurden mit 5 bis 7 h deutlich kürzer als in der Literatur beschrieben gewählt. Die Temperaturen lagen bei 1300 bzw. 1400 °C, um einem Zerfall der Zielphase zur Hochtemperaturphase n (siehe Phasendiagramm in Bild 4.4 auf Seite

36) oberhalb 1450 °C [SOM78] vorzubeugen. In Übereinstimmung mit den Beschreibungen in der genannten Quelle hinsichtlich einer ausreichenden Unterkühlung wurden die Proben nach Erreichen der Haltedauer im Ofen auf 1000 °C abgekühlt und dann bei dieser Temperatur entnommen.

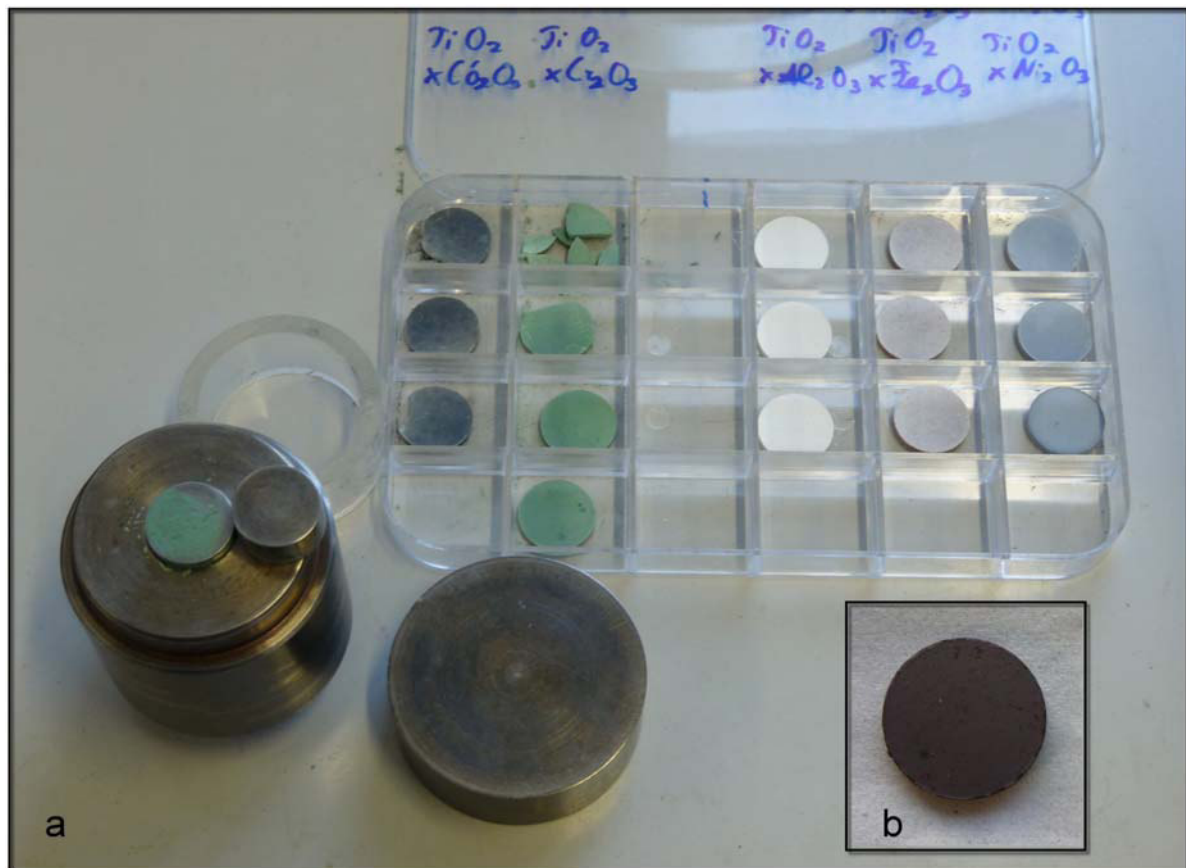


Bild 5.22: Gepresste Sintergrünlinge und gesinterte Tablette (Teilbild b)

Um die einzelnen Andersson-Phasen untereinander quantifizieren zu können, wurde ein identisches Beugungsvermögen für alle in Frage kommenden Phasen dieses Typs angenommen. Aufgrund ihrer identischen Struktur ist diese Annahme zulässig. Um einem Einfluss der Chromverarmung auf das Ergebnis vorzubeugen, wurde Material aus dem Inneren der gesinterten Tabletten entnommen und geröntgt. Weil die Probe mit 7 h Auslagerungszeit bis auf Spuren von Rutil nur aus den beiden Andersson-Phasen $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ und $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ im Verhältnis 5:1 bestand, wurde diese Probe zu 50 Ma.-% mit Korund als innerem Standard zur Bestimmung des Beugungsvermögens versetzt und wiederum geröntgt. Als Werkstoff wurde hierfür ein Pulver mit einer Reinheit von 99,99% von der Alfa Aesar GmbH & Co KG (Karlsruhe) bezogen. Bild 5.23 zeigt das deutlich geringere Beugungsvermögen der Andersson-Phasen im Vergleich zum Korund, das sich in deutlich niedrigeren gemessenen Intensitäten niederschlägt.

Anschließend wurde das Beugungsvermögen der Andersson-Phasen durch eine Normierung ihres bestimmten Gehalts im gesinterten Standard und Korrelation mit den stärksten Peaks des Korundstandards mit der Auswertesoftware X'Pert Highscore

Plus (Panalytical B. V., Almelo/Niederlande) bestimmt. Dabei wird das Beugungsvermögen des Korunds mit 1 festgelegt und das Verhältnis der zu bestimmenden Phasen zum Standard durch einen Vergleich der gemessenen Intensitäten berechnet. Als Ergebnis wurden für beide Andersson-Phasen fast identische Werte von 0,66 für das $\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ und 0,64 für das $\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ berechnet. Um Matrixeffekte auszuschließen, wurde die Analyse durch einen Vergleich zweier jeweils einzeln an dem Korundstandard als auch an dem Andersson-Phasen-Gemisch aufgenommenen Diffraktogrammen mit gleichem Ergebnis wiederholt. Um Textureffekten vorzubeugen, wobei eventuell bestimmte Peaks erhöhte oder zu geringe Intensitäten aufgrund einer vorzugsweisen Orientierung der Kristallite in der Probe aufweisen können, die auch mit einer Probenrotation nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, wurden zusätzlich die gemessenen Intensitäten integriert und ins Verhältnis gesetzt. Unter Einbeziehung des Untergrunds wurde auf diese Weise ein gemittelt Beugungsvermögen der Andersson-Phasen von 0,54 berechnet. Es kann geschlossen werden, dass der mit der vorgesehenen Methode des Peakabgleichs erhaltene Mittelwert von 0,65 belastbar erscheint. Mit diesem Wert wurden semiquantitative Analysen der drei gesinterten Proben der Phasen vom Andersson-Typ durchgeführt. Diese ergab, dass mit erhöhter Sintertemperatur und längerer Sinterdauer die Anteile der Ausgangswerkstoffe unter zunehmender Bildung der Andersson-Phasen abnehmen (siehe Tabelle 5.3).

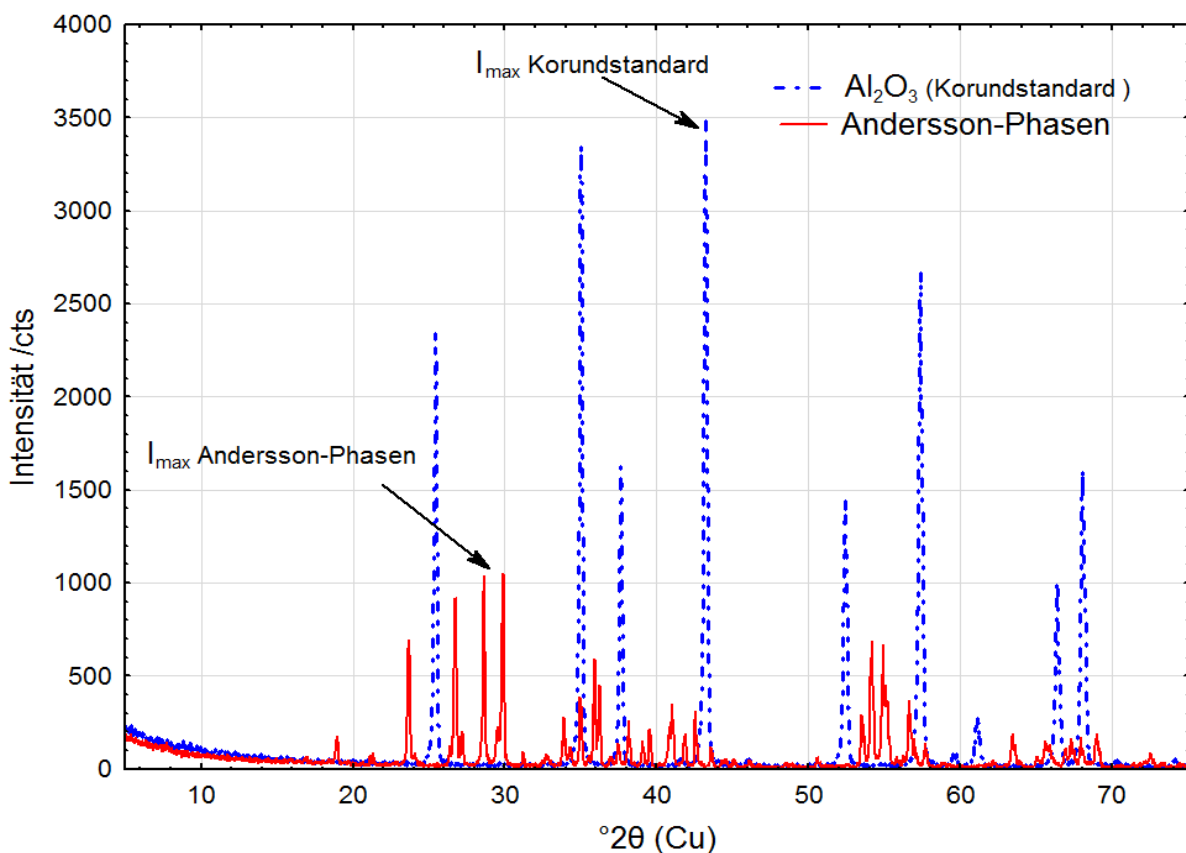


Bild 5.23: Unkorrigierte einzeln aufgenommene Diffraktogramme des Korunds und der Andersson-Phasen

Tabelle 5.3: Phasengehalte der gesinterten Tabletten vom Andersson-Typ in Mol-%

Versuch Nr. ↓ ICDD PDF Karte Nr. →	TiO ₂ 00-034- 0180	Cr ₂ O ₃ 01-085- 0869	Cr ₂ Ti ₄ O ₁₁ 00-035- 0098	Cr ₂ Ti ₅ O ₁₃ 00-035- 0099	Cr ₂ Ti ₆ O ₁₅ 00-035- 0100
1: 1300 °C, 6h	1	5	-	44	50
2: 1400 °C, 6h	3	3	-	78	16
3: 1400 °C, 7h	2	-	-	82	16

Die chromreichste Phase Cr₂Ti₄O₁₁ hat sich erwartungsgemäß nicht gebildet, wohingegen die chromärmste Phase Cr₂Ti₆O₁₅ aufgrund der geringen Temperatur bei 1300 °C noch den Anteil der Zielphase Cr₂Ti₅O₁₃ bei gleichzeitigem Vorliegen von 5% noch nicht umgesetzten Chrom(III)-oxid überwiegt. Mit zunehmender Temperatur und Haltedauer nimmt der Anteil der Zielphase durch Bildung aus den Ausgangswerkstoffen zu. Es kann geschlussfolgert werden, dass durch die Verwendung der nanofraktionierten Werkstoffe in sehr kurzen Zeiträumen das gewünschte Ergebnis, einen nahezu phasenreinen Standard zu erhalten, annähernd erreicht werden konnte. Durch die erläuterte Methode konnte das Beugungsvermögen der Andersson-Phasen bestimmt und semiquantitativ ihre Phasengehalte in den gesinterten Standards bestimmt werden.

Hinsichtlich der in Kapitel 4 postulierten Mischbarbeiten der unterschiedlichen Werkstoffe mit dem Titan(IV)-oxid wurden Mischungen aus Rutil mit Al₂O₃, Co₂O₃, Ni₂O₃ und Fe₂O₃ unter identischen Bedingungen (molares Verhältnis, Zeit-Temperatur-Regime) wie die Andersson-Phasen gesintert. Durch Einsetzen gemittelter Werte aus der PDF Datenbank für das Beugungsvermögen wurden die erhaltenen Proben wiederum semiquantitativ analysiert, in folgender Tabelle 5.4 sind die Phasengehalte zusammen mit der 7 h lang gesinterten Probe der Andersson-Phasen aufgeführt. Die stöchiometrischen Phasen wurden falls notwendig mit dem Faktor zwei multipliziert, um für den Vergleich das Me_x-Kationen-Verhältnis von x = 2 zu erzielen.

Tabelle 5.4: Phasengehalte (Mol-%) der gesinterten Pulvermischungen

Phase ↓ ICDD PDF Karte Nr.	Probe (TiO ₂ + Me ₂ O ₃ mit Me = Al, Cr, Co, Fe und Ni)				
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ni ₂ O ₃
α-TiO ₂ (Rutil) 00-034-0180	72	2	2	32	46
α-Al ₂ O ₃ (Korund) 00-048-0366	9				
γ-Fe ₂ O ₃ (Maghämite)				3	

Tabelle 5.4: Phasengehalte (Mol-%) der gesinterten Pulvermischungen

	Probe ($\text{TiO}_2 + \text{Me}_2\text{O}_3$ mit Me = Al, Cr, Co, Fe und Ni)				
Phase ↓ ICDD PDF Karte Nr.	Al_2O_3	Cr_2O_3	Co_2O_3	Fe_2O_3	Ni_2O_3
00-025-1402					
Al_2TiO_5 (Tielit) 00-009-0252	19				
$\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$ 00-035-0099		82			
$\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$ 00-035-0100		16			
$\text{Co}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 01-077-1373			5		
$\text{Co}_2\text{Ti}_4\text{O}_{10}$ 00-035-0793			93		
Fe_2TiO_5 00-076-1158				42	
$\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 00-0175-1205				23	
$\text{Ni}_2\text{Ti}_2\text{O}_6$ 01-076-0335					54

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass neben dem System $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ keine Phasen erhalten werden konnten, die exakt der Stöchiometrie der Andersson-Phasen entsprechen. Der Grund hierfür liegt vermutlich in den nicht auf das jeweilige System angepassten Sinterbedingungen, also sowohl in den thermodynamischen als auch kinetischen Bedingungen für die Bildung der Zielphasen. Bedenkt man den Zeitraum von 48 Stunden, der in [REM88] für die Bildung der Zielphase des in Kapitel 4 beschriebenen Aluminiumtitanats $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ unter Zuhilfenahme eines Sinterhilfsmittels (Tellurchlorid in der Gasphase) eingestellt wurde, können die Zielphasen in den kurzen eingestellten Sinterzeiten aufgrund der Mischungskinetik der Ausgangskomponenten nicht erzielt werden. Als Grund für dieses Ergebnis sind hier wohl die thermodynamischen Zusammenhänge wie zu geringe Beträge der freien Bildungs- und Mischungsenthalpien anzunehmen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die einzelnen Komponenten aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der spezifischen Stoffdaten nicht näher betrachtet wurden. Es kann aber geschlossen werden, dass für das Co(III)-oxid-haltige System mit 98% gleichwertige Umsetzungsraten zu den der Zielphasen ähnlichen Stöchiometrien erreicht werden konnten wie im Fall des Cr(III)-

oxid-Systemen der Andersson-Phasen. Mit dem Eisen(III)-oxid-System konnten noch 75% zu den Mischphasen umgesetzt werden, wohingegen deren Anteil im System $\text{TiO}_2\text{-Ni}_2\text{O}_3$ nur noch rund 50% betragen. Am geringsten war der Umsatz in dem Bereich der Mischphasen im System $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, wobei sich hier mit dem Tielit eine sehr interessante Phase bildete. Sie wird im Bereich der Hochleistungskeramik aufgrund ihres geringen Wärmedehnungskoeffizienten und der sehr geringen Benetzbarkeit durch Aluminiumschmelzen in Hochtemperaturanwendungen vor allem in der aluminiumverarbeitenden Industrie eingesetzt.

Um die Bildung der Andersson-Phasen im Plasmafreistrahle zu untersuchen, wurde eine Suspension mit auf die Zielphase $\text{Ti}_5\text{Cr}_2\text{O}_{13}$ abgestimmten molaren Anteilen von TiO_2 und Cr_2O_3 mit Düsen unterschiedlichen Austrittsdurchmessers (0,15 und 0,30 mm) gespritzt. Während in den Schichten, die mit Düsen des kleineren Austrittsdurchmessers gespritzt worden waren, nur geringe Anteile der Zielphasen detektiert werden konnten, bestanden die mit den 0,30 mm weiten Düsen applizierten Schichten zu rund 80% aus den Andersson-Phasen. Aufgrund ihres geringen Beugungsvermögens weisen ihre Peaks im Röntgendiffraktogramm nur geringe Intensitäten auf (siehe Rautenmarkierungen in Bild 5.24). Unerwartet ist das mit rund 6 Mol-% quantitative Auftreten von Chrom in der Schicht, das den mit einem + markierten Peak im abgebildeten Diffraktogramm knapp unterhalb 45° 2Theta erzeugt.

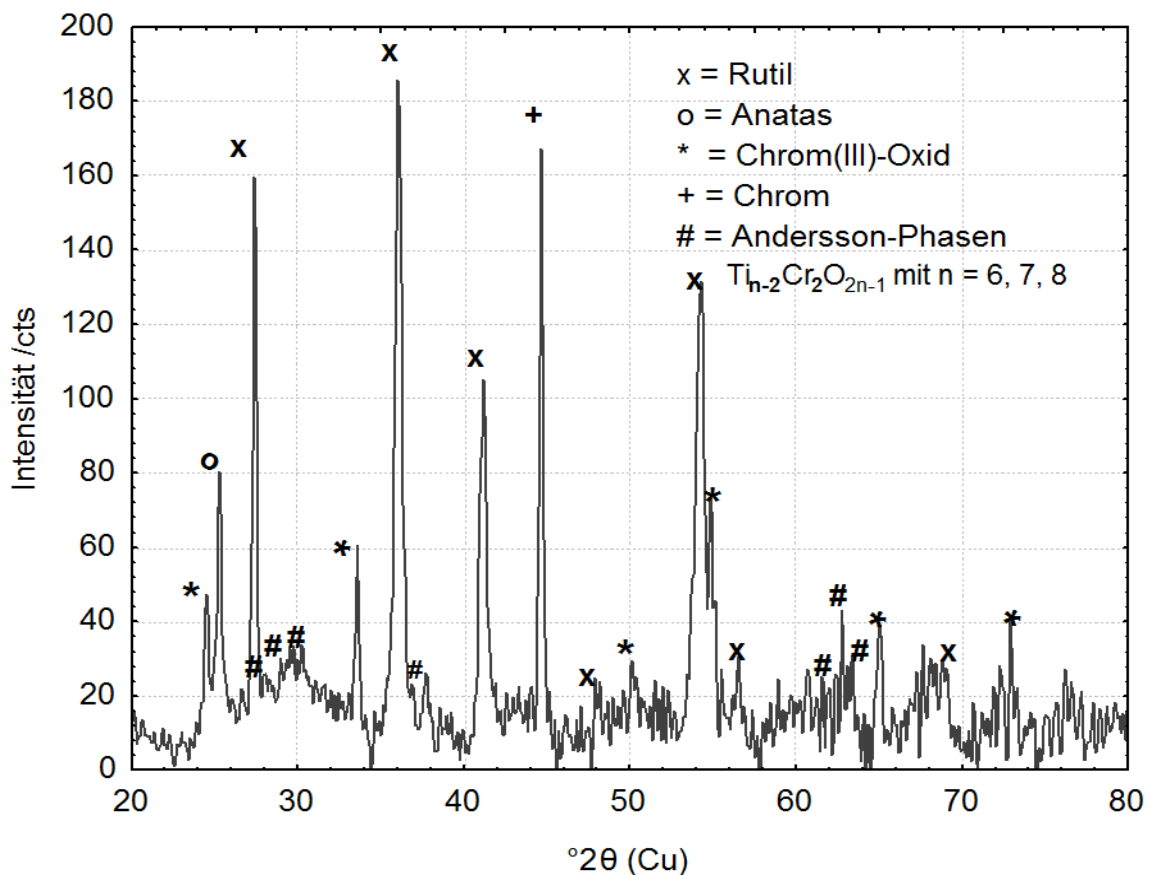


Bild 5.24: Röntgendiffraktogramm der auf die Zielstöchiometrie der Andersson-Phasen hin gespritzten Schichten mit Injektordurchmessern von 0,30 mm

Um einen Anhaltspunkt für das Auftreten des Chroms zu erhalten, wurden die freien Enthalpien ΔG der Umwandlung verschiedener Metalle zu den projektrelevanten Oxiden für Standardbedingungen mit der Software FactSage (CGT Technologies, Herzogenrath) berechnet und über der Temperatur aufgetragen (siehe Bild 5.25).

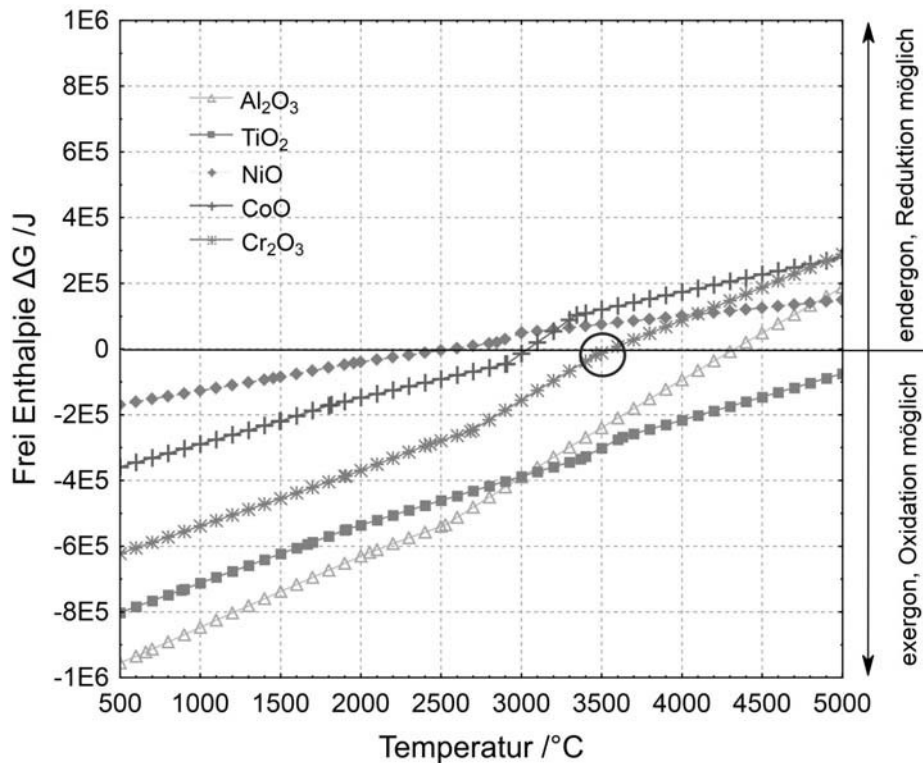


Bild 5.25: Freie Enthalpien der Redox-Reaktionen relevanter Oxide

Dabei ergibt der Verlauf der freien Enthalpie für die Redox-Reaktion



bezogen auf 1 mol O_2 , dass unter Standardbedingungen die Reduktion des in der Suspension aufgegebenen Chrom-(III)-oxids zum Chrom thermodynamisch erst ab ca. 3500 °C möglich ist. Das äußert sich durch einen Wechsel des Betrags der freien Enthalpie vom negativen in den positiven Wertebereich bei dieser Temperatur (siehe kreisrunde Markierung in Bild 5.25). Das heißt, dass ab dieser Temperatur die Oxidation des Chroms endergon verläuft, wohingegen die Reduktion ab diesem Punkt exergon und damit energetisch vorteilhafter ist. Diese Temperatur liegt rund 1000 °C oberhalb des Schmelz- und auch deutlich höher als der geschätzte Siedepunkt des Chrom(III)-oxids von rund 3000 °C. Eine derart starke Überhitzung des Werkstoffs ist unwahrscheinlich. Dass die Reduktion zum metallischen Chrom auftritt, ist vermutlich auf die erhöhte Aktivität der aus der äußeren Phase der Suspension stammenden Protonen zurückzuführen. Diese können das Gleichgewicht der Redox-Reaktion verschieben und die Reduktion begünstigen. Andererseits wurde die Reduktion zum Chrom auch nur in Anwesenheit einer zweiten Phase geringerer freier Bildungsenthalpie, nämlich in diesem Fall dem Titandioxid, beobachtet. Beim Spritzen reinen Chrom-

oxids trat die Reduktion nicht auf, wohingegen beim Vorliegen beider Ausgangswerkstoffe in der Suspension unter bestimmten Injektionsbedingungen die Reduktion in einem Maße auftrat, dass das Chrom im Anschliff sogar augenscheinlich vorliegt (siehe Bild 5.26). Bei diesem Zusammenwirken zweier Spezies unterschiedlicher freier Enthalpien bewirkt der Stoff mit dem höheren negativen Betrag eine Reduktion der anderen beteiligten Substanz.

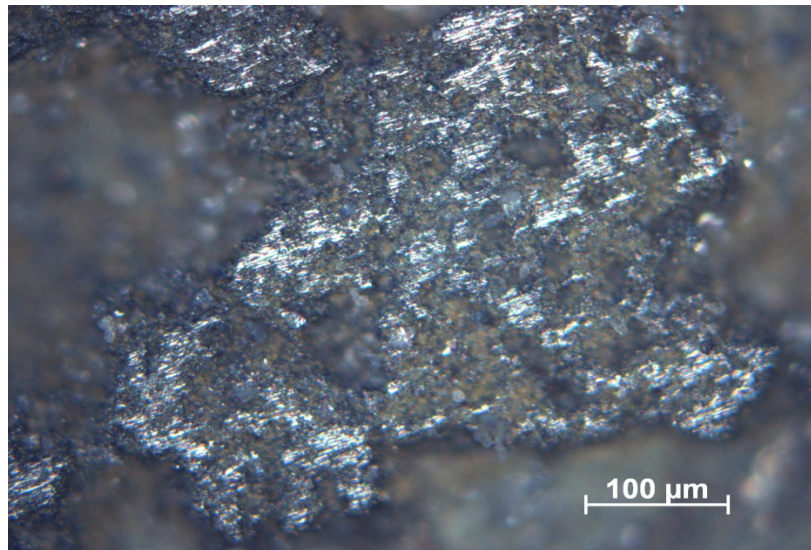


Bild 5.26: Metallglanz durch in der Schicht auftretendes Chrom im Anschliff

Um Aussagen hinsichtlich des Stabilitätsbereichs der Andersson-Phasen des Systems $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ zu erhalten, wurden anschließend mehrere Schichten mit gleichen Parametern (drei Injektionsdüsen, Austrittsdurchmesser 0,30 mm, 0,6 bar Zerstäubergasdruck, 520 A, 70 mm Spritzabstand) appliziert und anschließend einmal bei 500 und bei 800 °C für mehrere Stunden ausgelagert. Zusammen mit einer nicht ausgelagerten Probe wurden die Schichten mittels Röntgenbeugung analysiert (siehe Bild 5.27). Die mit steigender Auslagerungstemperatur zunehmenden gemessenen Intensitäten belegen, dass durch Rekristallisierungsvorgänge in der Schicht deren Kristallinitätsgrad steigt. Auf diesen Effekt ist auch die Zunahme der Anteile der Andersson-Phasen der bei 500 °C ausgelagerten (ca. 85%) gegenüber der nicht ausgelagerten Probe (68%) zurückzuführen (siehe Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Phasengehalte der Schichten vom Andersson-Typ in Mol-%

	TiO_2	Cr_2O_3	$\text{Cr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$	$\text{Cr}_2\text{Ti}_5\text{O}_{13}$	$\text{Cr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{15}$
ICDD PDF Karte Nr.:	00-034-0180 01-084-1286	01-085-0869	00-035-0098	00-035-0099	00-035-0100
ausgelagert 800 °C	27	6	32	21	14
ausgelagert 500 °C	10	6	39	25	20
wie gespritzt	25	6	23	29	17

Der gleichbleibende Gehalt des Cr(III)-oxids belegt, dass sich die Andersson-Phasen nicht diffusiv aus den verbliebenen Ausgangswerkstoffen bilden, was bei den moderaten Auslagerungstemperaturen auch nicht zu erwarten ist. Vielmehr erhöht der steigende Kristallinitätsgrad der Zielphasen in der Schicht während der Auslagerung ihren semiquantitativ bestimmten Anteil. Durch das geringe Beugungsvermögen der Andersson-Phasen macht sich dieser Effekt in der Analyse deutlich bemerkbar. Wird die Auslagerungstemperatur auf 800 °C erhöht, nimmt vermutlich aufgrund der Chromverdampfung der Anteil der Andersson-Phasen wiederum auf ca. 67% ab. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Anwendung des Strangpressen von Leichtmetalllegierungen spielt dieser Effekt jedoch keine Rolle, da die Temperaturen der Werkzeuge, auf denen die Schichten appliziert werden sollen, bei maximal 500 °C liegen.

