Zum Einfluss der Morphologie der Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit von Plasmapulverauftragschweißungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Alexander Böbe geb. am 12.04.1981 in Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Maschinenbau der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Doris Regener Prof. Dr.-Ing. Volker Wesling

Promotionskolloquium am 29.06.2011

Kurzfassung

In den vergangenen zwei Jahrzenten ist das Ziel einer Verlängerung der Einsatzdauer gepanzerter Bauteile aus ökonomischen Gründen immer gravierender geworden. Insbesondere im Berg- und Tagebau, beim Abbau, der Förderung und Aufbereitung abrasiver Schüttgüter, erlangten wolframcarbidhaltige Pseudolegierungen auf Ni-Basis zunehmend an Bedeutung, da deren Einsatz erhebliche Reduzierungen der Betriebskosten ermöglicht. Eine anwendungsbezogene Hartstoffauswahl erfolgt hinsichtlich ihrer Art, Form, Größe, Härte, Benetzbarkeit und thermischen Stabilität. Abhängigkeiten zwischen den Verschleißeigenschaften von Pseudolegierungen auf NiBSi-Basis und dem Gehalt, der Form und Größe der Wolframcarbide wurden bereits eingehend untersucht. Dagegen fand der Einfluss der Morphologie der Wolframcarbide (Art, C-Gehalt) auf die Verschleißbeständigkeit derartiger Panzerungen bislang nur unzureichend Berücksichtigung.

Aus diesem Grund war es das wesentliche Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Morphologie (Makround Mikrostruktur) von industriell verwendeten blockigen Monowolframcarbiden (WC) sowie blockigen und kugeligen Wolframschmelzcarbiden (WSC) auf die Verschleißbeständigkeit von Plasmapulverauftragschweißungen auf Basis einer NiBSi-Binderlegierung zu untersuchen und vergleichend darzustellen.

Zur makro- und mikrostrukturellen Analyse der pulverförmigen Versuchswerkstoffe wurden zunächst deren physikalisch-chemische Eigenschaften (chem. Zusammensetzung, Fließdauer, Fülldichte, Härte, Korngrößenverteilung) ermittelt. Mittels bildanalytischer Untersuchungen der W-Carbidquerschliffe erfolgte die Bestimmung der Teilchengröße und -rundheit. Die herstellungsbedingt schwankende Gefügedispersität der blockigen Wolframschmelzcarbide konnte über die mittlere Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen objektiv klassifiziert werden. Zur Charakterisierung der Wolframcarbide wurden Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Auger-Elektronenspektroskopie (AES), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Nanoindentation eingesetzt.

Unter Laborbedingungen durchgeführte PTA-Prozessparameteroptimierungen verdeutlichten den Einfluss der Schweißstromstärke, Schweißgeschwindigkeit, Plasmagasmenge, Pendelfrequenz und der Pulverzuführungsart auf die Beschichtungsqualität und das Auflösungsverhalten der WSC. Für die optimierten zweilagigen PTA-Hauptschweißungen kamen vorwiegend Gemische aus 60 Gew.-% W-Carbidpulver und 40 Gew.-% NiBSi-Pulver zur Anwendung. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des WSC-Auflösungsverhaltens und der Verschleißbeständigkeit der PTA-Panzerungen von der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix dienten ergänzende Schweißungen mit reduzierten WSC-Gehalten. Während des PTA-Prozesses verursachte morphologische Veränderungen der Wolframcarbide wurden mittels Lichtmikroskopie, REM, AES, XRD und Härtemessungen analysiert. Gehalt, Größe, Rundheit und Abstand der Wolframcarbide in den PTA-Schweißungen ließen sich anhand von Querschliffaufnahmen bildanalytisch bestimmen. Eine Bewertung des prozessbedingten Schädigungszustandes der WSC in der NiBSi-Matrix erfolgte mit Hilfe eines Carbidanlösungsgrades.

Das Verschleißverhalten der PTA-Hauptschweißungen wurde unter verschiedenen abrasiven Beanspruchungen in Modellversuchen (Schleif-, Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test) analysiert. Scratchtests verdeutlichten das lokale Verhalten der W-Carbide und NiBSi-Matrix bei Raumtemperatur unter einmaligen Gleitungen. Zur Charakterisierung der Verschleißflächen erfolgten taktile und optische Oberflächenmessungen. Korrelationen der Verschleißwiderstände mit makro- und mikrostrukturellen Kennwerten stellten Zusammenhänge zwischen der W-Carbidmorphologie und der Verschleißbeständigkeit von Panzerungen auf NiBSi-Basis dar.

Inhaltsverzeichnis

Verz	Verzeichnis der BilderIV		
Verz	Verzeichnis der Tabellen		
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole XII			
1	F :1		1
1	Em	eitung	1
2	Gru	ndlagen und Kenntnisstand	
2.1		Plasmapulverauftragschweißen (PTA)	
2.2		PTA-Zusatzwerkstoffe	4
2.2.1	1	Hartstoff-Matrix Pulver	5
2.2.2	2	Verschleißbeständige Nickelbasis-Legierungen	6
2.2.3	3	Metallische Hartstoffe	10
2.2.3	3.1	Wolfram und dessen Carbide	13
2.2.3	3.2	Auflösungsverhalten von Wolframschmelzcarbid in Metallschmelzen	18
2.3		Tribologie	19
2.3.1	1	Verschleiß, -arten und -mechanismen	20
2.3.2	2	Eigenschaften und Detailprozesse des Abrasivverschleißes mehrphasiger	
		Werkstoffe	22
2.3.3	3	Abrasionsbeständigkeit von Wolframcarbiden	26
2	7:.1		20
3	Ziel	· und Aufgabenstellung der Arbeit	28
4	Exp	erimentelle Untersuchungen	30
4.1	_	Charakterisierung der Zusatzwerkstoffe und PTA-Beschichtungen	30
4.1.1	1	Physikalisch-chemische Eigenschaften der Zusatzwerkstoffe	30
4.1.2	2	Präparation pulverförmiger Wolframcarbide	32
4.1.3	3	Qualitative Gefügeanalyse	34
4.1.4	1	Quantitative Gefügeanalyse	34
4.1.4	4.1	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	34
4.1.4	4.2	Röntgendiffraktometrie (XRD)	36
4.1.4	1.3	Nanoindentation	37
4.1.4	1.4	Bildanalytische Methoden	40
4.1.5	5	Härteprüfung	45
4.2		PTA-Schweißversuche	46
4.2.1	l	Versuchsstand und Gerätetechnik	46
4.2.2	2	Prozessparameteroptimierung	47
4.2.3	3	Hauptschweißversuche	48
4.3		Probenvorbereitung und -entnahme	50
4.4		Abrasivverschleißprüfung der PTA-Beschichtungen	50
4.4.1	l	Mineralgleitverschleiß mit losem Abrasiv (Reibrad-Test)	51
4.4.2	2	Hydroabrasiver Mineralgleitverschleiß (Miller-Test)	52
4.4.3	3	Prall- und Gleitverschleiß (Verschleißtopf-Test)	53
4.4.4	1	Hydroabrasiver Mineralgleitverschleiß mit gebundenem Abrasiv (Schleiftest)	55
4.4.5)	Untersuchung elementarer Verschleißprozesse mittels Scratchtest	57
4.5		Taktile und optische Rauheitsmessungen	61
4.6		Berechnung des Verschleißvolumens nach dem Reibrad-Test	63
5	Dar	stellung und Diskussion der Ergebnisse	67
5.1		Physikalisch-chemische Eigenschaften und Zusammensetzung der Zusatzwerkstoffe	67
5.2		Qualitative und quantitative Analyse der Wolframcarbide im Ausgangszustand	71
5.2.1	1	Größe, Form und Oberfläche	71
5.2.2	2	Mikrostruktur	72
5.2.3	3	Röntgenographische Phasenanalyse blockiger Wolframschmelzcarbide	76
5.2.4	1	Mikrohärte	76

5.2.5	Auger-Elektronenspektroskopie blockiger Wolframschmelzcarbide und	77
500	Monowollramcarbide	
5.2.0	Elastisch-plastisches Verhalten blockiger wolframschmeizcarbide bei	70
5 2	Nanoindentation	
5.5	Ergebnisse der Prozessparameteroptimierung	
5.5.1	Schweißströmstarke	
3.3.4 5 2 2	Diagmagagman ga (Bilataggman ga)	
5.5.5	Dendelfrequenz	
5.5.4	A rt. dan Duluanzuführung	
5.5.5 5.2 C	Alt der Pulverzurunrung	
5.5.0	2. Sustand der Wolframschmeizcarbide nach dem Plasmabogendurchgang	
5.4 5.4.1	Quantative und quantitative Analyse der PTA-Hauptschweißungen	
54.1	Sichi- und Falbenaringprurung	
5.4.2	Diatara concrite und Schichtquanta	
5.4.5	Elaltan anni langhariacha Untaraischan an	
5.4.4	Elektronenmikroskopische Untersuchungen Dildenalutioch bestimmte Konnuerte der Wolfremeerbide	
54.5	Erzehnigge der Uättenrüfung	
5.4.0	Ergebnisse der Haltepfulung	
J.J 5 5 1	Deibrod Test (ASTM C65 04)	
5.5.1	$\mathbf{M} = \mathbf{M} = \mathbf{M} + $	
5.5.2	Willer-Test (ASTM G/3-01)	122
5.5.5	Solution Solution Solution	
5.5.4	Schlenlest	
5.5.5 5 6	Coopyüharstallung von Douhaitswarten den Verschleißflöchen	
5.0 5.7	Gegenübersteinung von Raunenswerten der Verschleibnachen	
J./	Verschleibwiderstände der PTA-Beschleibungen	154
5.8	Korrelation der Verschleißwiderstande mit makro- und mikrostrukturellen Paramet	tern. 150
6	Zusammenfassende Bewertung des Einflusses der Morphologie der Wolframcarbio auf die Verschleißbeständigkeit von Plasmapulverauftragschweißungen	de 164
7	Ausblick	168
8	Literatur	169
	Anhang	

Danksagung

Verzeichnis der Bilder

Bild 1: Prinzip des PTA-Verfahrens (ISAF, TU Clausthal [17])	3
Bild 2: Arten von Hartstoff-Matrix-Pulvern [19]	5
Bild 3: Binäre Phasendiagramme: Nickel-Bor (oben) und Nickel-Silizium (unten) [30]	7
Bild 4: Phasenfelder handelsüblicher NiBSi-Auftraglegierungen im isothermen Schnitt des	
ternären Zustandsdiagramms (Gleichgewichtstemperatur 850 °C) [31]	8
Bild 5: Theoretische Verteilung der Hartstoffphasen von NiBSi-Legierungen in Vol% für zwei	
thermische Zustände (Linien gleichen Hartstoffvolumens v _H bei 950 °C und 600 °C) [31]	9
Bild 6: E-Modul in Abhängigkeit vom zugegebenen Cr_3C_2 für die Metall-Hartstoff-	
Kombinationen NiBSi-Cr ₃ C ₂ und NiCrBSi-Cr ₃ C ₂ [39]	10
Bild 7: Biegebruchfestigkeit und Härte technisch bedeutsamer Hartstoffe und Hartstoff-	
verbunde [42]	12
Bild 8: Bindungscharakter unterschiedlicher Hartstoffe [43]	12
Bild 9. Modifiziertes Phasendiagramm im System W-C nach Kurlov und Gusev (oben [47])	
sowie hexagonale Kristallstruktur der δ -WC Phase (unten [50])	14
Bild 10: Elementarzellen der Modifikationen β W.C und β ' W.C des Diwolframcarbids [47]	1 4
(a) ungeordnate β W C Phase. (b) geordnate orthorhombische β ' W C Phase im	
(a) ungeordnete p- w_2 C r hase, (b) geordnete orthornomorsene p - w_2 C r hase in Designitier	15
Dasisgillei	13
Dhu 11. Druchzanigken und Harte charakteristischer Hartphasen der Raumtemperatur [00]	1/
Bild 12: Systematische Methodik nach Czichos [83]	19
Bild 13: Dimensionen tribologischer Prozesse (nach Czichos [83])	19
Bild 14: Verschleißspektrum für Reibungszustande tribologischer Systeme (nach Czichos [83])	20
Bild 15: Vereinfachte Illustration grundlegender Verschleißmechanismen [83]	21
Bild 16: Analyse der Kontaktmechanik von MEMS [105]	22
Bild 17: Arten des Furchungsverschleißes (links) und Tieflage-Hochlage-Charakteristik	
(rechts) [108]	23
Bild 18: Schematische Darstellung des EP- und EW-Modus nach Engqvist [117]	24
Bild 19: Bruchzähigkeit von Monowolframcarbid in WC-Co Hartmetallen [121]	25
Bild 20: Teilchengrößenverteilung des NiBSi-Pulvers [136]	30
Bild 21: Prüftrichter zur Bestimmung der Fließdauer [41]	31
Bild 22: Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen angeätzter und reliefpolierter WSC	
(a) Pillingsche Lösung (nach 270 s), (b) Schrader 1 (nach 120 s), (c) Schrader 3	
(nach 245 s), (d) reliefpolierter Zustand	33
Bild 23: Versuchsstand zur Auger-Elektronenspektroskopie [147]	35
Bild 24: Prinzip der Entstehung eines Röntgenquants (links) und Auger-Elektrons (rechts) bei der	
Auger-Elektronenspektroskopie [148]	35
Bild 25: Abhängigkeit der Auger-Elektronenanzahl von der kinetischen Auger-Elektronenenergie	
bei einer AES-Punktanalyse in einem WSC-Querschnitt	36
Bild 26: (a) Schematischer Aufbau des NanoTest TM [160], (b) Berkovich-Indenter [161]	38
Bild 27: Querschnitt eines Oberflächeneindruckes und dessen charakteristische Kenngrößen	39
Bild 28: Kraft-Eindringtiefen-Verlauf bei einmaliger Nanoindentation	39
Bild 29: Lichtmikroskopische Ouerschliffaufnahmen (100:1) blockiger Wolframcarbide im	
Ausgangszustand (links, PolyFast-Einbettung) und in der PTA-Beschichtung (rechts)	42
Bild 30: Messfläche in einem reliefpolierten Gefüge eines blockigen WSC (a) lichtmikroskopische	
Hellfeld-Aufnahme (β -W ₂ C: rau δ -WC: glatt) und deren Grauwert-Histogramm vor der	
Binarisierung (Image $I^{(B)}$) (b) segmentierte β -W ₂ C Phasen vor der Anwendung des	
Linienschnittverfahrens	43
Bild 31: Orientierungsabhängige Veränderung der mittleren Schnittsagmentlänge der ß W C	75
Dhe S1. Offentierungsachangige Veranderung der inititeren Seinnitisegnentrange der p - w_2 C	11
I haseli (L _{S,i}) elles wide-deluges (Dilu JU)	44
flöchen zur Ermittlung des Corbidenlögungsgers des	15
nachen zur Ermittung des Cardidaniosungsgrades	43
DHU 55. FIIIZIPIEIEF INANIAUIDAU UNU EFMITTEITE INANTADMESSUNGEN	43
DHU 54. VEISUCHSSIAHU IUF UAS PHASIHAPUIVERAUITRAGSCHWEIBEN	40
BIID 55: SKIZZE der verwendeten Plasmaduse (Anodenlangsschnitt (links) und Draufsicht (rechts))	47
[1/1]	4/