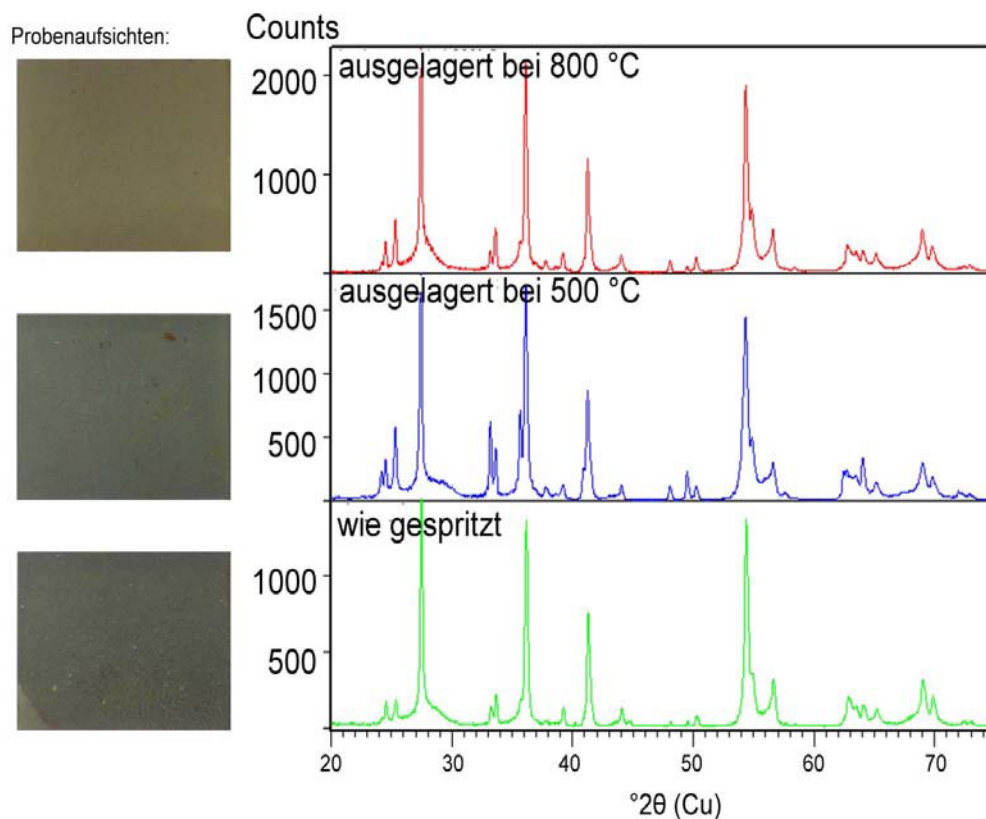
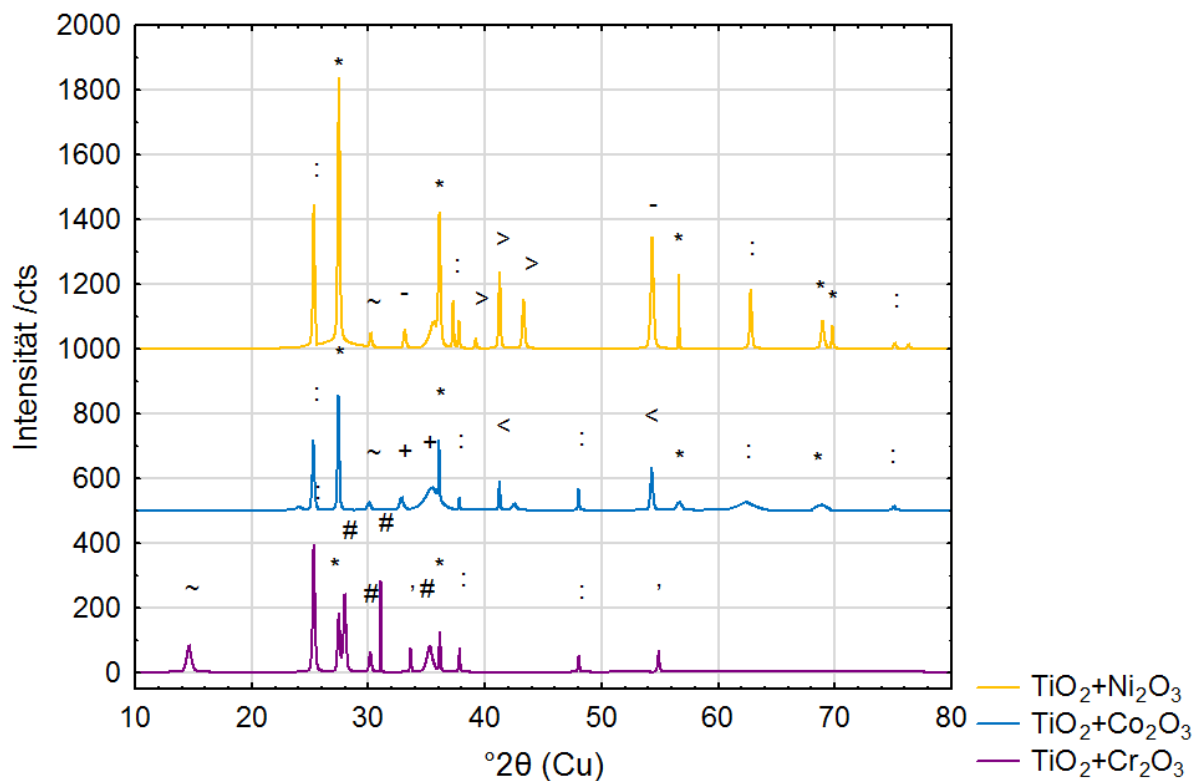


Bild 5.27: Aufsichten von Proben (links), die wie gespritzt (unten), sowie nach Auslagerung bei 500° C und 800° C mittels Röntgenbeugung analysiert wurden (rechts).

In allen drei Schichten wurden darüber hinaus signifikante Anteile Anatas (PDF Karte Nr. 01-084-1286) detektiert, die nach [BOL09] auf die langsameren Abkühlbedingungen im Prozess zurückzuführen sind, die wiedererstarrende Partikel im Spritzprozess erfahren. Im Gegensatz dazu wird auf dem Substrat durch die rasche Abkühlung der Spritzpartikel Rutil abgeschieden. Der Anatas-Anteil beträgt in der nicht ausgelagerten Probe 9%, er nimmt mit der Auslagerung über 6 auf 3% vermutlich unter Umwandlung zum thermodynamisch stabileren Korund ab.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden wiederum Schichten gespritzt und röntgendiffraktometrisch untersucht, wobei neben dem Ausgangswerkstoffsystem $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ auch Schichten aus Suspensionen mit $\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ sowie $\text{TiO}_2\text{-Ni}_2\text{O}_3$ appliziert wurden. In dieser Reihe wurde den Suspensionen Borsäure beigegeben, um den Durchmischungsgrad der Ausgangswerkstoffe über die Bereitstellung einer niedrigschmelzenden Phase zu erhöhen. Die aus den Rohdaten berechneten Diffraktogramme (siehe Bild 5.28) wurden auf die Anwesenheit der Ausgangswerkstoffe hinsichtlich unaufgeschmolzenen oder wiedererstarten Spritzzusätzen, den angestrebten Zielphasen und den Reaktionsprodukten mit der beigemischten Borsäure hin untersucht. Die Ergebnisse der semiquantitativen Phasenanalyse sind in Tabelle 5.6 gelistet.



= Andersson-Phasen + = Cobalttitanate - = Nickeltitanate ~ = Boroxid
 * = Rutil (TiO_2) : = Anatas (TiO_2) , = Cr_2O_3 < = Cobaltborate > = Nickelborate

Bild 5.28: Röntgendiffraktometrisch bestimmter Phasenbestand dreier Schichten der Systeme $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (untere Kurve), $\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ (mittlere Kurve) und $\text{TiO}_2\text{-Ni}_2\text{O}_3$ (oberste Kurve), Versatz jeweils 500 cts

In den Schichtsystemen, die mit Suspensionen aus Titandioxid und Cobalt- sowie Nickeloxid gespritzt wurden, fanden sich relative hohe Gehalte an Ti(IV)-oxiden, wobei wiederum signifikante Anteile die Anatasphase ausmachte. Im Gegensatz zur Schicht vom Andersson-Typ fanden sich hier jedoch keine Ausgangswerkstoffe der Spritzzusätze. Die eingesetzten dreiwertigen Oxide von Nickel und Cobalt zersetzen sich zu den zweiwertigen bei ca. 600 °C bzw. rund 1900 °C, so dass im Fall des Nickel(II)-oxids ein höherer Gehalt im Vergleich zum Co(II)-oxid zu erwarten ist. Andererseits ist

die Umsetzung mit dem von der Borsäure stammenden Boroxid zum Borat im betrachteten cobalthaltigen System doppelt so hoch verglichen mit der Schicht, die mit der nickeloxidhaltigen Suspension gespritzt wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Betrag der Bildungsenthalpie des Cobaltborats verglichen zum Nickelborat deutlich höher liegt ([PAU75] und [HAW80]). Dadurch wird im Freistrahls verbleibendes Cobaltoxid verstärkt zum Borat umgesetzt und nicht in der Schicht abgeschieden. Für beide Schichtsysteme ist die Umsetzung zu den gewünschten Zielphasen mit rund 16 respektive 26% relativ gering.

Tabelle 5.6: Phasengehalte der SPS-gespritzten Schichtsysteme (Mol-%)

Phase ↓ ICDD PDF Nr.	TiO ₂ + Cr ₂ O ₃	TiO ₂ + Co ₂ O ₃	TiO ₂ + Ni ₂ O ₃
TiO ₂ (Rutil) 00-034-0180	2	2	29
TiO ₂ (Anatas) 01-084-1286	4	10	11
B ₂ O ₃ 00-006-0297	6	4	3
Cr ₂ O ₃ 01-085-0869	6		
Cr ₂ Ti ₄ O ₁₁ 00-035-0098	23		
Cr ₂ Ti ₅ O ₁₃ 00-035-0099	32		
Cr ₂ Ti ₆ O ₁₅ 00-035-0100	27		
Co ₂ TiO ₄ 00-039-1410		9	
Co ₂ Ti ₂ O ₆ 01-077-1373		7	
Co ₃ BO ₅ 01-085-1715		24	
Co ₃ B ₂ O ₆ 00-025-0102		44	
Ni ₂ Ti ₂ O ₆ 01-076-0335			26
Ni ₂ B ₂ O ₅ 00-022-1183			11
Ni ₃ (BO ₃) ₂ 01-070-0956			11
Ni ₅ TiO ₄ (BO) ₃ 01-071-1550			9

Anders sieht es für das Schichtsystem aus, das mit der Titandioxid-Chromoxid-Suspension gespritzt wurde. Hier machen die Andersson-Phasen über 80% des Phasenbestands aus. Weil die Löslichkeit des Chromoxids im Boroxid zum Borat praktisch nicht gegeben ist [TOM63], wird es im Gegensatz zu den anderen Schichtsystemen nicht gebildet. Eventuell ist der hohe Anteil der Zielphasen in dem chromoxidbasierenden System auf diesen Umstand zurückzuführen, weil das schmelzflüssige Boroxid nicht zum Borat abgebunden wird und damit während des Prozess länger als Flussmittel für die Oxide zur Verfügung steht.

5.9 Zusammenfassung

Um einen Kernaspekt der Arbeit, die Applikation von spezifischen oxidkeramischen Schichtsystemen mittels Durchmischung im Plasmaspritzprozess, realisieren zu können, wurde ein Suspensions-Plasmaspritzprozess entwickelt. Dafür wurde ein Förder-system entwickelt und prozesstauglich ausgelegt. Verschiedene Zweistoffdüsen mit variablen Austrittsdurchmessern wurden an den Plasmabrenner Triplex-II adaptiert und ihre Zerstäubungscharakteristik mittels Phasendoppleranemometrie untersucht.

Weil die Injektion der Suspension maßgeblich die erfolgreiche Schichtapplikation beeinflusst, kamen verschiedene spektroskopische Methoden zum Einsatz. Mit einer computergestützten Tomographie und laserunterstützter Aufnahmen des Injektionsraums konnte der Einfluss der Plasmageometrie hinsichtlich den vorherrschenden Bereichen unterschiedlicher Energiedichte auf eine erfolgreiche Injektion nachgewiesen werden. Die Anwendung emissionsspektroskopischer Methoden lieferte darüber hinaus Informationen hinsichtlich der Verdampfung der äußeren Phase im Plasma sowie der anschließenden Freisetzung und Aufschmelzung der Spritzzusätze. Über die Einführung eines Farbstandards hinsichtlich einer erfolgreichen Durchmischung der Ausgangswerkstoffe im Plasma konnten Prozessbedingungen erarbeitet werden, die die Abscheidung der gewünschten Zielphasen gewährleisten. Durch den Einsatz eines Lasermikroskops konnte die Mikrostruktur der suspensionsplasmagespritzten Schichten charakterisiert werden. Die Aufnahmen belegen, dass die erzielten Schichtsysteme verglichen zu konventionellen atmosphärisch plasmagespritzten Schichten eine deutlich geringere Defektdichte aufweisen.

Um die Anteile der im Freistrahldurchmischten Phasen in den applizierten Schichten quantifizieren zu können, wurden für das System vom Andersson-Typ Phasenstandards gesintert. Ihr Beugungsvermögen im Vergleich zu einem Korundstandard wurde ermittelt und die Methode des Relative Intensity Ratios dazu genutzt, semi-quantitative Phasenanalysen sowohl an den gesinterten Proben als auch an den suspensionsgespritzten Schichten durchzuführen. Dabei konnten in den Spritzschichten ebenso wie in den gesinterten Proben Anteile der angestrebten Andersson-Phasen von über 80% realisiert werden. Im Fall der anderen untersuchten Werkstoffsysteme konnten hingegen keine den Andersson-Phasen homologe Strukturen erhalten werden. Es kann jedoch festgestellt werden, dass die Durchmischung der Ausgangswerkstoffe im Plasmafreistrahldurchmischten Systemen erfolgreich war.

6 Tribologische Prüfung

6.1 Tribometerversuch

Zur Ermittlung des Reibungskoeffizienten der Beschichtungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden Untersuchungen im Stift-Scheibe-Aufbau durchgeführt. Dazu wurden ringförmige Proben aus einem anlaufbeständigem ferritischen Stahl (THERMAX, ThyssenKrupp Nirosta GmbH) beschichtet und in einem Tribometer vom Typ TRM-5000 (Wazau Mess- und Prüfsysteme GmbH, Berlin) gegen verschiedene Presswerkstoffe auf Al- und Cu-Basis (siehe Tabelle 6.1) getestet. Die Stifte wurden vor den Versuchen rund geschliffen, poliert und im Versuch mit 5 N Normalkraft belastet. Durch die geringe Kontaktfläche wurden hohe Flächenpressungen realisiert.

Tabelle 6.1: Werkstoffe der Gegenkörper im Tribometer-Versuch und eingestellte anwendungsnahe Temperaturen bezüglich des direkten Strangpressen

Bezeichnung nach DIN	Werkstoffnummer	Temperatur Stift [°C]	Temperatur beschichtete Probe [°C]
AlCu4PbMgMn	3.1645	350-420	360
AlZn5,6MgCu	3.4365	420-430	400
CuZn39Pb3	2.0401	650-750	500
CuSn12	2.1052	600-650	500
CuCr1Zr	2.1293	650-700	650

Als Heizung wurden rund um den Versuchsaufbau sechs Stück Infrarotlampen vom Typ Osram Xenophot 64635 HLX adaptiert (siehe Bild 6.1 auf folgender Seite). Die Lampen haben eine Leistungsaufnahme von je 150 Watt und erreichen im Brennpunkt Temperaturen von rund 1000 °C, wie eine Vermessung des Temperaturfelds mit einem Thermoelement ergeben hat. Die Lampen wurden mit einem 900 W Tischnetzteil betrieben, wodurch wahlweise auf die angelegte Spannung bzw. den maximal fließenden Gesamtstrom geregelt werden kann. Der Vorteil des Aufbaus gegenüber einem Ofen besteht darin, dass beide Tribopartner durch eine abgestimmte Ausrichtung der Fokuspunkte der Lampen auf unterschiedliche Temperaturen eingestellt werden können, wie es in der Anwendung des Strangpressens für den Rezipient und den Pressling der Fall ist. Weiterhin handelt es sich um einen offenen Aufbau, so dass der Kontaktbereich der Probenkörper während des Versuchablaufs inspiziert oder auch mit einer Kamera überwacht werden kann. Der Nachteil der Lampen besteht in der kurzen Lebensdauer, die vom Hersteller mit 50 Stunden angegeben ist. Jedoch macht sich bereits deutlich vor Erreichen dieser Zeitspanne die Alterung der Lampen in einem Rückgang der erzielbaren Temperaturen bemerkbar.

Da für das Verpressen von Kupferlegierungen keine Rezipiententemperaturen in der Literatur [SAU01] vermerkt sind, wurden die Temperaturen der beschichteten Proben in diesen Versuchen ca. 100 bis 200 °C unterhalb der Stifttemperatur eingestellt. Die Temperatureinregelung der Reibpartner erfolgte über die Messung mit Thermoele-

menten und durch Nachregeln der an die Heizlampen angelegten Leistung. Für Vergleichszwecke wurden verschiedene Legierungen gegen eine APS yttriumoxidstabilisierte ZrO_2 -Beschichtung (YSZ) sowie eine SPS TiO_2 -Schicht (Ausgangswerkstoff Rutil) getestet. Die erste Schicht kam zum Einsatz, weil sie sich im Einsatz auf Pressscheiben befindet. Die TiO_2 -Schicht sollte das Potenzial belegen, das dem Schichtsystem aufgrund seiner Möglichkeit, reibungsmindernde Magnéli-Phasen zu bilden, häufig zugeschrieben wird. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und innerhalb der in Tabelle 6.1 aufgeführten Temperaturbereichen durchgeführt, wobei für die Kupferbasiswerkstoffe maximale Temperaturen von rund $700\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden konnten.

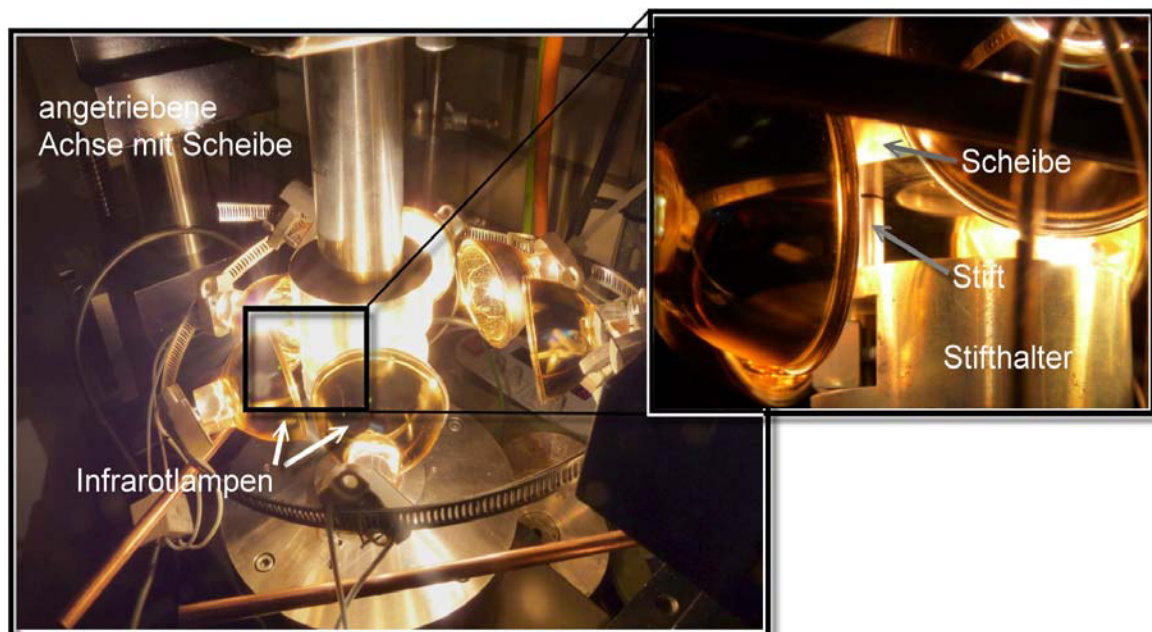


Bild 6.1: Stift-Scheibe-Aufbau mit Infrarotlampen am Tribometer TRM-5000 und Detailaufnahme der Reibpartner (kleines Teilbild)

In Bild 6.2 ist der Verlauf des ermittelten Reibungskoeffizienten der unbeschichteten Probe und der YSZ-Beschichtung gegen zwei Kupferlegierungen über den Gleitweg aufgetragen. Zur besseren Visualisierung wurde der Verlauf in acht Intervalle geteilt und die im Intervall gemittelten Werte aufgetragen, wobei die Balken das Konfidenzintervall P von 95% visualisieren. Die Werte des Reibungskoeffizienten der YSZ-Probe liegen zwischen 0,30 und 0,65. Unter Anwendungstemperatur liegen sie höher als bei Durchführung des Versuchs bei Raumtemperatur, wobei der Effekt der Erhöhung der Reibung vor allem im Fall des Messings auftritt. Beim Test der zirkoniumlegierten Kupfer-Chrom-Legierung liegen hingegen die ermittelten Reibungskoeffizienten relativ unabhängig von der Temperatur in einem Bereich von 0,4 bis 0,5. Das ist durch die zügige Ausbildung einer dicken Zunderschicht auf den Stiften bereits vor Versuchsbeginn bedingt. Dadurch ist die Legierung nur bedingt dazu geeignet, das Verhalten gegenüber den Schichten zu prüfen, weil in der Anwendung des Strangpressens im Container der Materialfluss aus dem inneren des Bolzens stattfindet und die Zunderschicht durch den Luftabschluss sich nicht neu ausbilden kann [SAU01].

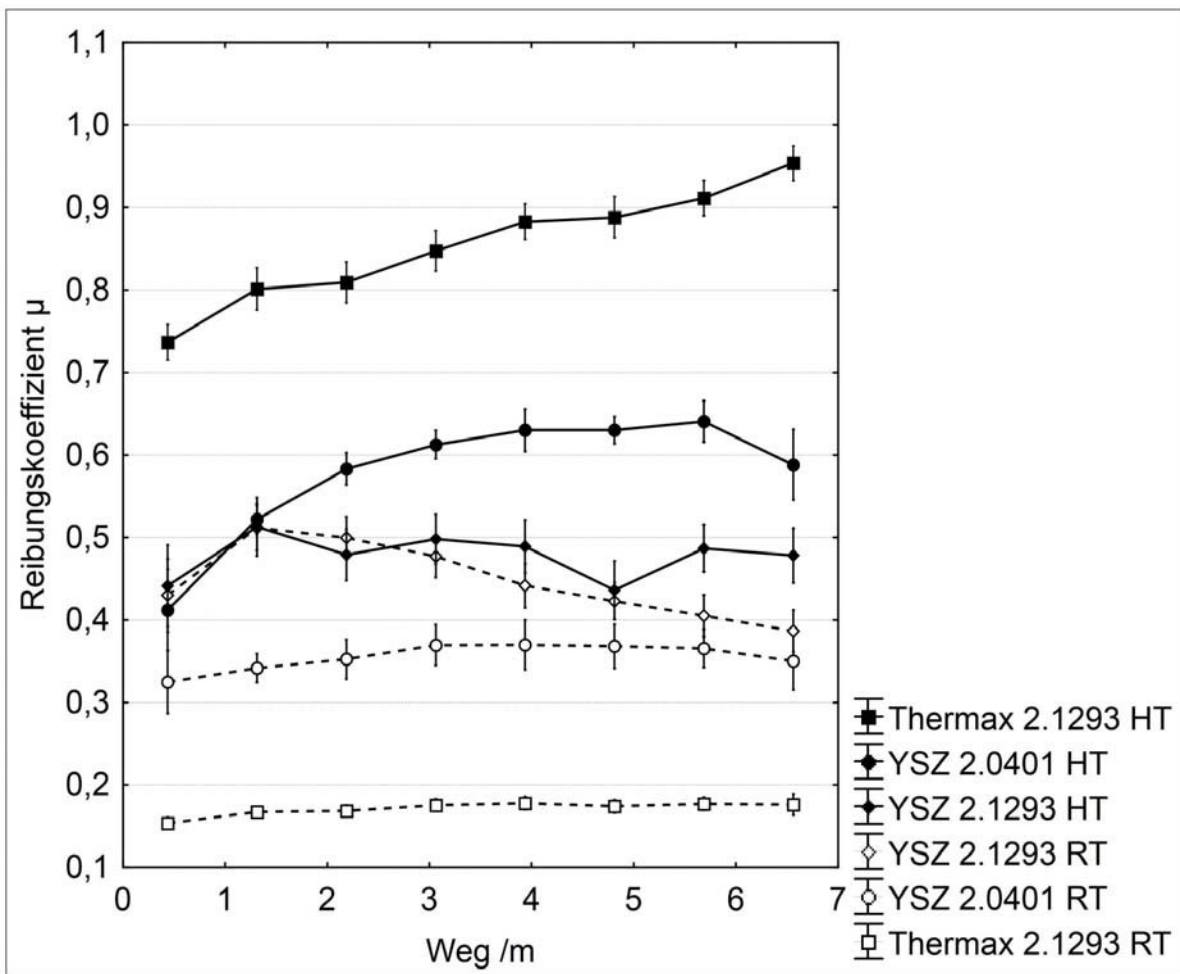


Bild 6.2: Verlauf des gemittelten Reibungskoeffizienten von Stiften aus 2.0401 und 2.1293 bei Raumtemperatur (RT) und Anwendungstemperaturen (HT, für Details siehe Tabelle 6.1) gegen eine APS yttriumoxidstabilisierte ZrO_2 -Schicht sowie eine unbeschichtete Stahlprobe (Thermax)

Für die weitere Untersuchung solcher Effekte, die aus der Kombination der Paarung der unterschiedlich legierten Stiftwerkstoffe gegen die oxidkeramischen Beschichtungen herrühren, wurde die YSZ-Schicht sowie eine TiO_2 -Beschichtung, die das Basismaterial für die Beschichtungen vom Andersson-Typ darstellt, geprüft. Der Reibungskoeffizient der Paarungen der Beschichtungen gegen die Legierungen 2.0401, 2.1052 und 3.1645 ist in Bild 6.3 dargestellt. Mit Ausnahme der Kombination von 2.0401 gegen die YSZ-Schicht liegt der Reibungskoeffizient unter Anwendungstemperatur wiederum höher im Vergleich zu den Versuchen bei Raumtemperatur. Weiterhin fällt auf, dass der Reibungskoeffizient beim Test gegen die Rutil-Beschichtung deutlich höher liegt verglichen mit der YSZ-Schicht. So ist zum Beispiel der Koeffizient für 3.1645 gegen die Rutil-Schicht bei Temperaturen von ca. 400 °C der höchste aller Paarungen im Bereich zwischen 0,8 und 0,9. Die Paarung erzeugt massiven Stick-Slip, der sich auch in der hohen Spannweite der Konfidenzbalken zeigt. Im Fall der YSZ-Schicht ist hingegen der Reibungskoeffizient deutlich niedriger mit Werten von 0,4 und weniger.

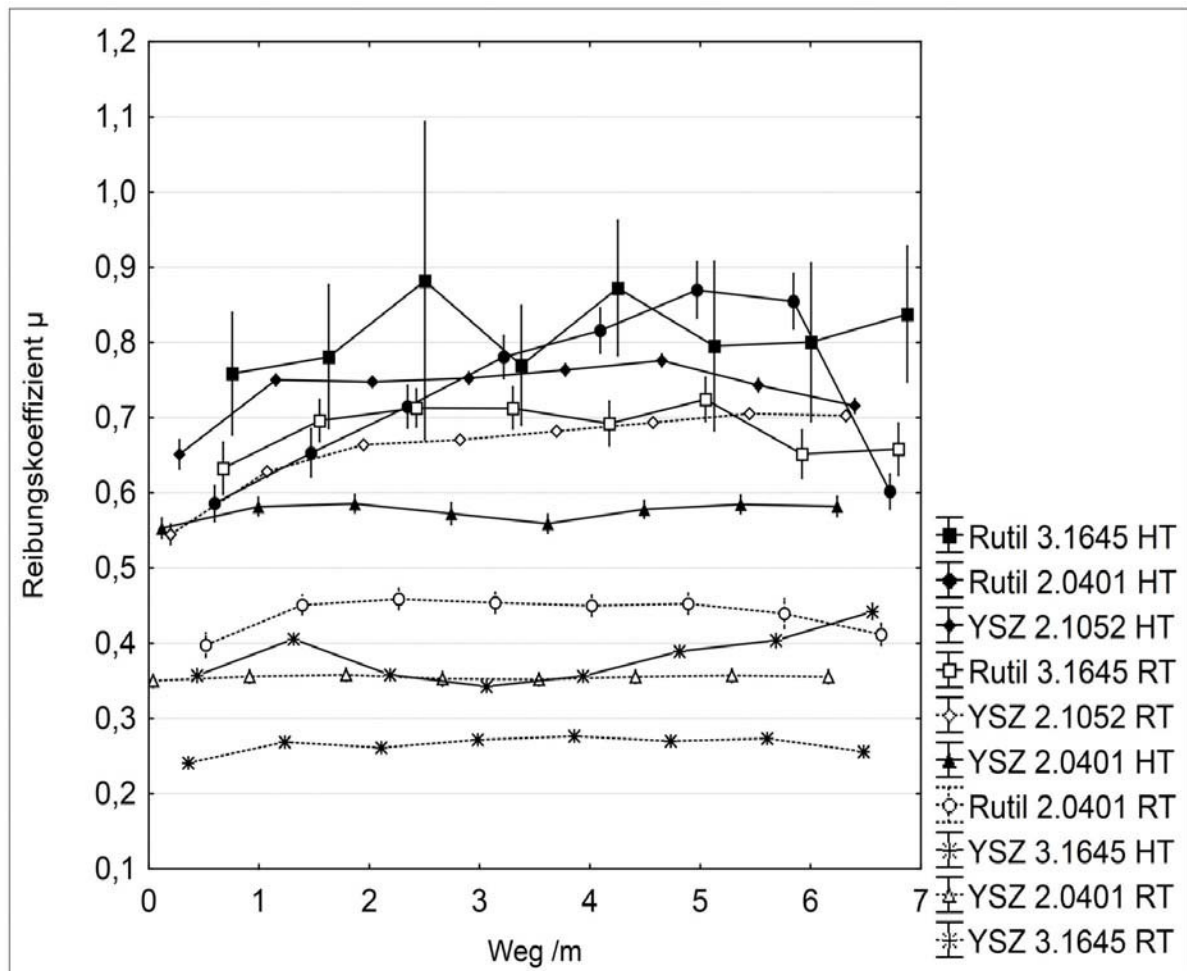


Bild 6.3: Verlauf des gemittelten Reibungskoeffizienten bei Raumtemperatur (RT) und erhöhten Temperaturen (HT, siehe Angaben in Tabelle 6.1) von Stiften aus 3.1645 und 2.1052 gegen eine SPS Titandioxidschicht sowie eine APS yttriumoxidstabilisierte ZrO_2 -Schicht

Für die hohe Adhäsionsneigung der Legierung auf Aluminiumbasis gegenüber der Rutil-Beschichtung können zwei Mechanismen in Betracht gezogen werden. Wie in [NIZ01] ausgeführt können temperaturinduzierte Reaktionen zu einer Änderung des Benetzungsverhaltens von Oxidkeramiken durch Metallschmelzen führen, wobei hier die Benetzung von Aluminiumoxid durch Aluminiumschmelzen betrachtet wurde. Auch wenn die Flächenpressungen im Versuchsaufbau hoch sind, bleibt es jedoch fraglich, ob es durch das Phänomen des Stick-Slips zu einer schlagartigen Überhöhung der Temperatur und damit einhergehend einer Überschreitung der Schmelztemperatur an der Stiftspitze kommt. Außerdem ist der negative Betrag der Änderung der Gibbs-Energie des Rutils höher verglichen zu denen des Kupfer- und Aluminiumoxids, so dass eine Reduktion des Rutils durch die Gegenpartner unwahrscheinlich ist. Wenn man jedoch bedenkt, dass der Rutil bei erhöhten Temperaturen dazu neigt, Sauerstoff aus seinem Gitter abzugeben [GAR88], könnte die hohe Adhäsionsneigung auf eine Wechselwirkung der Basismetalle der Legierungen mit den auf der Oberfläche der Beschichtungen verbleibenden Titankationen zurückzuführen sein.