Bild 36: Bild 37:	Skizze einer zweilagigen PTA-Hauptschweißung auf einem Grundwerkstoffblech Prinzipskizze (Draufsicht) einer PTA-Hauptschweißung mit den Entnahmepositionen der	49 50
D'1100	Proben im einlagigen (LM) und zweilagigen Bereich	50
Bild 38:	Aufbau des Reibrad-Test-Prufstandes [1/4]	51
Bild 39:	Aufbau (a) und prinzipielle Wirkungsweise (b) des genutzten Miller-Test-Prüfstandes	
	[1/6]	52
Bild 40:	Fotografische Aufnahmen des Versuchsstandes (Verschleißtopf-Test)	53
Bild 41:	Prinzipskizze des Verschleißtopf-Test-Prüfstandes mit den erforderlichen Abmessungen	
	zur Berechnung des Probenreibweges (Angaben in mm)	55
Bild 42:	Prinzipskizze des Versuchsstandes (Schleiftest)	55
Bild 43:	(a) Prinzip des Scratchtests [182] sowie (b) verwendeter Diamant-Indenter [183]	58
Bild 44:	(a) Blockschaltbild der AE-Prozesskette und (b) Merkmale eines transienten Signals [189].	60
Bild 45:	Oberflächenaufnahme und Primärprofil (Infinite Focus) quer zur Ritzrichtung einer	
	mit 69,7 N erzeugten Ritzspur auf einer WSC-haltigen PTA-Beschichtung	61
Bild 46:	Skizzen mit den Positionen (1-5) der taktilen Oberflächenmessungen auf den	
	Verschleißflächen der Proben nach dem Reibrad- (links) und Miller-Test (rechts)	62
Bild 47:	Draufsicht auf eine Verschleißspur bzwmarke der PTA-Beschichtung 3.A (WC-blockig).	63
Bild 48:	Prinzipskizze zur Definition der verwendeten Verschleißspurabmessungen und des	
	karthesischen Koordinatensystems (Verschleißspurdraufsicht)	63
Bild 49:	Primärprofil über die Verschleißspurbreite der Probe 3.A.R2 (Pos. 1, Bild 46 links)	65
Bild 50:	Skizze eines Verschleißspurguerschnitts A, bei konstanter Verschleißspurbreite b	66
Bild 51:	Prinzip der Teilchenverteilung bei unterschiedlichen Mischungszuständen [196]	70
Bild 52:	Mittlere Größe (oben: W-Carbidquerschnitt A _c : W-Carbid-Feretdurchmesser d _{max}) und	
2114 0 21	Rundheit (unten: W-Carbid-Kreisformfaktor f.) der W-Carbide im Anlieferungszustand	71
Bild 53.	REM-SE-Aufnahmen typischer Wolframcarbide im Anlieferungszustand	72
Bild 54.	Ouerschliffe blockiger Monowolframcarbide (links: Pulver A) und Wolframschmelz-	, 2
Dita 54.	carbide (rechts: Pulver RI_1)	73
Bild 55.	Lichtmikroskonische Hellfeld Aufnahmen blockiger WSC mit unterschiedlich feiner Aus	15
Dilu JJ.	bildung das Dhasangamisahas $\delta WC + \beta WC$ (a) Eigdrigkaitskatagoria grab. (b)	
	Evaluation for the second sec	
	Fiedrigkeitskategorie finiteligioo, (c) Fiedrigkeitskategorie mittelien, (d)	72
D'1150		15
Bild 56:	Haufigkeitsverteilung der mittleren Schnittsegmentlange der β -W ₂ C Phasen (L _S) in	- 4
D'11 57	den WSC-Pulvern BI-1, BI-2 und BI-3	/4
Bild 5/:	Abhangigkeit der Mikroharte des WSC von der mittleren Schnittsegmentlange seiner	
	β -W ₂ C Phasen (L _s)	74
Bild 58:	Lichtmikroskopische Aufnahmen blockiger WSC (BI-3) mit auffälliger Mikrostruktur	
	(a) saumartig umschlossene δ -WC Phasen, (b) Grenze feinfiedriger (links) / einphasiger	
	Carbidbereich, (c) Mischgefüge aus feinfiedrigem δ -WC + β -W ₂ C und δ -WC	75
Bild 59:	REM-SE-Gefügeaufnahmen eines (a) blockigen und (b) kugeligen WSC im reliefpolierten	
	Zustand	75
Bild 60:	Röntgenbeugungsdiagramm des blockigen WSC-Pulvers BI-1	76
Bild 61:	AES-SE-Aufnahmen eines blockigen WSC (links) und WC (rechts) mit den Positionen	
	der AES-Punktanalysen	77
Bild 62:	Ergebnis eines AES-Element-Mapping im Gefüge eines blockigen WSC (BI-1)	78
Bild 63:	Mittels AES-Linienanalyse bestimmte lokale Elementkonzentration von Wolfram (grün)	
	und Kohlenstoff (rot) im Gefüge eines blockigen WSC	78
Bild 64:	Typische Kraft-Eindringtiefen-Verläufe für die Carbidphasen δ -WC und β -W ₂ C bei	
	einmaligen (oben) und zyklischen Nanoindentationen (unten)	80
Bild 65.	Bruchmuster zementierter WC bei Nanoindentation [199] (WC ² graue Partikel ² Co-Matrix ²	
2114 001	weiß) (a) an der Oberseite des darunterliegenden WC (b) an der linken Kante des	
	indentierten WC unterhalb der Oberfläche. (c) an der rechten Kante des indentierten WC	80
Bild 66.	Zusammenhang zwischen der Härte H und der nach Laugier (GL 4) berechneten	50
JIG 00.	Bruchzähigkeit K für die Carbidnhasen der WSC bei zuklischen Nanoindentationen	82
Bild 67.	Abhängigkeit zwischen dem elastischen Anteil der Findringerbeit W und der Kontekttiefe	04
UU 0/.	h für die Carbidnhasen δ -WC und β -W-C hei einmaligen Nanoindentationen	
	$(F_{\rm c} = 200 \text{ mN})$	82
	(1 max - 200 mm y)	00

Bild 6	58:	Abhängigkeit der Eindringarbeit W_t von der Kontakttiefe h_c bei zyklischen Nanoinden- tationen in den Carbidphasen δ_rW_c und β_rW_cC blockiger WSC
Bild 6	59:	Makroschliffe aus den mit unterschiedlicher Stromstärke geschweißten Abschnitten A, B und C der Brobe 1.1
Bild 7	70:	Einfluss der Schweißstromstärke I _s auf den Carbidanlösungsgrad blockiger WSC in einer NiPSi Metrix
Bild 7	71:	Zusammenhang zwischen dem mittleren W-Carbidquerschnitt A_q und dem mittleren
D:147	70.	Carbidanlösungsgrad bei unterschiedlichen Schweißstromstärken I _s
Bild	12:	Querschliffe aus den mit unterschiedlicher Stromstarke geschweißten Abschnitten der wolfremearbidfreien Probe 1.2
Bild 7	73.	Ouerschliffe aus den mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten geschweißten
Dilu /	15.	Abschnitten der einraupigen Probe 1.3
Bild 7	74:	Veränderung des Carbidanlösungsgrades in Abhängigkeit vom W-Carbidquerschnitt A _a
		bei unterschiedlichen Schweißgeschwindigkeiten v_s
Bild 7	75:	Querschliffe der mit unterschiedlichen Plasmagasmengen geschweißten Abschnitte der
	_	Probe 1.4
Bild 7	76:	Zusammenhang zwischen dem W-Carbid-Kreisformfaktor f _c und dem Carbidanlösungsgrad
D:117		blockiger WSC bei unterschiedlichen Plasmagasmengen
Bild	//:	Querschliffe der mit unterschledlichen Pendelfrequenzen I _P geschweißten Abschnitte der
Bild 7	78.	Lichtmikroskonische Aufnahmen eines vergrößerten Bereiches am linken (links: deutlich
Dilu /	/0.	sichtbare Saumbildung) und rechten (rechts: nabezu keine Saumbildung) Ouerschliffrand
		im Probenabschnitt 1.5A
Bild 7	79:	Abhängigkeit des Carbidanlösungsgrades vom W-Carbidquerschnitt A _a blockiger WSC
		bei unterschiedlichen Pendelfrequenzen f _P
Bild 8	30:	Querschliffe aus den mit unterschiedlicher Pulverzuführungsrichtung geschweißten
		einraupigen Proben 1.6 und 1.7 (LB: Lichtbogen)
Bild 8	31:	Veränderung des Carbidanlösungsgrades in Abhängigkeit vom W-Carbidquerschnitt A _q
D'110		bei Zuführung des Pulvergemisches vor (vor LB) und nach dem Lichtbogen (nach LB)9
Bild 8	32:	Lichtmikroskopische Heilfeld-Aufnahmen einer WSC-NiBSi Pulvermischung nach dem
		Prasmadogendurchgang (a) unveranderte wSC-Tenchen und umgeschnotzene NiDSI- Partikel (b) im sphärischen NiBSi-Partikel eingeschlossenes unangelöstes
		blockiges WSC
Bild 8	33:	Fotografische Oberflächenaufnahmen der PTA-Hauptschweißungen vor (links) und
2110 (nach (rechts) der Farbeindringprüfung
Bild 8	34:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von Makroschliffen der PTA-Beschichtungen
		(Bildmontagen, 8-fache Vergrößerung, Carbide: dunkel, NiBSi-Matrix: hell)
Bild 8	35:	Röntgenbeugungsdiagramm der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig)
Bild 8	36:	REM-SE-Aufnahmen der PTA-Schicht 3.BI-1 (Querschliff, 1. Auftragraupe) (a) Phasen
		der NiBSi-Matrix (Pos.1: hell; Pos. 2: dunkel), (b) WSC-Rand mit infiltriertem Nickel
היו ה	-	(dunkelgrau), (c) Fe-haltige Phasen am Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff (Pos. 4) 9
Bild 8	57:	REM-SE-Aufnahmen der PTA-Schicht (Grundwarkstoff (Dog 6), (h) vorgrößerten Daraich
		einer Fe Ni W Verbindung (c) veränderter Pand eines WC Teilchens (Pos. 7)
Bild 8	28.	RFM-SF-Aufnahmen der PTA-Schicht 3 BII (Ouerschliff 1 Auftragraupe) (a) Übergang
Dilu (50.	PTA-Schicht/Grundwerkstoff (b) strukturell zerfallenes kugeliges WSC (c) vergrößerter
		Rand eines zerfallenen WSC
Bild 8	39:	AES-SE-Aufnahme mit Messpositionen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Querschliff,
		4. Auftragraupe)
Bild 9	90:	AES-SE-Aufnahme mit Positionen der AES-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1
		(Querschliff, 1. Auftragraupe, Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff) 10
Bild 9	91:	W-Carbidgehalt und mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matrix (L _{Matrix}) in der
יוית		2. Schweißlage (abrasiv beanspruchter Bereich) ausgewählter PTA-Beschichtungen 10
Bild 9	12:	Lichtmikroskopische Aufnahmen im Nahtquerschliff (2. Schweißlage, 4. Auftragraupe)

Bild 93:]	Mittlere Größe (oben: W-Carbidquerschnitt A_q ; W-Carbid-Feretdurchmesser d_{max}) und Rundheit (unten: W-Carbid-Kreisformfaktor f_c) der W-Carbide in der 2. Schweißlage der untersuchten PTA-Beschichtungen (arithmetische Mittelwerte aus je 300 W-Carbiden)	106
Bild 94: 1	Prozentuale Veränderung der Größe und Rundheit der W-Carbide in den PTA-	
]	Beschichtungen bezüglich deren Größe und Rundheit im Ausgangszustand	107
Bild 95: 1	Lichtmikroskopische Aufnahmen typischer WC und WSC im Ausgangszustand	
((links: Poly-Fast Einbettung) und (rechts) innerhalb der PTA-Beschichtungen	108
Bild 96: 1	Lichtmikroskopische Aufnahmen thermisch veränderter WC und WSC in der NiBSi-	
]	Matrix (a) WC mit verändertem Teilchenrand (3.A), (b) vollständig in M_6C umgewandeltes	s
	WSC sowie stengelförmige und globulare Sekundärcarbide (3.BI-2), (c) vollständig in	
]	Mischcarbidpartikel strukturell zerfallenes kugeliges WSC (3.BII)	108
Bild 97: 1	REM-SE-Aufnahmen des Querschliffes der PTA-Beschichtung 3.BII (WSC-kugelig)	109
Bild 98: 2	Zusammenhang zwischen dem mittleren Carbidanlösungsgrad und der durch die mittlere	
	Schnittsegmentlänge der β -W ₂ C Phasen (L _s) dargestellten Gefügedispersität	
1	blockiger WSC	109
Bild 99: 4	Arithmetische Mittelwerte (a) und Summenhäufigkeiten (b) des Carbidanlösungsgrades	
(der WSC in den untersuchten PTA-Beschichtungen (90 WSC je Beschichtung)	110
Bild 100:	Zusammenhang zwischen dem mittleren W-Carbidquerschnitt A _q und dem mittleren	
	Carbidanlösungsgrad blockiger WSC ausgewählter PTA-Beschichtungen	111
Bild 101:	Gegenüberstellung der arithmetischen Mittelwerte von W-Carbid-Kreisformfaktor f _c	
	(oben) und W-Carbidquerschnitt Aq (unten) von je 90 WSC im pulverförmigen	
	Ausgangszustand mit dem mittleren Carbidanlösungsgrad dieser WSC in den	
	PTA-Beschichtungen	113
Bild 102:	Mikrohärte im Nahtquerschliff der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig) (a) grob-	
	körnige, mehrphasige NiBSi-Matrix, (b) aus vielen kleinen Mischcarbidpartikeln (WSC-	
	Restteilchen) bestehender, zerfallener WSC-Rand, (c) mit Nickel infiltrierter M ₆ C-	
	Mischcarbidsaum eines angelösten WSC, (d) strukturell intakter WSC-Kern der	
	Fiedrigkeitskategorie mittel, (e) strukturell intakter WSC-Kern der	
	Fiedrigkeitskategorie fein	114
Bild 103:	Masseverluste und berechnete Volumenverluste der im Reibrad-Test untersuchten	
	PTA-Beschichtungen (arithmetische Mittelwerte)	116
Bild 104:	In der Verschleißspurmitte quer zur Beanspruchungsrichtung aufgenommene Tiefen-	
	profile der im Reibrad-Test erzeugten Verschleißmarken (Pos. 1, Bild 46, links) sowie	
	stereomikroskopische Aufnahmen der dabei abgetasteten Verschleißflächen	117
Bild 105:	Mittlerer Verschleißspurquerschnitt an je fünf unterschiedlichen Positionen (Bild 46) 1	118
Bild 106:	Stereomikroskopische Aufnahmen der Verschleißmarken ausgewählter Proben	119
Bild 10/:	Carbidverteilung über die Verschleißfläche ausgewählter Beschichtungen nach	
D 111400	abrasiver Beanspruchung des Reibrad-Tests (REM-SE-Aufnahmen)	119
Bild 108:	Oberflächenmorphologie unterschiedlicher W-Carbidarten sowie der NiBSi-Matrix	100
D'11100	nach abrasiver Beanspruchung im Reibrad-Test (REM-SE-Aufnahmen)	120
Bild 109:	REM-SE-Aufnahme eines thermisch unveranderten blockigen WSC-Kerns	100
D'11110	nach abrasiver Beanspruchung im Reibrad-Test	122
Bild 110:	Aus den Masseverlusten berechnete Volumenverluste der untersuchten	100
D'11111	PTA-Beschichtungen im Miller-Test	123
Bild III:	Berechnete Volumenabtrage (Mittelwerte) der untersuchten PTA-Beschichtungen in den	104
D111110	einzelnen Versuchszyklen des Miller-Tests	124
Bild 112:	Stereomikroskopische Aufnahmen von Verschleißflächen mit unterschiedlich dichter	
D 111110	Carbidbesetzung nach dem Miller-Test und deren Gesamtvolumenverluste (ΔV_{0-24h})	125
Bild 113:	Stereomikroskopische Aufnahmen WSC-haltiger Beschichtungsoberflächen vor	
	(W-Carbide: hell, NiBSiMatrix: dunkel) und nach abrasiver Beanspruchung im	
D'111114	Miller-Test	126
виа 114:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von quer (a) und langs (b) zur Beanspruchungsrichtung	
	entnommenen Schlitten der Probe 3.BI-2+BII.M3 nach abrasiver Beanspruchung im	10-
D:14.147	Wither-rest.	126
впа 115:	whiles Perhometer aufgenommene Primarprofile charakteristischer Verschleißflächen	107
	nach dem Miller-Test (Pos. 5, Bild 40 rechts)	127

Bild 116	REM-SE-Aufnahmen charakteristischer Bereiche auf den abrasiv beanspruchten	
	Beschichtungsoberflächen nach dem Miller-Test 12	28
Bild 117:	REM-SE-Aufnahmen von Wolframcarbidoberflächen nach abrasiver Beanspruchung	
	im Miller-Test	29
Bild 118:	Masseverluste und berechnete Volumenverluste der PTA-Beschichtungen nach	
	dem Gesamtreibweg im Verschleißtopf-Test	31
Bild 119:	Berechnete Volumenverluste der PTA-Beschichtungen im Verschleißtopf-Test	32
Bild 120	Stereomikroskopische Aufnahmen ausgewählter Probenoberflächen nach dem	
2110 120	Verschleißtonf-Test	33
Bild 121	REM-SE-Aufnahmen von Verschleißflächen ausgewählter Proben nach abrasiver	
Dii 4 121	Beanspruchung im Verschleißtonf-Test	33
Bild 122	PEM-SE-Aufnahmen der W-Carbidoberflächen nach abrasiver Beanspruchung im	,5
Dilu 122.	Verschleißtonf. Test	34
Bild 123	Ouerschliffe der Nahtoberseite (2 Schweißlage 4 Auftragraupe) der PTA-Beschichtunger	, ,
Dhu 123	(a) 3 RI 1* (b) 3 RI 2* und (c) 3 RI 2* zur Vordautlichung der Carbidvarteilung im	L
	(a) 5.DI-1, (b) 5.DI-2 and (c) 5.DI-5 Zur Verdeuthenung der Carbidvertenung im	25
Dild 194	Volumenverluste. Finheunesitionen im Prehenhelter und stereomikroskonische	55
DIIU 124.	Aufnahman dar Varsahlai?flächen (Daanarmahungariahtung von unten nach ahan)	
	Aufhannen der Verschiebinachen (Beanspruchungsrichtung von unten nach oben)	
	ausgewanner Proben der PTA-Schichten 5.DI-1*, 5.DI-2* und 5.DI-5* nach abrasiver	
D:11 105	Beanspruchung im Verschleibiopi-Test	0
B110 125	volumenverluste, Einbaupositionen im Probennalter und stereomikroskopische	
	Aufnahmen der Verschleißflächen (Beansprüchungsrichtung von unten nach oben)	
	von drei über die Nantlange einer PTA-Schicht (3.BI-1*) entnommenen Proben nach	~~
D'1110	abrasiver Beanspruchung im Verschleißtopf-Test	51
Bild 126:	Lichtmikroskopische Aufnahmen (links), farbcodierte Topografieaufnahmen (rechts)	
	sowie arithmetische Mittenrauheit S _a von Verschleißflächenausschnitten ausgewählter	
	PTA-Beschichtungen nach abrasiver Beanspruchung im Verschleißtopf-Test 13	38
Bild 127:	Arithmetisch gemittelte Volumenverluste ΔV_P der untersuchten PTA-Beschichtungen	
	im Schleiftest (interpoliert)14	10
Bild 128:	Mittlere Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen in den Versuchszyklen	
	2-5 des Schleiftests	11
Bild 129:	Mittlere Ritzkoeffizienten μ^* der untersuchten PTA-Beschichtungen bei unterschiedlichen	
	Normalkräften F _N 14	12
Bild 130:	Verläufe der Ritzkoeffizienten μ* über den Ritzweg bei Normalkräften von 30,4 N (a)	
	und 69,7 N (b)	13
Bild 131:	Abhängigkeit des Gleitreibungskoeffizienten µ* von der aufgebrachten Normalkraft	
	für die PTA-Beschichtungen 3.A (a) und 3.BI-2+BII (b)	14
Bild 132:	Veränderung der Ritzbreite über dem Ritzweg der mit $F_N = 69,7$ N erzeugten Ritzspuren	
	auf den PTA-Beschichtungen	15
Bild 133:	Veränderung des Ritzkoeffizienten µ* und der akustischen Emission AE über einen	
	Ritzweg von 1 mm ($F_N = 69,7$ N) auf der PTA-Beschichtung 3.A (WC-blockig)14	16
Bild 134:	Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit 69,7 N erzeugten Ritzspur	
	auf der Beschichtung 3.A (a) Verformungsschuppen in der NiBSi-Matrix an der Grenzfläch	ne
	geritzter/ungeritzter Bereich, (b) quer zur Ritzrichtung orientierte Risse im blockigen WC,	
	(c) sprödes Bruchverhalten des blockigen WC, (d) Rissbildung und -fortschritt im	
	Monowolframcarbid, (e) plastische Verformung eines blockigen WC an der Grenzfläche	
	geritzter/ungeritzter Bereich	16
Bild 135:	Veränderung des Ritzkoeffizienten µ* und der akustischen Emission AE über einen	
	Ritzweg von 1 mm ($F_N = 69,7$ N) auf der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig) 14	17
Bild 136:	Veränderung des Ritzkoeffizienten u* und der akustischen Emission AE über einen	-
	Ritzweg von 1 mm ($F_N = 69.7$ N) auf den PTA-Beschichtungen 3.BI-2 und 3.BI-3	
	(WSC-blockig)	18
Bild 137	Veränderung des Ritzkoeffizienten u* und der akustischen Emission AE über einen	2
- 1071	Ritzweg von 1 mm ($F_N = 69.7$ N) auf den PTA-Beschichtungen 3 BII (WSC-kugelig) und	
	3.BI-2+BII (WSC-blockig + WSC-kugelig)	18