Die Tendenz zur Ausbildung von Bindungen zwischen Titan und Aluminium sowie Kupfer resultiert dann in einer hohen Neigung zur Anhaftung, was Rutil-Beschichtungen ungeeignet für die vorgesehene Anwendung erscheinen lässt.

Nach diesen grundsätzlichen Betrachtungen wurden SPS-gespritzte Schichten vom chromoxidhaltigen Andersson-Typ gegen die Legierungen 2.1052, 3.1645 und 3.4365 (siehe Bild 6.4) geprüft. Im Fall der Aluminium-Legierungen liegt der Reibungskoeffizient bei erhöhten Temperaturen wiederum höher verglichen mit der Paarung bei Raumtemperatur, das Verhalten unterscheidet sich jedoch je nach Legierung deutlich. Für die Legierung Cu4PbMgMn (3.1645) liegt der Reibungskoeffizient deutlich höher im Bereich von 0,5 bis 0,6 im Vergleich zu 0,1 bei Raumtemperatur, während der Koeffizient für AlZn5,5MgCu (3.4365) sich nicht signifikant zwischen den beiden Temperaturbereichen unterscheidet. Andererseits ergibt die Prüfung der Bronze (2.1052) hohe Werte im Bereich von 0,6 bis 0,7 bei Raumtemperatur, fällt aber deutlich auf Werte von etwa 0,3 im Bereich der Extrusionstemperaturen.

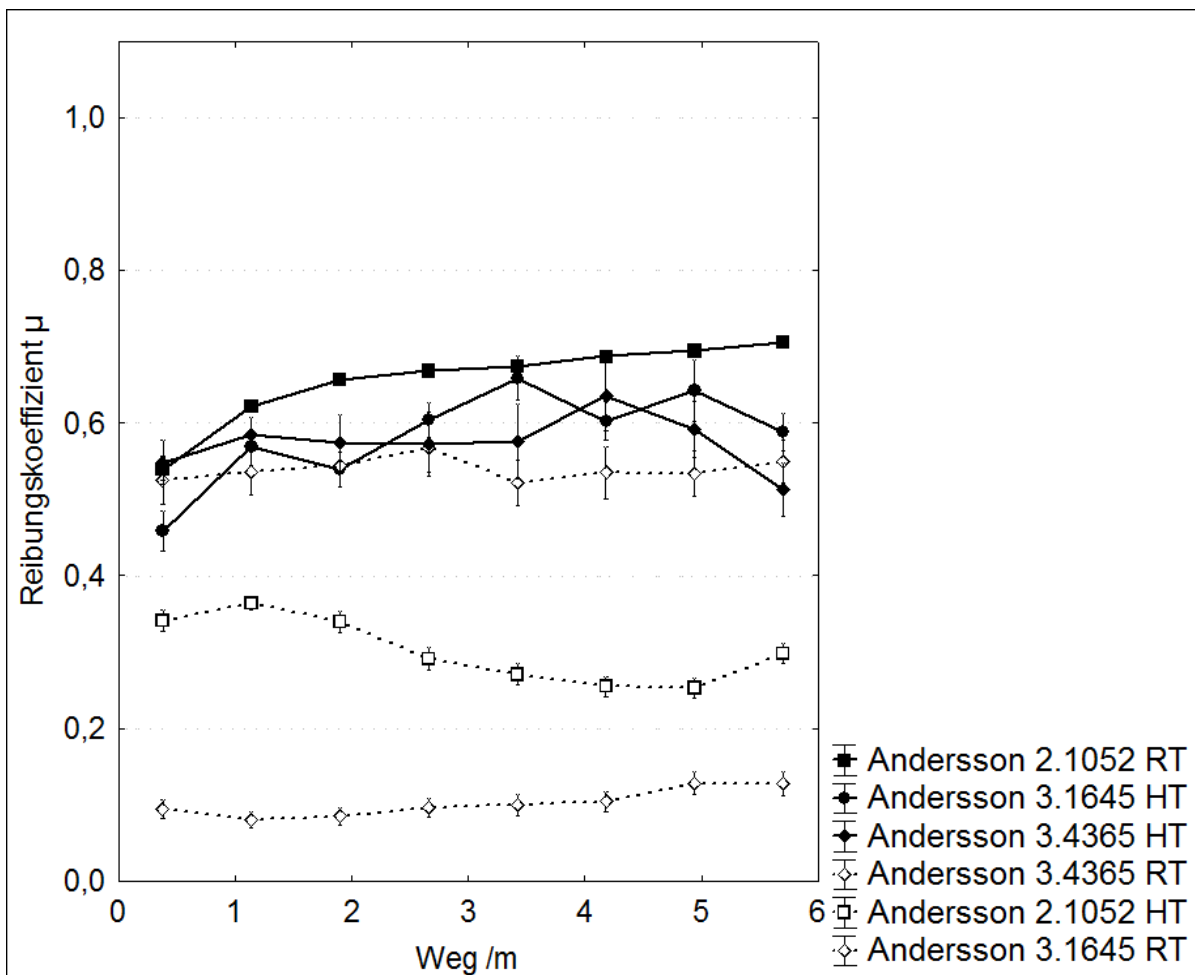


Bild 6.4: Verlauf des gemittelten Reibungskoeffizienten von Stiften aus 3.1645, 3.4365 und 2.1052 bei Raumtemperatur (RT) und erhöhten Temperaturen (HT, siehe Tabelle 6.1) gegen SPS Schichten vom Typ Andersson

Die Unterschiede in den Ergebnissen bezüglich der verschiedenen Legierungsbasismetalle und der Legierungselemente sind dabei nicht bis ins Detail zu klären. Untersu-

chungen der Verschleißspuren (Detailaufnahme siehe Bild 6.5) und der abradierten Stifte zeigten ein unterschiedliches Abnutzungsverhalten im Bezug auf die verschiedenen Legierungen und in Korrelation mit den angewendeten Temperaturbereichen.

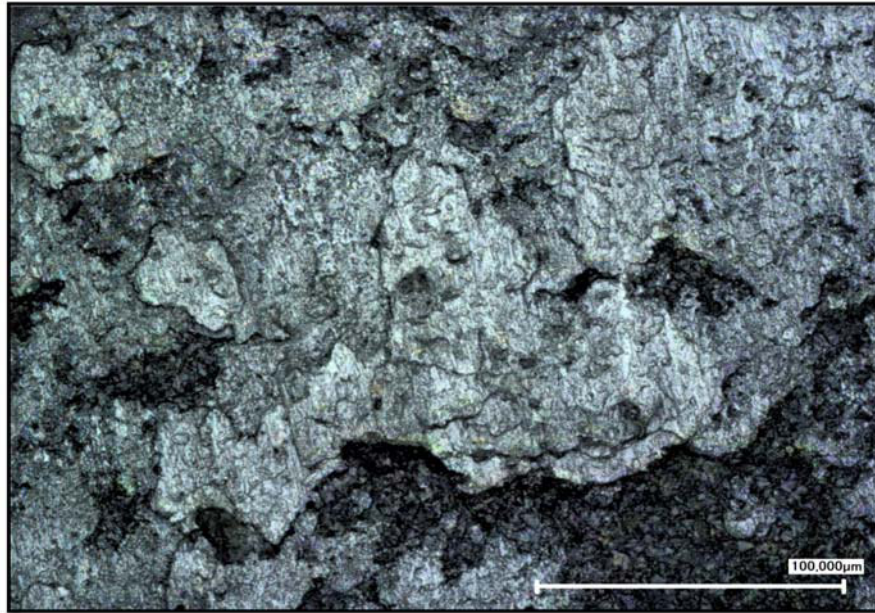


Bild 6.5: CSLM-Aufnahme einer Abriebsspur der Legierung 3.1645 auf einer SPS-gespritzten Schicht vom Typ Andersson

Es kann geschlossen werden, dass die SPS-gespritzten Schichten vom Andersson-Typ niedrigere Reibungskoeffizienten im Tribometerversuch unter Anwendungstemperaturen ergaben verglichen zu der APS-gespritzten YSZ-Schicht sowie der unbeschichteten Probe. Die SPS-gespritzte Rutilbeschichtung hingegen ergab erwartungsgemäß kein tribologisch günstiges Verhalten.

6.2 Stauchversuche

Nach der Überprüfung der verschiedenen Schichtsysteme im Tribometertest hinsichtlich ihrer Eignung, die Reibung im Kontakt mit verschiedenen Werkstoffen gegenüber dem unbeschichteten Werkzeug zu senken, wurden Ringstauchversuche durchgeführt, um die beim Strangpressen vorherrschenden Bedingungen besser abbilden zu können. Dazu wurden Reibungskalibrierungskurven erstellt, um die ermittelte Formänderung der Ringe mit den Reibungsbedingungen im Kontakt mit den beschichteten Stauchplatten korrelieren zu können. Anschließend wurden Stauchplatten aus zwei verschiedenen Stählen gefertigt (siehe Ausführungen unter Punkt 6.2.3 auf Seite 95), vergütet und in mehreren Zyklen mit verschiedenen Schichtsystemen beschichtet. Für die Versuche wurden Ringe aus den Werkstoffen 3.5312 (MgAl₃Zn, AZ31), 3.4365 (AlZn_{5,6}MgCu, EN-AW 7075) und 2.0401 (CuZn₃₉Pb₃, MS58) gefertigt und die Werkstoffe chemisch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sowie ihr Gefüge in Abhängigkeit von einer erfolgten Wärmebehandlung lichtmikroskopisch untersucht. Die Ringe wurden anschließend unter Anwendungstemperaturen zwischen beschichteten als auch unbeschichteten Platten gestaucht.

6.2.1 Erstellung von Reibungskalibrierungskurven

Wie unter 2.4.2 auf Seite 19 ausgeführt wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl an Reibungskalibrierungskurven erstellt. Dabei kamen zuerst numerische Methoden unter Annahmen verschiedener Randbedingungen wie Geschwindigkeitsfelder abseits des neutralen Radius zum Einsatz, wohingegen in jüngeren Arbeiten häufig die Finite Element Methoden eingesetzt wurden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Herangehensweisen angewendet, um Kurven für die Quantifizierung der Reibungsverhältnisse im Ringstauchversuch zu erhalten.

Numerische Lösung unter Annahme von Randbedingungen

Aus den verschiedenen Quellen, die die Methoden zur Erstellung von Reibungskalibrierungskurven unter Annahme von Randbedingungen thematisierten, wurden für die Erstellung eigener Kurven die Ausführungen in [AVI64] und [DEP72] herangezogen. Letztere Veröffentlichung beschäftigt sich damit, die Ausprägung der häufig auftretenden Ausstülpung des Rings im Äquatorialdurchmesser in die Erstellung von Reibungskalibrierungskurven mit einzubeziehen. Erstere hingegen gilt nach wie vor als wegweisende Arbeit zur Erstellung der Kurven. Das darin beschriebene Vorgehen wurde deshalb gewählt und die Lösung der Gleichungen für die gegebenen Versuchsbedingungen (Ringgeometrie, Verfahrensgeschwindigkeit und -weg etc.) mit der Software Microsoft Excel realisiert (siehe Bild 6.6).

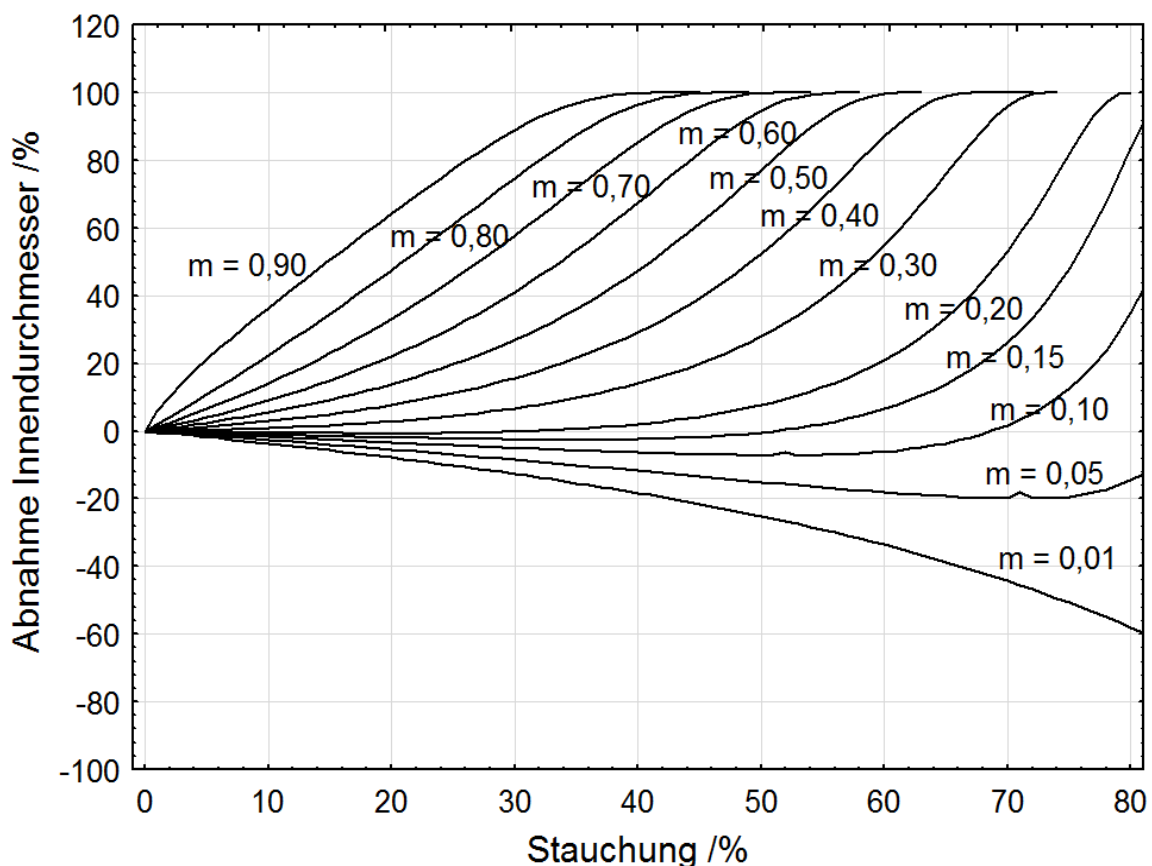


Bild 6.6: Numerisch berechnete Reibungskalibrierungskurven für die Ringgeometrie 6:3:2

Weil sich das Ergebnis deutlich von den üblicherweise veröffentlichten Kalibrierungskurven unterscheidet, wobei die konvexen Verläufe ab einem Reibfaktor von $m = 0,50$ vermutlich durch die von der Quelle unterschiedlichen Versuchsbedingungen (Geschwindigkeitsfelder etc.) zu erklären sind, wurden mittels FEM erneut Kalibrierungskurven errechnet.

Finite Element Methode (FEM)

Für die Berechnung von Reibungskalibrierungskurven basierend auf der finiten Element-Methode wurde die Software DEFORM-3D (Scientific Forming Technologies Corporation, Columbus/USA) eingesetzt. Dazu wurden für die einzelnen Ringwerkstoffe mit den durch die Prüfmaschine (Verfahrgeschwindigkeit = 0,085 mm/s) einerseits und den Anwendungsbedingungen (Temperatur der Stauchplatten entsprechend der Containertemperatur, Temperatur des Stauchrings entsprechend der Presslingtemperatur) andererseits vorgegebenen Parametern Modelle des Versuchsablaufs entwickelt. Weil in Vorversuchen bestätigt werden konnte, dass mit dem weiter unten beschriebenen Aufbau die Temperaturen in den Stauchringen als auch den Stauchplatten sehr exakt und annähernd konstant eingestellt werden konnten, wurden die Modelle isotherm ohne Wärmetransfer unter den beteiligten Komponenten bzw. zur umgebenden Luft gerechnet.

Weil die Anwendung von zweidimensionalen Modellen zu keinen belastbaren Ergebnissen führte, wurden alle Modelle dreidimensional mit der gesamten in Betracht kommenden Geometrie berechnet. Die Parameter sind in folgender Tabelle 6.2 aufgeführt. Zwar muss mit der dreidimensionalen Auslegung des Modells eine deutlich längere Rechenzeit in Kauf genommen werden, jedoch erhält man neben exakteren Ergebnissen auch die berechneten Verläufe der Umformkraft über den Verfahrensweg. Durch den Abgleich der später im Versuch aufgenommenen Kraftverläufe mit den Ergebnissen der Simulationen steht daher neben der reinen Formänderung der Ringe ein weiteres Kriterium zur Bestimmung der Reibungsverhältnisse zwischen den Stirnflächen der Ringe und den beschichteten Stauchplatten zur Verfügung.

Tabelle 6.2: Parameter der FEM-Modelle zur Simulation des Ringstauchversuchs

Parameter	Wert
Ringgeometrie	48 mm : 24 mm : 16 mm (entsprechend 6 : 3 : 2 für $d_a : d_i : h_0$)
Wärmetransfer	keiner (isotherm)
Netz des Stauchrings	179.000 Elemente, 37.000 Knoten
Remeshing	automatisch, gesamter Körper
angenommenes Werkstoffverhalten	plastisch
Netz der Stauchplatten	keines, weil als starr angenommen, d.h. elastische Verformungen wurden vernachlässigt

Tabelle 6.2: Parameter der FEM-Modelle zur Simulation des Ringstauchversuchs

Parameter	Wert
Lösungsmethode	Verfahren der konjugierten Gradienten, direkte Iterationen
Fehlertoleranzen für die Erfüllung der Konvergenzkriterien	5‰ bez. der berechneten nodalen Geschwindigkeiten; 5% bez. der berechneten Umformkraft
Verfahrgeschwindigkeit obere Stauchplatte	0,085 mm/s
Reibmodell	Reibfaktormodell
Reibungsbedingungen	je ein Modell für $m = 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70; 0,80; 0,90$ und $0,99$
Anzahl Werkstoffmodelle	2 pro eingesetztem Werkstoff (siehe Ausführungen im Text)
Abbruchbedingung	Abbruch bei Verfahrensweg $> 12,5$ mm (entsprechend $> 75\%$ Reduktion des Stauchrings bezogen auf die Ausgangshöhe)
Anzahl der Berechnungsschritte pro Simulation	480, maximal 200 Iterationen pro Schritt

Die Daten für die einzelnen Werkstoffe bezüglich der Fließspannung in Abhängigkeit von Temperatur, Umformgeschwindigkeit und -grad wurden für EN-AW 7075 und MS58 je einmal aus der in der Software integrierten Datenbank entnommen sowie je ein weiteres mal aus der Literatur, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Für die Aluminiumbasislegierung waren dies die Arbeiten, die in [JEN11] veröffentlicht wurden, für das Messing die Daten aus [PAD91]. Für das AZ31 waren in der Software keine Werkstoffdaten hinterlegt, es wurden Werte aus den Veröffentlichungen [LIU08b] und [YU10] entnommen und wiederum in die Software eingepflegt.

Für die einzelnen betrachteten Werkstoffe wurden die Bedingungen für die Reibung in den Kontaktflächen der Ringe zu den Stauchplatten in zwölf Schritten von annähernd keiner Reibung bis zum vollen Haften variiert (siehe Tabelle 6.2). Als Reibungsmodell wurde das Reibfaktormodell verwendet. Die Deformation der Ringe wurde bis zu einer Reduktion der Höhe von $> 75\%$ simuliert. Die Temperaturen der Ringe (entsprechend dem Pressling in der Anwendung) und der Stauchplatten (entsprechend dem Blockaufnehmer der Strangpresse) wurden auf die in [SAU01] genannten Anwendungsbedingungen festgesetzt. Für die Deformation des Stauchrings wurde ein rein plastisches Verhalten angenommen, weil verlässliche Daten bezüglich des elastischen Verhaltens (E-Modul und Querkontraktionszahl) für die relevanten Temperaturen nicht zur Verfügung standen. Für den Werkstoff AZ31 hingegen wurden die Berechnungen unter Annahme des real vorliegenden elasto-plastischen Verhaltens zusätzlich durchgeführt, indem die aus [LIU08b] entnommenen Fließkurven um die relevanten Daten

aus [YAN11] ergänzt wurden. Als Lösungsmethode wurde das Newton-Raphson-Verfahren unter Einsatz eines Sparse-Lösungsalgorithmuses verwendet.

Durch die Variation der Reibungsbedingungen in zwölf Einzelschritten und sechs gerechneten Werkstoffmodellen ergaben sich für die Simulation des Deformationsverhaltens unter Anwendungstemperaturen 72 Berechnungen mit einer Berechnungsdauer von jeweils rund 2,5 Stunden auf einer Quad-Core-CPU für die rein plastischen Werkstoffmodelle. Für die Leichtmetalllegierungen wurden darüber hinaus mit je einem Werkstoffmodell die Simulationen bei gegenüber der Anwendung erhöhten Temperaturen wiederholt, um den Verlauf der im Versuch benötigten Umformkraft in Abhängigkeit von der vorherrschenden Temperatur einschätzen zu können.

Die für eine Reduktion der Stauchringe von bis zu 75% bezogen auf die Ausgangshöhe erhaltenen Verläufe der Kalibrierungskurven entsprechen den in Kapitel 2 zitierten vielfach veröffentlichten Vorarbeiten (siehe Bild 6.7). Gegenüber einer rein numerischen Lösung tritt in den Kurven jedoch deutlicher hervor, dass sich die Formänderung der Ringe für die gegebene Geometrie für mittlere bis hohe Reibungsbedingungen ab einem Reibfaktor von $m = 0,50$ nur schwer voneinander unterscheiden lassen. Dies liegt daran, dass die Unterschiede der Formänderungen der Ringe für die verschiedenen Reibungsverhältnisse nur gering ausfallen und sich daher Differenzen in Abhängigkeit von den Störeinflüssen der Versuchsdurchführung und -auswertung kaum signifikant unterscheiden lassen.

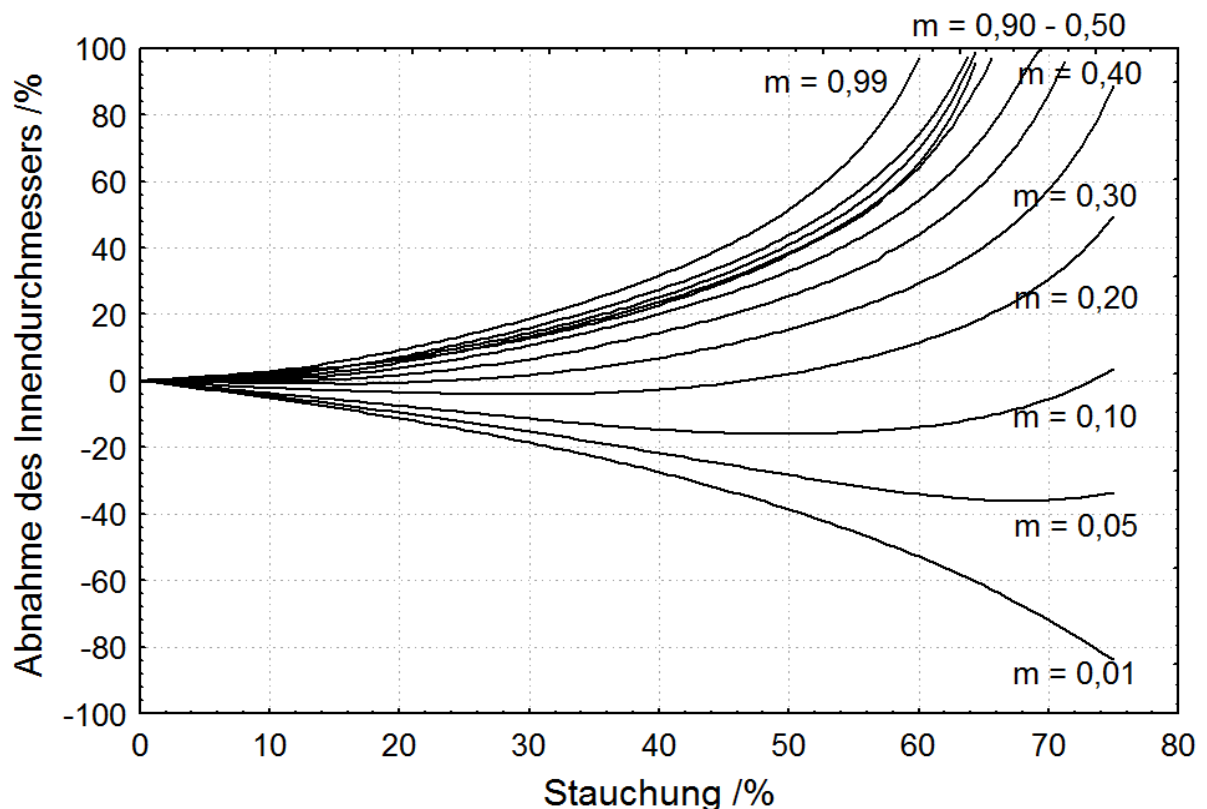


Bild 6.7: Mittels FEM berechnete Reibungskalibrierungskurven für die Geometrie 6:3:2 von Ringen aus AZ31 unter Verwendung der Werkstoffdaten aus [LIU08b]

Berechnete Umformkraft-Weg-Verläufe

Um ein zusätzliches Unterscheidungskriterium des Einsatzverhaltens der thermisch gespritzten Schichten zu erhalten, wurden neben den Reibungskalibrierungskurven auch die Verläufe der aufzubringenden Umformkräfte in Abhängigkeit vom Verfahrensweg der oberen Stauchplatte und den vorherrschenden Reibungsbedingungen aus den dreidimensionalen FEM-Modellen berechnet. In Bild 6.8 ist ein darauf basierendes Kraft-Weg-Diagramm für das Stauchen eines Rings aus AZ31 in Abhängigkeit des vorherrschenden Reibfaktors von nahezu reibungsfreien Bedingungen mit $m = 0,01$ bis zu einem vorherrschenden Reibfaktor von annähernd 1 abgebildet, bei dem der Ring vollständig an den Stauchplatten haftet. Die hohen Reibverluste äußern sich in deutlich erhöhten Umformkräften ab einem Stauchweg von 8 mm.

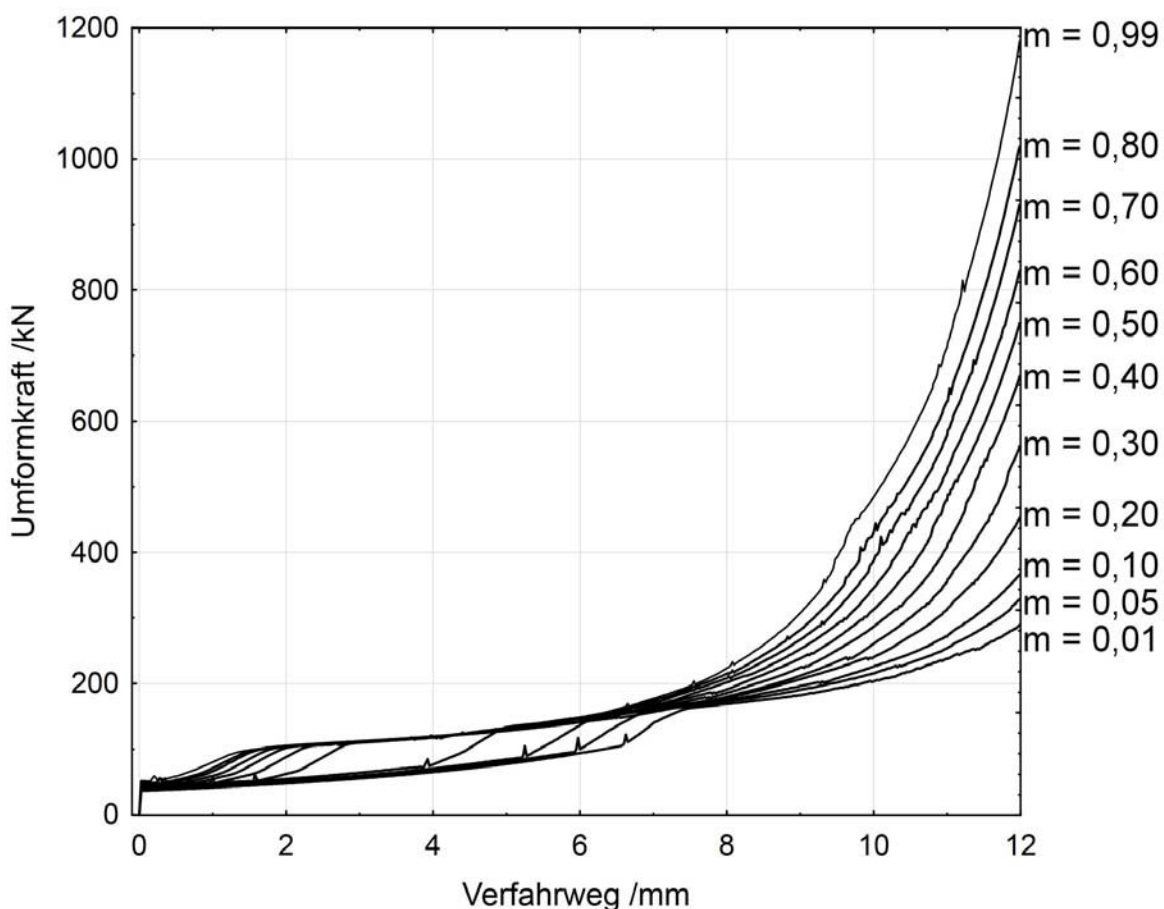


Bild 6.8: Mittels FEM berechnete Verläufe der Umformkraft über den Verfahrensweg der oberen Stauchplatte in Abhängigkeit von der Reibung zwischen Ring (Werkstoff AZ31 bei 350 °C nach Werten aus [LIU08]) und den Stauchplatten

Für die gewählte Ringgeometrie von 48 mm / 24 mm / 16 mm ($d_{a0} / d_{i0} / h_0$) geht aus der Simulation hervor, dass eine Unterscheidung der Reibungsbedingungen anhand des absoluten Betrags der Umformkräfte erst ab einem Stauchgrad der Ringe von mehr als 50% bezogen auf die Ausgangshöhe möglich sein sollte. Erst mit einem höheren Umformgrad, der sich im Versuch aber nur schwer realisieren lässt, nimmt der Umformkraftbedarf je nach vorherrschender Reibung deutlich unterschiedlich zu.

Jedoch bietet der Verlauf des Kraftbedarfs für den Anstauvorgang ein deutliches Unterscheidungskriterium: Je höher die Reibungsverluste sind, desto früher steigt die Umformkraft von prognostizierten rund 50 kN auf über 100 kN an. Auch der Anstieg der Umformkraft ist umso höher, je höher die Reibung ist, wohingegen bei geringen Werten des Reibfaktors m bis ca. 0,20 ein allmählicher Anstieg der Umformkraft das Ende des Anstauvorgangs kennzeichnet. Zurückzuführen ist dieses verschiedene Verhalten auf das unterschiedlich einsetzende Anhaften der Ringstirnflächen an den Stauchplatten in Abhängigkeit von den Reibungsverhältnissen. Je höher die Reibung bei konstanter Verfahrgeschwindigkeit der oberen Stauchplatte ausfällt, desto früher kommt es zu einem überwiegenen oder kompletten Anhaften des Stauchrings an den Platten. Die Formänderung des Rings läuft dann anschließend schon bei einem geringeren Umformgrad nur aus dem Inneren des Ringvolumens ohne Fließen des Materials an den Stirnflächen ab, was mit einem erhöhten Kraftaufwand verglichen mit dem Ablauf bei geringen Reibungsverlusten einhergeht. Der Verlauf der Umformkraft bietet deshalb während des Anstauens verglichen mit ihrem absoluten Betrag einen höheren Informationsgehalt für die Beurteilung der Reibungsverhältnisse im Ringstauversuch in der Form, wie er im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde.

6.2.2 Werkstoffcharakterisierung der Stauchringwerkstoffe

Das Ausgangsmaterial für die Fertigung der Stauchringe, das im Fall der Aluminiumbasislegierung und des Messings von der Marks Normalien GmbH (Eisenberg/Thüringen) bezogen sowie im Fall des AZ31 von Herrn Dipl.-Ing. Marcus Engelhard als gepresster Strang zur Verfügung gestellt wurde, wurde hinsichtlich der jeweiligen Zusammensetzung analysiert. Für eine anwendungsnahe Gefügeeinstellung wurden die Werkstoffe anschließend einer Wärmebehandlung unterzogen und das Gefüge in geätzten Querschliffen lichtmikroskopisch analysiert.

Elementanalyse mittels ICP-OES und EDX

Eine Elementanalyse der Zusammensetzung der Werkstoffe ist hilfreich, um die Übereinstimmung der bezogenen Halbzeuge mit den vorgesehenen Materialien und die Einhaltung der in den normativen Vorgaben festgelegten Legierungsbestandteile zu überprüfen. Dazu wurden aus den Kernen der gezogenen bzw. gepressten Rundprofile Bohrspäne entnommen, die mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES) gegen zwei verschiedene Standardlösungen analysiert wurden. Die Untersuchungen wurden durch Dipl.-Chem. Sabine Behrens und Svenja Pfarr mit einem Gerät vom Typ Vision EOP (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve) durchgeführt. Zusätzlich führte Frau Anja Krabbenhöft an dem Material Analysen mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) an einem REM LEO 1455VP (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen) durch. Die erhaltenen Werte für die drei einzusetzenden Werkstoffe AZ31, EN-AW 7075 und MS58 sind in Tabelle 6.3 gelistet.

Die Ergebnisse der AZ31-Legierung und des Messings liegen mit allen drei Methoden in etwa in den Bereichen der Vorgaben. Allerdings scheinen die spektroskopischen Methoden im Fall der Legierungsbestandteile Aluminium, Blei und Zink

belastbarere Ergebnisse zu liefern als die energiedispersive Röntgenanalyse. Auffällig an den Ergebnissen ist darüber hinaus die deutliche Abweichung der Analyse für die Aluminiumlegierung von den Vorgaben. Es handelte sich bei dem vorliegenden Werkstoff wohl eher um eine bismutlegierte Al-Cu-Basislegierung, vermutlich EN-AW 2011A. Obwohl sich die Zugfestigkeit beider Legierungen im weichgeglühten Zustand nicht und die Streckgrenzen nur geringfügig voneinander unterscheiden, wurde nach Rücksprache mit dem Lieferanten der Werkstoff EN-AW 7075 erneut bestellt und mit Werkszeugnis bezogen.

Tabelle 6.3 Zusammensetzung der für die Fertigung der Stauchringe eingesetzten Rundprofile

Werkstoff	Element	Soll	ICP-OES Al-Cu-Fe-Mn Methode	ICP-OES Multielement- Methode + Pb	EDX
AZ31	Al	2,5-3,5%	3,28%	3,01%	2,06%
	Zn	0,5-1,5%	-	0,56%	0,92%
	Mg	Rest	-	Rest >	96,67%
	Mn	0,05-0,4%	0,29%	0,15%	0,36%
	Si	<0,1%	-	-	-
	Fe	<0,03%	-	-	-
	Cu	<0,1%	0,02%	-	-
	Ni	<0,005%	-	-	-
EN-AW 7075	Al	Rest	Rest	Rest	93,20%
	Zn	5,5%	-	-	0,16%
	Mg	3%	-	-	0,6%
	Cu	2%	5,91%	5,77%	4,99%
	Fe	<1%	0,44%	0,30%	0,33%
	Mn	<1%	0,087%	-	-
	Cr	<1%	-	-	-
	Ti	<1%	-	-	-
	Si	-	-	-	0,27%
	Pb	-	-	-	0,24%
	Bi	-	-	-	0,21%
MS58	Cu	59-60%	56%	60,75%	55,05%
	Pb	1,6-2,5%	-	2,68%	6,81%
	Zn	Rest	-	42,30%	37,30%
	Ni	0,3%	-	-	0,05%
	Fe	0,3%	0,27%	-	0,24%
	Sn	0,2%	-	-	0,25%
	Al	0,05%	0,054%	0,033%	0,29%
	Mn	-	0,061%	-	-

Wärmebehandlung und Gefügecharakterisierung

Beim Strangpressen werden die Bolzen vor dem Pressen in zwei Schritten zuerst normalisiert und anschließend direkt vor der Umformung auf Prozesstemperatur gebracht [SAU01]. Erstere Wärmebehandlung, das Hochglühen, dient dazu, um Unregelmäßigkeiten im Gefüge wie Seigerungen im Fall gegossener Barren sowie Vorzugsorientierungen im Gefüge im Fall gepressten Halbzeugs zu beseitigen. Weil der Gefügestand hinsichtlich der Korngröße, vorhandenen Ausscheidungen etc. die Fließspannung des Materials maßgeblich beeinflusst, wurden die für die Stauchversuche gefertigten Ringe einer Wärmebehandlung unterzogen. Das Ziel bestand darin Bedingungen zu erreichen, die der Anwendung entsprechen. Nach einer halbstündigen Aufheizzeit wurde das Material für zwei bis vier Stunden auf Temperatur gehalten (siehe folgende Tabelle 6.4) und anschließend im Ofen im Zeitraum von über 12 Stunden abgekühlt. Die Haltetemperaturen für die verschiedenen Werkstoffe wurden [CHA02] entnommen.

Tabelle 6.4: Warmauslagerungsparameter der Profile für die Fertigung der Stauchringe

Werkstoff	Haltetemperatur / °C	Haltezeit / h
AZ31	345	2
EN-AW 7075	465	4
MS58	500	2

Die Charakterisierung der Gefüge wurde lichtmikroskopisch an polierten und geätzten ausgelagerten sowie nicht ausgelagerten Proben durchgeführt. Die Ätzungen wurden nach Vorgaben durchgeführt, die [PET96] entnommen wurden. Die folgende Tabelle gibt über die verwendeten Rezepturen, Schritte und Dauern Auskunft.

Tabelle 6.5: Ätzparameter für Gefügeuntersuchungen

Werkstoff	Ätzrezeptur (Name)	Dauer	Anzahl Schritte
AZ31	Mischung aus 2 Ma.-% Oxalsäure in Wasser (Mg-m3) und Ethanol zu gleichen Volumenanteilen	20 s	3
EN-AW 7075	Mischung aus 10 Ma.-% NaOH in Wasser (Al-m10) und Ethanol zu gleichen Volumenanteilen	20 s	2
MS58	1g Kaliumdisulfit gelöst in 50 ml kaltgesättigter Natriumthiosulfatlösung (Klemm-III, Cu-m17)	30 s	1

Die Gefüge der angeätzten Werkstoffe im erhaltenen Zustand (gepresst bzw. gezogen) und nach der Warmauslagerung sind in Bild 6.9 jeweils senkrecht zur Extrusions- bzw. Ziehrichtung veranschaulicht.

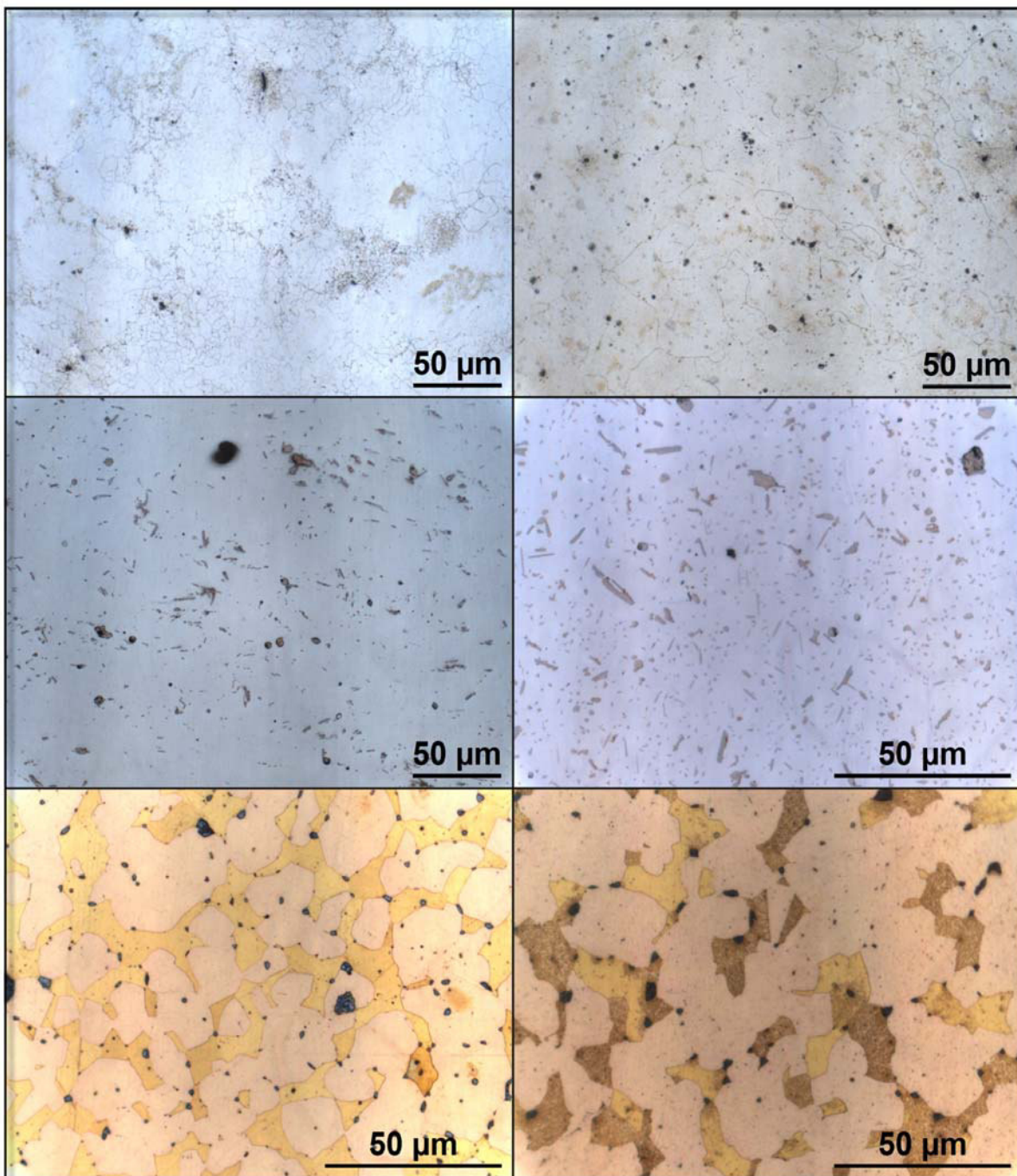


Bild 6.9: Lichtmikroskopisch aufgenommene Gefüge der für die Fertigung der Stauchringe verwendeten Werkstoffe AZ31, EN-AW 7075 und MS58 (von oben nach unten) im Ausgangszustand wie gepresst/gezogen (links) und warmausgelagert und rekristallisiert (rechts)

Durch die Rekristallisierung der Werkstoffe konnten homogene Gefüge mit verglichen zum Ausgangszustand höheren und gleichmäßigeren Korngrößen ohne Vorzugsorientierung erhalten werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass durch die Auslagerung der Ringe nach dem Abschluss der spanenden Fertigung neben den Gefügeeinflüssen auch die etwaig verbliebenen Spannungen durch das Drehen, Bohren und Reiben eliminiert werden konnten.

Fertigung und Vermessung der Stauchringe

Die Rundprofile wurden auf einer konventionellen Drehbank zwischen Stirnmitnehmer und Spitze außen rund auf den für die Stauchringe gewählten Außendurchmesser von $48 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ gedreht. Der Innendurchmesser von 24 mm wurde durch Bohren bis auf ein Untermaß von $0,25 \text{ mm}$ und anschließendem Reiben mit einer Ahle 24 H7 ebenfalls auf einer Drehbank eingebracht. Die Profile wurden anschließend mit einer Bandsäge zu Ringen mit einer Bearbeitungszugabe von 1 mm getrennt. Diese wurden abschließend beidseitig plangedreht und alle Kanten um $0,3 \text{ mm}$ angefast, um die Vermessung der Geometrie durch vom Drehen verbliebene Grate nicht zu verfälschen. Nach dem Abdrehen wurden die Stirnflächen auf SiC-Schleifpapieren bis zu der Körnung P1200 geschliffen. Die Außenflächen wurden im Abstand von 120° mit drei Nuten versehen, um die Messstellen für die Erfassung der Maße vor und nach Durchführung des Stauchversuchs kenntlich zu machen. Durch das Einbringen einer konusförmigen Bohrung mit einem Senker konnte die Kontaktierung der Ringe mit einem Thermoelement im Stauchversuch gewährleistet werden, ohne die Messung durch die Bestrahlung mit den Infrarotlampen zu verfälschen oder das Thermoelement in den Ring einzupressen.

Die Ringgeometrien hinsichtlich Höhe und Innendurchmesser vor und nach der Durchführung der Stauchversuche wurden mit einem kalibrierten Messschieber S 235 (Sylvac SA, Crissier/Schweiz) in einem temperierten Raum bei 23°C durchgeführt. Die Messwiederholbarkeit liegt mit dem Gerät bei $10 \mu\text{m}$, die Fehlergrenze bei $20 \mu\text{m}$. Eine enge Tolerierung der Messabweichungen ist wichtig, um die Formänderung der Ringe im Stauchversuch möglichst exakt erfassen zu können.

6.2.3 Fertigung der Stauchplatten und Adaption an die Prüfmaschine

Für die Fertigung der Stauchplatten, die als beschichtete Werkzeuge im Stauchversuch für den in der Anwendung beschichteten Blockaufnehmer stehen, wurden je 4 Sätze aus dem Kaltarbeitsstahl $45\text{NiCrMo}14$ sowie dem Warmarbeitsstahl $\text{X}37\text{CrMoV}5-1$ gefertigt. Dazu wurde das Material als Rundprofil mit Bearbeitungszugabe bezogen. Nach dem Außenrunddrehen auf den festgelegten Durchmesser von 120 mm wurden Scheiben von 23 mm Dicke mit einer Bandsäge abgetrennt. Diese wurden auf einer Drehbank plan geschruppt und für die Applikation der Schichten Taschen mit einem Durchmesser von 90 mm und einer Tiefe von $0,5 \text{ mm}$ eingedreht (siehe Bild 6.10). Das Einbringen der Spritzschichten in Taschen gewährleistet, dass bei der Nachbearbeitung mittels Schleifens oder Fräsens die Schichten an den Kanten nicht beschädigt werden.

Die für die Befestigung der Platten notwendigen Bohrungen wurden auf einem Teilkreiskopf an einer Ständerbohrmaschine eingebracht, um ein mit den Aufnahmen für die Platten exakt übereinstimmendes Bohrbild zu erhalten. Mit einem Messerfräskopf wurden die Platten auf die Enddicke von $20 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ plan gefräst, um die für die einachsige Druckbelastung im Stauchversuch notwendige Planparallelität zu gewährleisten. Für die Beheizung wurden pro Platte 2 Heizpatronen ($d = 8 \text{ mm}$, $l = 80 \text{ mm}$) mit einer Heizleistung von je 315 W integriert. Für das Einbringen der Aufnahmeboh-

rungen für die Heizpatronen sowie je ein Thermoelement pro Platte wurden diese wiederum auf einer Seite mit einem Messerkopf plan gefräst. Auf der gegenüberliegenden Seite wurde mit einem Wendeplattenfräser soviel Material weggefräst, dass die Bohrungen für die Heizpatronen mit einem konventionellem Hartmetallbohrer mit einem Untermaß von 0,2 mm als Durchgangsbohrungen ausgeführt werden konnten. Das Reiben auf den Enddurchmesser von 8 mm H7 erfolgte mit einer Hartmetallreibahle.



Bild 6.10: Fertigungsschritte der Stauchplatten

Anschließend wurden die Platten in einem Vakuumofen (PVA TePla AG, Wetztenberg) gehärtet. Weil die Wärmeabfuhr mit der am Gerät adaptierten Argon-Schnellkühlung nicht genügend war, um die Platten auch im Kern mit ausreichender Geschwindigkeit auf unter 200 °C abzukühlen, wurde eine gestufte Abschreckung eingesetzt. Mit der Schnellkühlung wurde die Ofenatmosphäre in einer Zeitspanne von 20 Minuten auf unter 100 °C abgekühlt, der Ofen belüftet und die Stauchplatten entnommen. Zu diesem Zeitpunkt hatten diese noch eine Kerntemperatur von ca. 450 °C. Anschließend wurden die Platten in einem bewegten Ölbad bis auf ca. 80 °C fertig abgeschreckt. Die resultierende Härte lag im Bereich von 52 HRC für den Kalt- sowie ca. 54 HRC für den Warmarbeitsstahl. Die Platten aus Warmarbeitsstahl wurden abschließend zwei mal für je zwei Stunden bei 540 °C sowie bei 560 °C jeweils oberhalb des Sekundärhärtemaximums in einem Ofen an Luft angelassen.

Für die Adaption der Stauchplatten an den Dornen der Prüfmaschine wurden Aufnahmen gefertigt. Der Wärmedurchgang von den Platten in die Anbauten der Prüfmaschine wurde mit zwei Maßnahmen minimiert: Die Aufnahmen wurden mit einer ca. 0,8 mm starken Wärmedämmschicht aus YSZ beschichtet und diese Schicht anschließend überfräst, um ein planes Aufliegen der Platten zu gewährleisten. An die Flanken der Aufnahmen wurden darüber hinaus wasserdurchströmte Kühlkörper adaptiert. Diese wurden aus EN-AW 7075 in einem zweischaligen Design gefertigt und für einen optimalen Wärmedurchgang auf die Plattenaufnahmen aufgeschumpft. Für die Wasserkühlung wurde eine rechnergesteuerte Kleinpumpe und ein 180 mm-Wärmetauscher sowie ein Ausgleichsbehälter eingesetzt. Der Aufbau ist in Bild 6.11 veranschaulicht.

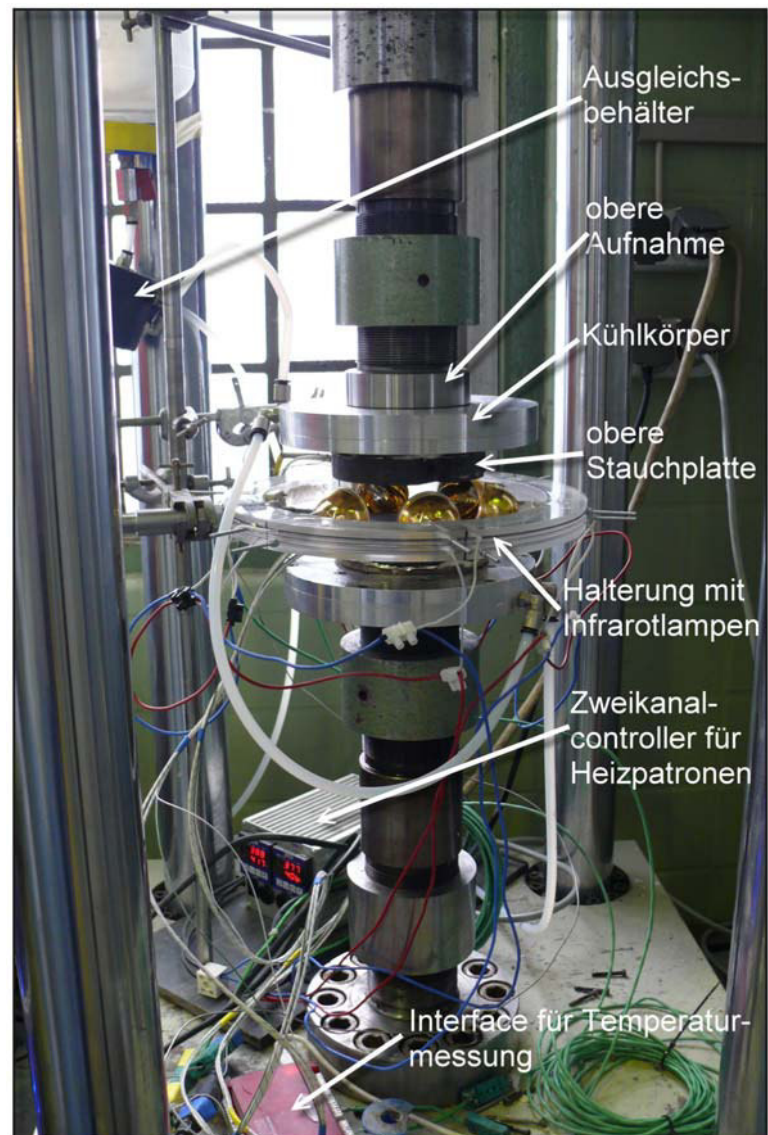


Bild 6.11: Aufbau für die Durchführung der Ringstauchversuche

6.2.4 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Die Versuche wurden an einer elektromechanischen Prüfmaschine vom Typ ZPM-E 500 (Maximalkraft 500 kN, Walter + Bai AG, Löhningen/Schweiz) wiederum unter Anwendungstemperatur bei konstanter Verfahrensgeschwindigkeit der oberen Stauchplatte von 0,085 mm/s durchgeführt. Das Gerät verfügt über einen linear variablen Differential-Transformator (LVDT) als Wegaufnehmer, der den Verfahrensweg im Bereich von rund 50 μm reproduzierbar auflösen kann. Durch die Verwendung der Prüfmaschine erhält man neben der reibungsabhängigen Formänderung der Stauchringe auch Kraft-Weg-Kurven, die hinsichtlich des Verlaufs der Umformkraft über den Stauchweg sowie ihres Betrags interpretiert werden können. Nachteilig hingegen ist die geringe maximal erreichbare Verfahrensgeschwindigkeit des elektromechanischen Gerätetyps im Vergleich zu hydraulischen Prüfmaschinen, Pressen und Hämmern,

die eine höhere Verfahrensgeschwindigkeit der Stauchplatte und damit der Anwendung des Strangpressens besser vergleichbare Bedingungen liefern können.

Das Einsatzverhalten der Schichten im Ringstauchversuch wird im Folgenden anhand der aufgenommenen Kraft-Weg-Kurven diskutiert. Die Ergebnisse sind unterteilt nach den untersuchten Presswerkstoffen sowie die Applikation der Schichten einmal mit dem Suspensions-Plasmaspritzprozess (SPS) im Fall der oxidkeramischen sowie dem atmosphärischen Plasmaspritzprozess (APS), der für das Spritzen der metallischen Schichtsysteme sowie von Y_2O_3 und Al_2O_3 eingesetzt wurde.

Ermittelte Reibungsverhältnisse beim Stauchen von AZ31

Zu Beginn wurden je drei Ringsätze aus AZ31 zwischen unbeschichteten und ungeschmierten Platten aus 1.2343 um je 4, 6 und 8 mm gestaucht, was Stauchgraden bezogen auf die Ausgangshöhe von rund 25, 38 und 50% entspricht. Das Ziel war es, Informationen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu erhalten. In folgendem Bild 6.12 sind die Umformkraft-Weg-Verläufe aufgetragen.

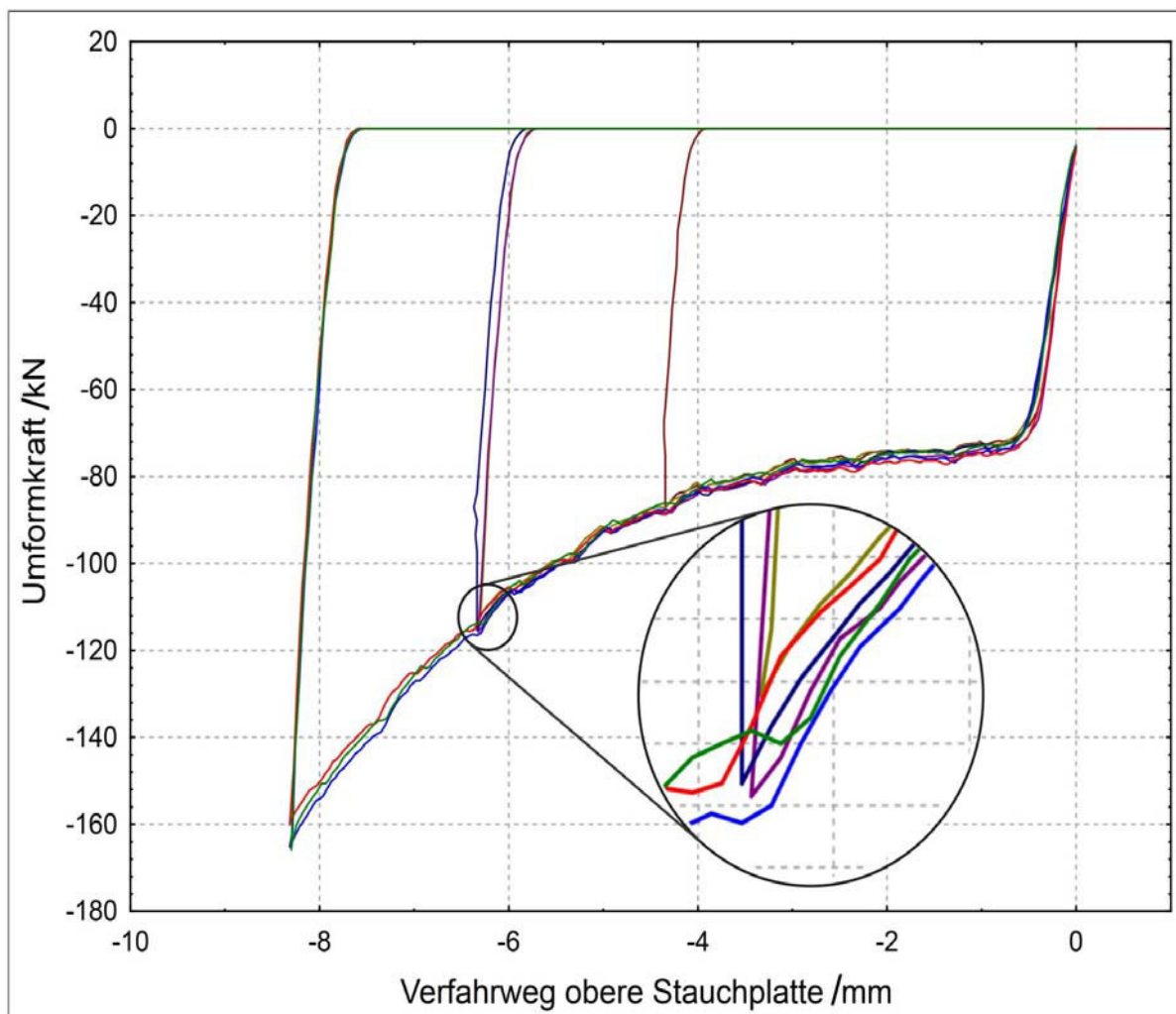


Bild 6.12: Umformkraft-Weg-Verläufe von drei zwischen unbeschichteten 1.2343-Platten gestauchten Ringsätzen aus AZ31

Das Diagramm verdeutlicht, dass die Kraft-Weg-Verläufe für die einzelnen Ringe nahezu identisch sind. Im Detail (siehe vergrößerten Ausschnitt bei einem Stauchweg von rund 6,3 mm) zeigt, dass sich die aufgenommenen Umformkräfte in diesem Bereich für die 6 Ringe um maximal ± 1 kN entsprechend $\pm 0,8\%$ bezogen auf den Betrag der ermittelten Umformkraft von rund 120 kN unterscheiden. Es kann damit geschlossen werden, dass mit der Vorbehandlung der Presswerkstoffe und dem Versuchsaufbau gut reproduzierbare Bedingungen erzielt werden konnten. Unterschiede in den Beträgen der aufgenommenen Umformkräfte oberhalb des genannten Intervalls zwischen unterschiedlich beschichteten Stauchplatten können damit als signifikant durch verschiedene Reibungsbedingungen verursacht angesehen werden.

Anschließend wurden vier Plattensätze mit verschiedenen Schichtsystemen mittels SPS beschichtet. Mit jedem Plattensatz wurden wiederum je drei Ringe hintereinander durch die genannten Verfahrenwege der oberen Platte gestaucht. Neben zwei Werkstoffsystemen vom Andersson-Typ - wobei in folgendem Bild 6.13 Fe für ein Ausgangsgemisch von $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ sowie Cr für $\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ steht - kamen Antimon(III)-oxid (Sb_2O_3) sowie ein Calciumsilikat (Wollastonit, CaSiO_3) zum Einsatz.