Bild 138:	REM-SE-Oberflächenaufnahmen charakteristischer Bereiche der mit $F_N = 69,7$ N erzeugten Ritzspuren auf den WSC-haltigen PTA-Beschichtungen	149
Bild 139:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schädigungszustände partiell geritzter, thermisch beeinflusster WSC (Ritzrichtung von unten nach oben)	149
Bild 140:	Arithmetischer Mittelwert der Höhen (Sa) von Verschleißflächenausschnitten	
	ausgewählter Proben nach dem Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test	150
Bild 141:	Mittels Infinite Focus [®] erstellte Farbaufnahmen charakteristischer Verschleißflächenaus-	
	schnitte der PTA-Beschichtungen 3.A (links), 3.BI-1 (mitte) und 3.BII (rechts) nach	1 - 0
D111140.	abrasiver Beanspruchung im Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test	152
B110 142:	whitte is infinite Focus autgezeichnete Topografiebilder der Verschleibilachenaus-	
	Paibred (abor) and Miller Test (anten)	152
Bild 1/3.	Topografieaufnahmen ausgewählter Verschleißflächenausschnitte auf der PTA-Beschich-	155
Dilu 145.	tung 3 BI-2+BII nach dem Reibrad-Test (links) und Verschleißtonf-Test (rechts)	- 153
Bild 144:	Verschleißwiderstände W der PTA-Beschichtungen in den durchgeführten	155
2110 1 1 1	Abrasivverschleißuntersuchungen (W-Carbidgehalte in Gew-%)	154
Bild 145:	Zusammenhang zwischen der Oberflächenhärte und dem Verschleißwiderstand W	
	ausgewählter PTA-Beschichtungen in den untersuchten Verschleißtests	156
Bild 146:	Zusammenhang zwischen mittlerer Gefügedispersität der blockigen WSC-Pulver BI-1,	
	BI-2 und BI-3 und den Verschleißwiderständen W der PTA-Beschichtungen 3.BI-1,	
	3.BI-2 und 3.BI-3	157
Bild 147:	Gegenüberstellung der bildanalytisch bestimmten und berechneten W-Carbidgehalte	
	der NiBSi-Matrix für ausgewählte PTA-Beschichtungen	158
Bild 148:	Gegenüberstellung von W-Carbidgehalt (oben) und Carbidanlösungsgrad (unten) mit	
	den Verschleißwiderständen W der PTA-Beschichtungen im Verschleißtopf-Test	159
Bild 149:	$Verschleißwiderstand \ W \ und \ Rauheit \ (R_a) \ der \ Verschleißfläche \ in \ Abhängigkeit \ von \ der$	
	mittleren freien Weglänge (L _{Matrix}) im Reibrad-Test (oben) und Miller-Test (unten)	161
Bild 150:	Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge, der Rauheit (Sa) der Ver-	
	schleißfläche (Infinite Focus) und dem Verschleißwiderstand W im	
	Verschleißtopf-Test	162

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: 1	Einteilung von Hartlegierungen [17]	5
Tabelle 2:]	Eigenschaften metallischer Hartstoffe [41]	11
Tabelle 3: 7	Tendenzielle Auswirkungen bedeutender Einflussfaktoren auf die	
	Abrasionsbeständigkeit wolframcarbidhaltiger NiBSi-Beschichtungen	27
Tabelle 4: 1	Eigenschaften der verwendeten NiBSi-Pulverlegierung [136]	30
Tabelle 5:	Chemische Zusammensetzung des verwendeten Grundwerkstoffes [137]	31
Tabelle 6: .	Ätzmittel zur Kontrastierung der WSC-Mikrostruktur [144]	33
Tabelle 7:]	Definition der verwendeten Bezeichnungen der PTA-Beschichtungen	41
Tabelle 8:	Abstufung der mittleren Schnittsegmentlänge der β-W ₂ C Phasen in fünf Gefüge-	
	dispersitätsklassen (Fiedrigkeitskategorien) blockiger WSC	44
Tabelle 9: 1	Prozessparameter der optimierten zweilagigen PTA-Schweißung	48
Tabelle 10:	Zusammensetzung der Pulvergemische für die PTA-Hauptschweißungen	49
Tabelle 11	Prozessparameter der PTA-Hauptschweißungen (Pulverzufuhr vor dem Lichtbogen)	49
Tabelle 12	Angahen und Versuchsparameter zum Reibrad-Test	52
Tabelle 13	Versuchsparameter und Angaben zum Miller-Test	53
Tabelle 14	Versuchsparameter und Angaben zum Verschleißtonf-Test	54
Tabelle 15	Versuchsparameter und Angaben zum Schleiftest	56
Tabelle 16	Für taktile und ontische Oberflächenmessungen verwendete Proben	62
Tabelle 10.	Chamische Zusammensetzung. Eließdauer und Fülldichte der untersuchten	02
Tabelle 17.	Wolframearbidpulver	67
Taballa 19	Wolffalle Siehenelwee hestimmte Teilehenerößenverteilung der untersuchten Welfrem	07
Tabelle 18.	orbidruluer (Einweger 100 c)	60
Taballa 10.	carolopulver (Elnwaage: 100 g)	08
Tabelle 19:	Welfremeerkideuluur	60
T-1-11-20	Wolframearbidpulvern	08
Tabelle 20:	Honiraumvolumen und dessen prozentualer Antell am Pulvervolumen für die	<i>c</i> 0
T-1-11-01	untersuchten W-Carbidpulver (2100 g) und das NiBSi-Matrixpulver (1400 g)	69
Tabelle 21:	i neoretische Verteilung der Teilchenvolumen in den verwendeten Pulvergemischen	
	ausgewahlter PTA-Hauptschweißungen (2100 g W-Carbidpulver + 1400 g	~
T 1 11 00	N1BS1-Pulver)	69
Tabelle 22:	Theoretische Dichte der hergestellten PTA-Beschichtungen	/0
Tabelle 23:	Mikroharte der Wolframcarbide im pulverformigen Ausgangszustand	77
Tabelle 24:	Ergebnisse von Nanoindentationsmessungen in polymereingebetteten blockigen WSC	/9
Tabelle 25:	Mikrohårte in den Abschnitten der Probe 1.2	87
Tabelle 26:	Bildanalytisch ermittelte Kenngrößen der blockigen WSC in der PTA-Schicht 1.4	90
Tabelle 27:	Bildanalytisch ermittelte Kenngrößen für die blockigen WSC der Proben 1.6 und 1.7	93
Tabelle 28:	Kennwerte zur Nahtgeometrie und Nahtqualität der PTA-Beschichtungen (Bild 84)	97
Tabelle 29:	Ergebnisse von EDX-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 86)	99
Tabelle 30:	Ergebnisse von EDX-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.A (Bild 87)	100
Tabelle 31:	Ergebnisse von EDX-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BII (Bild 88)	101
Tabelle 32:	Ergebnisse von AES-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 89)	102
Tabelle 33:	Ergebnisse von AES-Punktanalysen am Grundwerkstoffübergang (1. Auftragraupe) der	
	PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 90)	103
Tabelle 34:	Härteverringerung der W-Carbide in der PTA-Beschichtung gegenüber dem	
	pulverförmigen Ausgangszustand	14
Tabelle 35:	Ergebnisse der Rockwellhärtemessungen auf den flächengeschliffenen Nahtoberseiten	
	der PTA-Beschichtungen (Mittelwerte aus 10 Messungen)1	115
Tabelle 36:	Mittels Perthometer bestimmte Rauheitskennwerte der Verschleißflächen nach dem	
	Reibrad-Test 1	20
Tabelle 37	Arithmetische Mittenrauheit (R_a) und gemittelte Rautiefe (R_a) der Verschleißflächen	
	ausgewählter PTA-Schichten nach abrasiver Reanspruchung im Miller-Test (Rild 46)	127
Tabelle 38.	Mittlere Masse- und Volumenverluste der untersuchten $PTA_{\text{Reschichtungen im}}$	1
1 000110 30.	Schleiftest nach dem Gesamtreihweg (ca. 1437 m)	140
Tabelle 30-	Mittels Infinite Focus [®] bestimmte Oberflächennarameter der Verschleißflächen	. 70
1 400110 37	(Auszno)	151
	(1105465)	

Tabelle 40: Gegenüberstellung ausgewählter W-Carbidkennwerte und Verschleißwiderstände der	
mit einem W-Carbidgehalt von 60 Gew% geschweißten PTA-Beschichtungen 15	9
Tabelle 41: Korrelationskoeffizienten r _{Pearson} zwischen den untersuchten mikrostukturellen	
Parametern und den Verschleißwiderständen der PTA-Beschichtungen 16	;3
Tabelle 42: Tendenzielle Wirkungen morphologischer Aspekte auf das Verschleißverhalten der	
untersuchten PTA-Beschichtungen16	; 7

blockiges Monowolframcarbidpulver А A* empirische Konstante (Nanoindentation) projizierte Kontaktfläche $A_{\rm C}$ AE Acoustic Emission AES Auger-Elektronenspektroskopie Fläche des unangelösten WSC-Kerns im W-Carbidquerschnitt A_{K} AMG Grundwerkstoff-Aufmischungsgrad W-Carbidquerschnittsfläche Aa Querschnittsfläche des Carbidsaumes im W-Carbidquerschnitt A_S Verschleißspurguerschnittsfläche (Probe Reibrad-Test) A_v Breite der einraupigen PTA-Schicht im Querschliff В BI-1, BI-2, BI-3 blockige Wolframschmelzcarbidpulver BII kugeliges Wolframschmelzcarbidpulver Indentationsmodul der Probe E E_{20°C} E-Modul bei Raumtemperatur Bindungsenergie der K-Schale E(K)Bindungsenergie der L₁- bzw. L_{2 3}-Schale $E(L_1), E(L_{2,3})$ EDX energiedispersive Röntgenspektroskopie E-Modul des Eindringkörpers E kinetische Energie des Auger-Elektrons Ekin EP Equal Pressure reduzierter E-Modul (ohne Indenterspitzenverformung) Er E_{S} Streckenenergie EW Equal Wear F Prüfkraft **F**_{max} maximal wirkende Prüfkraft Probenanpresskraft normal zur Beschichtungsoberfläche (Normalkraft) F_N Tangentialkraft Fт GW Grauwert Η Härte (Nanonindentation) Ha Abrasiv-Härte Härte des tribologisch beanspruchten Materials H_{m} maximale Höhe der einraupigen PTA-Schicht im Querschliff H_{max} Rockwell-Härte HRC HV0.05 Vickers-Mikrohärte HV0.1 Vickers-Mikrohärte Schweißstromstärke I_s Bruchzähigkeit nach Laugier Kc KG Pulver-Korngröße mittlere Schnittsegmentlänge der β-W₂C Phasen im W-Carbidquerschnitt Ls Korngröße der Hartstoffe L_{h} mittlere freie Weglänge der Matrix L_{Matrix} Primärprofil-Kennwert Pa **PolyFast** Handelsname einer Polymereinbettmasse PTA Plasma Transferred Arc Welding arithmetische Mittenrauheit Ra REM Rasterelektronenmikroskop gemittelte Rautiefe R_z S Kontaktsteifigkeit arithmetischer Mittelwert der Höhen der Verschleifläche Sa Sk Kernrautiefe Anteil der Oberfläche, der aus Spitzen über dem Kernbereich besteht Smr1 mittlere Höhe der herausragenden Spitzen über dem Kernbereich Spk

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

Svk	mittlere Tiefe der Profiltäler unterhalb des Kernbereiches
Ts	Solidustemperatur
Us	Schweißspannung
V _{EBM}	Volumen Einbettmasse (Schleiftest)
V _{aes}	Volumen der Gesamtprobe (Schleiftest)
VLeer	Hohlraum- bzw. Leervolumen eines Pulvers
Vol.%	prozentualer Hartstoff-Volumenanteil
Vp	Volumen eingebettete Probe (Schleiftest)
V	Verschleißvolumen (Probe Reibrad-Test)
W	Verschleißwiderstand
Ŵ	Verschleißrate
WC	Monowolframcarbid
W.	elastische Eindringarbeit
W.	plastische Eindringarbeit
WSC	Wolframschmelzcarbid
$(W_{S,ges})^{-1}$	spezifischer Verschleißwiderstand eines Gesamtverbundes
W_t	Gesamt-Eindringarbeit
XRD	Röntgendiffraktometrie
Z	Ordnungszahl
b	Verschleißspurbreite (Probe Reibrad-Test)
b _{max} , b _{min}	maximale, minimale Verschleißspurbreite (Probe Reibrad-Test)
b _n	Pendelbreite
bp	Breite der eingebetteten Probe (Schleiftest)
b _R	Breite des Reibrades
d _{max}	maximaler Feretdurchmesser des W-Carbidquerschnittes
dp	Durchmesser der Gesamtprobe (Schleiftest)
d _R	Durchmesser des Reibrades
e _{Re}	Ritzenergiedichte
f	Kreisformfaktor des W-Carbidquerschnittes
f _P	Pendelfrequenz
h	elastisch-plastische Eindringtiefe relativ zur Oberfläche
h _c	plastischer Anteil der Eindringtiefe unter Belastung
hdp	hexagonal dichteste Packung
h _f	plastische Eindringtiefe nach Entlastung
h _{ges}	Höhe der Gesamtprobe (Schleiftest)
(hkl)	Millersche Indizes
h _{max}	Eindringtiefe unter maximal wirkender Prüfkraft
h _P	Höhe der eingebetteten Probe (Schleiftest)
hp	hexagonal primitiv
h _s	elastischer Anteil der Eindringtiefe unter Belastung
h _{IL}	maximale Höhe der Auftragraupe 1 im Nahtquerschnitt
h _{IR}	maximale Höhe der Auftragraupe 3 im Nahtquerschnitt
h _{II}	maximale Höhe der 2. Schweißlage im Nahtquerschnitt
kfz	Kubisch-flächenzentriert
1	Verschleißspurlänge (Probe Reibrad-Test)
l _{max} , l _{min}	maximale, minimale Verschleißspurlänge (Probe Reibrad-Test)
$l_{\rm P}$	Länge der eingebetteten Probe (Schleiftest)
l _r (b)	Verschleißspur begrenzende Randfunktion (Probe Reibrad-Test)
m	empirische Konstante (Nanoindentation)
m _{ges}	Masse der Gesamtprobe (Schleiftest)
m _{NiBSi-Pulver}	Masse der NiBSi-Teilchen im Pulvergemisch
m _{Pulver}	Pulvermasse
m _{W-Carbide}	Masse der W-Carbid-Teilchen im Pulvergemisch