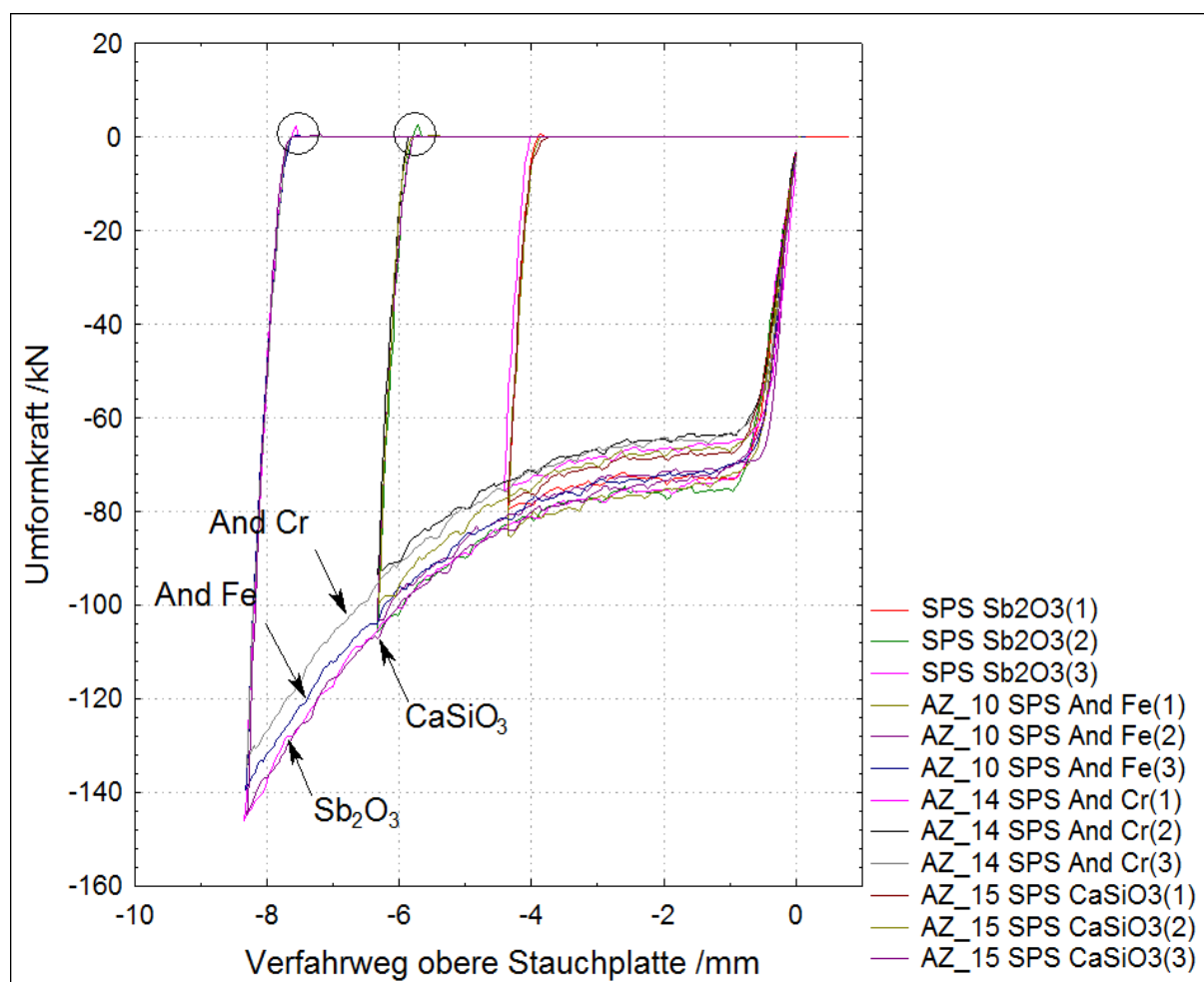


Bild 6.13: Verlauf der Umformkraft über den Stauchweg für AZ31 (Ringtemperatur: 350 °C) zwischen SPS-beschichteten Stauchplatten

Die beiden Schichtsysteme vom Andersson-Typ wurden zur Überprüfung des Ansatzes von Oxidkeramiken appliziert, die durch eine temperaturinduzierte Aktivierung von Scherungen die Reibung reduzieren sollen. Die beiden anderen Werkstoffe wurden hinsichtlich der Überlegungen einer begrenzten gegenseitigen Löslichkeit der Kationen zwischen Schicht- und Presswerkstoff und damit einhergehend einer geringen erwarteten Adhäsionsneigung beider zueinander in die Versuchsreihen aufgenommen. Sie sollten in erster Linie für die im Fokus der Arbeiten stehenden Aluminiumbasislegierung geeignet sein. So ist Antimon in Aluminium und umgekehrt praktisch nicht löslich. Wollastonit hingegen hat sich im Einsatz bei der Handhabung von Aluminiumschmelzen in der Industrie vielfach bewährt. Um ein auf die Magnesiumbasislegierung abgestimmte Beschichtung hinsichtlich einer beschränkten gegenseitigen Löslichkeit untersuchen zu können, wurden Titanschichten mittels APS appliziert (siehe Ausführungen unter folgendem Punkt ab Seite 101). Das Ergebnis in Bild 6.13 bestätigt die Überlegungen, wobei mit beiden Schichten vom Andersson-Typ signifikant geringere Umformkräfte und -arbeiten für das Erreichen desselben Stauchgrads erbracht werden müssen verglichen mit den beiden anderen Werkstoffen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6.6 aufgeführt. Dieses Verhalten wird durch den höheren Verlauf der Umformkraft beim Anstauchen sowie durch einen maximal rund 10% erhöhten Kraft- sowie Arbeitsbedarf verglichen mit den Schichten vom Andersson-Typ deutlich. Weiterhin zeigt die Überhöhung der Umformkraft bis in den Zugkraftbereich zu Ende des Versuchs an, dass die Ringe im Fall der Antimonoxidschicht zu einem starken Anhaften an den Schichten neigen. Wenn die obere Platte zum Ende des Versuchs wieder in die Ausgangsposition verfahren wird und der Ringwerkstoff an den Schichten haftet, hemmt die Adhäsion des Rings die Aufwärtsbewegung der Stauchplatte. Erst beim Erreichen einer kritischen Zugspannung löst sich der Ring von einer der beiden Platten, das Phänomen äußert sich in der detektierten Zugspannung, die im Diagramm für den Fall des mittleren und hohen Stauchgrades der Ringe zwischen Sb_2O_3 -beschichteten Platten durch Kreise markiert ist.

Tabelle 6.6: Formänderung, ΔT , Umformkraft und -arbeit von AZ31 SPS Schichten

Schicht:	SPS Sb_2O_3			SPS And Fe			SPS And Cr			SPS CaSiO_3		
Versuch:	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Δh [%]	29,0	37,8	46,8	23,9	33,8	44,5	26,7	37,5	48,1	23,6	35,6	45,5
Δd_i [%]	21,6	31,6	48,3	16,6	28,5	46,9	17,7	31,3	48,9	17,1	30,3	43,0
$\Delta d_i / \Delta h$ [-]	0,74	0,84	1,03	0,69	0,84	1,05	0,66	0,83	1,02	0,72	0,85	0,95
$\Delta T_{\text{Pressl.}}$ [K]	8,3	13,6	20,7	8,8	14,8	19,1	8,3	17,4	17,4	12,8	15,3	12,8
F_{Umform} [kN]	78	102	141	81	97	133	73	91	128	76	97	137
W_{Umform} [J]	270	448	671	287	437	654	254	393	599	258	412	677

Im Fall der APS-gespritzten Werkstoffe (siehe Bild 6.14) können ebenfalls Schichtsysteme mit einem günstigen Reibverhalten identifiziert werden. So zeigen die Titanschichten (Ti), das Nickel mit dem eingebettetem Festschmierstoff hexagonales Bornitrid (Ni + h-BN) und das Refraktärmetall Tantal die geringsten Umformkräfte. Signifikant höhere Kräfte hingegen werden benötigt, wenn die Ringe zwischen Yttriumoxid- (Y_2O_3) oder Zirkonium- (Zr)-Schichten gestaucht werden. Letztere erwiesen sich während des Hochheizens auf über 400 °C Plattentemperatur für die anschließend durchzuführenden Stauchversuche mit den Aluminiumbasisringen als für die Anwendung ungeeignet, weil die Schichten abbrannten. Für den Einsatz unter diesen Temperaturen scheiden die Tantalschichten ebenfalls aus, weil sie während des Hochheizens abplatzten.

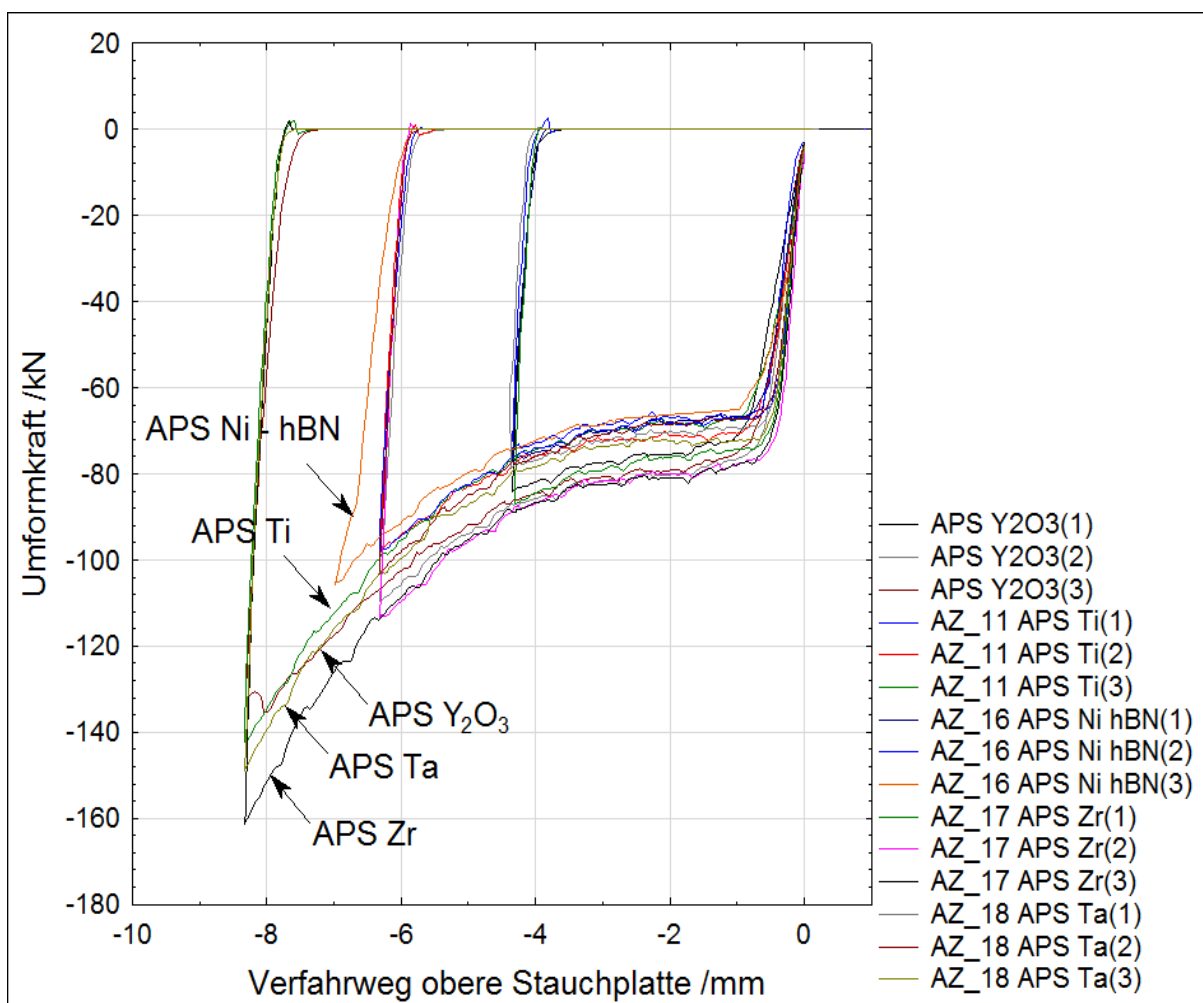


Bild 6.14: Verlauf der Umformkraft über den Stauchweg für AZ31 (Ringtemperatur: 350 °C) zwischen APS-beschichteten Stauchplatten

Die Titan- sowie die Nickelschichten mit Bornitrid zeigen hingegen beide ein fast identisches Verhalten bei vergleichbar niedrigen Umformkräften. Der Werkstoff wurde gewählt, weil Titan und Magnesium fast keine gegenseitige Löslichkeit zeigen. Die geringen aufgenommenen Umformkräfte belegen, dass zumindest in diesem Fall dieser Ansatz sehr gut funktioniert, und dass die Annahme Gültigkeit besitzt.

Tabelle 6.7: Formänderung, ΔT , Umformkraft und -arbeit von AZ31 APS-Schichten

Schicht:	APS Ti			APS Ni hBN			APS Zr			APS Ta		
Versuch:	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Δh [%]	23,0	33,8	44,5	24,4	36,3	40,8	25,0	37,0	47,0	25,7	36,7	48,1
Δd_i [%]	16,6	28,5	46,9	17,2	30,2	36,8	17,2	30,2	36,8	18,5	31,0	48,7
$\Delta d_i / \Delta h$ [-]	0,72	0,84	1,05	0,70	0,83	0,90	0,69	0,82	0,78	0,72	0,84	1,01
$\Delta T_{\text{Pressl.}}$ [K]	11,0	25,3	18,8	6,1	18,7	-(1)	12,4	11,3	11,4	12,2	24,2	27,4
F_{Umform} [kN]	73	94	135	75	95	-(1)	85	110	152	77	98	140
W_{Umform} [J]	252	420	624	258	416	-(1)	300	498	758	274	431	654

(1) Keine Angaben zur 3. Versuchsdurchführung möglich, weil der Stauchweg mit 7 mm kürzer verglichen mit den anderen Versuchsdurchführungen war

Verglichen mit den oxidkeramischen Schichten fällt jedoch auf, dass beide Schichtsysteme vom Andersson-Typ nochmals geringere für die Umformung der Ringe aus AZ31 aufzuwendenden Kräfte zeigten (siehe Tabelle 6.7). Die Reibungsverluste zwischen den mit den Rutilbasissuspensionen unter Zusätzen von Cr_2O_3 und Fe_2O_3 SPS-gespritzten Schichten sind damit die geringsten. Die entwickelten Schichtsysteme zeigen vergleichbare und zum Teil sogar bessere Ergebnisse als die der festschmierstofftragenden Nickelschicht.

Ermittelte Reibungsverhältnisse beim Stauchen von EN-AW 7075

Die Umformkräfte, die beim Stauchen von Ringen aus der Aluminiumbasislegierung EN-AW 7075 zwischen SPS-beschichteten Stauchplatten aufgenommen wurden, sind im Bild 6.15 über den Stauchweg aufgetragen. Neben zwei Schichtsystemen vom Andersson-Typ (wiederum $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit „Andersson Fe“ sowie $\text{TiO}_2 + \text{Co}_2\text{O}_3$ mit „Andersson Co“ bezeichnet) wurden die beiden auf die Aluminiumbasislegierung ausgelegten Werkstoffe Sb_2O_3 und CaSiO_3 geprüft.

Das Cobalt(III)-oxid in der Schicht vom Andersson-Typ wurde anstelle des für das Stauchen von AZ31 eingesetzten Cr(III)-oxids verwendet, um ein etwaig unterschiedliches Verhalten der Mischoxidsysteme zu untersuchen. Mit den cobaltoxidhaltigen Schichten wurden nur zwei Ringe gestaucht, weil aufgrund einer hohen Adhäsionsneigung die Schichten nach bereits zwei Versuchen beschädigt waren. Das ungünstige Verhalten der Schichten beim Pressen von EN-AW 7075 zeigt sich in gegenüber den anderen Schichtsystemen deutlich erhöhten Umformkräften. Diese liegen nach einem Stauchweg von etwas mehr als 4 mm mit 63 kN rund 50% höher als die mit den anderen Schichtsystemen aufgenommenen Werte von 40 kN im Fall der Schicht Andersson Fe sowie 45 kN für das Sb(III)-oxid und des Wollastonits. Auch für den

höheren Stauchgrad des Rings von über 50% liegt die mit den cobaltoxidhaltigen Schichten aufgenommene Kraft mit 127 kN immer noch 40% höher verglichen zu den anderen Schichtsystemen. Ob die hohe Adhäsionsneigung des Ringwerkstoffs gegenüber den Schichten auf eine Interaktion der Aluminiumbasislegierung mit dem Cobaltoxid oder auf Einflüsse der thermisch gespritzten Schicht hinsichtlich ihrer Struktur und Kohäsion zurückzuführen sind, ist nicht zu klären. Das Ergebnis zeigt, dass das Einsatzverhalten der Schichten vom Andersson-Typ deutlich von der Art des dem Ti(IV)-oxid zugesetzten Oxids abhängig ist.

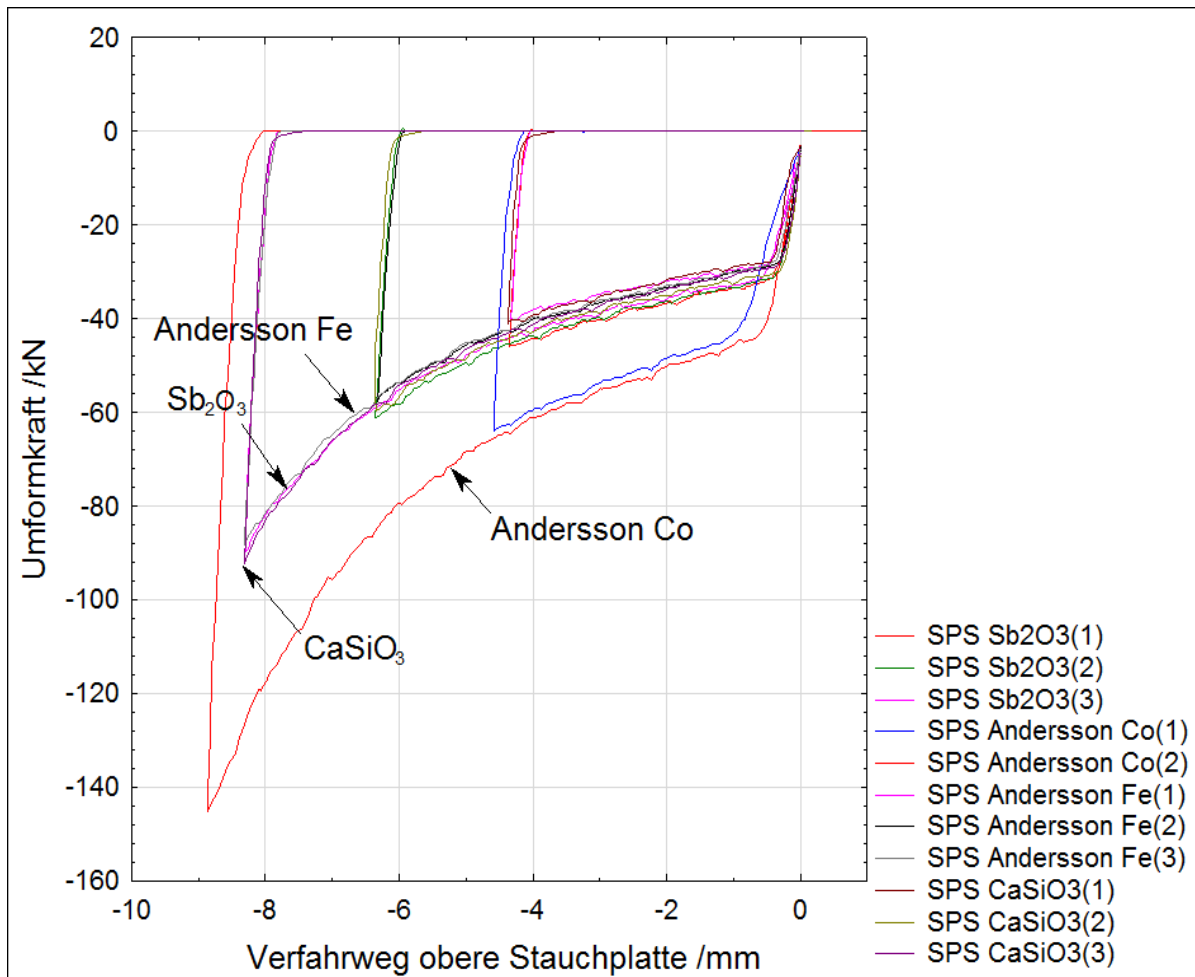


Bild 6.15: Verlauf der Umformkraft über den Stauchweg für EN-AW 7075 (Ringtemperatur: 430 °C) zwischen SPS-beschichteten Stauchplatten

Lässt man die cobalthaltige Schicht vom Andersson-Typ außer Betracht, liegen die Kraftverläufe zwischen den Antimon(III)-oxid- und Wollastonit-Schichten sowie der Andersson-Fe-Schichten ähnlich. Die für den jeweiligen Stauchgrad der einzelnen Ringe aufzubringenden Umformkräfte variieren für die einzelnen Schichten in Bereichen von wenigen Prozent (siehe folgende Tabelle 6.8), wobei die Schicht vom Andersson-Typ die geringsten Werte erbringt. Auch die für den maximalen Stauchgrad von 50% zu erbringende Umformarbeit fällt am geringsten aus, wenn die Ringe zwischen Andersson-Typ-beschichteten Platten gestaucht werden. Diese Schichten gewährleisten damit die geringsten Reibungsverluste.

Tabelle 6.8: Formänderung, ΔT , Umformkraft und -arbeit von EN-AW 7075 gegen SPS-Schichten

Schicht:	SPS Sb ₂ O ₃			SPS And Co			SPS And Fe			SPS CaSiO ₃		
Versuch:	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Δh [%]	25,7	36,7	46,4	24,4	48,3	-	25,5	37,0	47,8	25,2	37,8	48,4
Δd_i [%]	17,5	31,2	47,9	16,6	53,6	-	17,5	31,0	51,4	17,4	32,1	50,7
$\Delta d_i / \Delta h$ [-]	0,68	0,85	1,03	0,68	1,11	-	0,68	0,83	1,07	0,69	1,15	1,05
$\Delta T_{\text{Pressl.}}$ [K]	12,5	22,5	27,1	1,5	7,4	8,3	21,3	14,4	23,2	28	19,5	27,1
F_{Umform} [kN]	44	55	83	60	79	118	38	54	82	40	57	83
W_{Umform} [J]	148	226	354	178	326	501	122	244	340	122	227	351

Anschließend wurden Ringe zwischen APS-gespritzten Y₂O₃- und Al₂O₃-Schichten sowie einer bornitridhaltigen Nickelschicht und einem unbeschichteten und mit bornitrid geschmierten Plattensatz gestaucht. Die Umformkraftverläufe sind in Bild 6.16 dargestellt.

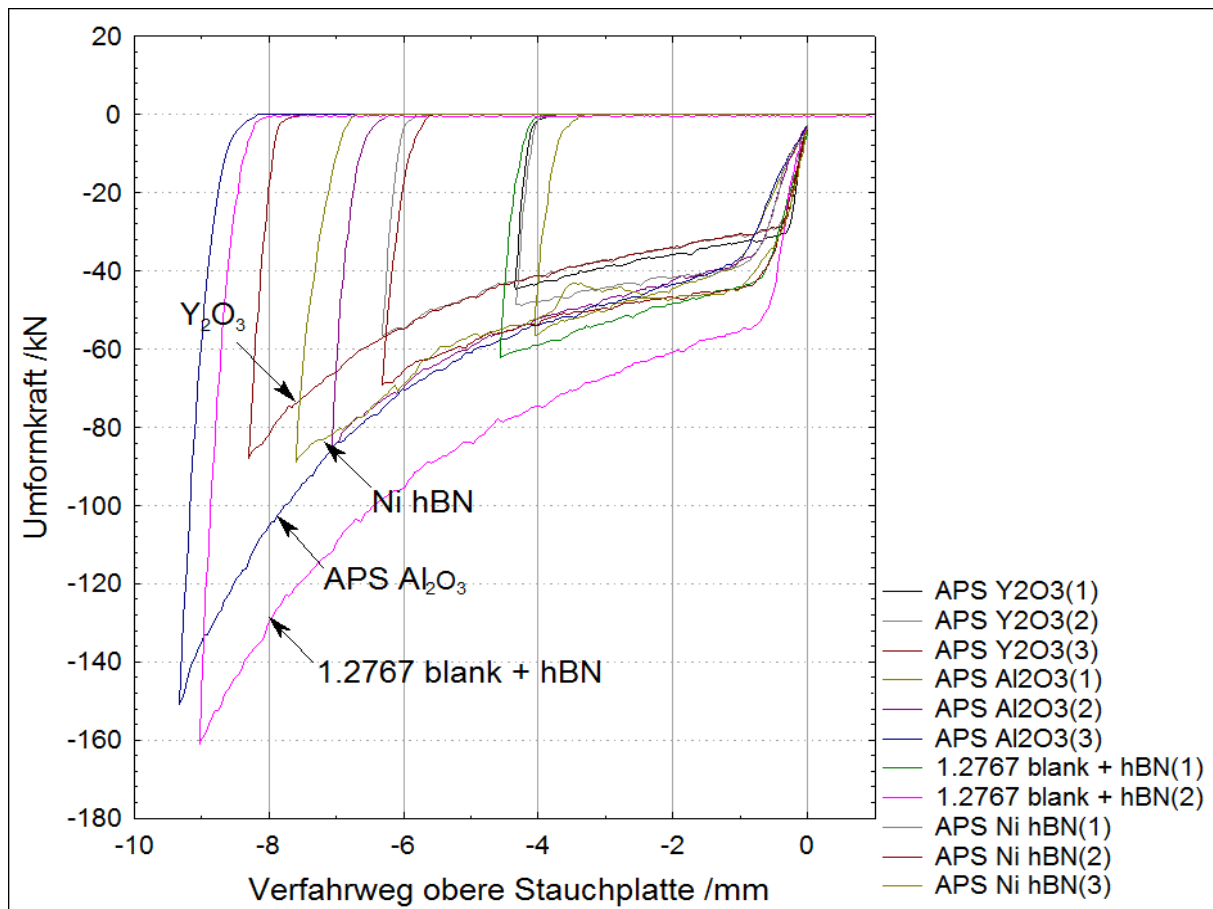


Bild 6.16: Verlauf der Umformkraft über den Stauchweg für EN-AW 7075 (Ringtemperatur: 430 °C) zwischen blanken und APS-beschichteten Stauchplatten

Im Vergleich zur Yttriumoxid-Schicht zeigen sowohl eine Aluminiumoxid- als auch die Ni + hBN-Schicht signifikant höhere Umformkräfte. Im Fall der Letzteren liegt der Verlauf der ermittelten Kraft beim Stauchen des ersten Rings noch zwischen dem der beiden Oxidkeramiken, beim Stauchen der beiden anderen Ringe liegen die Reibungsverluste jedoch deutlich höher im Bereich der Al_2O_3 -Schicht. Anscheinend ist das Vermögen der Schicht beschränkt, einen stofftrennenden Film zwischen Schicht und Presswerkstoff durch das Ausschmieren des Bornitrids nach einem Abreißen desselben wieder auszubilden. Deutlich höher liegen die Umformkräfte jedoch, wenn unbeschichtete Stauchplatten aus 45NiCrMo16 mit hexagonalem Bornitrid als Schmiermittel versehen eingesetzt werden. Die unbeschichteten und geschmierten Platten zeigen sowohl über den kurzen Stauchweg von etwas mehr als 4 mm als auch über den höheren Weg von rund 9 mm signifikant höhere Werte als alle geprüften Schichten. Es kann festgehalten werden, dass damit alle eingesetzten Schichten eine signifikante Reduzierung der Reibungsverluste beim Stauchen von EN-AW 7075 zeigten. Am besten erwies sich wiederum das Fe-Andersson-Schichtsystem, ähnlich gute Werte zeigten die Yttrium- und Antimonoxid- sowie die Wollastonit-Schicht. Gerade das gute Einsatzverhalten der letzten beiden gegenüber der Aluminiumbasislegierung, für das sie ausgewählt wurden, und ihr ungünstigeres Verhalten gegenüber der Magnesiumbasislegierung legt den Schluss nahe, dass die Annahme einer geringen Adhäsionsneigung bei vorliegender Nichtmischbarkeit zwischen dem Kation des Schichtwerkstoffs und dem Basislegierungselement zutrifft.

Ermittelte Reibungsverhältnisse beim Stauchen von MS58

Die beim Stauchen des Messings aufgenommenen Kraft-Weg-Kurven zwischen drei SPS-beschichteten Stauchplattenpaaren zeigt Bild 6.17. Neben dem Andersson-Fe-System wurden wiederum die Sb(III)-oxid- und die CaSiO_3 -Schicht geprüft.

Im Gegensatz zum Pressen der Mg- und Al-Basislegierungen zeigt die Andersson-Fe-Schicht hier höhere Umformkräfte verglichen mit den beiden anderen Systemen. Die Umformung der Ringe zwischen der Antimonoxid- und der Wollastonitschicht ergeben fast identische Kraftverläufe mit Ausnahme der Stauchung auf mittlere Höhe eines Rings zwischen den Sb_2O_3 -Schichten. Hier liegt der Kraftbedarf zwischen dem der CaSiO_3 - und der Andersson-Fe-Schicht.

Generell liegen die für die Umformung des Messings benötigten Kräfte niedriger als beim Stauchen der Legierungen AZ31 und EN-AW 7075. Ob die Unterschiede in den aufgenommenen Kraftverläufen zwischen den einzelnen Schichten signifikant sind oder auf die Versuchsbedingungen (Temperatur der Ringe und Beschaffenheit der Schichten) zurückzuführen sind, ist nicht definitiv zu klären. Für ein im Gegensatz zu den Kraftverläufen ähnliches Verhalten der Schichten sprechen die praktisch identischen Anstauchvorgänge. Hier lassen sich zwischen den verschiedenen Schichten keine Unterschiede ausmachen. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass das Messing im Vergleich zu den beiden anderen Legierungen aufgrund seiner Zusammensetzung trotz der hohen Umformtemperaturen deutlich oberhalb 500 °C nur eine

geringe Adhäsionsneigung zeigt. Auch aufgrund der geringen Presskräfte ist dies zu erwarten, weil die Ausbildung von Bindungen, die die Adhäsion begünstigen würden, bei den im Vergleich zu AZ31 und EN-AW 7075 niedrigeren Kontaktflächenpressungen nur im geringeren Umfang stattfinden kann.

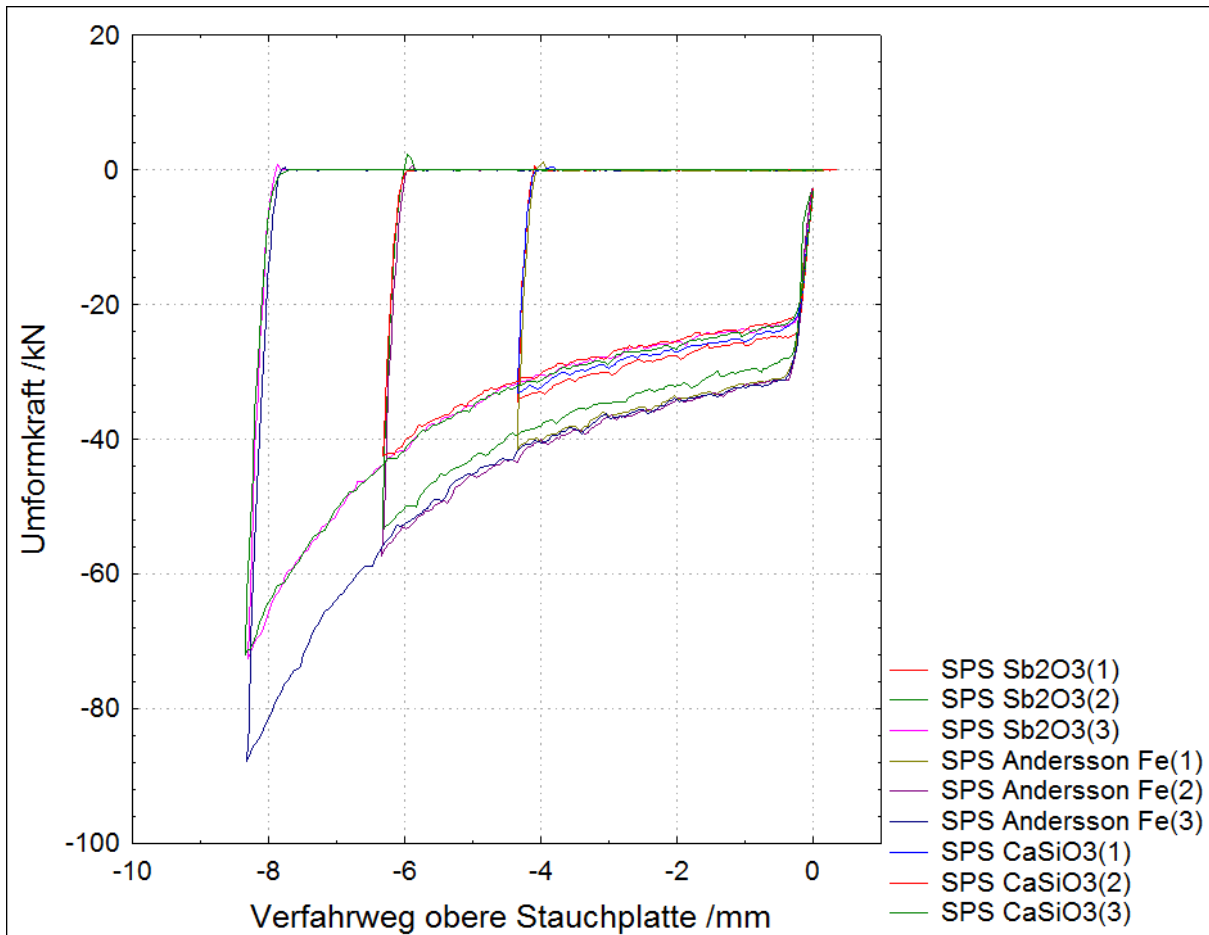


Bild 6.17: Verlauf der Umformkraft über den Stauchweg für MS58 (Ringtemperatur: 530 °C)

6.3 Pressversuche

Um Erkenntnisse hinsichtlich des Einsatzverhaltes unter anwendungsnahen Bedingungen zu erhalten, wurden abschließend mit einem beschichteten und einem unbeschichteten Werkzeugsatz Pressversuche in einer hydraulischen Prüfmaschine durchgeführt. Weil bezüglich der einzusetzenden Werkzeuge keine Möglichkeit zur instrumentierten Durchführung eines Pressversuchs bestand, wurden die Versuche freundlicherweise von Herrn Dipl.-Ing. Martin Schwane am Institut für Umformtechnik und Leichtbau (IUL) der TU Dortmund durchgeführt. Dazu wurde vorab ein segmentierter Blockaufnehmer mit einer Schicht vom Andersson-Fe-Typ mit einer darunterliegenden stützenden APS Al_2O_3 -Schicht suspensionsplasmagespritzt. Als Presslinge wurden Zylinder aus EN-AW 6060 gedreht (siehe Bild 6.18) und im Versuch mit einer konstanten Stempelgeschwindigkeit von 1,5 mm/s verpresst. Die Vorwärmung des montierten Werkzeugsatzes und das Lösungsglügen mit eingesetztem Pressling bei

540 °C erfolgte in einem Ofen, anschließend wurde der Satz in die Prüfmaschine montiert und die Aluminiumlegierung bei einer anwendungsadäquaten Starttemperatur von rund 450 °C verpresst.



Bild 6.18: Geöffnete Rezipientenhalbschalen, Presslinge und in der Büchse montierter Rezipient für den Stauchversuch

Weil die beiden Container fertigungsbedingt durch das Trennen eines runden Rezipienten in zwei Halbschalen durch den Materialverlust in der Trennfläche zwei unterschiedliche Durchmesser aufwiesen (16 mm im Fall des Pressens im beschichteten und 18 mm im unbeschichteten Container), wurde die im Versuch ermittelte Umformkraft auf die jeweiligen Stempelstirnfläche bezogen, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Diese querschnittsnormierte Umformkraft entspricht dem Umform- bzw. Stempeldruck (siehe folgendes Bild 6.19), das Integral über den Stauchweg damit der durch die Prüfmaschine geleisteten querschnittsnormierten Umformarbeit. Es wurden mit jedem Rezipientensatz je zwei Bolzen gepresst und die gemittelten Stempeldrücke in folgendem Bild 6.19 über dem Stempelweg aufgetragen. Die Fläche unter der blauen Linie entspricht dabei der Arbeit, die beim Pressen im beschichteten Rezipienten erbracht werden muss, wohingegen die Fläche unter der gelben Linie der im unbeschichteten und ungeschmierten Aufnahme geleisteten Arbeit entspricht. Durch Integration beider Kurven mit der Software Origin (OriginLab Corporation, Northampton/USA) über verschiedene Bereiche des Stempelwegs konnte die durch die Beschichtung erbrachte Reduktion des Umformkraftbedarfs quantifiziert werden. Die prozentuale Abnahme des Kraftbedarfs ist in 5 mm-Abständen bezogen auf den Stempelverfahrweg in der Grafik aufgetragen. Dabei beziehen sich die Werte jeweils auf die Reduktion der gesamten von Beginn bis zum jeweiligen Punkt durch die Prüfmaschine geleisteten Arbeit.

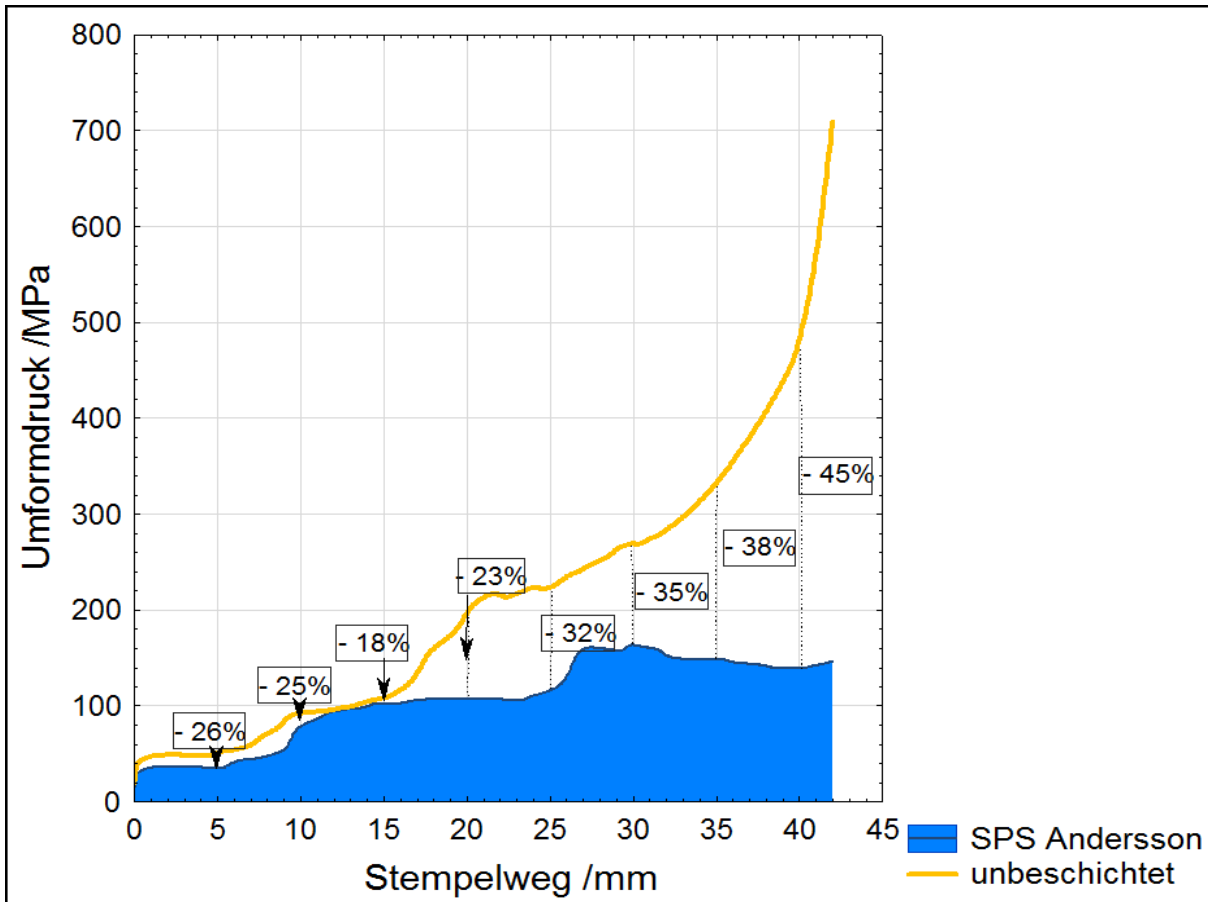


Bild 6.19: Verlauf des Umformdrucks über den Stempelweg für EN-AW 6060 (AlMgSi_{0,5}) in einem beschichteten (untere Fläche) und einem unbeschichteten Rezipienten (obere Linie) und Reduktion der integrierten Volumenarbeit durch die Andersson-Fe-Beschichtung

Die Grafik verdeutlicht, dass schon während des Anstauchens im beschichteten Aufnahme geringerere Umformkräfte zu erbringen sind im Vergleich zum Pressen im unbeschichteten Container. Die Reduktion des Kraftbedarfs liegt hier relativ konstant bei rund 25%. Ab einem Stempelweg von 9 mm nimmt der Umformdruck im beschichteten Container deutlich zu und nähert sich dem der Umformung im unbeschichteten Aufnahme an. Dadurch sinkt die Ersparnis der bis zu diesem Punkt geleisteten Umformarbeit auf 18%. Ab einem Stempelweg von 15 mm nimmt jedoch der Kraftbedarf im unbeschichteten Container kontinuierlich zu, wohingegen der Stempeldruck im beschichteten Aufnahme bis auf einen Anstieg bei rund 26 mm Stempelweg nahezu konstant bleibt. Dadurch steigt die durch die Beschichtung erzielte Reduktion der Umformarbeit über den weiteren Pressverlauf kontinuierlich bis 45% bei einem Stempelweg von 40 mm an. Ab diesem Punkt verbleibt nur noch der Pressrest im Container, und die aufzubringende Kraft im unbeschichteten Container nimmt annähernd exponentiell zu, wohingegen sich der Pressling im beschichteten Aufnahme ohne nennenswerten Mehraufwand auspressen lässt.

Es muss darauf verwiesen werden, dass fertigungsbedingte Unterschiede der beiden verwendeten Werkzeugsätzen zu verschiedenen Spaltmaßen zwischen den einge-

setzten Stempeln und den Rezipientenwandungen führten. Um die Unterschiede in den ermittelten Umformdruckbedarfen zwischen dem unbeschichteten und beschichteten Werkzeugsatz besser beurteilen zu können, wurden die Versuche mit unterschiedlichen Randbedingungen hinsichtlich der Reibungszustände zwischen Pressling und Rezipientenwandung sowie Stempel simuliert. Die Reibungsbedingungen wurden iterativ so lange angepasst, bis eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen berechneter und gemessener zu erbringender Umformarbeit erreicht wurde. Neben unterschiedlichen Beträgen für die Reibfaktoren wurden dazu auch die Längen der toten Zone variiert, die durch ein volles Anhaften des Pressbolzens am Rezipienten und damit einhergehend erhöhten Reibungsverlusten gekennzeichnet sind. Als Werkstoffmodelle wurden ein in der Software Deform-3D hinterlegtes für die Legierung EN-AW 6061 (gegenüber dem eingesetzten EN-AW 6060 zusätzlich mit Cu legiert) verwendet, sowie zwei weitere spezifische Modelle für EN-AW 6060 der Literatur entnommen. Die letzteren beiden sind eines basierend auf dem Ansatz nach Sellars-Tegart [ASS11] sowie ein hyperbolisches [MEN10]. Mit dem hyperbolischen Ansatz wurden die besten Übereinstimmungen im Verlauf der kumulativen Beträge der geleisteten sowie der berechneten Umformarbeit erreicht, die Verläufe sind in Bild 6.20 veranschaulicht.

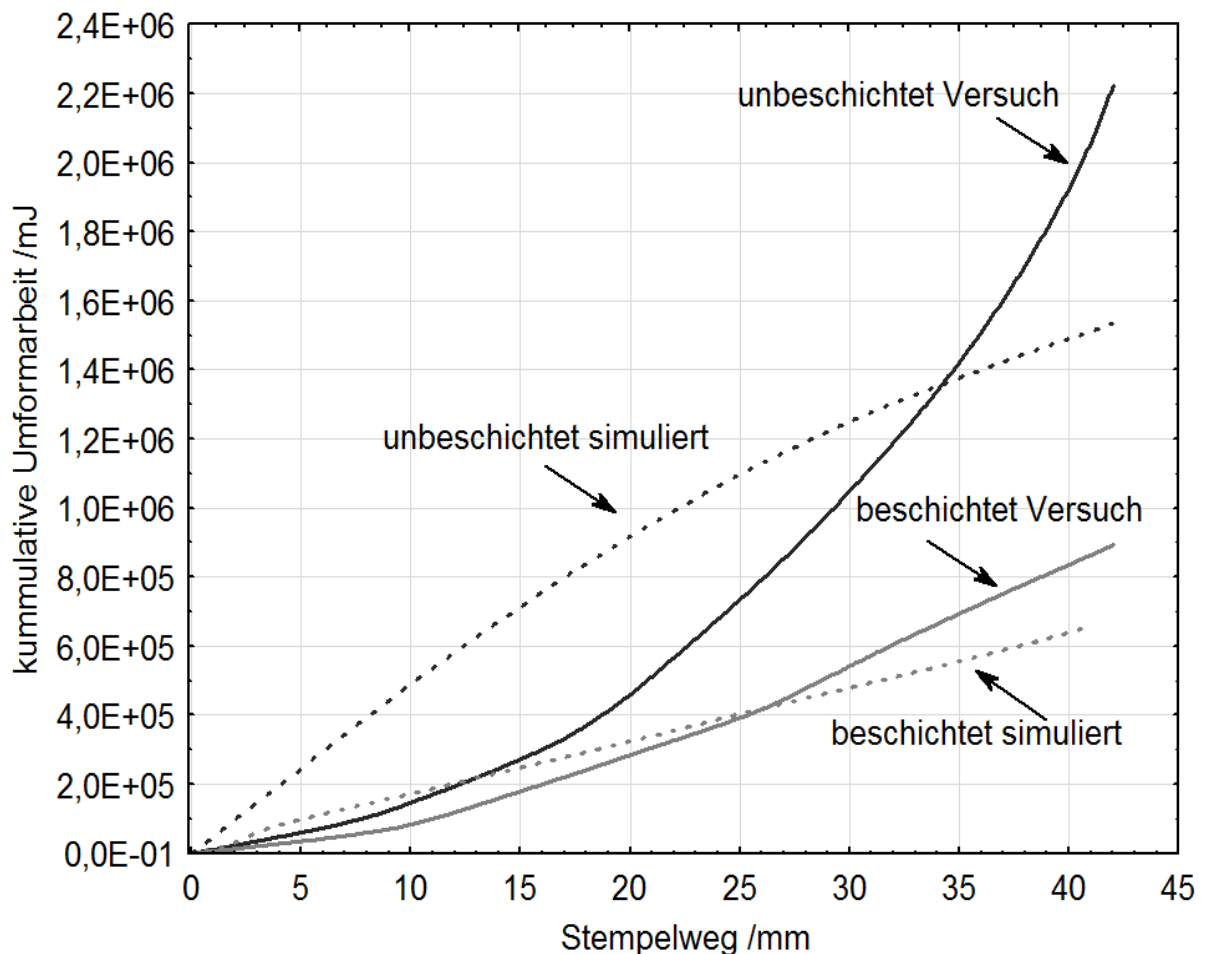


Bild 6.20: Berechnete und gemessene über den Stempelweg kumulierte Umformarbeiten im beschichteten und unbeschichteten Rezipienten

Die Verläufe zeigen, dass zumindest für den Pressversuch im beschichteten Container die zu leistende Umformarbeit bei einem über den Versuchsverlauf konstanten Reibfaktor $m = 0,1$ sehr gut abgebildet werden konnten. Die Überhöhung des Kraftbedarfs in der Berechnung zu Beginn des Versuchs ist hierbei vermutlich auf das elastoplastische Werkstoffmodell zurückzuführen, das den aufzubringenden Kraftbedarf für die Überschreitung des elastischen Bereichs angesichts der hohen Versuchstemperatur überschätzt. Die gegenüber der Berechnung am Ende des Pressversuchs leicht hinausgehende gemessene kumulative Umformarbeit ist wohl durch ein verstärktes Anhaften des Presswerkstoffs und eine damit einhergehende Erhöhung des Reibfaktors zu erklären. Es kann aber festgestellt werden, dass mit dem Reibfaktor von 0,1 das experimentell ermittelte Ergebnis gut abgebildet werden konnte. Dieser durch die Beschichtung des Rezipienten gewährleistete Wert ist in der Warmumformung von Aluminiumbasiswerkstoffen als ein sehr gutes Ergebnis einzuschätzen.

Die Versuchsdurchführung im unbeschichteten Rezipienten konnte hingegen durch die Simulation weniger gut abgebildet werden. Mit hohen Reibfaktorwerten respektive einer sehr ausgeprägten toten Zone von der Rezipientenschulter bis weit in den Rezipienten hinein wurde der erwartete Umformarbeitsbedarf zu Versuchsbeginn überschätzt, wohingegen der zu Ende des Versuchs stark ansteigende Bedarf durch die Simulation nicht abgebildet werden konnte. Dies ist vermutlich auf den genannten Umstand des erhöhten Spaltmaßes zwischen dem Rezipienten und dem eingesetzten Pressstempel zurückzuführen. Nichtsdestotrotz kann durch die mehrfache Versuchsdurchführung darauf geschlossen werden, dass die Reduktion des Kraftbedarfs durch die applizierte Beschichtung im Vergleich zum Versuch im unbeschichteten und ungeschmierten Rezipienten als klar signifikant angesehen werden kann.

6.4 Zusammenfassung

Für die tribologische Charakterisierung der entwickelten und mittels Suspensions-Plasmaspritzten applizierten Schichten wurde ein mehrstufiges Verfahren aus Tribometer-, Stauch- und abschließendem Pressversuch angewendet. Dafür mussten an den Geräten Modifikationen vorgenommen werden, um eine dem Strangpressen vergleichbare Temperaturführung gewährleisten zu können. Hinsichtlich den Umformgeschwindigkeiten konnte in den grundlegenden tribologischen Test im Tribometer- und Stauchversuch zwar keine der Anwendung vergleichbare Bedingungen realisiert werden. Die Charakterisierung des Adhäsionsverhaltens der betrachteten Werkstoffgruppen gegenüber den SPS-gespritzten sowie den zum Vergleich herangezogenen APS-gespritzten metallischen und oxidkeramischen Schichten war trotzdem hinsichtlich des Ziels erfolgreich, ein für den abschließenden Pressversuch am besten geeignetes Schichtsystem zu evaluieren. Es konnte nachgewiesen werden, dass die im SPS-Prozess mittels Durchmischung erzielten Schichtsysteme die beste Eignung zeigen, der Adhäsionsneigung der betrachteten Werkstoffe in der Warmumformung vorzubeugen. Dass die SPS-gespritzten Schichten im Stauchversuch ein besseres Verhalten zeigten als mit hexagonalem Bornitrid als Trennmittel geschmierte Werkzeuge, ist als sehr gutes Ergebnis zu werten. Darüber hinaus konnte mit der Titanschicht die postulierte

Eignung hinsichtlich ihrer geringen Mischbarkeit gegenüber Magnesium beim Stauchen von AZ31 belegt werden. Umgekehrt schnitt die Schicht aufgrund ihrer hohen metallurgischen Kompatibilität gegenüber Aluminium beim Stauchen des EN-AW 7075 schlecht ab. Es kann damit geschlossen werden, dass einerseits der Zusammenhang der Adhäsionsneigung des Presswerkstoffs mit seiner Mischbarkeit gegenüber dem Schichtwerkstoff für die betrachteten Bedingungen hinsichtlich hoher Temperaturen und Flächenpressungen in den Versuchen nachvollzogen werden konnte. Andererseits konnte der Nachweis geführt werden, dass die mittels Durchmischung im Plasma erzielten oxidkeramischen Schichten mit Ausnahme des Systems $\text{TiO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3$ sehr gute Eigenschaften hinsichtlich einer Reduktion des Kraftbedarfs beim Umformen von Magnesium-, Aluminium- und Kupferbasislegierungen zeigten.

Die Eignung der Schichtsysteme für die Anwendung konnte im abschließend durchgeführten Pressversuch an EN-AW 6060 nachgewiesen werden. In Abhängigkeit vom Stempelweg konnte eine Reduktion der durch die Maschine zu leistenden Arbeit beim Pressen des Bolzens im beschichteten Rezipienten gegenüber dem unbeschichteten Werkzeugsatz von anfänglich rund 25% bis zu annähernd 50% am Ende des Pressvorgangs ermittelt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Herangehensweisen entwickelt, um durch die Applikation plasmagespritzter Schichten die Reibungsverluste beim Strangpressen von Magnesium-, Aluminium- und Kupferbasislegierungen signifikant zu reduzieren. Ausgehend von den in der Anwendung die Reibungsbedingungen bestimmenden Adhäsionsphänomenen wurden dazu kristallographische, festkörperchemische und metallphysikalische Gesetzmäßigkeiten für Lösungsansätze genutzt. Die Entwicklung eines Suspensions-Plasmaspritzprozesses bot darüberhinaus die Möglichkeit, neuartige oxidkeramische Systeme einerseits mittels Durchmischung verschiedener Werkstoffe im Plasma als auch durch das Spritzen nicht konventionell in Pulverform förderbarer Spritzzusätze zu erzielen.

Um den Suspensions-Plasmaspritzprozesses robust auszulegen, wurde die Zerstäubercharakteristik der an den Brenner adaptierten Zweistoffdüsen evaluiert, und die Injektion der Suspensionen in das Plasma sowie die Verdampfung der äußeren Phase und das Aufschmelzen der Spritzzusätze mittels spektroskopischer Methoden untersucht. Die Konzeption eines massenflussgeregelten Suspensionsfördersystems und die Optimierung des Dispergierprozesses der nanofraktionierten Spritzzusätze in der äußeren Phase mittels Ultraschallanregung gewährleistete eine zuverlässige Förderung der mittels Dispergierhilfsmittel stabilisierten Suspensionen in den Plasmafreistrahl. Für die Quantifizierung der angestrebten oxidkeramischen Mischphasen in den applizierten Schichten wurden Pulvermischungen gesintert und ihr Beugungsvermögen im Röntgenbeugungsexperiment bestimmt. Durch einen Abgleich mit der Methode des inneren Standards konnte auf diese Weise der Nachweis geführt werden, dass Zielphasengehalte in den Schichten im Fall des Werkstoffsystem TiO_2 - Cr_2O_3 von über 80% realisiert werden konnten. Damit wurde belegt, dass die grundlegenden Voraussetzungen für die Mischbarkeit der Ausgangswerkstoffe im Plasma gegeben sind. Verglichen mit der Tatsache, dass ein ähnlich hoher Umsetzungsgrad im Sinterexperiment unterhalb des Schmelzpunktes der Ausgangswerkstoffe nur nach mehreren Stunden erreicht werden kann, kann festgestellt werden, dass der Einsatz nanofraktionierter Werkstoffe durch ihr hohes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis während der kurzen Verweildauer im Plasma im Bereich von Millisekunden geeignete Bedingungen für die Durchmischung der Ausgangswerkstoffe gewährleistet.

Die Schichtsysteme konnten hinsichtlich ihres tribologischen Verhaltens in einem dreistufigen Ansatz aus Tribometer-, Stauch- und Pressversuch erfolgreich qualifiziert werden. Die im Stand des Wissens diskutierte beschränkte Aussagekraft der Prüfung im Tribometerversuch bestätigte sich in den durchgeführten Experimenten hinsichtlich einer bezogen auf die Anwendung im Strangpressen deutlich geringere Oberflächenspannung in beiden Tribopartnern und dem versuchsbedingt geringen Umformgrad des metallischen Prüfkörpers. Aufbauend auf einer umfassenden Recherche zu den grundlegenden Prinzipien des Ringstauchversuchs und seiner Anwendung in der Evaluierung von Reibungszuständen in der Massivumformung konnten jedoch die entwickelten Schichtsysteme unter anwendungsnahen Bedingungen hinsichtlich des

Adhäsionsverhaltens der betrachteten Umformwerkstoffe geprüft werden. Dabei kann hervorgehoben werden, dass mit dem beschriebenen und an eine Universalprüfmaschine adaptierten Versuchsaufbau durch eine sehr exakte und für die Werkzeuge und Presswerkstoffe getrennte Temperaturführung gut reproduzierbare Bedingungen realisiert werden konnten. Auch die Aufnahme des Verlaufs der Umformkraft über den Umformweg bot gegenüber einer alleinigen Interpretation der Geometrieänderungen der Stauchringe in Abhängigkeit von den Reibungsbedingungen in der Stirnfläche zum beschichteten Werkzeug einen großen Vorteil, weil letztere aufgrund der geringen realisierbaren Umformgeschwindigkeiten erwartungsgemäß gering ausfielen. Der Nachteil der geringen Umformgeschwindigkeit, die sich im Ringstauchversuch mit der verfügbaren elektromechanischen Prüfmaschine erzielen ließ, wurde im abschließend durchgeführten Pressversuch im miniaturisierten Maßstab kompensiert. Durch die erzielten Ergebnisse im Vergleich eines beschichteten zu einem unbeschichteten Werkzeugsatzes beim Pressen einer Aluminiumlegierung konnte belegt werden, dass die Qualifizierung geeigneter Schichtsysteme in den vorher durchgeführten Tribometer- und Ringstauchversuchen trotz hier nicht anwendungsidentischen Bedingungen gelungen ist. Damit ist festzustellen, dass der gewählte dreistufige Prozess der tribologischen Prüfung der applizierten Schichtsysteme zielführend gewählt und angewendet wurde.

Vor allem die abschließenden Experimente im Pressversuch belegen das große Potenzial thermisch gespritzter Schichtsysteme zur Reduktion der Adhäsionsneigung des Presswerkstoffs in der Anwendung des direkten Strangpressens. Eine Reduktion der Umformarbeit im Bereich von mehr als einem Drittel über den Stempelweg im Vergleich zum ungeschmierten Versuch kann als sehr gutes Ergebnis gewertet werden. Für einen Einsatz der entwickelten Schichtsysteme auf Blockaufnehmern in Strangpressen müssten jedoch weitere Untersuchungen hinsichtlich ihres Zeitstandverhaltens bezüglich der thermischen Zyklisierung und der dauerhaft sehr hohen Scherbelastung in der Anwendung durchgeführt werden. Neben der hier betrachteten spezifischen Anwendung des Strangpressens eröffnet die Durchmischung verschiedener oxidkeramischer Spritzzusätze im Plasmafreistrahl eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Entwicklung neuartiger, bisher nicht realisierbarer Schichtsysteme. Es kann hervorgehoben werden, dass an dieser Stelle erstmals die Quantifizierung der Umsetzung verschiedener Ausgangswerkstoffe auf eine Zielstöchiometrie im Plasmafreistrahl erreicht werden konnte. Unter Anwendung der erläuterten Gesetzmäßigkeiten sind Schichten aus dem Bereich der Hochleistungskeramik wie der in Kapitel 5 genannten Tielit-Keramik denkbar, die bisher nur über die Sinterroute hergestellt werden kann.

Es kann geschlossen werden, dass mit der Entwicklung neuartiger oxidkeramischer Schichten mittels Durchmischung der Spritzzusätze im Plasmafreistrahl das Ziel der Arbeit erreicht wurde, einen auf eine Zielstöchiometrie abgestimmten Phasengehalt der applizierten Schichten zu erzielen. In der Demonstratoranwendung des direkten Strangpressens konnte eine signifikante Reduktion der Reibungsverluste im Pressversuch nachgewiesen werden.