n_	Drehzahl Probenhalter (Schleifest)
n _e	Drehzahl Schleifteller (Schleiftest)
ns n	Drehzahl des Verschleißtonfes
n ₁	Drehzahl des Probenhalters (Verschleißtonf-Test)
n ₂ p _N	Proben-Anpressdruck (Schleiftest)
r	Spitzenradius der Tastnadel (Scratchtest)
r _{Atom}	Atomradius
r _{Me}	Atomradius metallische Komponente
r _{Pearson}	Korrelationskoeffizient nach Pearson
r _x	Atomradius nichtmetallische Komponente
\mathbf{r}_1	Abstand zwischen Mittelpunkt Probenhalter und Mittelpunkt Verschleißtopf
r ₂	Abstand zwischen Mittelpunkt Probenhalter und Probenoberfläche
r ₃	Abstand zwischen Mittelpunkt Probenhalter und Mittelpunkt Schleifteller
	(Schleiftest)
r_4	Abstand zwischen Mittelpunkt Probenhalter und Mittelpunkt Gesamtprobe
	(Schleiftest)
s _R	Proben-Reibweg
t(l,b)	Verschleißtiefenfunktion (Probe Reibrad-Test)
t _R	Proben-Reibzeit
ts	Schweißzeit
V _H	Hartstoffphasenvolumen
V _R	Ritz- bzw. Gleitgeschwindigkeit des Indenters
V _S	Abtostlönge have Abtostwag
X 7	Ablastiange uzw. Ablastweg Höhenkoordinate des Primärprofils (taktile Rauheitsmessung)
Δm_P	Masseverlust der PTA-Beschichtung (Schleiftest)
ΔV_P	Volumenverlust der PTA-Beschichtung (Schleiftest)
$\Phi_{\scriptscriptstyle A}$	Austrittsarbeit im Festkörper
Ω_{i}	spezifischer Verschleißwiderstand der Hartstoffe
Ω_m	spezifischer Verschleißwiderstand der Matrix
α_1	Nahtanstiegswinkel der Auftragraupe 1 im Nahtquerschnitt
α_2	Nahtanstiegswinkel der Auftragraupe 3 im Nahtquerschnitt
$\lambda_{Cr-K\alpha}$	Wellenlänge der verwendeten Strahlung (XRD)
λ_{s}	Grenzwellenlänge (Rauheitsmessungen)
μ*	Ritz- bzw. Gleitreibungskoeffizient
μ _F	Furchungsanteil des Ritzkoetfizienten
μ _G	Gleitreibungsanteil des Ritzkoeffizienten
$\rho_{\rm EBM}$	Dichte Technovit 4006 im ausgeharteten Zustand
$ ho_{\scriptscriptstyle NiBSi}$	berechnete (theoretische) mittlere Dichte der NiBSI-Teilchen
$\overline{ ho}_{{\scriptscriptstyle PTA-Schicht}}$	theoretische Dichte der PTA-Beschichtung
$ ho_{{\scriptscriptstyle W-Carbid}}$	berechnete (theoretische) mittlere Dichte der W-Carbid-Teilchen
$ ho_{WC}$	theoretische Dichte der δ -WC-Phasen
ρ_{W_2C}	theoretische Dichte der β -W ₂ C-Phasen
ρ _{20°C}	Dichte bei Raumtemperatur
ρ_0	Fülldichte
v_{s}	Querkontraktionszahl der Probe
<i>p</i> .	Ouerkontraktionszahl des Eindringkörpers
- 1	C

1 Einleitung

Am wirksamen Schutz von auf Abrasion beanspruchten Flächen wird seit vielen Jahrzenten intensiv geforscht [1, 2, 3, 4, 5]. In den vergangenen zwei Dekaden ist das Ziel der Erhöhung der Einsatzdauer beschichteter Bauteile aus ökonomischen Gründen immer gravierender geworden. Insbesondere im Berg- und Tagebau, beim Abbauen, Fördern und Aufbereiten abrasiver Schüttgüter, erlangte das Beschichten mit Hartstofflegierungen zunehmend an Bedeutung, da deren Einsatz erhebliche Standzeitverlängerungen und damit Reduzierungen der Betriebskosten ermöglicht.

Eine Lebensdauervorhersage eines Verschleißteiles aus einer bestimmten Harstofflegierung für jeden Anwendungsfall ist dennoch kaum möglich, da Verschleiß immer eine Systemeigenschaft und keine alleinige Werkstoffeigenschaft ist. Je nach Einsatz des Bauteiles tritt eine unterschiedlich geartete Überlagerung verschiedener Verschleißarten und -mechanismen auf. Aus diesem Grund ist gerade in der Tagebauindustrie, wo ein Großteil der Energie für den Abbau und die Förderung von Erzen aufgewendet wird, eine der hochabrasiven Beanspruchung Rechnung tragende Werkstoffauswahl wichtig. Derzeit eingesetzte Hartstofflegierungen besitzen einen zähharten metallischen Binder auf Ni-, Cooder Fe-Basis, in welchem artfremde Hartstoffe, wie z.B. Carbide, Boride und Nitride als Verschleißschutzträger eingelagert werden. Durch zahlreiche Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass die Verschleißeigenschaften konventioneller Legierungen durch eine Zugabe härterer Partikel erheblich verbessert werden können. Eine anwendungsspezifische Auswahl der Hartstoffe erfolgt hinsichtlich ihrer Art, Form, Größe, Härte, Benetzbarkeit und thermischen Stabilität.

Bei extremer abrasiver Beanspruchung kommen häufig die sehr harten, hochschmelzenden Wolframcarbide, die in Monowolframcarbide (WC) und Wolframschmelzcarbide (WSC) eingeteilt werden, zum Einsatz. Die Verschleißbeständigkeit wolframcarbidhaltiger Schutzschichten ist jedoch stark vom Zustand der Wolframcarbide in der Matrixlegierung nach dem Schweißprozess abhängig. Eine Beeinflussung der Verschleißschutzschichten durch die Carbidauflösung im Schmelzbad wurde früh erkannt und in der Literatur vielfach dargestellt [6, 7, 8, 9]. Das Auflösungsverhalten von W-Carbiden in metallischen Binderlegierungen wurde bereits in zahlreichen Forschungsprojekten und Veröffentlichungen unter den Bedingungen beim Flammspritzen [3], Laserauftragschweißen [4] sowie beim Plasmapulverauftragschweißen [7, 8, 10] untersucht. Eine vergleichende Gegenüberstellung der vorliegenden Ergebnisse wird jedoch dadurch erschwert, dass der Ausgangszustand der W-Carbide, d. h. deren mikro- und makrostrukturelle Morphologie nicht immer eindeutig definiert worden ist.

Die Bedeutung von Gehalt, Form, Größe und Typ der Wolframcarbide für die Qualität von Verschleißschutzschichten wurde in der Literatur [11] vielfach dargestellt. Dagegen ist bisher der Einfluss der Herstellungsqualität (Mikrostruktur), Härte, Reinheit und des Kohlenstoffgehalts der Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit der Beschichtungen nur unzureichend untersucht worden. In den vorhandenen Quellen besteht Einigkeit darüber, dass bei der Herstellung des Wolframschmelzcarbids eine feine federartige Mikrostruktur anzustreben ist, da nur bei diesem Gefüge eine hohe Härte und Abrasionsbeständigkeit erwartet wird. Bislang fehlen jedoch Richtwerte zur Quantifizierung dieser Gefüge ebenso wie Untersuchungen zu deren Einfluss auf die Eigenschaften der Verschleißschutzschichten unter abrasiven Beanspruchungen. Für die Herstellung derartiger Harstofflegierungen ist das partielle (Bild A1¹ a [12], b [13]) oder vollständige Beschichten mit Hilfe des Plasmapulverauftragschweißens aufgrund zahlreicher verfahrensspezifischer Vorteile besonders geeignet.

Wolframcarbidverstärkte Beschichtungen finden im Straßenbau sowie im Maschinen- und Anlagenbau ein breites Einsatzgebiet. Bauteile kleiner Abmessung, wie z.B. Mischerwerkzeuge, Schneidezähne von Baggerschaufeln oder Schalenschneider aus dem Tagebau werden partiell im verschleißbeanspruchten Bereich beschichtet, während Verbundplatten (Substrat und Beschichtung) großflächig Verschleißschutz bieten. Ihr Einsatz erfolgt entweder als selbsttragende Konstruktion (Bild A1 c [14]) oder als lokale Auftragung auf dem zu schützenden Bauteil [15]. Die Standzeiten derartiger Bauteile sind u.a. von der Art und Höhe der auftretenden Beanspruchung, von der Geologie des zu fördernden Abrasivgutes sowie von den Einsatzbedingungen abhängig. Als durchschnittliche Betriebsdauer für Baggerschaufeln werden ca. 3 Jahre, für lokal austauschbare Bauteile, wie z.B. Schneidezähne, mittlere Standzeiten von etwa drei Monaten angegeben [16].

¹ mit A bezeichnete Bilder und Tabellen sind im Anhang aufgeführt

Das Aufzeigen von Zusammenhängen zwischen dem Ausgangszustand praxisrelevanter Wolframcarbide unterschiedlicher Art und den Verschleißeigenschaften der damit hergestellten Beschichtungen erfolgte in dieser Arbeit am Beispiel optimierter PTA-Beschichtungen, die auf Basis einer NiBSi-Binderlegierung unter konstanten Prozessparametern mit gleichen und veränderlichen W-Carbidgehalten hergestellt und anschließend in Modellversuchen verschiedenartigen abrasiven Beanspruchungen unterzogen worden sind.

In der Optimierungsphase wurde der Einfluss der bedeutendsten Prozessparameter auf die PTA-Schichten sowie auf die thermische Veränderung der Wolframschmelzcarbide untersucht. Makro- und mikrostrukturelle Parameter der Wolframcarbide dienten vor und nach den Schweißprozessen zu deren Quantifizierung. Qualitative und quantitative Gefüge- und Verschleißflächenanalysen stellten die während des Schweißprozesses aufgetretenen Veränderungen der W-Carbide sowie deren Einfluss auf die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schichten dar. Zur Voraussage der Abrasionsbeständigkeit einer hartstoffhaltigen Legierung ist die alleinige Berücksichtigung der Hartstoffhärte keinesfalls ausreichend, da das komplexe Zusammenwirken aus Gehalt, Größe, Form, Verteilung, Verformungsfähigkeit und dem Widerstand gegen Rissbildung und Rissfortschritt der W-Carbide neben den Eigenschaften der NiBSi-Matrixlegierung das materialseitige Verschleißverhalten maßgeblich bestimmen.

Das vordringliche Ziel dieser Arbeit bestand darin, einen Einblick in das komplexe Zusammenwirken von beschichtungs- und beanspruchungsabhängigen Kenngrößen am Beispiel wolframcarbidhaltiger NiBSi-Schichten zu geben. Obwohl Einigkeit darüber besteht, dass der Ausgangszustand der Wolframcarbide auf die Verschleißeigenschaften der Beschichtungen einen großen Einfluss hat, wurde es bislang versäumt, die Wirkung der Mikrostruktur der Wolframcarbide auf deren Auflösung und damit auf die Eigenschaften der Verschleißschichten ausführlich zu untersuchen.

Gelingt es, durch eine zielgerichtete Auswahl der Wolframcarbide eine hochwertigere Beschichtungsqualität und damit eine Verbesserung des Verschleißwiderstandes zu erzielen, so kann neben einer Erhöhung der Standzeiten auch eine Senkung der Kosten erreicht werden.

2 Grundlagen und Kenntnisstand

2.1 Plasmapulverauftragschweißen (PTA)

Das Auftragschweißen basiert auf dem Auftragen einer fest haftendenen Schicht auf eine Substratoberfläche über den Schmelzfluss des Schweißzusatzwerkstoffes und partiell auch des Substratwerkstoffes. Durch lokales Aufschmelzen der Substratoberfläche wird eine metallische Verbindung zwischen Substrat und Schicht erzielt. Der Grad der dabei entstehenden Vermischung von Substratund Beschichtungswerkstoff wird als Aufmischungsgrad bezeichnet und führt zu veränderten Eigenschaften der Beschichtung gegenüber dem Schweißzusatzwerkstoff. Das Auftragschweißen ermöglicht eine hervorragende Haftung der Schichten, Porenfreiheit sowie einen exzellenten Wärmeübergang von der Beschichtung in den Substratwerkstoff. Auftragschweißen dient neben der Instandsetzung verschlissener Oberflächen in erster Linie zum Panzern (Verschleißschutz) und Plattieren (Korrosionsschutz) von Bauteiloberflächen. Außerdem wird es zum Puffern, d.h. zur Herstellung gradierter Schichteigenschaften zwischen Substraten und Deckschichten, eingesetzt. Es können einlagige Schichten mit Dicken im Bereich 1-5 mm und Breiten bis zu 50 mm für Stich- und Pendelraupen realisiert werden. Die Mehrlagentechnik ermöglicht flächige Auftragungen dieser selbsttragenden und mechanisch nachbearbeitbaren Beschichtungen. Als Verfahren des Auftragschweißens werden derzeit eingesetzt:

- Autogenes Auftragschweißen
- Open Arc Auftragschweißen (OA)
- Unterpulver-Auftragschweißen (UP)
- Elektroschlacke-Auftragschweißen (Resistance Electro Slag Welding)
- Metall-Schutzgas-Auftragschweißen (MSG)
- Plasma-MIG-Auftragschweißen
- Plasmapulverauftragschweißen
- Plasma-Heißdraht-Auftragschweißen

Im Folgenden wird das im Rahmen dieser Arbeit genutzte Verfahren des Plasmapulverauftragschweißens (engl.: Plasma Transferred Arc Welding) eingehender erläutert (Bild 1).



Bild 1: Prinzip des PTA-Verfahrens (ISAF, TU Clausthal [17])

Beim PTA dient ein durch eine nicht abschmelzende Elektrode (z.B. Wolframkathode) erzeugter Plasmastrahl als Wärmequelle. Dabei kommen zwei über separate Stromquellen steuerbare Lichtbögen zum Einsatz. Der Pilotlichtbogen brennt nach einer Hochfrequenz-Zündung zwischen einer stiftförmigen Kathode und einer anodischen Ringdüse. Er dient wiederum zum Zünden des übertragenen Hauptlichtbogens zwischen Kathode und Substrat. Beim PTA kommen pulverförmige Schweißzusatzwerkstoffe, die mit Hilfe eines Fördergases dem Brenner zugeführt werden, zur Anwendung. Es wird zwischen innerer und äußerer Pulverzufuhr unterschieden. Bei der inneren Zufuhr wird das Pulver unmittelbar zentriert durch den Plasmabogen injiziert, während eine äußere Zufuhr durch Randbohrungen der Plasmadüse außerhalb der Hochtemperaturzone des Plasmabogens erfolgt. Die Injektorwirkung der thermisch expandierenden Plasmagase auf den Fördergasstrom führt während der inneren Zufuhr dazu, dass das Pulver mit hoher Geschwindigkeit in den Plasmabogen gesaugt wird. Über den Pilotlichtbogen wird das Aufschmelzen des Schweißzusatzwerkstoffes und über den übertragenen Lichtbogen die Grundwerkstoffaufschmelzung gesteuert. Die äußere Pulverzufuhr hat eine kürzere Verweildauer im Lichtbogen und somit eine geringere Wärmeübertragung auf den Schweißzusatzwerkstoff zur Folge. Eine geringere thermische Belastung des Schweißzusatzes geht mit einer Gefahr von Bindefehlern und einer zu hohen Aufmischung einher. Der Auftragwirkungsgrad ist bei äußerer Pulverzufuhr geringer als bei innerer Pulverzufuhr [17]. Sowohl für das Plasmagas des Pilotlichtbogens als auch für das Pulverfördergas kommen ausschließlich inerte Gase, wie Argon und Helium, zum Einsatz.

Aufgrund seiner geringen Ionisierungsenergie wird als Plasmagas das inerte Argon verwendet. Die Plasmagasmenge ist beim PTA so zu wählen, dass die kinetische Energie des Plasmabogens nicht zu sehr ansteigt, um eine geringe Aufschmelzung des Grundwerkstoffes zu gewährleisten. Im Hinblick auf eine möglichst geringe thermisch induzierte An- bzw. Auflösung der Wolframschmelzcarbide erfolgten die in dieser Arbeit durchgeführten Schweißungen mit Hilfe einer äußeren Pulverzufuhr, bei der das Pulver erst kurz oberhalb der Substratoberfläche in die Hochtemperaturzone des Plasmabogens eintrat.

Mittels des Plasmapulverauftragschweißens können hohe Flächenleistungen bis zu 5000 cm²/h und Abschmelzleistungen von mehr als 12 kg/h erzielt werden [17]. Das PTA-Verfahren ist zur Herstellung hartstoffhaltiger Verschleißschutzschichten besonders geeignet, da es folgende wesentliche Vorteile gegenüber den traditionellen Verfahren des Lichtbogenauftragschweißens aufweist:

- geringe Grundwerkstoffauschmelzung,
- geringe thermische und metallurgische Beeinflussung des Grundwerkstoffes,
- hochwertige Schichtqualität,
- fexible Auswahl von Zusatzwerkstoffen,
- geringe Pulververluste,
- Automatisierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Auftragschichtqualität,
- kaum mechanische Nachbearbeitung notwendig.

Als Hauptanwendungsfeld ist das Beschichten von Bauteilen zu nennen, die einer hohen korrosiven und/oder verschleißenden Beanspruchung unterliegen. Das Panzern von Ventilen im Motorenbau oder hochbelasteter Zonen von Werkzeugen sowie das Aufbringen von Schutzschichten auf Dichtflächen von Armaturenteilen in der chemischen Industrie sind weitere charakteristische Einsatzbereiche dieses Verfahrens.