8 Literaturverzeichnis

- [ABD81] Abdul, N. A. und Alexander, J. M.: Friction Determination During Bulk Plastic Deformation of Metals. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 30 (1981), Nr. 1, S. 143-146, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)60912-3
- [AIZ04] Aizawa, T.; Akhadejdamrong, T. und Mitsuo, A.: Self-lubrication of nitride ceramic coating by the chlorine ion implantation. In: *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004), S. 573-581, DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00929-0
- [AKE06] Akeret, R.: Extrusion of Semifinished Products in Aluminum Alloys. In: Bauser, M., Sauer, G. und Siegert, K. (Hrsg.): *Extrusion*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2006. - ISBN 978-0-87170-837-3
- [AND57] Andersson, S.; Collen, B.; Kuylenstierna, U. und Magnéli, A.: Phase analysis studies on the Titanium-Oxygen system. In: *Acta Chemica Scandinavica* 11 (1957), S. 1641-1652, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1641
- [AND59] Andersson, S.; Sundholm, A. und Magnéli, A.: A homologues series of mixed titanium chromium Oxides $Ti_{n-2}Cr_2O_{2n-1}$ isomorphous with the series Ti_nO_{2n-1} and V_nO_{2n-1} . In: *Acta Chemica Scandinavia* (1959), S. 989-997, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.13-0989
- [AND72] Anderson, J. S.: Shear structures and non-stoichiometry. In: Roberts, M. W. und Thomas, J. M. (Hrsg.): *Surface and Defect Properties of Solids: Volume 1*. The Royal Society of Chemistry, 1972, S. 1-53. - ISBN 978-0-85186-250-7, DOI: 10.1039/9781847556943-00001
- [ANO02] Anonym: Verschleissfeste Materialien für Drahtziehen. In: *EuroWire* 5 (2002), Nr. 3, S. D8-D9
- [ANO09] N.N.: Beschichtete Werkzeuge für die Umformung von Blechen aus Magnesiumknetlegierungen: Schlussbericht für den Zeitraum: 01.05.2006 - 30.04.2009 für das durch die AiF geförderte Projekt IGF Nr. 14754 BR4, Institut für Formgebende Fertigungstechnik, TU Dresden und Fraunhofer-Institut für Werkstoff- und Strahltechnik IWS, Dresden; URL: <http://opac.tib.uni-hannover.de/DB=1/SET=3/TTL=1/SHW?FRST=1>, abgerufen am 21.05.2013
- [ÅSB48] Åsbrink, G. und Magnéli, A.: X-Ray Studies on Some Mixed Oxide Systems of the Pseudobrookite Structure. In: *Acta Chemica Scandinavia* 2 (1948), S. 1977, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.21-1977
- [ASS11] Assaad, W. und Geijselaers, H. J. M.: Coupled analysis of material flow and die deflection in direct aluminum extrusion. In: *AIP Conference Proceedings* 1315 (2011), Nr. 1, S. 495-500
- [AVI64] Avitzur, B.: Forging of hollow disks. In: *Israel Journal of Technology* 2 (1964), Nr. 3, S. 295-304
- [AVI78a] Avitzur, B. und Sauerwine, F.: Limit Analysis of hollow disk forging, Part 1: Upper Bound. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 100 (1978), Nr. 3, S. 347-355, DOI: 10.1115/1.3439440
- [AVI78b] Avitzur, B. und Sauerwine, F.: Limit Analysis of hollow disk forging, Part 2: Lower Bound. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 100 (1978), Nr. 3, S. 347-355, DOI: 10.1115/1.3439440

- [BAB10] Babu Rao, J.; Kamaluddin, S.; Appa Rao, J.; Sarcar, M. M. M. und Bhargava, N.: Deformation Behavior of Al-4Cu-2Mg Alloy during Cold Upset Forging. In: *Advanced Tribology* (2010), S. 417-421, DOI: 10.1007/978-3-642-03653-8_130
- [BAC09] Bach, Fr.-W.: Triboaktive, thermisch gespritzte Schichtverbundwerkzeuge, Zwischenbericht zum Teilprojekt GZ Ba 851/94-1 im durch die DFG geförderten Schwerpunktprogramm SPP 1299 „HAUT“, 2009
- [BAC11] Bach, Fr.-W.: Entwicklung von homogenen Hochleistungsbeschichtungen durch den Einsatz eines neuartigen Drei-Anoden-Plasmabrenners, Abschlussbericht zum durch die DFG geförderten Forschungsvorhaben GZ BA 851 / 93-1, 2011
- [BAK02] Bakhshi-Jooybari, M.: A theoretical and experimental study of friction in metal forming by the use of the forward extrusion process. In: *Journal of Materials Processing Technology* 125–126 (2002), S. 369-374, DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00343-6
- [BAR68] Barry, T. I.; Bayliss, R. K. und Lay, L. A.: Mixed oxides prepared with an induction plasma torch. In: *Journal of Materials Science* (1968), Nr. 3, S. 239-243, DOI: 10.1007/BF00741956
- [BAR87] Bartz, W. J.: *Tribologie und Schmierung in der Umformtechnik - Typen, Eigenschaften, Anwendung und Grenzen der Schmierstoffe am Beispiel ausgewählter Umformprozesse*. Sindelfingen: Expert-Verlag, 1987. - ISBN 3-8169-0218-9
- [BAU06] Bauser, M.: Metallurgical Principles. In: Bauser, M. und Sauer, G. (Hrsg.): *Extrusion*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2006, S. 141-194. - ISBN 978-0-87170-837-3, DOI: 10.1361/exse2006p141
- [BEH11] Behrens, B.-A.; Bouguecha, A.; Hadifi, T. und Mielke, J.: Advanced friction modeling for bulk metal forming processes. In: *Production Engineering* (2011), Nr. 6, S. 621-627, DOI: 10.1007/s11740-011-0344-8
- [BEN08] Benedyk, J. C.: The Evolution of the Smart Container: Achieving Isothermal Control in Extrusion. In: *Light Metal Age* 66 (2008), Nr. 4, S. 40-45
- [BER04] Berger, L. M.: Titanium oxide - new opportunities for an established coating Material. In: *Thermal Spray Solutions - Advances in Technology and Application, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference ITSC 2004*, 10.-12.05.2004 Osaka, Japan. Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2004, S. Datei 024.pdf (nur auf CD-ROM erschienen) - ISBN: 978-3-87155-792-7.
- [BER09a] Berger, L. M.; Stahr, C. C.; Saaro, S.; Thiele, S.; Woydt, M. und Kelling, N.: Dry sliding up to 7.5 m/s and 800 °C of thermally sprayed coatings of the TiO₂-Cr₂O₃ system and (Ti,Mo)(C,N)-Ni(Co). In: *Wear* 267 (2009), Nr. 5–8, S. 954-964, DOI: 10.1016/j.wear.2008.12.105
- [BER09b] Berger, L. M.; Stahr, C. C.; Saaro, S.; Thiele, S.; Woydt, M. und Kelling, N.: Entwicklung keramischer Schichten im System Cr₂O₃ - TiO₂. In: *Thermal Spray Bulletin* 2 (2009), Nr. 1, S. 64-77
- [BHA81] Bhattacharyya, D. und Brown, R. H.: Influence of Specimen Orientation on the Deformation of Rings. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 30 (1981), Nr. 1, S. 139-142, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)60911-1

- [BJÖ01] Björk, T.; Westergård, R. und Hogmark, S.: Wear of surface treated dies for aluminium extrusion - a case study. In: *Wear* 249 (2001), Nr. 3–4, S. 316-323, DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00550-6
- [BJÖ99] Björk, T.; Bergström, J. und Hogmark, S.: Tribological simulation of aluminium hot extrusion. In: *Wear* 224 (1999), Nr. 2, S. 216-225, DOI: 10.1016/S0043-1648(98)00332-9
- [BOB09] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Ewering, M.; Brugnara, R. H. und Theiß, S.: HPPMS (Cr,Al,V)N Beschichtungen zur Reibungsreduzierung in Umformprozessen. In: *Konferenzband zur 8. Industriefachtagung Oberflächen- und Wärmebehandlungstechnik und zum 12. Werkstofftechnischen Kolloquium*, 01. - 02.10.2009 Chemnitz. Schriftenreihe Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen, Chemnitz: Institut f. Werkstoffwissenschaft u. Werkstofftechnik, 2009, S. 149-155 - ISBN: 978-3-00-029007-7.
- [BOB09a] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Immich, P.; Warnke, C.; Klocke, F.; Zeppenfeld, C. und Mattfeld, P.: Advancement of a nanolaminated TiHfN/CrN PVD tool coating by a nano-structured CrN top layer in interaction with a biodegradable lubricant for green metal forming. In: *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), Nr. 20-21, S. 3184-3188, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.03.053
- [BOB11] Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Ewering, M. und Brugnara, R. H.: HPPMS (High Power Pulse Magnetron Sputtering)-Beschichtung für Umformwerkzeuge. In: *Galvanotechnik* 102 (2011), Nr. 5, S. 1150-1157
- [BOL09] Bolelli, G.; Cannillo, V.; Lusvardi, L.; Gadow, R.; Killinger, A.; Rauch, J.; Bemporad, E. und Sebastiani, M.: Deposition of TiO₂ Coatings: Comparison between High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS). In: Marple, B. R., Hyland, M. M., Lau, Y.-C., Li, C.-J., Lima, R. S. und Montavon, G. (Hrsg.): *Thermal Spray 2009: Expanding Thermal Spray Performance to New Markets and Applications, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference ITSC 2009*, 04.-07.05.2009, Las Vegas Materials Park. Materials Park, Ohio: ASM International, 2009, S. 207-212 - ISBN: 978-1441959652
- [BOR13] Borchardt-Ott, W. und Sowa, H.: *Kristallographie: eine Einführung für Naturwissenschaftler*. Berlin: Springer Spektrum, 2013. - ISBN 978-3-642-34810-5, DOI: 10.1007/978-3-642-34811-2
- [BUR93] Burns, R. G.: *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory*. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. - ISBN 978-0521430777
- [CHA02] Chandler, H.: *Heat treater's guide : practices and procedures for nonferrous alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2002. - ISBN 0-87170-565-6
- [CHI10] Chiang, L.-F.; Hosokawa, H.; Wang, J.-Y.; Uesugi, T.; Takigawa, Y. und Higashi, K.: Investigation on Dynamic Friction Properties of Extruded AZ31 Magnesium Alloy Using by Ring Upsetting Method. In: *Materials Transactions* 51 (2010), Nr. 7, S. 1249-1254
- [CHR97] Chráska, P.; Dubsky, J.; Neufuss, und Písacka, J.: Alumina-base plasma-sprayed materials part I: Phase stability of alumina and alumina-chromia. In: *Journal of Thermal Spray Technology* (1997), Nr. 3, S. 320-326, DOI: 10.1007/s11666-997-0066-9

- [CHU09] Chung, S. J.; Leonard, J. P.; Nettleship, I.; Lee, J. K.; Soong, Y.; Martello, D. V. und Chyu, M. K.: Characterization of ZnO nanoparticle suspension in water: Effectiveness of ultrasonic dispersion. In: *Powder Technology* 194 (2009), Nr. 1–2, S. 75-80, DOI: 10.1016/j.powtec.2009.03.025
- [CHU74] Chung, F. H.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. In: *Journal of Applied Crystallography* 7 (1974), Nr. 6, S. 519-525, DOI: 10.1107/S0021889874010375
- [COO04] Cooke, K. E.; Yang, S.; Selcuk, C.; Kennedy, A.; Teer, D. G. und Beale, D.: Development of duplex nitrided and closed field unbalanced magnetron sputter ion plated CrTiAlN-based coatings for H13 aluminium extrusion dies. In: *Surface and Coatings Technology* 188–189 (2004), S. 697-702, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.003
- [CRI11] Cristino, V. A. M.; Rosa, P. A. R. und Martins, P. A. F.: Surface roughness and material strength of tribo-pairs in ring compression tests. In: *Tribology International* 44 (2011), Nr. 2, S. 134-143, DOI: 10.1016/j.triboint.2010.10.002
- [CUI98] Cui, J.; Da, D. und Jiang, W.: Structure characterization of vanadium oxide thin films prepared by magnetron sputtering methods. In: *Applied Surface Science* 133 (1998), Nr. 3, S. 225-229, DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00201-3
- [CZI10] Czichos, H.: *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. - ISBN 978-3-8348-9660-5, DOI: 10.1007/978-3-8348-9660-5
- [DAN88] Danckert, J. und Wanheim, T.: Analysis of the ring test method for the evaluation of frictional stresses in bulk metal forming processes. In: *Annals of the CIRP* 37 (1988), Nr. 1, S. 217-220, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)61621-7
- [DEP72] De Pierre, V.; Gurney, F. und Male, A. T.: Technical Report AFML-TR-72-37: Mathematical Calibration of the Ring Test with Bulge Formation. Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, 1972, URL:<http://www.dtic.mil/cgi-bin/GetTRDoc?Locaion=U2&doc=GetTRDoc.pdf&AD=AD0750885>, abgerufen am 12.05.2013
- [DEP74] De Pierre, V. und Gurney, F.: A method for determination of constant and varying friction factors during ring compression test. In: *Journal of Tribology* 96 (1974), Nr. 3, S. 482-487, DOI: 10.1115/1.3452015
- [DET02] Internetressource: Deters, L.; Fischer, A.; Santner, E. und Stolz, U.: *GfT Arbeitsblatt 7: Tribologie - Definitionen, Begriffe, Prüfung*. Arbeitsblätter der Gesellschaft für Tribologie e.V., Aachen. Verfügbar unter http://gft-ev.de/wp-content/uploads/2014/07/2002_AB_7_Tribologie.pdf, abgerufen am 03.02.2015
- [DEV83] Devenpeck, M. L. und Rigo, J. H.: Hot ring compression test for evaluating friction. In: Chait, R. und Papirno, R. (Hrsg.): *Compression Testing of Homogeneous Materials and Composites. ASTM STP 808*. West Conshohocken, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials, 1983, S. 64-77. DOI: 10.1520/STP36196S

- [DOB04] Dobrzanski, L. A.; Polok, M.; Panjan, P.; Bugliosi, S. und Adamiak, M.: Improvement of wear resistance of hot work steels by PVD coatings deposition. In: *Journal of Materials Processing Technology* 155–156 (2004), S. 1995-2001, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.405
- [DOE10] Doege, E. und Behrens, B.-A.: *Handbuch Umformtechnik: Grundlagen, Technologien, Maschinen*. Berlin: Springer 2010. ISBN 978-3-642-04249-2, DOI: 10.1007/978-3-642-04249-2
- [ERN04] Erne, M.: *Optimierung der Dichte, Dicke und Oberflächenrauheit APS-gespritzter Chromoxidkorrosionsschutzschichten*. Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau, Studienarbeit, 2004. München: GRIN Verlag GmbH - ISBN 978-3638939782, DOI: 10.3239/9783638279369
- [FAR63] Farb, N. E.; Johnson, O. W. und Gibbs, P.: High-Temperature Deformation of Rutile. In: *Journal of Applied Physics* 36 (1965), S. 1746-1751, DOI: 10.1063/1.1703121
- [FAU08] Fauchais, P.; Etchart-Salas, R.; Rat, V.; Coudert, J. F.; Caron, N. und Wittmann-Ténéze, K.: Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions. In: *Journal of Thermal Spray Technology* (2008), Nr. 1, S. 31-59, DOI: 10.1007/s11666-007-9152-2
- [FAU13] Fauchais, P.; Joulia, A.; Goutier, S.; Chazelas, C.; Vardelle, M.; Vardelle, A. und Rossignol, S.: Suspension and solution plasma spraying. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013), Nr. 22, S. 224015-224028, DOI: 10.1088/0022-3727/46/22/224015
- [FAZ06] Fazilleau, J.; Delbos, C.; Rat, V.; Coudert, J. F.; Fauchais, P. und Pateyron, B.: Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2006), Nr. 4, S. 371-391, DOI: 10.1007/s11090-006-9019-1
- [FER08] Ferro, R. und Saccone, A.: Phase diagrams in alloy systems. In: Cahn, R. W. (Hrsg.): *Pergamon Materials Series*. Oxford: Pergamon Press Ltd., 2008, S. 7-80. - ISBN 1470-1804, DOI: 10.1016/S1470-1804(08)80004-1
- [FLI03] Flitta, I. und Sheppard, T.: Nature of friction in extrusion process and its effect on material flow. In: *Materials Science and Technology* (2003), Nr. 7, S. 837-846, DOI: 10.1179/026708303225004422
- [FLÖ70] Flörke, O. W. und Lee, C. W.: Andersson Phasen, dichteste Packung und Wadsley Defekte im System Ti-Cr-O. In: *Journal of Solid State Chemistry* 1 (1970), Nr. 3–4, S. 445-453, DOI: 10.1016/0022-4596(70)90126-X
- [FRA78] Frantsevich, I. N.; Karpinos, D. M.; Tuchinskii, L. I.; Kolesnichenko, L. F.; Yuga, A. I.; Sapozhnikova, A. B. und Vishnyakov, L. R.: Antifriction composites based on sintered titanium. In: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* (1978), Nr. 1, S. 47-51, DOI: 10.1007/BF00795138
- [FRI10] Fritz, A. H.: *Umformen*. In: Fritz, A. H. und Schulze, G. (Hrsg.): *Fertigungstechnik*. Berlin: Springer, 2010, S. 411-492. - ISBN 978-3-642-12879-0, DOI: 10.1007/978-3-642-12879-0
- [GAD48] Gadó, P.; Holmberg, B. und Magnéli, A.: Wolfram Tantalum and Wolfram Niobium Oxides of the MnO_{3n-2} (ReO₃) Series. In: *Acta Chemica Scandinavica* 2 (1948), S. 2010-2011, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.19-2010

- [GAR00] Gardos, M.: Magnéli phases of anion-deficient rutile as lubricious oxides. Part I. Tribological behavior of single-crystal and polycrystalline rutile (Ti_nO_{2n-1}). In: *Tribology Letters* (2000), Nr. 2-3, S. 65 -78, DOI: 10.1023/a:1019122915441
- [GAR88] Gardos, M. N.: The Effect of Anion Vacancies of the Tribological Properties of Rutile (TiO_{2-x}). In: *Tribology Transactions* 31 (1988), Nr. 4, S. 427-436, DOI: 10.1080/10402008808981844
- [GAS13] Gasem, Z. M.: Cracking in a multiple gas-nitrided H13 aluminum extrusion mandrel. In: *Engineering Failure Analysis* 31 (2013), S. 68-75, DOI: 10.1016/j.engfailanal.2013.01.014
- [GAV09] Gavrus, A.; Francillette, H. und Pham, D. T.: An optimal forward extrusion device proposed for numerical and experimental analysis of materials tribological properties corresponding to bulk forming processes. In: *Tribology International* 47 (2012), S. 105-121, DOI: 10.1016/j.triboint.2011.10.013
- [GAY06] Gaydardzhiev, S. und Ay, P.: Characterisation of aqueous suspensions of fumed aluminium oxide in presence of two Dolapix dispersants. In: *Journal of Materials Science* (2006), Nr. 16, S. 5257-5262, DOI: 10.1007/s10853-006-0354-7
- [GEL81] Gelin, J. C.; Oudin, J. und Ravalard, Y.: Determination of the flow stress-strain curves for metals from axisymmetric upsetting. In: *Journal of Mechanical Working Technology* 5 (1981), Nr. 3-4, S. 297-308, DOI: 10.1016/0378-3804(81)90045-0
- [GHO93] Ghobrial, M. I.; Lee, J. Y.; Altan, T.; Bay, N. und Hansen, B. G.: Factors Affecting the Double Cup Extrusion Test for Evaluation of Friction in Cold and Warm Forging. In: *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 42 (1993), Nr. 1, S. 347-351, DOI: 10.1016/S0007-8506(07)62459-7
- [GOE91] Goetz, R. L.; Jain, V. K.; Morgan, J. T. und Wierschke, M. W.: Effects of material and processing conditions upon ring calibration curves. In: *Wear* 143 (1991), Nr. 1, S. 71-86, DOI: 10.1016/0043-1648(91)90086-A
- [GOL26] Goldschmidt, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* (1926), Nr. 21, S. 477-485, DOI: 10.1007/BF01507527
- [GRO13] Groche, P.; Müller, C.; Stahlmann, J. und Zang, S.: Mechanical conditions in bulk metal forming tribometers - Part one. In: *Tribology International* 62 (2013), S. 223-231, DOI: 10.1016/j.triboint.2012.12.008
- [GRU09] Gruebler, R. und Hora, P.: Temperature dependent friction modeling for sheet metal forming. In: *International Journal of Material Forming* (2009), Nr. 1, S. 251-254, DOI: 10.1007/s12289-009-0548-z
- [HAB70] Habig, K. H.: Der Einfluß der gegenseitigen Löslichkeit von Metallen auf einige ihrer tribologischen Eigenschaften. In: *Metalloberfläche* 24 (1970), S. 375-379
- [HAN09] Hanna, M. D.: Tribological evaluation of aluminum and magnesium sheet forming at high temperatures. In: *Wear* 267 (2009), Nr. 5-8, S. 1046-1050, DOI: 10.1016/j.wear.2009.01.007

- [HAN95] Han, J. G.; Yoon, J. S.; Choi, B. H. und Choi, I. S.: Development and characterization of TiN coatings by ion beam assisted deposition process for improved wear resistance. In: *Surface and Coatings Technology* 76–77, Part 2 (1995), S. 437-449, DOI: 10.1016/0257-8972(95)02635-5
- [HAT05] Hathiramani, D.; Mobeen, A.; Fischer, W.; Lersch, P.; Sebold, D.; Vaßen, R.; Stöver, D. und Damani, R. J.: Simultaneous deposition of LSM and YSZ for SOFC cathode functional layers by an APS process. In: *Thermal Spray connects: Explore its surfacing potential!, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference ITSC 2005*, 02. - 05.05.2005 Basel. Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2005, S. 585-589 - ISBN: 978-3-87155-793-4.
- [HAW67] Hawkyard, J. B. und Johnson, W.: An analysis of the changes in geometry of a short hollow cylinder during axial compression. In: *International Journal of Mechanical Sciences* 9 (1967), Nr. 4, S. 163-182, DOI: 10.1016/0020-7403(67)90027-6
- [HAW80] Hawk, D. und Müller, F.: Thermochemie des Systems CoO-B₂O₃. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 466 (1980), S. 163-170
- [HAY05] Hayhurst, D. R. und Chan, M. W.: Determination of friction models for metallic die-workpiece interfaces. In: *International Journal of Mechanical Sciences* 47 (2005), Nr. 1, S. 1-25, DOI: 10.1016/j.ijmecsci.2004.12.008
- [HEC96] Heck, S.; Emmerich, T.; Munder, I. und Steinebrunner, J.: Tribological behaviour of Ti-Al-B-N-based PVD coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 86–87, Part 2 (1996), S. 467-471, DOI: 10.1016/S0257-8972(96)02987-8
- [HEN78] Hensel, A. und Spittel, T.: *Strangpressen*. In: *Kraft- und Arbeitsbedarf bildsamer Formgebungsverfahren*. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1978, S. 436-454.
- [HSI10] Hsiao, W. T.; Su, C. Y.; Huang, T. S.; Liao, W. H. und Leu, M. S.: Addition of hBN to NiAl coatings deposited using APS and HVOF thermal spraying. In: *Thermal Spray: Global Solutions for Future Application, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference ITSC 2010*, 03. - 05.05.2010 Singapur. Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2010, S. 885-890 - ISBN: 978-3-87155-590-9
- [HSU06] Hsu, Y. C.; Yang, T. S.; Sung, S. Y. und Chang, S. Y.: Constructing the Predictive Models of Friction Coefficient Using Cylindrical Compression Testing. In: *Materials Science Forum* 505-507 (2006), S. 745-750, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.505-507.745
- [HU00] Hu, Z. M. und Dean, T. A.: A study of surface topography, friction and lubricants in metalforming. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 40 (2000), Nr. 11, S. 1637-1649, DOI: 10.1016/S0890-6955(00)00014-6
- [HUM34] Hume-Rothery, W.; Mabbott, G. W. und Channel Evans, K. M.: The Freezing Points, Melting Points, and Solid Solubility Limits of the Alloys of Silver, and Copper with the Elements of the B Sub-Groups. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 233 (1934), S. 1-97, DOI: 10.1098/rsta.1934.0014

- [HUN07] Hung, J.-C.; Tsai, Y.-C. und Hung, C.: Frictional effect of ultrasonic-vibration on upsetting. In: *Ultrasonics* 46 (2007), Nr. 3, S. 277-284, DOI: 10.1016/j.ultras.2007.03.003
- [HUT11] Hutchings, I.; Gee, M. und Santner, E.: Friction and Wear. In: Czichos, H., Saito, T. und Smith, L. (Hrsg.): *Springer Handbook of Metrology and Testing*. Springer Berlin Heidelberg, 2011, S. 743-768. - ISBN 978-3-642-16640-2, DOI: 10.1007/978-3-642-16641-9_13
- [JEN11] Jenab, A. und Karimi Taheri, A.: Evaluation of low strain rate constitutive equation of 7075 aluminium alloy at high temperature. In: *Materials Science and Technology* (2011), Nr. 6, S. 1067-1072, DOI: 10.1179/026708310X12683158443206
- [JOA12] Joardar, H.; Sutradhar, G. und Das, N. S.: FEM Simulation and Experimental Validation of Cold Forging Behavior of LM6 Base Metal Matrix Composites. In: *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11 (2012), Nr. 10, S. 989-994, DOI: 10.4236/jmmce.2012.1110101
- [JOR90] Jorge, E.; Chartier, T. und Boch, P.: Ultrasonic Dispersion of Ceramic Powders. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 8, S. 2552-2554, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb07634.x
- [JOS86] Joshi, S.; Park, J.; Taylor, P. R. und Richardson, L. S.: Knudsen effect on plasma-particle mass transfer. I. Formulation and application to self-diffusion. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (1986), Nr. 3, S. 281-298, DOI: 10.1007/BF00575133
- [KAB08] Kabir, M. A.; Higgs, C. F. und Lovell, M. R.: A Pin-on-Disk Experimental Study on a Green Particulate-Fluid Lubricant. In: *Journal of Tribology* 130 (2008), Nr. 4, S. 041801-041806, DOI: 10.1115/1.2908913
- [KAC11] Kačmarčík, I.; Movrin, D. und Ivanišević, A.: One contribution to the friction investigation in bulk metal forming. In: *Journal for Technology of Plasticity* 36 (2011), Nr. 1, S. 35-48, DOI: 10.2478/v10211-011-0001-4
- [KAP04] Kappertz, M.; Siegert, R.; Döring, J. E. und Stöver, D.: Querschleifpräparation nanokristalliner suspensions-plasmagespritzter Zirkondioxidschichten. In: Pohl, M. (Hrsg.): *Fortschritte der Metallographie, Sonderband 36 der Prakt. Metallogr.*, Frankfurt: Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH 2004, S. 287-292. - ISBN 3-88355-336-0
- [KAV11] Kaviti, A. K.; Prakash, O. und Vishwanath, P.: Friction calibration map for determination of equal frictional conditions. In: *Advances in Applied Science Research* 2 (2011), Nr. 5, S. 279-289
- [KHA93] Khader, M. M.; Kheiri, F. M. N.; El-Anadouli, B. E. und Ateya, B. G.: Mechanism of reduction of rutile with hydrogen. In: *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993), Nr. 22, S. 6074-6077, DOI: 10.1021/j100124a048
- [KIM08] Kim, N. und Choi, H.: The prediction of deformation behavior and interfacial friction under hot working conditions using inverse analysis. In: *Journal of Materials Processing Technology* 208 (2008), Nr. 1-3, S. 211-221, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.112

- [KIR10] Kirner, S.; Erne, M.; Hartz-Behrend, K.; Forster, G.; Marqués, J.-L.; Schein, J.; Möhwald, K. und Bach, F.-W.: Untersuchung der Injektionsbedingungen beim Suspensionsplasmaspritzen mittels Tomografie. In: *Thermal Spray Bulletin* 3 (2010), Nr. 2, S. 116-122
- [KLO05] Klocke, F.; Maßmann, T. und Gerschwiler, K.: Combination of PVD tool coatings and biodegradable lubricants in metal forming and machining. In: *Wear* 259 (2005), Nr. 7–12, S. 1197-1206, DOI: 10.1016/j.wear.2005.01.041
- [KLO06] Klocke, F.; Gerschwiler, K.; Fritsch, R. und Lung, D.: PVD-coated tools and native ester - an advanced system for environmentally friendly machining. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 7, S. 4389-4394, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.089>
- [KLO10] Klocke, F.; Wegner, H.; Mattfeld, P.; Zimmermann, M.; Bobzin, K.; Bagci-van, N.; Ewering, M. und Brugnara, R.: Wear reduction of fineblanking tools by high performance PVD tool coating and adapted substrate preparation. In: Felder, E. und Montmitonnet, P. (Hrsg.): *Konferenzband zur 4th International Conference on Tribology in Manufacturing Processes ICTMP 2010*, 13. - 15.06.2010 Nizza, Frankreich. Nizza: Presses de Mines 2010, S. 281-292 - ISBN: 978-2911256-27-1.
- [KÖH05] Köhler, M.: *Beitrag zur Bestimmung des Coulomb'schen Haftreibungskoeffizienten zwischen zwei metallischen Festkörpern*. Lehrstuhl für Mechanik, Universität Dortmund, Dissertation, 2005. Göttingen: Cuvillier - ISBN 3-86537-617-7
- [KÖN06] König, W.: *Fertigungsverfahren - Band 4: Massivumformung*. Berlin: Springer, 2006. - ISBN 978-3-540-39533-1, DOI: 10.1007/978-3-540-39533-1
- [KOR99] Kortmann, W.: Werkstoffauswahl für Strangpresswerkzeuge aus heutiger Sicht, Vortrag auf der 4. Strangpreßtagung für Schwermetalle, 29.-30.04.1999, Lindlar
- [KOW09] Kowalski, P. M.; Meyer, P. und Marx, D.: Composition, structure, and stability of the rutile TiO₂(110) surface: oxygen depletion, hydroxylation, hydrogen migration and water adsorption. In: *Physical Review B* 79 (2009), S. 115410-1 - 115410-16, DOI: 10.1103/PhysRevB.79.115410
- [KRA08] Krause, C.; Wulf, E.; Nürnberger, F. und Bach, F. W.: Wärmeübergangs- und Tropfencharakteristik für eine Spraykühlung im Temperaturbereich von 900-1000 °C. In: *Forschung im Ingenieurwesen* (2008), Nr. 3, S. 163-173, DOI: 10.1007/s10010-008-0079-7
- [KRI98] Krill, C. E. und Birringera, R.: Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. In: *Philosophical Magazine A* 77 (1998), Nr. 3, S. 621-640, DOI: 10.1080/01418619808224072
- [KUT04] Kutschej, K.; Mayrhofer, P. H.; Kathrein, M.; Polcik, P. und Mitterer, C.: A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications. In: *Surface and Coatings Technology* 188–189 (2004), S. 358-363, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.022>

- [LAM93] Firmenschrift: Diffraction Notes No 12: Quantitative phase analysis of ceramic coatings. Lambda Technologies Group, Cincinnati, Ohio/USA, URL: <http://www.lambdatechs.com/documents/dif12.pdf>
- [LAN04] Landes, K. D.; Forster, G.; Zierhut, K.; Dzulko, M. und Hawley, D.: Computer Tomography of plasma jets - applied on a TRIPLEX II torch. In: *Konferenzband zur International Thermal Spray Conference 2004*, 10. - 12.05.2004 Osaka, Japan. Düsseldorf: DVS Media GmbH, 2004, Dateinummer 39 (nur auf CD-ROM erschienen) - ISBN: 978-3-87155-792-7.
- [LAN13] N.N.: Al-Ti. In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein: *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 2013. DOI: 10.1007/10655491_53
- [LAN13a] N.N.: Al-Bi (Aluminum-Bismuth). In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein, D. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 2013. DOI: 10.1007/10000866_92
- [LAN13b] N.N.: Bi-Mg (Bismut-Magnesium). In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein, D. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 2013. DOI: 10.1007/10757405_27
- [LAN13c] N.N.: Al-Sn (Aluminum-Zinn). In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein, D. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 2013. DOI: 10.1007/10000866_144
- [LAN13d] N.N.: Mg-Sn (Magnesium-Zinn). In: SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein, D. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry*. 2013. DOI: 10.1007/10522884_2011
- [LAN88] Lange, K.: *Umformtechnik. Handbuch für Industrie und Wissenschaft. Bd. 2.: Massivumformung*. Berlin: Springer, 1988. ISBN 3-540-17709-4
- [LAN95] Lange, K.: *Handbook of metal forming*. Dearborn, Michigan: Society of Manufacturing Engineers, 1995. ISBN 0-87263-457-4
- [LÄP12] Läßle, V.: *Festigkeitshypothesen*. In: *Einführung in die Festigkeitslehre*, Wiesbaden: Vieweg + Teubner, S. 116-137, DOI:10.1007/978-3-8348-8281-3
- [LEE72] Lee, C. H. und Altan, T.: Influence of flow stress and friction upon metal flow in upset forging of rings and cylinders. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 94 (1972), Nr. 3, S. 775-782, DOI: 10.1115/1.3428250
- [LEU11] Leu, D.-K.: Modeling of surface roughness effect on dry contact friction in metal forming. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* (2011), Nr. 5-8, S. 575-584, DOI: 10.1007/s00170-011-3305-7
- [LI00] Li, L. X.; Peng, D. S.; Liu, J. A.; Liu, Z. Q. und Jiang, Y.: An experimental study of the lubrication behavior of A5 glass lubricant by means of the ring compression test. In: *Journal of Materials Processing Technology* 102 (2000), Nr. 1-3, S. 138-142, DOI: 10.1016/S0924-0136(99)00415-X
- [LI07] Li, F. und Zhang, D.: Nickel coating on hexagonal boron nitride particles by chemical plating. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 38B (2007), Nr. 2, S. 149-157, DOI: 10.1007/s11663-007-9030-9