2.2 PTA-Zusatzwerkstoffe

Als Zusatzwerkstoffe für den Auftragschweißprozess kann in Abhängigkeit vom eingesetzten Verfahren Pulver, Draht oder Band eingesetzt werden. Die beim PTA üblicherweise eingesetzten metallischen Pulver besitzen Partikeldurchmesser zwischen 60 und 200 µm. Teilweise werden noch wesentlich gröbere Hartstoffpulver zum Verstärken der metallischen Matrix verwendet. Neben dem Schmelzverdüsen metallischer Pulver wird für die Herstellung von Verbunden das Agglomerieren und Sintern eingesetzt. Mehrphasige Auftragschweißwerkstoffe besitzen eine relativ duktile Matrix, in der Hartstoffe, wie Carbide, Boride und Silizide eingelagert sind. Tabelle 1 fasst die Einteilung typischer Hartlegierungen auf der Basis von Eisen, Nickel und Kobalt zusammen.

Während und nach der Erstarrung der aufgetragenen Schmelze tritt insbesondere in den aufmischungsbeeinflussten Zonen Carbidbildung auf. In zusätzlich mit Bor und Silizium legierten Ni-Basislegierungen können sich darüber hinaus Phasen vom Typ Ni₃B, CrB und Ni₃Si ausscheiden [17].

Basiselement (Matrix)	Legierungselemente (Matrix)	Metalloide	resultierende Hartstoffe/-phasen
Fe	Mn, Ni, Co	C, B, Si	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₆ , M ₆ C, M ₃ C, (M-B, M-Si)
Ni	Fe, Co, Cu, Mn	B, Si, C	Ni ₃ B, CrB, Ni ₃ Si, (M-C)
Со	Ni, Fe, Cu, Mn	C, B, Si	M ₂₃ C ₆ , M ₇ C ₆ , M ₆ C, (M-B, M-Si)

Tabelle 1: Einteilung von Hartlegierungen [17]

2.2.1 Hartstoff-Matrix Pulver

Zur Herstellung einer Auftragschweißschicht ist es erforderlich, die Hartstoffe in einer Matrix einzulagern. Die Kombination aus einer duktilen, niedrigschmelzenden Matrix und den eingelagerten harten Partikeln, wird als Pseudolegierung bezeichnet. Zur Verarbeitung dieser Hartstoff-Matrix Pulver können unterschiedliche Pulverarten zum Einsatz kommen. Werden die erforderlichen Pulverkomponenten gemischt und anschließend verarbeitet, handelt es sich um angemischtes Pulver. Spezielle Brennergeometrien für den PTA-Prozess ermöglichen eine Trennung zwischen Matrix- und Hartstoffpulver, so dass deren Mischung erst im Schmelzbad erfolgen kann. Als nachteilig erweisen sich Dichte- und Formunterschiede der Pulverkomponenten, die zu Entmischungen während der Pulverförderung oder zu Schwerkraftseigerungen in der geschweißten Schicht führen können. Verbundpulver weisen laut Ait-Mekideche [18] ein günstigeres Schweißverhalten auf. Diese als Mikropellets bezeichneten beschichteten Pulver stellen bereits vor dem Schweißprozess eine Materialkombination aus Matrix und Hartstoff dar. Die Umhüllung der Hartstoffe kann aus einem Legierungsbestandteil oder dem gesamten Matrixwerkstoff bestehen (Bild 2). Weiterhin sind an- und fertiglegierte Pulver erhältlich, wobei anlegierte Pulver den beschichteten Pulvern zugeordnet werden. Sie entstehen durch eine mechanische Mischung der Pulverkomponenten und einer anschließenden Glühbehandlung zur Ausbildung einer Diffusionsschicht zwischen Legierungskomponente und Basispulver. Beschichtete Pulver können sowohl homogenen (z.B. Ni-ummanteltes WSC) als auch heterogenen (z.B. WSC + NiBSi) Aufbau besitzen.



Bild 2: Arten von Hartstoff-Matrix Pulvern [19]

Außerdem wird zwischen umhüllten (einzeln umhüllte Hartstoffteilchen) und agglomerierten Pulvern (Mikropellets: Verband mehrerer Einzelteilchen) unterschieden. Eine Umhüllung von Hartstoffen mit elektrisch leitfähigen Metallen ist unabhängig von deren Geometrie durch Elektrolyse möglich. Dabei entstehen festhaftende dichte Schichten gleichmäßiger Dicke [20]. Eine weitere Variante stellt die stromlose Ni-Abscheidung nach Sheritt-Gordon [21] dar. Dabei wird im Autoklaven bei Drücken von 20-25 bar und Temperaturen von 177-204 °C Ni-Ammoniumsulfatlösung in Wasserstoffatmosphäre zu Ni reduziert sowie das zu umhüllende Pulver durch Rühren in die Lösung suspendiert. Sowohl Spritzschichten als auch auftraggeschweißten Beschichtungen aus umhüllten Hartstoffpulvern wird in der Literatur [18, 22, 23] gegenüber gemischten Pulvern ein sinkender Kohlenstoffgehalt, eine steigende Mikrohärte und ein verbessertes Verschleißverhalten zugeschrieben.

Ein wesentlicher Vorteil der agglomerierten Pulver ist die verbesserte Pulverförderung, da dichtebedingte Entmischungen der Pulverkomponenten im Förderstrom durch deren gegenseitige Haftung (mittels organischer Bindemittel) unterdrückt werden. Zudem besitzt das agglomerierte Pulver unabhängig von der Morphologie seiner Ausgangspulverkomponenten eine kugelige Form. Der Zunahme der spezifischen Oberfläche ist es geschuldet, dass der agglomerierte Verbund kleinerer Pulverteilchen eine höhere Haftfestigkeit als der größerer Pulverteilchen besitzt. Agglomeriert gesinterte Pulver sind im Gegensatz zu agglomerierten Pulvern nahezu bindemittelfrei, können jedoch aufgrund des Sinterns Phasenneubildungen enthalten. Die Herstellung umhüllter Pulver oder Mikropellets ist auch mittels CVD- und PVD-Verfahren möglich [23]. Durch Sintern hergestellte Pulver werden den fertiglegierten Pulvern zugeordnet. Ein bedeutendes Sinterprodukt stellen WC-Co Hartmetalle dar. Diese werden durch Sintern mit schmelzflüssigem Co-Binder hergestellt, welches das WC bei Sintertemperatur vollständig benetzt. Aufgrund einer hohen Affinität zwischen Co und WC werden die gelösten Anteile während der Abkühlung vollständig ausgeschieden, wodurch keine weiteren Phasen gebildet werden [21].

2.2.2 Verschleißbeständige Nickelbasis-Legierungen

Nickel, Bor und Silizium stellen die Hauptlegierungselemente der in dieser Arbeit verwendeten Matrixlegierung dar. Aus diesem Grund werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften dieser Elemente erläutert.

Nickel (kfz, $\rho_{20^{\circ}C} = 8.9$ g/cm³, T_s = 1435 °C [24]) besitzt eine hohe Zähigkeit und ist ferromagnetisch bis 356 °C. Eine hohe Korrosionsbeständigkeit bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen (zunderbeständig) geht mit einer hohen Empfindlichkeit gegenüber schwefelhaltigen Gasen (Bildung von NiS an den Korngrenzen) und einer hohen Warmfestigkeit einher. Bei Kaltverfestigung tritt eine starke Abnahme der Bruchdehnung auf bis zu 2 % (starker Festigkeitsanstieg) auf [25]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist mit ca. 13 · 10⁻⁶ 1/K [25] vergleichsweise hoch. Beim Schweißen besteht eine Anfälligkeit für Wasserstoff, der Porenbildung verursacht. Die Zugfestigkeit von Ni-Legierungen liegt bei Raumtemperatur im Bereich 370-700 MPa, deren E-Modul bei ca. 210 GPa. Das Zulegieren von Wolfram verfestigt den Mischkristall durch die Bildung von M₆C-Carbiden, während die Zugabe von B, Zr, Hf zur Erhöhung der Duktilität dient. Die Korrosionsbeständigkeit von Ni-Legierungen lässt sich durch Cr, Mo und Cu steigern.

Metallisches Bor (tetragonal, $\rho_{20^\circ C} = 2,46 \text{ g/cm}^3$, $T_s = 2180 \,^\circ C$ [26]) ist sehr hart, äußerst hitzebeständig und bei Raumtemperatur schlecht leitfähig. Es besitzt durch die Bildung stabiler räumlicher Netzwerke über kovalente Bindungen eine sehr hohe Zugfestigkeit ($R_m = 1580-2410 \text{ MPa}$ [26]). Aufgrund der Bindungsenergie besteht keine Neigung zur Bildung einwertiger Verbindungen. Bei erhöhten Temperaturen verbessert es die Festigkeitseigenschaften von NiBSi-Legierungen. Bor weist ähnliche Eigenschaften wie Si und C auf, erhöht als Legierungselement den Kriechwiderstand an Luft, verschlechtert bei zu hohem Gehalt die Schweißbarkeit und besitzt eine große Affinität zu Sauerstoff. Durch die geringe Atomgröße ($r_{Atom} = 0,097 \text{ nm}$) bilden sich Einlagerungsverbindungen (Metallboride).

Silizium (Diamant, $\rho_{20^{\circ}C} = 2,34 \text{ g/cm}^3$, $T_s = 1410 \,^{\circ}C$ [27]) ist sehr hart (Mohs-Härte 7) und reagiert nicht mit Sauerstoff, Wasser oder Säuren (außer HF). Es ist jedoch in heißen, alkalischen Substanzen löslich. Einer sehr hohen thermischen Leitfähigkeit steht eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit von reinem Si gegenüber. Der E-Modul von polykristallinem Si beträgt bei Raumtemperatur ca. 113 GPa [27].

Ni-Basislegierungen für das Plasmapulverauftragschweißen werden als schmelzverdüste sphärische Pulver oder in Form von Massivdraht angeboten. Zur Härtesteigerung von Ni-Basislegierungen werden häufig Silizium und Bor zulegiert. Diese Elemente bilden entsprechend der binären Systeme Ni-B und Ni-Si (Bild 3) intermetallische Phasen, wie Ni-Boride und Ni-Silizide, welche aufgrund ihrer höheren Härte gegenüber dem Ni-Mischkristall als Verstärkungsphasen im Gefüge wirken. Insbesondere das Element Bor führt zur Verfestigung der Korngrenzen und verbessert die Gießeigenschaften [28]. Si und B führen zudem durch Vergrößerung des Erstarrungsintervalls zur Absenkung des Schmelzpunktes, wodurch derartige Ni-Legierungen auch als selbstfließend bezeichnet werden [29].



Bild 3: Binäre Phasendiagramme: Nickel-Bor (oben) und Nickel-Silizium (unten) [30]

Knotek et al. [31] wiesen auf eine hohe Korrosions- und Zunderbeständigkeit der Nickelbasislegierungen hin, da deren Mischkristallmatrix äußerst beständig gegen chemischen und oxidativen Angriff ist. Menge, Art, Form und Verteilung der in der Matrix eingelagerten Kristallite bestimmen deren Gebrauchseigenschaften im Hinblick auf den Einsatz als verschleißfeste Beschichtungswerkstoffe. Bild 4 verdeutlicht die Lage bedeutender NiBSi-Legierungen anhand eines isothermen Schnittes (850 °C) durch das Dreistoffsystem Ni-B-Si.



Bild 4: Phasenfelder handelsüblicher NiBSi-Auftraglegierungen im isothermen Schnitt des ternären Zustandsdiagramms (Gleichgewichtstemperatur 850 °C) [31]

Neben der Nickelmatrix enthält die überwiegende Zahl dieser Legierungen die Hartphasen Ni₃B und teilweise auch Ni₃Si. Herstellungsbedingt auftretende Fe-, Mn- und C-Gehalte haben bezüglich der Phasenfeldaufteilung einen vernachlässigbaren Einfluss, da sie sich aufgrund ihrer geringen Konzentration im Ni-Mischkristall einlagern [31]. Von Knotek et al. [31] wurde zudem postuliert, dass insbesondere die Phasengrenze des Gebietes Ni+Ni₃B stark von der Gleichgewichtstemperatur abhängig ist, welche wiederum die auftretende Hartphasenmenge entscheidend beeinflusst. Diese wird maßgeblich von der stark temperaturabhängigen Löslichkeit der Ni-Matrix für Silizium festgelegt. Die Hartstoffmenge wird bei unterschiedlichen thermischen Zuständen einer Auftraglegierung konstanter Zusammensetzung vor allem durch den veränderlichen Silizidanteil (Ni₃Si) und weniger durch den Boridanteil beeinflusst. In Abhängigkeit vom Auftragverfahren liegen nach der Verarbeitung bei Raumtemperatur Phasenverhältnisse vor, die einem höheren thermischen Gleichgewichtszustand entsprechen. Dies ist gleichbedeutend mit einer Übersättigung des Mischkristalls an Silizium, d.h. einer eingeschränkten Silizidbildung. Mittels nachfolgender Wärmebehandlung unterhalb von 600 °C besteht die Möglichkeit einer Erhöhung des Silizid- und damit des Gesamthartstoffvolumens [31]. Bild 5 zeigt berechnete Hartphasenvolumenanteile im Gefüge nickelreicher NiBSi-Legierungen für die Gleichgewichtstemperaturen 600 °C und 950 °C. Demnach ist die Si-Löslichkeit der Matrix unterhalb von 600 °C praktisch nicht mehr temperaturabhängig [32]. Laut Lugscheider [33] sollen sich die Hartphasenanteile im Ni-Hartstoff-Eutektikum in der Art eines räumlichen Netzwerkes ausbilden, wodurch zwar die Festigkeitskennwerte ab bestimmten Metalloidgehalten gegenüber homogenen Legierungen

negativ beeinflusst werden, deren typische Eigenschaften hinsichtlich des Abrasionswiderstandes je-

doch erreichbar sein sollen.



Bild 5: Theoretische Verteilung der Hartstoffphasen von NiBSi-Legierungen in Vol.-% für zwei thermische Zustände (Linien gleichen Hartstoffphasenvolumens v_H bei 950 °C und 600 °C) [31]

Ein wichtiger Unterschied zwischen NiBSi- und NiCrBSi-Legierungen besteht in der Zusammensetzung der Ni-Matrix (im primär kristallisierenden dendritischen Gefüge und Ni-Hartstoff-Eutektikum), wodurch Festigkeits- und Härteeigenschaften beeinflusst werden. In den NiBSi-Legierungen ist insbesondere das eingelagerte Si für den hohen Verformungswiderstand des Ni-Mischkristalls verantwortlich. C, Mn und Fe verschieben die Si-Löslichkeit jedoch zu geringeren Werten. Speziell Fe, welches als Begleitelement oder durch Diffusion aus dem Grundwerkstoff in NiBSi-Auftragungen vorhanden ist, hebt die Verspannung der Matrix nahezu auf, wodurch es zu einer Enthärtung der Auftragung kommt [31]. Frumin et al. [34] beschrieben diesen Effekt in Abhängigkeit der C-, Fe-, B- und Si-Gehalte von NiCrB-Auftraglegierungen. Das Strahlverschleißverhalten von NiBSi- und NiCrBSi-Legierungen bei unterschiedlichen Strahlwinkeln wurde von Lugscheider [31] untersucht. Dabei wiesen NiBSi-Legierungen auf. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass der Anstieg des Si-Gehaltes zur Versprödung der verschleißfesten Oberflächen durch die Bildung von Ni₃Si und Ni₅Si₂ führt, da diese Phasen eine zu geringe Haftung in der Matrix vorfinden. Der Ni-Mischkristall befand sich im Zustand der Grenzlöslichkeit für Silizium.

Van Acker et al. [35] untersuchten den Einfluss der Teilchengröße und Verteilung von W-Carbiden auf die Verschleißbeständigkeit von lasergeschweißten WC/NiBSi Beschichtungen auf niedriglegiertem Stahl. Sie stellten fest, dass der intrinsische Druckspannungszustand der aus Ni und Ni₃B bestehenden Ni-Matrix nicht vom Gehalt oder der Größe der W-Carbide beeinflusst wurde. Druckspannungen in der Ni-Matrix begünstigten demzufolge eine gute Kohäsion zwischen Carbiden und Matrix. Weiterhin stellten diese Autoren [35] fest, dass der Einfluss von Gehalt und Größe der W-Carbide auf die Abrasionsbeständigkeit von WC/NiBSi Beschichtungen von der Verschleißart abhängig ist. Zudem soll eine kugelige Form der W-Carbide die Gefahr der Risseinleitung an scharfen

Kanten der Carbidteilchen minimieren. Liao et al. [36] wiesen dagegen an thermisch gespritzten WC/Co Beschichtungen nach, dass Zugeigenspannungen der Matrix den abrasiven Verschleißwiderstand reduzieren. Eine Zugabe von Chrom erhöht laut Lebaili et al. [37] die Korrosions- und Temperaturbeständigkeit von NiBSi-Legierungen durch die Bildung beständiger Cr-Carbide und Boride, wobei die Boridphasen dabei hauptsächlich für eine hohe Warmhärte verantwortlich sind. Seliga [28] führte Untersuchungen zur Strukturstabilität von Ni-Basislegierung für Rotorwellen in Dampfturbinen durch. Er postulierte, dass in Ni-Basislegierungen ab einem Borgehalt von 0,03 % harte block- oder halbmondförmige M₃B₂-Boride mit tetragonalem Gitter auftreten, die sich an den Korngrenzen befinden können. Zudem fördert die Existenz von Wolfram das Auftreten topologisch dichtgepackter intermetallischer Phasen sowie die Bildung von M6C-Carbiden. Bei Untersuchungen zur Festigkeitsoptimierung hochverschleißbeständiger Schutzschichten wurde am Beispiel von mittels PTA hergestellten unverstärkten NiBSi- und NiCrBSi-Auftragschweißungen eine um ca. 20 HRC geringere Oberflächenhärte der chromfreien Variante ermittelt [38]. Theiler et al. [39] untersuchten die Gefügeausbildung und physikalischen Eigenschaften von gradierten chromcarbidverstärkten Ni-Basislegierungen, die mittels Laserstrahl-Pulverbeschichten hergestellt wurden. Sie stellten fest, dass der E-Modul der Variante NiCrBSi-Cr₃C₂ aufgrund der höheren Festigkeit der Matrixlegierung größer war als der des Verbundes NiBSi-Cr₃C₂ (Bild 6).



Bild 6: E-Modul in Abhängigkeit vom zugegebenen Cr_3C_2 für die Metall-Hartstoff-Kombinationen NiBSi- Cr_3C_2 und NiCrBSi- Cr_3C_2 [39]

2.2.3 Metallische Hartstoffe

Eine gute thermische und elektrische Leitfähigkeit und der für Metalle charakteristische positive Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes sowie ein meist breiter Homogenitätsbereich der vorkommenden Phasen legen es nahe, metallische Hartstoffe als intermetallische Phasen (geordnete Einlagerungsmischristalle) anzusehen [40]. Solange das Verhältnis der Atomradien der nichtmetallischen und der metallischen Komponente innerhalb der durch die *Häggsche* Regel gegebenen Grenzen 0,41 < r_x/r_{Me} < 0,59 liegt, bilden sich geordnete Einlagerungsstrukturen vom NaCl-Typ [41]. Tabelle 2 enthält wichtige Eigenschaften bedeutender metallischer Hartstoffe.

Für die Hartmetallfertigung ist das Wolframcarbid die wichtigste Hartphase. Anwendung findet es weiterhin als Anodenwerkstoff in Brennstoffzellen sowie als Katalysator in einigen chemischen Syntheseprozessen. Insbesondere sein hoher Elastizitätsmodul, die für keramische Stoffe hohe Bruchzähigkeit von ca. 6 MPa⁺ m^{1/2} und die gute Benetzbarkeit durch Metalle der Eisengruppe sind bedeutend [41]. Die Härte einkristalliner Monowolframcarbide ist stark anisotrop und befindet sich deutlich unterhalb der von TiC. Härte und Festigkeit gesinterter polykristalliner Hartstoffe sind abhängig von

den Gefügeeigenschaften, d.h. von der Anzahl und Orientierung der Kristallite. Formkörper aus metallischen Hartstoffen können durch Sintern oder heißisostatisches Pressen (HIP) hergestellt werden. Ihr Einsatz ist jedoch aufgrund ihrer hohen Sprödigkeit durch das Fehlen von Binderphasen eingeschränkt. Aufgrund einer Oxidationsbeständigkeit bis 1700 °C wird Molybdänsilizid als Hochtemperaturheizleiter genutzt [41]. Zirkonium- oder Titanborid werden als hochtemperaturbeständige Hartstoffe bei der Herstellung von Verdampfern für Aluminium verwendet.

Hartstoff	Dichte [g/cm ³]	T _S [K]	Vickershärte [10 N/mm ²]	E-Modul [GPa]
WC	15,7	2720	1780^*	700
TiC	4,93	3150	3000 HV 0,05	450
TaC	14,48	3880	1600 HV 0,05	285
VC	5,36	2810	2095^{*1}	420
NbC	7,56	3500	1960^{*1}	390
ZrC	6,73	3530	2930^{*1}	350
HfC	12,3	3890	2910^{*1}	350
Cr_3C_2	6,68	1890	1300 HV 0,05	370
Mo ₂ C	9,18	2410	1500 HV 0,05	530
UC	12,97	2310	920^{*1}	-
TiN	5,43	3200	1990^{*1}	250
ZrN	7,09	2980	1520^{*1}	-
TiB ₂	4,5	2980	3300^{*1}	530
ZrB_2	6,17	3040	2250^{*1}	345
TiSi ₂	4,39	1530	890 ^{*1}	260
MoSi ₂	6,27	2030	1200^{*1}	260

Tabelle 2: Eigenschaften metallischer Hartstoffe [41]

^{*}) Mittelwert für einkristallines Monowolframcarbid, starke Anisotropie der Härte, nach *O. Rüdiger* für Basisfläche 2200 HVM, für Prismenflächen 1300 HVM; beim Polykristall ist die Härte stark von der Kristallitgröße abhängig.

^{*1}) keine Prüfkraft angegeben

Als vorteilhafte Eigenschaften der metallischen Hartstoffe sind eine hohe Härte (starke Wechselwirkung zwischen Metall- und Nichtmetallatomen), hohe Verschleißbeständigkeit, hohe Schmelztemperatur, chemische Beständigkeit und eine gute thermische sowie elektrische Leitfähigkeit zu nennen. Ein wesentlicher Nachteil ist ihre hohe Sprödigkeit, die auf komplexe Kristallstrukturen zurückzuführen ist.

Bild 7 verdeutlicht die Lage wichtiger Hartstoffe und Verbundwerkstoffe in Abhängigkeit von ihrer Biegebruchfestigkeit und Härte.

In nichtmetallischen Hartstoffen herrschen Bindungsverhältnisse vor, die von rein kovalenter Bindung (Diamant) über kovalente Bindung mit Anteilen an Ionenbindung bis zu überwiegender Ionenbindung (Al_2O_3) reichen (Bild 8).



Bild 7: Biegebruchfestigkeit und Härte technisch bedeutsamer Hartstoffe und Hartstoffverbunde [42]



Bild 8: Bindungscharakter unterschiedlicher Hartstoffe [43]

2.2.3.1 Wolfram und dessen Carbide

Wolfram existiert in der Natur als Wolframit, einem komplexen Fe-Mn-W Oxid und als Scheelit, einem Ca-W Oxid [44]. Es besitzt eine ausgezeichnete Korrosionbeständigkeit gegenüber den meisten Säuren auch bei hohen Temperaturen [45].

Wolfram (krz, $\rho_{20^{\circ}C} = 19,3 \text{ g/cm}^3$) hat den höchsten Schmelzpunkt (T_s = 3420 °C) und den geringsten Dampfdruck aller Metalle [46]. Es besitzt eine hohe Warmfestigkeit, geringe thermische Dehnung und hohe Wärmeleitfähigkeit. Eine hohe Härte (Mohs-Härte 7,5), der hohe E-Modul ($E_{20^{\circ}C} = 410$ GPa), die hohe Kriechfestigkeit, das hohe Absorptionsvermögen für ionisierende Strahlung sowie die hohe Korrosionsbeständigkeit gegen Säuren und Metallschmelzen sind weitere positive Eigenschaften dieses Refraktärmetalls. Bis zu einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % ist Wolfram korrosionsbeständig, darüber kann Muldenkorrosion auftreten [46]. Es ist bei Raumtemperatur spröde, wobei die Spröd-duktil-Übergangstemperatur durch Verformung und Legieren (mit Rh) zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden kann. Mit zunehmendem Verformungsgrad steigt die Festigkeit des Wolframs an. Im Gegensatz zu anderen Metallen nimmt auch die Duktilität zu. Da zwischen 1100 °C und 1400 °C Rekristallisation auftritt, ist W nur bedingt schweißbar (Sprödbruchgefahr). In sauerstoffhaltigen Gasen setzt über 500 °C eine starke Oxidation ein, ab 850 °C ist immer mit einer Sublimation von Wolframtrioxid zu rechnen [46]. Mit den Edelgasen Stickstoff und Wasserstoff tritt bis zu höchsten Temperaturen keine Reaktion auf. Gegenüber Graphit setzt über 1200 °C eine Karburierung ein. Das Verhalten gegenüber Metallschmelzen (z.B. Ni) ist unbeständig. Wolfram zeigt eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Verureinungungen, wie O, N und C, da diese die Spröd-duktil-Übergangstemperatur erhöhen und damit die Gefahr der Kaltbrüchigkeit vergrößern.

Bild 9 stellt das von Kurlov und Gusev nach Untersuchungen von Phasenumwandlungen des Diwolframcarbids W₂C modifizierte Phasendiagramm des binären Systems W-C [47] dar. Die Hauptphase im System W-C ist das hexagonale Monowolframcarbid δ -WC ($P\overline{6}m^2$), in dem die W- und C-Atome ein einfaches hexagonales Teilgitter bilden (Bild 9, unten). Die C-Atome sitzen in zentraler Position auf trigonal-prismatischen Zwischenräumen des W-Teilgitters, d.h. in asymmetrischer Position (1/3, 2/3, 1/2). In der Literatur [48] wird erwähnt, dass diese Phase keine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung (6,13 Gew.-% Kohlenstoff) zeigt und schwach paramagnetisch ist. Kurlov et al. [48] stellten fest, dass hexagonales δ -WC aufgrund fehlender Veränderungen in der Elektronenstruktur keine Phasenumwandlung im Temperaturbereich 300-3050 K vollzieht.

Rempel et al. [49] schlussfolgerten aus Ergebnissen der Positronen-Annihilation, dass δ -WC im Normalzustand keine Kohlenstoff-Leerstellen aufweist.

Das Diwolframcarbid W₂C gehört der Gruppe der nichtstöchiometrischen interstitiellen Verbunde an. Der Homogenitätsbereich reicht bei ca. 3000 K von WC_{0.34} bis WC_{0.52} und schrumpft mit fallender Temperatur. Derzeit sind vier polymorphe Modifikationen von W₂C bekannt. In allen Modifikationen formen die W-Atome ein hexagonal dichtest gepacktes Metall-Teilgitter, in welchem 34-36 % bis 50-52 % oktahedraler Zwischengitterplätze durch C-Atome besetzt werden können und die verbleibenden Zwischenräume unbesetzt bleiben [47]. In Abhängigkeit von der Verteilung der C-Atome und strukturellen Leerstellen kann die W₂C Phase ungeordnet bei hohen Temperaturen und geordnet bei tiefen Temperaturen vorliegen. Die Hochtemperaturphase β -W₂C weist eine hexagonale Struktur (*P*6₃ /*mmc*) des Typs L'3 mit einer ungeordneten Anordnung der C-Atome und strukturellen Leerstellen im nichtmetallischen Teilgitter auf (Bild 10 a). Diese Phase ist stabil im Temperaturbereich 2300-2400 K oder 2670-2700 K bis zum Schmelzpunkt bei 3000-3050 K. Die drei geordneten Phasen des Diwolframcarbids [47] besitzen folgende Kristallstrukturen:

- orthorhombisches β '-W₂C (sp.gr. 60, *Pbcn* $(D^{l_2}_{h})$) mit Mo₂C Struktur (Bild 10 b)
- rhombohedrales β ''-W₂C (sp. gr. 164, *P*3*m*1 (D_{3d}^3)) mit C6 (anti-CdI2) Struktur (Bild A2 a)
- trigonales ε -W₂C (sp. gr. 162, P31m ($D^{1}3d$) mit ε -Fe₂N Struktur (Bild A2 b).



Bild 9: Modifiziertes Phasendiagramm im System W-C nach Kurlov und Gusev (oben, [47]) sowie hexagonale Kristallstruktur der δ -WC Phase (unten, [50])

Entgegen den in der Vergangenheit häufig getroffenen Aussagen [51, 52, 53, 54, 55], dass es unterhalb von 1523 K zu einer Zersetzung der W₂C Phase kommt, stellten Gusev et al. [47] durch thermische Auslagerungen dieser Phase bei 1370 K fest, dass W₂C im Temperaturbereich 3050-1370 K thermodynamisch stabil ist und keiner Phasenumwandlung in W und δ -WC unterliegt. Im Bereich 2300-1370 K tritt W₂C einzig als geordnete trigonale Modifikation (ε -W₂C) auf.



Bild 10: Elementarzellen der Modifikationen β -W₂C und β '-W₂C des Diwolframcarbids [47]

- (a) ungeordnete β -W₂C Phase (1 W-Atome, 2 statistisch mit C-Atomen besetzte Plätze im nichtmetallischen Teilgitter)
- (b) geordnete orthorhombische β '-W₂C Phase im Basisgitter (1 W-Atome, 2 C-Atome, 3 Leerstellen im nichtmetallischen Teilgitter)

In guter Übereinstimmung mit den theoretischen Grundlagen ergaben sich folgende Phasenumwandlungen für die W₂C Phase: ungeordnete hexagonale (*P63 /mmc*) Phase β -W₂C \rightarrow geordnete trigonale (*P31m*) Phase ϵ -W₂C. Bei Temperaturen unterhalb von 1370 K wandelt ϵ -W₂C in die orthorhombische Modifikation β '-W₂C um.

Da Wolframcarbid zu den verschleißbeständigsten Hartstoffen zählt, ist es in der Schweißtechnik für abrasive Verschleißanwendungen von großer Bedeutung. Dabei wird einerseits hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes zwischen Monowolframcarbid (\delta-WC bzw. WC) und zweiphasigem Wolframschmelzcarbid (WSC \rightarrow W₂C + δ -WC) unterschieden. Andererseits wird die herstellungsbedingte Carbidform in eckig (blockig oder gebrochen) und sphärisch (kugelig) unterteilt. Monowolframcarbid wird derzeit ausschließlich als makro- und polykristalliner Hartstoff in blockiger Form verarbeitet, während Wolframschmelzcarbide auch in sphärischer Form im Verschleißschutz Verwendung finden. Monowolframcarbid wird durch Karburierung von W-Pulver nach Mischen mit Ruß unter Wasserstoff bei 1400-1800°C (sehr grobe Carbide auch bis 2000°C) gewonnen [17]. Die Prozessparameter (Reinheit des Wasserstoffs, Temperatur) beeinflussen wesentlich die Teilchengröße und deren Verteilung im Reaktionsprodukt. Günstig ist die Verwendung eines W-Pulvers, dessen Teilchengröße der angestrebten WC-Teilchengröße entspricht, da die Steuerung der Hartmetallkorngröße über die Zerkleinerung beim Mahlen zu unregelmäßigen Gefügen führt. Der Kohlenstoffgehalt des WC ist in den Grenzen von 6,00 bis 6,20 Masse-% zu halten. Die direkte Umsetzung von WO3 und Ruß zu WC wird zur Herstellung nanoskaliger WC-Pulver genutzt. Die in dieser Arbeit verwendeten blockigen W-Carbidpulver (WC und WSC) wurden im Kokillenguss hergestellt. Über eine mechanische Fraktionierung des Stangenmaterials in mechanischen Brechern und nachfolgender Siebung erfolgte die Einstellung der erforderlichen Hartstoffgröße. Da hierbei eine hohe mechanische (dynamische) Beanspruchung der W-Carbide auftrat, waren Vorschädigungen wahrscheinlich. Kugelige WSC lassen sich mittels Gasverdüsen oder durch Umschmelzen blockiger WSC erzeugen. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten kugeligen WSC erfolgte durch Gasverdüsen. Da jedes WSC-Teilchen separat mit sehr hoher Geschwindigkeit im voreingestellten Teilchengrößenbereich erstarrte, war eine mechanische Vorschädigung nicht zu erwarten. Infolgedessen bildete sich ein sehr feines martensitisches WSC-Gefüge aus, das in der Literatur vereinzelt als "Fiedrigkeit" bezeichnet wird [21, 56, 18]. Die blockigen WSC besitzen dagegen aufgrund langsamerer Erstarrung in der Kokille meist gröbere Gefüge geringerer Härte.

Monowolframcarbide weisen aufgrund ihrer Einphasigkeit und der hp-Kristallstruktur geringere Härte- und Zähigkeitswerte als die WSC auf. Die mechanischen Eigenschaften eines WC sind abhängig von der Anzahl, Größe und Orientierung der δ-WC-Kristallite. Durch eine höhere Härte und geringere Bruchzähigkeit der hexagonal dichtest gepackten W2C Phase im WSC ist deren Rissanfälligkeit höher gegenüber δ -WC. Diese hohe Sprödigkeit bildete die Grundlage dafür, dass W₂C immer in Kombination mit der zäheren δ-WC Phase in Form der Wolframschmelzcarbide für Verschleißzwecke angewendet wird. δ -WC-Kristallite sind laut Exner [57] anisotrop in den meisten ihrer Eigenschaften. Eine regellose Orientierung der WC-Teilchen in einer geschweißten Beschichtung führt jedoch bei regelmäßiger Carbidverteilung laut Sacks [45] zu quasiisotropem Verhalten. Mit ca. 2000 HV0,1 ist die Härte der Monowolframcarbide deutlich geringer als die der WSC [21, 58, 59, 60, 61]. Als Hauptursache für die unterschiedlichen Bruchmechanismen in grob- und feinkörnigen Legierungen auf WC-Co Basis wird von Jia et al. [62] eine Festigkeitsabnahme der Wolframcarbide mit zunehmender Größe des Einzelteilchens angegeben. Monowolframcarbid ist in vielen Partikelgrößen kommerziell erhältlich. Als Hartstoffzusatz für schweißtechnische Zwecke eignet sich vor allem makrokristallines WC, wobei dessen Vorteile in einer hohen Duktilität und thermischen Stabilität bei hoher Härte begründet sind. Um die Bildung von unerwünschtem Graphit, W und W₂C zu vermeiden, wird ein Kohlenstoffgehalt von ca. 6,13 Gew.-% (stöchiometrische Zusammensetzung von δ -WC) angestrebt. Hinsichtlich der schweißtechnischen Verarbeitung, bei der Temperaturen oberhalb von 1200 °C auftreten können, stellt die im Vergleich zu den WSC höhere thermische Stabilität der WC einen wesentlichen Vorteil dar, da hierdurch eine thermische Zersetzung unterbunden wird. Wu et al. [63] postulierten zudem, dass WC einen geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine gute Plastizität sowie Benetzbarkeit von Metallschmelzen besitzt. Eine polymorphe Umwandlung von reinem δ -WC in γ -WC_{1-x} tritt erst bei Temperaturen von 2735 ± 5 °C auf, während δ -WC + C bereits bei 2720 ± 5 °C durch eine eutektoide Reaktion in γ -WC_{1-x} umwandelt. Der metallische Bindungscharakter des WC ist verantwortlich für die vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und die hervorragende Benetzbarkeit durch schmelzflüssige Metalle [64]. Laut Engqvist et al. [65] variiert die Mikrohärte des δ -WC-Einkristalls aufgrund der stark anisotropen Kristallstruktur im Bereich 1300-2300 HV0,05. Schedler [64] postulierte, dass die WC-Teilchen nach dem Schweißprozess aufgrund signifikanter Unterschiede des Wärmeausdehnungskoeffizienten von Hartstoffen und Matrixlegierung unter Druckeigenspannungen stehen und die Binderphase Zugeigenspannungen aufweist.