- [LI10] Li, Y.; Onodera, E. und Chiba, A.: Friction Coefficient in Hot Compression of Cylindrical Sample. In: *Materials Transactions* 51 (2010), Nr. 7, S. 1210-1215, DOI: 10.2320/matertrans.M2010056
- [LIB08] Liborio, L. und Harrison, N.: Thermodynamics of oxygen defective Magnéli phases in rutile: A first-principles study. In: *Physical Review B* 77 (2008), Nr. 10, S. 104104-01 - 104104-10, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.104104
- [LID04] Lide, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data* Boca Raton: CRC Press, 2004. - ISBN 978-0-8493-0485-9
- [LIU06] Liu, G.; Wang, L.-l.; Yuan, S.-j. und Wang, Z.-r.: Compressive formability of 7075 aluminum alloy rings under hydrostatic pressure. In: *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 16 (2006), Nr. 5, S. 1103-1109, DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60385-3
- [LIU08] Liu, J.; Yang, Z.; Wang, L.; Yan, S.; Zhang, J. und Lin, F.: Preparation and characterization of nickel clad h-BN composite powders for abradable sealing coating. In: *Thermal Spray Crossing Borders, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC 2008*, 02. - 04.06.2008 Maastricht, Niederlande. Düsseldorf: DVS Media, 2008, S. 1132-1134 - ISBN: 978-3-87155-979-2.
- [LIU08b] Liu, J.; Cui, Z. und Li, C.: Modelling of flow stress characterizing dynamic recrystallization for magnesium alloy AZ31B. In: *Computational Materials Science* 41 (2008), Nr. 3, S. 375-382, DOI: 10.1016/j.commatsci.2007.04.024
- [LIU72] Liu, J. Y.: An analysis of deformation characteristics in interfacial friction conditions in simple upsetting of rings and cylinders. In: *Journal of Engineering for Industry* 94 (1972), Nr. 4, S. 1149-1156
- [LOH07] Lohwongwatana, B.: *Development, characterization, and applications of gold and platinum bulk metallic glasses*. Fakultät für Maschinenbau, California Institute of Technology, Dissertation, 2007, URL: <http://resolver.caltech.edu/CaltechETD:etd-05212007-043942>, abgerufen am 15.06.2013
- [LÓP05] López, G. und Staia, M. H.: High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), Nr. 7, S. 2092-2099, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.221
- [LOT13] Firmenschrift: N.N.: Varispec - mühelose Wellenlängen Anpassung im VIS- oder NIR-Bereich. LOT-QuantumDesign GmbH, Düsseldorf, URL: http://www.lot-qd.de/files/downloads/varispec/de/Varispec_ohne_PL_de.pdf, abgerufen am 18.06.2013
- [LUK12] Lukaszewicz, K.; Dobrzanski, L. A.; Kokot, G. und Ostachowski, P.: Characterization and properties of PVD coatings applied to extrusion dies. In: *Vacuum* 86 (2012), Nr. 12, S. 2082-2088, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.04.025>
- [MA12] Ma, X.; de Rooij, M. B. und Schipper, D. J.: Friction conditions in the bearing area of an aluminium extrusion process. In: *Wear* 278–279 (2012), S. 1-8, DOI: 10.1016/j.wear.2011.11.001

- [MAG53] Magnéli, A.: Structures of the ReO₃-type with recurrent dislocations of atoms: 'homologous series' of molybdenum and tungsten oxides. In: *Acta Crystallographica* 6 (1953), Nr. 6, S. 495-500, DOI: 10.1107/S0365110X53001381
- [MAL03] Malayappan, S. und Narayanasamy, R.: In: *Materials Science and Technology* 19 (2003), Nr. 12, S. 1705-1708, DOI: 10.1179/026708303225009454
- [MAL64] Male, T.: A method for the determination of the coefficient of friction of metals under conditions of bulk plastic deformation. In: *Journal of the Institute of Metals* 93 (1964), S. 38-46
- [MAN03] Mandić, V. und Stefanović, M.: Friction Studies utilizing the ring-compression test - Part I. In: *Konferenzband zur 8'th International Tribology Conference*, 8. - 10. Oktober 2003, Belgrad, 2003. S. 44-51.
- [MAR01] Marinkovica, B.; Avilleza, R. R. d.; Saavedra, A. und Assunção, F. C. R.: A Comparison between the Warren-Averbach Method and Alternate Methods for X-Ray Diffraction Microstructure Analysis of Polycrystalline Specimens. In: *Materials Research* 4 (2001), Nr. 2, S. 71-76, DOI: 10.1590/S1516-14392001000200005
- [MAR57] Marinder, B. O. und Magnéli, A.: Metal-Metal Bonding in Some Transition Metal Dioxides. In: *Acta Chemica Scandinavia* 11 (1957), S. 1635-1640, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.11-1635
- [MAR83] Martorell, O.: On the ring compression test. In: Chait, R. und Papirno, R. (Hrsg.): *Compression Testing of Homogeneous Materials and Composites. ASTM STP 808*. West Conshohocken, Pennsylvania: American Society for Testing and Materials, 1983, S. 78-94. DOI: 10.1520/STP36197S
- [MEN10] Meng, C.: *Effect of Preheating Condition on Strength of AA6060 Aluminium Alloy for Extrusion*. Masterarbeit: School of Engineering, Auckland University of Technology, 2010. URL: <http://hdl.handle.net/10292/957>, abgerufen am 03.12.2014
- [MIK04] Mikkola, P.; Ylhä, P.; Levänen, E. und Rosenholm, J. B.: Effect of impurities on dispersion properties of alpha-alumina powder. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 2, S. 291-299, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00102-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00102-0)
- [MLE11] Mletzko, C.; Liewald, M. und Felde, A.: Evaluation of lubricant carrier coatings for bulk metal forming of steel at temperatures between 250°C and 500°C using the double-cup-extrusion-test. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology* 225 (2011), Nr. 9, S. 940-948, DOI: 10.1177/1350650111412312
- [MOL99] Mollet, H. und Grubermann, A.: *Formulierungstechnik. Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*. Weinheim: VCH Verlag, 1999. - ISBN 978-3527298501
- [MUK08] Mukherjee, A.; Khan, R.; Bera, B. und Maiti, H. S.: Dispersibility of robust alumina particles in non-aqueous solution. In: *Ceramics International* 34 (2008), Nr. 3, S. 523-529, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.11.009>

- [MÜL02] Müller, K. B.: Deposition of hard films on hot-working steel dies for aluminium. In: *Journal of Materials Processing Technology* 130–131 (2002), S. 432-437, DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00715-X
- [MUR06] Murakami, T.; Umeda, K.; Sasaki, S. und Ouyang, J. T. L.-L. S. o. T.: High-temperature tribological properties of strontium sulfate films formed on zirconia-alumina, alumina and silicon nitride substrates. In: *Tribology International* 39 (2006), Nr. 12, S. 1576-1583, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2006.02.054>
- [MUR13] Murakami, T.; Kajino, S. und Nakano, S.: High-temperature friction and wear properties of various sliding materials against aluminum alloy 5052. In: *Tribology International* 60 (2013), S. 45-52, DOI: 10.1016/j.triboint.2012.10.015
- [MUR86] Murray, J. L.: The Mg–Ti (Magnesium-Titanium) system. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (1986), Nr. 3, S. 245-248, DOI: 10.1007/BF02868999
- [NAN97] Nanneh, M. und Dunne, F. P. E.: The role of inhomogeneous deformation in high-temperature ring compression testing. In: *Journal of Engineering Manufacture* 211 (1997), Nr. 3, S. 215-222
- [NGA08] Ngaile, G. und Botz, F.: Performance of Graphite and Boron-Nitride-Silicone Based Lubricants and Associated Lubrication Mechanisms in Warm Forging of Aluminum. In: *Journal of Tribology* 130 (2008), S. 021801-01 - 021801-07, DOI: 10.1115/1.2805432
- [NIL11] Nilsson, M. und Olsson, M.: Tribological testing of some potential PVD and CVD coatings for steel wire drawing dies. In: *Wear* 273 (2011), Nr. 1, S. 55-59, DOI: 10.1016/j.wear.2011.06.020
- [NIZ01] Nizhenko, V.: Wetting of Al₂O₃-Based Oxide Ceramics by Molten Aluminum. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* (2001), Nr. 5-6, S. 271-276-, DOI: 10.1023/A%3A1012857600389
- [NOH10] Noh, J. H.; Min, K. T. und Hwang, B. B.: Stress profiles at contact surface in ring compression test. In: *Journal of Mechanical Science and Technology* (2010), Nr. 8, S. 1611-1616-, DOI: 10.1007/s12206-010-0513-2
- [NOH11] Noh, J. H.; Min, K. H. und Hwang, B. B.: FE analysis of the sensitivity of friction calibration curves to dimensional changes in a ring compression test. In: *Metals and Materials International* (2011), Nr. 2, S. 187-197-, DOI: 10.1007/s12540-011-0402-y
- [NOH11a] Noh, J. H.; Min, K. H. und Hwang, B. B.: Deformation characteristics at contact interface in ring compression. In: *Tribology International* 44 (2011), Nr. 9, S. 947-955, DOI: 10.1016/j.triboint.2010.12.003
- [NOR05] Norm: *EN 657: Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung*, Ausgabejahr: 2005
- [ORO43] Orowan, E.: The calculation of roll pressure in hot and cold flat rolling. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 150 (1943), Nr. 1, S. 140-167, DOI: 10.1243/PIME_PROC_1943_150_025_02
- [OST07] Ostermann, F.: *Anwendungstechnologie Aluminium*. Berlin, Heidelberg: Springer 2007. ISBN 978-3-540-69451-9, DOI: 10.1007/978-3-540-69451-9

- [OUY01] Ouyang, J. H. und Sasaki, S.: Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr₂O₃ ceramic coatings. In: *Wear An International Journal on the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear* 249 (2001), Nr. 1/2, S. 56-67, DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00530-0
- [OUY05] Ouyang, J. H. und Sasaki, S.: Tribological characteristics of low-pressure plasma-sprayed Al₂O₃ coating from room temperature to 800 degree C. In: *Tribology International* 38 (2005), Nr. 1, S. 49-57, DOI: 10.1016/j.triboint.2004.06.004
- [PAD91] Padmavardhani, D. und Prasad, Y. V. R. K.: Characterization of hot deformation behavior of brasses using processing maps: Part II. β Brass and α - β Brass. In: *Metallurgical Transactions A* (1991), Nr. 12, S. 2993-3001, DOI: 10.1007/BF02650259
- [PAN05] Panjan, P.; Boncina, I.; Bevk, J. und Cekada, M.: PVD hard coatings applied for the wear protection of drawing dies. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), Nr. 1-4, S. 133-136, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.03.010>
- [PAN11] Panjan, P.; Cvahte, P.; Čekada, M.; Navinšek, B. und Urankar, I.: PVD CrN coating for protection of extrusion dies. In: *Vacuum* 61 (2001), Nr. 2–4, S. 241-244, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X\(01\)00113-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00113-0)
- [PAT04] Pathak, K. K.; Kotwal, C. P.; Narayan, S. P. und Ramakrishnan, N.: Reverse engineering of a hot ring compression test using FEM. In: *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* 11 (2004), S. 189-192
- [PAU75] Paul, A.: Activity of nickel oxide in alkali borate melts. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), S. 422-426
- [PEL11] Pellizzari, M.: High temperature wear and friction behaviour of nitrided, PVD-duplex and CVD coated tool steel against 6082 Al alloy. In: *Wear* 271 (2011), Nr.9–10, S. 2089-2099, DOI: 10.1016/j.wear.2011.01.067
- [PET96] Petzow, G.: *Metallographisches, keramographisches und plastographisches Ätzen*. Stuttgart: Bornträger, 1996. - ISBN 978-3443230166
- [PFO00] Pfohl, C.; Bulak, A. und Rie, K. T.: Development of titanium diboride coatings deposited by PACVD. In: *Surface and Coatings Technology* 131 (2000), Nr. 1–3, S. 141-146, DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00752-0
- [PRA07] S., P. R. und Sushree, S.: Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 302 (2007), Nr. 1-3, S. 553-558
- [RAG94] Raghu, T.; Sivakesavam, O. und Saha, G. G.: Friction characteristics of magnesium alloy ZM-21. In: *Journal of Materials Processing Technology* 42 (1994), Nr. 3, S. 349-360, DOI: 10.1016/0924-0136(94)90186-4
- [RAN08] Ranganatha, S.; Kailas, S. V.; Støren, S. und Srivatsan, T. S.: Role of Temperature on Sliding Response of Aluminum on Steel of a Hot Extrusion. In: *Materials and Manufacturing Processes* 23 (2008), Nr. 1, S. 29-36, DOI: 10.1080/10426910701524428

- [RAO93] Rao, K. P. und Sivaram, K.: A review of ring-compression testing and applicability of the calibration curves. In: *Journal of Materials Processing Technology* 37 (1993), Nr. 1-4, S. 295-318, DOI: 10.1016/0924-0136(93)90098-Q
- [REM88] Remy, F.; Monnereau, O.; Casalot, A.; Dahan, F. und Galy, J.: Titane à valence mixte, un nouvel oxyde ternaire: $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$. In: *Journal of Solid State Chemistry* 76 (1988), Nr. 1, S. 167-177, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90204-6](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(88)90204-6)
- [ROB04] Robinson, T.; Ou, H. und Armstrong, C. G.: Study on ring compression test using physical modelling and FE simulation. In: *Journal of Materials Processing Technology* 153-154 (2004), S. 54-59, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2004.04.045
- [ROD07] Rodríguez-Baracaldo, R.; Benito, J. A.; Puchi-Cabrera, E. S. und Staia, M. H.: High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments. In: *Wear* 262 (2007), Nr. 3-4, S. 380-389, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.06.010>
- [SAH00] Saha, P.: *Aluminum extrusion technology*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000. ISBN 0-87170-644-X
- [SAH07] Sahin, M.; Çetinarslan, C. S. und Akata, H. E.: Effect of surface roughness on friction coefficients during upsetting processes for different materials. In: *Materials & Design* 28 (2007), Nr. 2, S. 633-640, DOI: 10.1016/j.matdes.2005.07.019
- [SAI13] Firmenschrift: N.N.: *ROKIDE® for hot metal extrusion dies*. URL: <http://www.coatingsolutions.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGcoatingsolutions/Documents/Rokide/Rokide-Hot-Metal-Extrusion-Dies.pdf>, abgerufen am 22.05.2013
- [SAN13] Sansonetti, J.E. und Martin, W.C.: Handbook of basic atomic spectroscopic data, National Institute of Standards and Technology, Internetressource: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook>; abgerufen am 25.06.2013
- [SAU01] Sauer, G.; Akeret, R. und Bauser, M.: Die Herstellung von stranggepresstem Halbzeug aus metallischen Werkstoffen. In: Bauser, M., Sauer, G. und Siegert, K. (Hrsg.): *Strangpressen*. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001, S. 291-481 - ISBN 3-87017-249-5.
- [SCH07] Schikorra, M.; Donati, L.; Tomesani, L. und Kleiner, M.: The role of friction in the extrusion of AA6060 aluminum alloy, process analysis and monitoring. In: *Journal of Materials Processing Technology* 191 (2007), Nr. 1-3, S. 288-292, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.03.096
- [SCH08] Schein, J.; Richter, M.; Landes, K. D.; Forster, G.; Zierhut, J. und Dzulko, M.: Tomographic Investigation of Plasma Jets Produced by Multielectrode Plasma Torches. In: *Journal of Thermal Spray Technology* (2008), Nr. 3, S. 338-343, DOI: 10.1007/s11666-008-9186-0
- [SHA10] Shahriari, D.; Amiri, A. und Sadeghi, M.: Study on Hot Ring Compression Test of Nimonic 115 Superalloy Using Experimental Observations and 3D FEM Simulation. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 19 (2010), Nr. 5, S. 633-642, DOI: 10.1007/s11665-009-9522-7

- [SHA11] Shahriari, D.; Sadeghi, M. H.; Ebrahimi, G. R. und Kim, K. T.: Effects of lubricant and temperature on friction coefficient during hot forging of Nimonic 115 superalloy. In: *Metallic Materials* 49 (2011), Nr. 5, S. 375-383
- [SHA63] Shaw, M. C.: The role of friction in deformation processing. In: *Wear* 6 (1963), Nr.2, S.140-158, DOI: 10.1016/0043-1648(63)90126-1
- [SHA76] Shannon, R.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Acta Crystallographica Section A* 32 (1976), Nr. 5, S. 751-767, DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [SIE01] Siegert, K.: Strang- und Rohrpressverfahren. In: Bauser, M., Sauer, G. und Siegert, K. (Hrsg.): *Strangpressen*. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 2001, S. 87-209 - ISBN 3-87017-249-5.
- [SOF01] Sofuoglu, H.; Gedikli, H. und Rasty, J.: Determination of friction coefficient by employing the ring compression test. In: *Journal of Engineering Materials and Technology* 123 (2001), Nr. 3, S. 338-348, DOI: 10.1115/1.1369601
- [SOF99] Sofuoglu, H. und Rasty, J.: On the measurement of friction coefficient utilizing the ring compression test. In: *Tribology International* 32 (1999), Nr. 6, S. 327-335, DOI: 10.1016/S0301-679X(99)00055-9
- [SOM78] Sōmiya, S.; Hirano, S. und Kamiya, S.: Phase relations of the Cr₂O₃-TiO₂ system. In: *Journal of Solid State Chemistry* 25 (1978), Nr. 3, S. 273-284, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90112-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(78)90112-3)
- [SPI09] Spieß, L.; Teichert, G.; Schwarzer, R.; Behnken, H. und Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2009 - ISBN 978-3-8351-0166-1, DOI: 10.1007/978-3-8349-9434-9
- [STA08] Stanford, M. K.: Microstructure, physical properties, and tribological characteristics of composite solid lubricant coatings with gas atomized BaF₂-CaF₂. In: *Tribology Transactions* 51 (2008), Nr. 6, S. 829-834, DOI: 10.1080/10402000802354079
- [STA08a] Stahr, C. C.; Berger, L. M. und Thiele, S.: Mikrostruktur und Eigenschaften HVOF-gespritzter Schichten im System TiO₂ – Cr₂O₃. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 39 (2008), Nr. 1, S. 24-28, DOI: 10.1002/mawe.200700253
- [STA08b] Stahr, C. C.; Berger, L.-M.; Thiele, S. und Saaro, S.: Thermally sprayed TiO₂-Cr₂O₃ coatings with multifunctional properties. In: *Thermal spray crossing borders, Konferenzband zur International Thermal Spray Conference ITSC 2008*, 02. - 04.06.2008 Maastricht, Niederlande. Düsseldorf: DVS Media, 2008, S. 1114-1119 - ISBN: 978-3-87155-979-2.
- [STA12] Stark, L. M.; Smid, I.; Segall, A. E.; Eden, T. J. und Potter, J.: Self-lubricating cold-sprayed coatings utilizing microscale nickel-encapsulated hexagonal boron nitride. In: *Tribology Transactions* 55 (2012), Nr. 5, S. 624-630, DOI: 10.1080/10402004.2012.686088
- [STO01] Storz, O.; Gasthuber, H. und Woydt, M.: Tribological properties of thermal-sprayed Magnéli-type coatings with different stoichiometries (Ti_nO_{2n-1}). In: *Surface and Coatings Technology* 140 (2001), Nr. 2, S. 76-81, DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01024-6

- [STU06] Studart, A. R.; Amstad, E. und Gauckler, L. J.: Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions. In: *Langmuir* (2006), Nr. 3, S. 1081-1090, DOI: 10.1021/la062042s
- [SUM05] Sumitomo, T.; Aizawa, T. und Yamamoto, S.: In-situ formation of self-lubricating tribo-films for dry machinability. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), Nr. 5-6, S. 1797-1803, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.055
- [SUN97] Sung, C.-M. und Tai, M.-F.: Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 15 (1997), Nr. 4, S. 237-256, DOI: 10.1016/S0263-4368(97)00003-6
- [TAN02] Tan, X.: Comparisons of friction models in bulk metal forming. In: *Tribology International* (2002), S.385-393, DOI: 10.1016/S0301-679X(02)00020-8
- [TAN88] Tan, X.; Martins, P. A. F.; Bay, N. und Zhang, W.: Friction studies at different normal pressures with alternative ring-compression tests. In: *Journal of Materials Processing Technology* 80-81 (1998), S. 292-297, DOI: 10.1016/S0924-0136(98)00113-7
- [TER07] Terčelj, M.; Smolej, A.; Fajfar, P. und Turk, R.: Laboratory assessment of wear on nitrided surfaces of dies for hot extrusion of aluminium. In: *Tribology International* 40 (2007), Nr. 2, S. 374-384, DOI: 10.1016/j.triboint.2005.09.032
- [TIL08] Tillmann, W.; Vogli, E.; Baumann, I. und Krebs, B.: Near-net-shape and dense wear resistant thermally sprayed coatings. In: *Key Engineering Materials* 384 (2008), S. 117-123, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.384.117
- [TIL10] Tillmann, W.; Vogli, E.; Baumann, I.; Krebs, B. und Nebel, J.: Wear-protective cermet coatings for forming tools. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 41 (2010), Nr. 7, S. 597-607, DOI: 10.1002/mawe.201000647
- [TOM63] Tombs, N. C.; Croft, W. J. und Mattraw, H. C.: Preparation and Properties of Chromium Borate. In: *Inorganic Chemistry* 2 (1963), Nr. 4, S. 872-873
- [VIL11] Vilaseca, M.; Molas, S. und Casellas, D.: High temperature tribological behaviour of tool steels during sliding against aluminium. In: *Wear* 272 (2011), Nr. 1, S. 105-109, DOI: 10.1016/j.wear.2011.07.007
- [WAG99] Wagener, H. W.: *Tribologische Untersuchungen zur Kaltmassiv-umformung*. Aachen: Shaker, 1999. - ISBN 0945-0769 3-8265-6022-1
- [WAN09] Wang, L.; Cai, J.; Zhou, J. und Duszczyk, J.: Characteristics of the friction between aluminium and steel at elevated temperatures during ball-on-disc tests. In: *Tribology Letters* 36 (2009), Nr. 2, S. 183-190, DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-009-9475-x>
- [WAN09a] Wang, L.; He, Y.; Zhou, J. und Duszczyk, J.: Modelling of plowing and shear friction coefficients during high-temperature ball-on-disc tests. In: *Tribology International* 42 (2009), Nr. 1, S. 15-22, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2008.05.014>

- [WAN10] Wang, L.; He, Y.; Zhou, J. und Duszczczyk, J.: Effect of temperature on the frictional behaviour of an aluminium alloy sliding against steel during ball-on-disc tests. In: *Tribology International* 43 (2010), Nr. 1-2, S. 299-306, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.06.009>
- [WAN10a] Wang, L.; He, Y.; Zhang, Y.; Cai, J.; Zhou, J.; Duszczczyk, J. und Katgerman, L.: Modeling of double action extrusion—A novel extrusion process for friction characterization at the billet–die bearing interface. In: *Tribology International* 43 (2010), Nr. 11, S. 2084-2091, DOI: [10.1016/j.triboint.2010.05.011](http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2010.05.011)
- [WAN10b] Wang, S. Q.; Wei, M. X.; Wang, F. und Zhao, Y. T.: Transition of elevated-temperature wear mechanisms and the oxidative delamination wear in hot-working die steels. In: *Tribology International* 43 (2010), Nr. 3, S. 577-584, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2009.09.006>
- [Wan12] Wang, L.: *Modelling of friction for high temperature extrusion of aluminium alloys*. Technische Universität Delft, Fakultät für Maschinenbau, Dissertation, 2012. - ISBN 978-94-6182-078-5
- [WAN12a] Wang, L.; Zhou, J.; Duszczczyk, J. und Katgerman, L.: Identification of a friction model for the bearing channel of hot aluminium extrusion dies by using ball-on-disc tests. In: *Tribology International* 50 (2012), S. 66-75, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2012.01.010>
- [WAN12b] Wang, L.; Zhou, J.; Duszczczyk, J. und Katgerman, L.: Friction in aluminium extrusion - Part 1: A review of friction testing techniques for aluminium extrusion. In: *Tribology International* 56 (2012), S. 89-98, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2012.01.012>
- [WAN12c] Wang, L. und Yang, H.: Friction in aluminium extrusion - part 2: A review of friction models for aluminium extrusion. In: *Tribology International* 56 (2012), S. 99-106, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2012.06.006>
- [WAN74] Wanheim, T.; Bay, N. und Petersen, A. S.: A theoretically determined model for friction in metal working processes. In: *Wear* 28 (1974), Nr.2, S.251-258, DOI: [10.1016/0043-1648\(74\)90165-3](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(74)90165-3)
- [WAN88] Wang, Y.; Jin, Y. und Wen, S.: The analysis of the friction and wear mechanisms of plasma-sprayed ceramic coatings at 450C. In: *Wear* 128 (1988), Nr. 3, S. 265-276, DOI: [10.1016/0043-1648\(88\)90063-4](http://dx.doi.org/10.1016/0043-1648(88)90063-4)
- [WAN98] Wang, Z. L. und Kang, Z. C.: *Functional and Smart Materials*. New York: Plenum Press, 1998. - ISBN 0-306-45651-6, .S. 84 ff.
- [WER74] Werner, H.-D.: Phasenbeziehungen im System TiO₂-CrO_{1,5}. In: *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte* (1974), S. 218-235
- [WOO82] Wood, G. J. B., L. A.; Yoshida, K.; Yamada, Y: Mechanism of oxidation of the crystallographic shear phase Ti₄O₇. In: *Philosophical Magazine A* 46 (1982), Nr. 1, S. 75-86, DOI: [10.1080/01418618208236208](http://dx.doi.org/10.1080/01418618208236208)
- [WOY00] Woydt, M.: Tribological characteristics of polycrystalline Magneli-type titanium dioxides. In: *Tribology Letters* (2000), Nr. 2-3, S. 117-130, DOI: [10.1023/A:1019170831371](http://dx.doi.org/10.1023/A:1019170831371)
- [WOY05] [Woydt, M.: Triboaktive Werkstoffe für hohe Gleitgeschwindigkeiten bis 800 °C. In: *Tribologie und Schmierungstechnik* 52 (2005), Nr. 4, S. 5-12

- [XIA12] Xiaobin, D.; Lin, H. und Xinghui, H.: Research on material properties and frictional characteristics of 20CrMnTi alloy at room temperature. In: *Chinese Journal of Mechanical Engineering* 25 (2012), Nr. 1, S. 1-7, DOI: 10.3901/CJME.2012.01
- [XIE04] Xie, Z.; Ma, J.; Xu, Q.; Huang, Y. und Cheng, Y.-B.: Effects of dispersants and soluble counter-ions on aqueous dispersibility of nano-sized zirconia powder. In: *Ceramics International* 30 (2004), Nr. 2, S. 219-224, DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00092-0
- [YAN07] Yang, T.-S.: A Refined Friction Modeling for Lubricated Metal Forming Process. In: *Tribology Letters* (2007), Nr. 3, S. 289-300-, DOI: 10.1007/s11249-007-9233-x
- [YAN11] Yang, H.; Huang, L. und Zhan, M.: Hot Forming Characteristics of Magnesium Alloy AZ31 and Three-Dimensional FE Modeling and Simulation of the Hot Splitting Spinning Process. In: Czerwinski, F. (Hrsg.): *Magnesium Alloys - Design, Processing and Properties*. Rijeka: InTech, 2011, S. 367-388. - ISBN 978-953-307-520-4, DOI: 10.5772/13778
- [YU10] Yu, K.; Cai, Z.-y.; Wang, X.-y.; Shi, T. und Li, W.-x.: Constitutive analysis of AZ31 magnesium alloy plate. In: *Journal of Central South University of Technology* (2010), Nr. 1, S. 7-12-, DOI: 10.1007/s11771-010-0002-x
- [ZHA06] Zhao, X.-Q.; Zhou, H.-D. und Chen, J.-M.: Comparative study of the friction and wear behavior of plasma sprayed conventional and nanostructured WC-12%Co coatings on stainless steel. In: *Materials Science and Engineering, Part A* 431 (2006), Nr. 1-2, S. 290-297, DOI: 10.1016/j.msea.2006.06.009
- [ZHA10] Zhang, Y.: *Applications of artificial neural networks (ANNs) in several different materials research fields*. Fakultät für Maschinenbau, Queen Mary, University of London, Dissertation, 2010, URL: <https://qmro.qmul.ac.uk/jspui/handle/123456789/362>, abgerufen am 15.06.2013
- [ZHA11] Zhao, Y.-C.; Mao, J.-J.; Deng, C.-M. und Ma, W.-Y.: Study on the High-Heat Tribological Characteristics of Lubricating Wear-Resisting Coating Prepared by Supersonic Plasma Spraying. In: *Information Engineering for Mechanics and Materials, Konferenzband zur International Conference on Information Engineering for Mechanics and Materials ICIMM 2011*, 13. - 14.08.2011 Shanghai, China, Pfäffikon, Schweiz: Contact Trans Tech Publications Inc., 2011, S. 661-666 - ISBN: 978-3-03785-212-5, DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.80-81.661
- [ZHU11] Zhu, Y.; Zeng, W.; Ma, X.; Tai, Q.; Li, Z. und Li, X.: Determination of the friction factor of Ti-6Al-4V titanium alloy in hot forging by means of ring-compression test using FEM. In: *Tribology International* 44 (2011), Nr. 12, S. 2074-2080, DOI: 10.1016/j.triboint.2011.07.001
- [ZWE98] Zweynert, M.; Döring, H.; Garcke, J.; Enghardt, K. und Wiesener, K.: Anwendung von Magnéli-Phasen des Titandioxids in der elektrochemischen Technologie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 70 (1998), Nr. 7, S. 827-841, DOI: 10.1002/cite.330700705

Tabellarischer Lebenslauf

- 1978 Geboren in Ulm
- 1998 Erlangung der Hochschulreife, Paul-Klee-Gymnasium Gersthofen
- 2005 Diplom in Mineralogie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Titel der Diplomarbeit: „Optimierung atmosphärisch plasmagespritzter $97\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{TiO}_2$ -Schutzschichten auf Druckzylindern mittels statistischer Versuchsplanung (DoE)“
- 2006 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffkunde der Leibniz Universität Hannover, Bereich Füge- und Oberflächentechnik (FORTIS):
- Bearbeitung drittmittelgeförderter Projekte zu Themen der Spritzzusatzentwicklung und Untersuchung thermischer Spritzprozesse sowie thermisch gespritzter Schichten
 - ab 2009 Leitung der Fachgruppe Thermisches Spritzen
 - Mitarbeit in den Fachgremien FA2 „Thermisches Beschichten und Autogentechnik“ des Deutschen Verbands für Schweißen und verwandte Verfahren (DVS) e.V., dem Normenausschuss Schweißen und verwandte Verfahren (NAS) des Deutschen Instituts für Normung (DIN) e. V. sowie der Gemeinschaft Thermisches Spritzen (GTS) e.V.
 - Autorenschaft von rund 30 Veröffentlichungen zu Aspekten des Thermischen Spritzens
- 2013 Wechsel zur MTU Maintenance Hannover GmbH, Langenhagen, als Shop-Prozess-Ingenieur im Bereich Thermisches Spritzen