Das für schweißtechnische Zwecke eingesetzte WSC-Pulver besitzt in der Regel C-Gehalte von 3,8 bis 4,2 Gew.-%. Dies entspricht laut W-C Zustandsdiagramm Phasenanteilen von 20-22 Gew.-% δ -WC und 73-80 Gew.-% W₂C. Erwünscht ist ein möglichst feinmartensitisches WSC-Gefüge (WC/W₂C), da nur hierbei eine hohe Härte (> 2500 HV0,1), Bruchzähigkeit (WSC-kugelig: K_{IC} = 7 ± 1,3 MPa · m^{1/2}) und damit Abrasionsbeständigkeit erwartet wird [66, 67, 68]. Porenbildung, Verunreinigungen (z.B. Fe) und Graphitausscheidungen wirken sich negativ auf die Verschleißresistenz der WSC aus [21]. Bei deren Herstellung wird daher ein möglichst geringer Gehalt an freiem C im Promillebereich angestrebt. Für die schweißtechnische Verarbeitung ist zu beachten, dass sich das Phasengemisch des WSC aufgrund einer Zwangslösung des Kohlenstoffes nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Infolgedessen kann die während des Schweißens auftretende Erwärmung der WSC zur diffusionsbedingten Zersetzung führen. Die aus den Kristallstrukturen berechnete theoretische Dichte der kohlenstoffreicheren δ -WC Phase (hp) beträgt 15,67 g/cm³ (β -W₂C (hdp) 17,14 g/cm³).

Zu Beginn der Verwendung im Verschleißschutz kamen herstellungsbedingt vor allem blockige WSC zum Einsatz. In den vergangenen 25 Jahren ist jedoch aufgrund von einigen Patentansprüchen [69, 70, 71] ein Trend hin zu kugeligen Carbidformen erkennbar, da diese vorteilhafte Verschleißeigenschaften besitzen soll. Monowolframcarbid wird in der industriellen Anwendung in Europa aufgrund seiner geringeren Härte wenig Bedeutung zugestanden, während es in den USA für Verschleißschutzzwecke angewendet wird. Eine höhere thermische Stabilität dieser Carbidart erscheint jedoch insbesondere im Hinblick auf die schweißtechnische Verarbeitung bedeutsam. Bild 11 stellt den Zusammenhang von Bruchzähigkeit und Härte für bedeutende Hartphasen gegenüber. Das WSC besitzt trotz einer hohen Härte im Bereich von NbC oder CrB_2 eine wesentlich höhere Bruchzähigkeit als diese.



Bild 11: Bruchzähigkeit und Härte charakteristischer Hartphasen bei Raumtemperatur [66]

Eine hohe Korrosionsbeständigkeit der Wolframcarbide ist auf deren Position (edel) in der elektrochemischen Reihe zurückzuführen. Voorhies [72] bzw. Ghandehari [73] studierten das korrosive Verhalten von Monowolframcarbid in schwefel- bzw. phosphorsäurehaltigen Lösungen, wobei unter dort definierten Bedingungen eine Oxidation von WC auftrat. Vorrhies [72] stellte weiterhin den signifikanten Einfluss von Kohlenstoff auf die Korrosionsgeschwindigkeit der WC durch einen Vergleich zwischen reinem Wolfram und Wolframcarbid dar. Laut Tomlinson et al. [74] wird die Oxidation von Wolframcarbid erst ab Potenzialen oberhalb von 500 mV signifikant.

2.2.3.2 Auflösungsverhalten von Wolframschmelzcarbid in Metallschmelzen

Die durch thermische Beanspruchung auftretenden Auflösungsmechanismen der Wolframschmelzcarbide sind bei der Erzeugung von hartstoffhaltigen Verschleißschutzsschichten von immenser Bedeutung. Eine gleichmäßige Verteilung und geringe Anlösung der WSC wird als Idealzustand angenommen [75]. Die praktische Umsetzung dieser Forderung ist nach [76] über eine angepasste Kombination zwischen Wärmeverhältnissen und WSC-Korngröße möglich, da hiermit die Diffusionsvorgänge in die Matrix gesteuert werden können. Als Matrixwerkstoffe haben sich Hartlegierungen auf der Basis von Fe, Co und Ni etabliert. Da in dieser Arbeit eine NiBSi-Matrixlegierung Verwendung findet, wird im Folgenden auf bekannte Wechselwirkungen der WSC mit Ni-Basislegierungen eingegangen.

WSC weisen in NiBSi-Werkstoffen im Gegensatz zu Fe-Basislegierungen keine ausgeprägte Wechselwirkungszone auf [76]. Zerklüftete WSC-Ränder deuten jedoch auf eine Beeinflussung von WSC und Matrix hin, wobei die beeinflusste Zone bei kleineren Teilchen stärker ausgeprägt ist. Der für den Carbidzerfall nötige Wärmeübertrag je Zeit ist proportional zur Kontaktfläche Matrix/Carbid. Die WSC-Teilchentemperatur wird von der übertragenen Wärmemenge und der Wärmekapazität des WSC bestimmt [76]. Da die Wärmekapazität näherungsweise proportional zum Partikelvolumen ist, wird die für den WSC-Zerfall notwendige Temperatur schneller in kleineren WSC mit relativ zum Volumen großen Oberflächen erreicht. Luft et al. [77] führten die starke Zerklüftung der WSC-Oberfläche hauptsächlich auf die vorzugsweise Auflösung der W₂C-Phasen zurück, wodurch WC-Kristallite freigelegt werden. Bouaifi et al. [76] beobachteten an größeren WSC als Vorstufe zu der zerklüfteten Oberfläche eine besonders kohlenstoffreiche W-Carbidzwischenphase. Die insbesondere um kleinere WSC beeinflusste NiBSi-Matrix zeigte Veränderungen hinsichtlich der Bor- und Siliziumverteilung, wobei Bereiche geringer Si-Konzentration stets hohe B-Gehalte besaßen. Diese Bereiche stellen laut [76] Ni-B Phasen dar, während eine Homogenisierung der Si-Verteilung in der Umgebung stark beeinflusster WSC auf amorphe Ni-B-Si Phasen hindeutet. Luft et al. [77] stellten durch Untersuchungen an WC/Co und WSC-haltigen Ni- und Co-Basislegierungen für beide Carbidarten ein Erstarrungsgefüge aus dendritischem Ni-Mischkristall und einem interdendritischen Eutektikum mit feinverteiltem Ni₃B fest. Enthält die Ni-Basislegierung zusätzlich Cr, so verändert sich das Auflösungsverhalten der WSC. Das Cr verbindet sich mit dem aus den WSC diffundierten C-Atomen zu Cr₇C₂₃ [78]. Neben dieser Hartphase wurden W-C-Phasen identifiziert, die insgesamt zu einer Steigerung der Verschleißfestigkeit beitragen können. Das Erscheinungsbild der WSC in einer NiCrBSi-Matrix war durch einen feinen kohlenstoffverarmten Saum am Rand der WSC gekennzeichnet [78]. In [38] wurde der Einfluss des WSC-Gehaltes (10-60 Gew.-%) auf die Makrohärte und Abrasionsbeständigkeit von NiBSi- und NiCrBSi-Auftragschweißungen untersucht. Die Beschichtungen mit NiCrBSi-Matrix wiesen bei gleichen WSC-Gehalten geringere Makrohärten und Verschleißwiderstände (Miller-Test) als die NiBSi-Schichten auf. Weiterhin wurde postuliert, dass die plastische Durchbiegung einer NiBSi-Beschichtung bis zu einem WSC-Gehalt von 50 Gew.-% deutlich geringer als die einer NiCrBSi-Schicht war, während beide Matrixwerkstoffe ab Carbidgehalten von 50 Gew.-% nur noch minimale plastische Verformungen zulassen. Bis zu einem WSC-Gehalt von 30 Gew.-% stellten die Autoren [38] eine geringere Biegebruchfestigkeit der chromfreien Variante fest, während bei 50 Gew.-% die NiBSi-Matrix eine größere Biegefestigkeit zeigte. Frumin et al. [34] stellten in Untersuchungen zum Einfluss von Kohlenstoff, Eisen, Bor und Silizium auf Ni-Cr-B Auftraglegierungen fest, dass die Existenz von Eisen die Verspannung des Matrixgitters nahezu aufhebt, wodurch es zu einer Enthärtung der Auftragung kommt. Van Acker et al. [79] wiesen durch Untersuchungen zum Einfluss der Größe und Verteilung von Wolframcarbiden auf die Verschleißbeständigkeit von lasergeschweißten WC/NiBSi-Schichten nach, dass der intrinsische Spannungszustand der Ni-Matrix nicht durch den Gehalt oder die Größe der Carbide beeinflusst wird. Zudem soll sich der Druckspannungszustand der NiBSi-Matrix vorteilhaft auf die Kohäsion mit den WC-Teilchen auswirken. Es wurde weiterhin [79] postuliert, dass Unterschiede hinsichtlich der dort aufgetretenen Verschleißbeständigkeiten oder Härtewerte nicht auf diesen Spannungszustand zurückzuführen sind, obwohl bekannt ist, dass Zugspannungen den abrasiven Verschleißwiderstand von z.B. thermisch gespritzten WC/Co Beschichtungen reduzieren können. In [80, 81] wurden zahlreiche Untersuchungen zum Auflösungsverhalten der W-Carbide in Ni-Basislegierungen durchgeführt. Demnach verstärkte sich deren Auflösung mit steigendem Bor- und Siliziumgehalt der Matrixlegierung sowie durch eine Abnahme der Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze. Zudem soll Eisen die Kohlenstoffdiffusion aus den W-Carbiden fördern und somit zu einer stärkeren Carbidauflösung bei der schweißtechnischen Verarbeitung beitragen [80]. Bouaifi et al. [82] wiesen durch PTA-Schweißversuche mit WSC-verstärkten NiBSi-Pulvergemischen bei erhöhten Prozesstemperaturen eine Auflösung der WSC unter Bildung blockiger WC nach. Ein Anstieg der Rissanfälligkeit mit zunehmender W-Carbidauflösung wurde von Luft et al. [77] beim Laserauftragschweißen einer borarmen, chromfreien Ni-Basislegierung mit grobkörnigen WSC festgestellt. Vereinfachende Modelle zur Voraussage der Carbidauflösung in metallischen Matrixlegierungen wurden von Bouaifi [75] und Plegge [22] für sphärische W-Carbide aufgestellt.

2.3 Tribologie

Die Tribologie ist ein interdisziplinäres Fachgebiet zur Optimierung mechanischer Technologien durch Verminderung reibungs- und verschleißbedingter Energie- und Stoffverluste. Reibung und Verschleiß sind keine reinen Materialeigenschaften sondern Systemeigenschaften, die stets eine Analyse und Berücksichtigung der vielfältigen Parameter und Einflussgrößen des betreffenden tribologischen Systems erfordern. Zentrale Begriffe der systematischen Methodik sind die Systemfunktion und die Systemstruktur (Bild 12). Ein System ist ein durch Funktion und Struktur verbundenes Gebilde, das von seiner Umgebung abgegrenzt ist. Die von der Systemstruktur getragene Systemfunktion besteht in der Überführung operativer Eingangsgrößen in funktionelle Ausgangsgrößen [83].



Bild 12: Systematische Methodik nach Czichos [83]

Die Systemstruktur (Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff, Umgebungsmedium) ist als Gesamtheit aller Systemelemente, ihren Eigenschaften und Wechselwirkungen zu verstehen. Die Funktion von Tribosystemen wird über Wirkflächen realisiert, die durch funktionelle Kräfte und Relativbewegungen tribologischen Beanspruchungen ausgesetzt sind. Reibung und Verschleiß resultieren aus Dissipationseffekten in lokal und temporär stochastisch verteilten Mikrokontakten innerhalb der geometrischen Kontaktfläche in Abhängigkeit vom Beanspruchungskollektiv (Kräfte, Geschwindigkeit, Beanspruchungsdauer, Temperatur) und der Systemstruktur. Bild 13 verdeutlicht die von Czichos angegebenen Dimensionsbereiche tribologischer Prozesse.



Bild 13: Dimensionen tribologischer Prozesse (nach Czichos [83])

2.3.1 Verschleiß, -arten und -mechanismen

Verschleiß ist gemäß DIN 50320 [84] als fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch tribologische Beanspruchungen, d.h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers definiert. Damit ist der Begriff Verschleiß gegen andere Arten der Oberflächenveränderung, wie Korrosion oder mechanischer Bearbeitung, eindeutig abgegrenzt. Das mögliche Verschleißspektrum eines tribologisch beanspruchten festen Körpers lässt sich gemäß Czichos [83] in die in Bild 14 dargestellten Reibungszustände gliedern. Nach einer Festlegung der International Research Group on Wear of Engineering Materials (IRG-OECD) [83] gilt bei Grenz- und Mischreibung als Grenzwert zwischen schwerem Verschleiß (severe wear) und mildem Verschleiß (mild wear) ein Verschleißkoeffizient von 10⁻⁶ mm³/N⁻m. Festkörperreibung entsteht bei unmittelbarem Kontakt fester Körper, wobei nach einem Modell der Kontaktmechanik von Popov [85] die Anzahl der Mikrokontakte bei Festkörperkontakt etwa linear mit der Normalkraft zunimmt. Bei Grenzreibung sind die Oberflächen der Reibpartner mit einer molekularen Grenzschicht (Adsorptionsschicht) bedeckt und die Belastung wird von kontaktierenden Rauheitshügeln aufgenommen. Eine Relativbewegung verursacht eine Scherung, die überwiegend in den adsorbierten Molekülen erfolgt. Bei Flüssigkeits- bzw. Gasreibung liegt ein die Reibpartner vollständig trennender flüssiger bzw. gasförmiger Film vor. Die Koexistenz von Festkörper- und Flüssigkeitsreibung wird als Mischreibung bezeichnet. Dabei wird die Belastung sowohl vom Grenzschichtfilm als auch von kontaktierenden Rauheitshügeln aufgenommen. In Abhängigkeit von der Struktur des tribologischen Systems und der Kinematik der tribologischen Beanspruchung wird das Verschleißgebiet in unterschiedliche Verschleißarten, z.B. Gleitverschleiß, Wälzverschleiß, Stoßverschleiß, Furchungsverschleiß, Spülverschleiß gegliedert.



Bild 14: Verschleißspektrum für Reibungszustände tribologischer Systeme (nach Czichos [83])

Als Verschleißmechanismen werden die im Kontaktbereich eines tribologischen Systems ablaufenden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen bezeichnet. Diese lösen dissipative Elementarprozesse und schließlich stoffliche und energetische Veränderungen aus. Verschleißprozesse gehen von im Kontaktbereich lokal und temporär stochastisch verteilten Mikrokontakten aus. Deren Verschleißbeitrag ist von der Struktur des tribologischen Systems und vom Beanspruchungskollektiv abhängig. Eine vereinfachende Darstellung der elementaren Verschleißmechanismen zeigt Bild 15. Adhäsion beruht auf lokaler Verschweißung sich berührender Oberflächen infolge molekularer und atomarer Wechselwirkungen. Die Festigkeit der entstehenden Haftverbindung kann sich von derer der Reibpartner unterscheiden. Das durch die Relativbewegung der Oberflächen bedingte Abscheren dieser "Kaltschweißung" wird als adhäsiver Verschleiß bezeichnet.



Bild 15: Vereinfachte Illustration grundlegender Verschleißmechanismen [83]

Abrasion tritt bei mechanischer (gleitender) Beanspruchung zwischen Reibpartnern unterschiedlicher Härte auf. Dabei kann die weichere Oberfläche durch Rauheiten der härteren Oberfläche oder durch mineralische Teilchen gefurcht werden. Folgende Arten des Materialabtrags treten zwischen einem abrasiv wirkenden Teilchen und einer abrasiv beanspruchten Oberfläche auf [86]:

- Mikropflügen: Plastische Verformung und Verdrängung eines Werkstoffes zu den Furchenrändern innerhalb einer Verschleißfurche. Materialabtrag tritt im Idealfall nicht auf.
- Mikroermüden: Materialversagen durch Ermüden infolge wiederholter Materialverdrängung zu den Furchenrändern.
- Mikrospanen: Mechanismus, der zum Materialabtrag in Form eines Spans führt, dessen Volumen dem der entsprechenden Verschleißfurche entspricht.
- Mikrobrechen: An Stellen hoher Spannungskonzentration werden Materialbestandteile aus der beanspruchten Oberfläche entfernt.

Im realen Beanspruchungsfall findet meist eine Überlagerung dieser Materialabtragarten statt. Bei abrasiver Beanspruchung duktiler Werkstoffe tritt laut Literatur [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98] häufig eine Kombination aus Mikropflügen und Mikrospanen auf, während in spröden Materialien das Mikrobrechen dominiert. Typische Verschleißerscheinungsformen der Abrasion sind Kratzer, Riefen, Mulden und Wellen. Von Weber [99] wurde postuliert, dass beim Abbauen, Fördern und Aufbereiten von abrasiven Schüttgütern neben Abrasivgleit-, Korngleit-, Hydroabrasiv- und Strahlverschleiß hauptsächlich Abrasivstoßverschleiß vorherrscht. Der dabei auftretende Vorgang der Oberflächenzerrüttung wird durch eine mechanische Wechselbeanspruchung in den Festkörperoberflächen und einer dadurch bedingten Werkstoffermüdung hervorgerufen [100]. Diese geht mit einer durch Rissentstehung und Rissausbreitung bedingten Ablösung von Materialteilchen einher, wobei deren Erscheinungsbild durch Risse, Grübchen- und Schuppenbildung charakterisiert wird [101, 102]. Tribochemische Reaktionen entstehen als Folge der Reibbeanspruchung im Kontaktbereich sich berührender Oberflächenrauheiten durch Verstärkung der chemischen Aktivität mit dem Umgebungsmedium. Eine daraus resultierende Partikel- und Schichtbildung zwischen sich berührenden Oberflächen wird durch reibungsbedingte Temperaturerhöhungen und entstehende Gitterfehler begünstigt. Gleichzeitig verändern sich die Festigkeitseigenschaften der Oberfläche durch die Bildung einer Reaktionsschicht, deren Versagen bei Erreichen einer kritischen Dicke zum spröden Ausbrechen bzw. der Bildung von Verschleißteilchen führen kann [103, 104].
Für den mikroskopischen Bereich gilt bei tribologischer Beanspruchung, dass die Größe der wahren Kontaktfläche, d.h. die Flächensumme der Mikrokontakte näherungsweise der wirkenden Normalkraft proportional ist [83]. Das von Greenwood und Williamson aufgestellte Modell der elastischen Kontaktmechanik wurde von Williams [105] auf die Kontaktmechanik von MEMS (Mikroelektromechanische Systeme) angewendet (Bild 16). Der exemplarische Vergleich von "Makro" und "Mikro" zeigt, dass sich die dissipativen tribologischen Prozesse bei gleicher Flächenpressung im Fall "Makro" auf eine Vielzahl stochastisch wechselnder Mikrokontakte verteilen, während sie bei "Mikro" lokal konzentriert sind.



Bild 16: Analyse der Kontaktmechanik von MEMS [105]

Laut Popov [85] folgt aus der Verschleißgleichung für abrasiven Verschleiß, dass das verschlissene Volumen proportional zum zurückgelegten Verschleißweg und die Verschleißgeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Härte des weicheren Materials ist. Dies gilt jedoch nur bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Unebenheiten des härteren Materials durch das weichere Material gefüllt sind, da sich die Verschleißgeschwindigkeit dann verringert. Der Einfluss der Abrasivhärte auf die Verschleißgeschwindigkeit sei dagegen unwesentlich [85].

Im folgenden Abschnitt wird auf den für diese Arbeit bedeutsamen Abrasivverschleiß mehrphasiger Werkstoffe eingegangen.

2.3.2 Eigenschaften und Detailprozesse des Abrasivverschleißes mehrphasiger Werkstoffe

Abrasiv- oder Furchungsverschleiß ist durch das Eindringen grober Rauheitshügel eines kontaktierenden Körpers oder harter Partikel in die Oberfläche eines tribologisch beanspruchten Werkstoffes gekennzeichnet [106]. Abrasion war in den in dieser Arbeit durchgeführten Verschleißtests der dominierende Mechanismus des Furchungsverschleißes. Es wird zwischen Gegenkörperfurchung (Zwei-Körper-Abrasion: z.B. Ritztest, Schleifpapier-Test) und Teilchenfurchung (Drei-Körper-Abrasion: z.B. Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test) unterschieden (Bild 17, links). Der Strahlverschleiß kann bedingt dem Furchungsverschleiß zugeordnet werden [107]. Nach zum Gahr [108] führt die Gegenkörperfurchung zu höheren Verschleißraten als die Teilchenfurchung, da bei der Teilchenfurchung eine begrenzte Zahl von Partikeln zum Materialabtrag beiträgt. Diese Partikel rollen oder gleiten nur bei einem Kraftschluß über die Oberfläche des Kontaktpartners. Charakteristisch für die Teilchenfurchung ist die Tieflage-Hochlage-Charakteristik [109, 110, 111], welche den Zusammenhang zwischen Härte (H_m) des tribologisch beanspruchten Materials, der Abrasiv-Härte (H_a) und der Verschleißrate zeigt (Bild 17, rechts).

Dabei wird zwischen ein- und mehrphasigen Werkstoffen unterschieden, wobei Mehrphasigkeit als Matrix-Hartstoff-Verbund angesehen werden kann. Charakteristisch für mehrphasige Werkstoffe ist ein breiterer Übergangsbereich als bei einphasigen Werkstoffen. Die Ursache dafür wurde von Herr [112] in einem integralen Härtewert über alle Gefügebestandteile (H_m) gesehen.



Bild 17: Arten des Furchungsverschleißes (links) und Tieflage-Hochlage-Charakteristik (rechts) [108]

Beim Übergang von der Tieflage in den Übergangsbereich überschreitet die Härte des Abrasivs die Härte der Matrix [107], das Gesamtgefüge ist allerdings deutlich härter als das Abrasiv. Durch stetiges Auswaschen der Matrix werden Hartstoffe herausgelöst, welche wiederum zusammen mit den Abrasivpartikeln abrasiv wirken und Bruchvorgänge innerhalb der noch nicht herausgelösten Hartstoffe verursachen können. Im Bereich der Hochlage erfolgt durch eine höhere Abrasivhärte ein simultaner Abtrag von Hartstoffen und Matrix. Für mehrphasige Werkstoffe ist bekannt, dass eine Verringerung des Abstandes zwischen den Hartstoffen und eine Erhöhung von deren Flächenanteil den Beginn des Übergangsbereiches zu größeren H_a/H_m Werten verschiebt, da die Matrix durch die Hartstoffe zunehmend vor der abrasiven Beanspruchung geschützt wird. Die Härte allein ist jedoch zur Bewertung des Abrasivverschleißes keinesfalls ausreichend. Vielmehr bestimmen die Wechselwirkungen von Härte, Duktilität, Bruchzähigkeit, Verfestigungsverhalten und Kristallanisotropie der am Verschleißprozess beteiligten Werkstoffe den Materialabtrag. Deren Wechselwirkungen führen zu den bereits erläuterten Detailprozessen Mikropflügen, Mikrospanen, Mikroermüden und Mikrobrechen. Bei zwei- bzw. mehrphasigen Werkstoffen sind mikrostrukturelle Parameter, wie Größe, Form, Abstand und Verteilung der Hartstoffe sowie die Haftfestigkeit der verschiedenen Phasen verantwortlich für den Verschleißwiderstand des Gesamtverbundes [113]. Desweiteren ist das Verhältnis aus der Größe der Abrasivpartikel zu den Abmessungen der mikrostrukturellen Parameter des Werkstoffes entscheidend für dessen Verschleißbeständigkeit. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Detailprozesse der Abrasion bei mehrphasigen Werkstoffen überlagern. Ein genereller Anstieg des Abrasionswiderstandes tritt bei harten Carbidpartikeln in einer weichen Matrix laut Harsha et al. [114] durch Zunahme der Carbidgröße, einer Verringerung des Verhältnisses aus gleitender Abrasivpartikelgröße zur Carbidgröße, der Reduzierung der mittleren freien Weglänge zwischen den Carbiden, einer Zunahme des Carbidvolumenanteils sowie einer geringen Grenzflächenenergie zwischen Carbiden und Matrix auf. Ein Modell zur Beschreibung des Furchungsverschleißes [115, 116] mehrphasiger Werkstoffe wurde von Herr [112] auf einen Matrix-Hartstoff-Verbund übertragen. Darin wurde prinzipiell angenommen, dass sich die Verschleißrate des Gesamtverbundes aus den spezifischen Verschleißwiderständen der beständigeren Hartstoffe und der weniger beständigen Matrix ergibt. Das hier nicht detailliert beschriebene Modell basiert auf der Annahme unterschiedlicher Normalkraftverteilungen auf die im Werkstoff enthaltenen Phasen. Es wurden die beiden Extremfälle "Equal Pressure" (EP) und "Equal Wear" (EW) angenommen. Im EP-Modus wirkt die Normalkraft auf Hartstoffe und Matrix gleichermaßen, wodurch ein Auswaschen der Matrix dominiert. Im EW-Modus erfolgt die Aufnahme der Kräfte größtenteils von den Hartstoffen, wodurch ein simultaner Abtrag der Hartstoffe und Matrix auftritt. Der spezifische Verschleißwiderstand eines Gesamtverbundes $(W_{S,ges})^{-1}$ befindet sich laut Definition zwischen reinem EP (1) und reinem EW (2).

$$(W_{S,ges})^{-1} = \frac{\Omega_h \cdot \Omega_m}{Vol.\%_h \cdot (\Omega_m - \Omega_h) + \Omega_h}$$
(1)

$$(W_{S,ges})^{-1} = Vol.\%_{h} \cdot (\Omega_{h} - \Omega_{m}) + \Omega_{m}$$
⁽²⁾

mit: Ω_h bzw. Ω_m - spezifischer Verschleißwiderstand der Hartstoffe bzw. der Matrix *Vol.*%_h- prozentualer Hartstoff-Volumenanteil

Diese modellierten Grenzfälle beziehen sich ausschließlich auf das jeweilige Tribosystem. Engqvist [117] wendete dieses Modell erstmalig auf Gegenkörperfurchung an Hartmetallen an. Der Abstand der gemessenen Verschleißwiderstände zu den modellierten Grenzen bestimmte demzufolge den dominanten Abtragmechanismus im jeweiligen Verschleißversuch (Bild 18).

Zum Gahr [108] stellte zur Charakterisierung des Furchungsverschleißes an mehrphasigen Werkstoffen bei Gegenkörperfurchung folgenden empirischen Zusammenhang auf:

$$(W_{S,ges})^{-1} \propto \frac{L_h^{\frac{3}{2}} \cdot Vol.\%_h}{L_{Matrix}}$$
(3)

Nach dieser Abschätzung ist der Anstieg des Verschleißwiderstandes des Gesamtverbundes proportional zur Zunahme der Korngröße der Hartstoffe (L_h) bzw. zur Verringerung der mittleren freien Weglänge der Matrix (L_{Matrix}). Es wird von einem Schutz der Matrix durch die Hartstoffe ausgegangen, wenn die Furchungsbreite die mittlere freie Weglänge der Matrix übersteigt.



Bild 18: Schematische Darstellung des EP- und EW-Modus nach Engqvist [117]

Bezüglich der in dieser Arbeit verwendeten Beschichtungen wurde davon ausgegangen, dass die Matrix den größten Teil der plastischen Verformung aufnahm, da das Hauptlegierungselement Ni aufgrund seiner kfz-Kristallstruktur die besten Voraussetzungen bietet. So können 12 Gleitsysteme (4 dichtest gepackte Gleitebenen in 3 Gleitrichtungen) zur plastischen Verformung aktiviert werden.

Als Maß für die plastische Verformung nach tribologischer Beanspruchung kann die gemittelte Rautiefe R_z der Verschleißfläche herangezogen werden. Mit steigender Furchungstiefe erhöht sich die effektive Kontaktoberfläche und die Intensität der Wechselwirkungen zwischen den abrasiven Partikeln und der Hartmetalloberfläche, wodurch ein Abfall des Verschleißwiderstandes und ein Anstieg der Reibkraft auftritt [112]. Herr [112] stellte in seinen Untersuchungen zur Gegenkörperfurchung von Hartmetallen zudem fest, dass mit zunehmendem kfz-Anteil der Matrix, das bedeutet auch mit ansteigendem Matrixvolumen ein deutlicher Anstieg der Rautiefe und der aufzuwendenden Reibkraft einher ging. Die Eigenschaften der verwendeten Matrix (Zusammensetzung, Verteilung und Haftfestigkeit mit den Hartstoffen) bestimmten demnach mit zunehmendem Volumenanteil den Verschleißwiderstand des Gesamtverbundes. Habig [118] wies im Rahmen von Gleitreibungsexperimenten an Co einen Anstieg der Reibkraft bei der Umwandlung von der hdp-Struktur in die kfz-Struktur nach. Da die hexagonal dichteste Packung die geringste Anzahl an Gleitsystemen zur Verfügung stellt, bestätigte dies den Einfluss der Duktilität der Kontaktpartner auf die Reibkraft.

Bei Hartstoffvolumenanteilen unterhalb von 40 % sollen die Verschleißeigenschaften von WC-Co Hartmetallen mit ultrafeinkörnigen W-Carbiden hauptsächlich durch die Matrix bestimmt sein, da die Hartstoffe aufgrund zu großer Abstände nicht wechselwirkten [112]. Folglich würde deren Verschleißverhalten bei Volumenanteilen oberhalb von 95 % von den Hartstoffeigenschaften bzw. der Festigkeit der Phasengrenzen dominiert. Eine Anwendung des Hall-Petch Mechanismus auf die Matrix wurde aufgrund einer hohen Versetzungsaktivität als sinnvoll erachtet, während die WC-Körner kaum bzw. nur bei hohen Temperaturen Versetzungsbewegung zulassen. Larson-Basse [119] und Roebuck [120] stellten ebenfalls fest, dass der Hauptteil der plastischen Verformung eines Hartmetalls von der Binderphase getragen wird. Den Einfluss des Co-Gehaltes auf die Bruchzähigkeit von WC-Co Hartmetallen zeigt Bild 19.



Bild 19: Bruchzähigkeit von Monowolframcarbid in WC-Co Hartmetallen [121]

In Abhängigkeit von der Partikelgröße der WC steigt die Bruchzähigkeit mit zunehmendem Co-Gehalt, wobei dieser Anstieg bei gröberem Korn steiler ist.

Die Bruchzähigkeit eines WC (4) im WC-Co Hartmetall lässt sich nach Laugier's Modell [122, 123] näherungsweise durch dessen E-Modul (E) und Vickers-Härte (H) berechnen:

$$K_{c} = 2,15 \cdot 10^{6} \left(\frac{E}{H}\right)^{0.6} \left[1 + 0,012 \left(\frac{E}{H}\right)\right]^{-0.6} \left(\frac{1}{H^{1.5}}\right)$$
 [MPa · m^{1/2}] (4)

Sacks [45] untersuchte den Einfluss von Flüssigkeiten auf den 3-Körper-Abrasivverschleiß von WC-Co-Hartmetallen und stellte fest, dass die abrasive Beanspruchung unter feuchten Bedingungen milder als unter trockenen Bedingungen ablief, da unter trockenen Bedingungen höhere Reibungskräfte, Reibungskoeffizienten und Oberflächenrauheiten auftraten. Durch Anwesenheit eines wässrigen Mediums veränderte sich die Kontaktmechanik zwischen dem Abrasivteilchen und der beanspruchten Oberfläche. Verschleißpartikel, die im trockenen Zustand als mikroabrasive Teilchen wirkten, wurden von einer Flüssigkeit aus der Kontaktzone gespült. Weiterhin wurde postuliert [45], dass Suspensionen die Effektivität der Abrasion durch eine Limitierung der Partikelkontakte infolge der Festigkeitsreduzierung in der Kontaktzone zwischen Abrasiv und beanspruchter Oberfläche verringern. Dieser sog. "Schmiereffekt" in der Kontaktzone hatte eine Verringerung der tangential wirkenden Kraft der Abrasivteilchen zur Folge, die in verminderten tangentialen Verformungen (Scherbeanspruchung) unterhalb der beanspruchten Oberfläche resultierten und den Anteil an Oberflächenzerrüttung und damit den Abrasivverschleiß reduzierten. Zudem sei die Tendenz der Abrasivpartikel, in die beanspruchte Oberfläche einzudringen, in Suspensionen geringer, da durch die Reibungsverminderung zwischen Abrasiv und Oberfläche die Schneidwirkung der Abrasivpartikel und damit die Verschleißrate abnehmen. Abrasive Verschleißprozesse erleichtern das Auftreten von Korrosion durch eine Oberflächenvergrößerung sowie Verfestigungseffekte [45].

Tribokorrosion tritt überall dort auf, wo auf Festkörperpaarungen gasförmige oder flüssige Zwischenstoffe korrosiv wirken können [124]. Neben der Haftfestigkeit der gebildeten Korrosionsprodukte an den Grenzschichten ist auch deren Schmierfähigkeit signifikant für die Höhe des schädigenden Angriffs. Da die Verschleißbeanspruchung einen permanenten Abtrag der für die Korrosionsresistenz notwendigen Passivierungsschicht verursacht, sind auch sonst korrosionsbeständige Werkstoffe nicht mehr beständig, da eine Depassivierung der Werkstoffe im Reibkontakt zu einem überproportionalen Anstieg der Werkstoffabtragrate führt [124].

2.3.3 Abrasionsbeständigkeit von Wolframcarbiden

Berns [66] stellte die Steigerung des Verschleißwiderstandes und der Matrixhärte mit zunehmendem Hartphasengehalt fest. Agglomerierte Monowolframcarbide sollen den Verschleißwiderstand gegenüber WSC aufgrund der mit dem porösen Verbund einhergehenden Reduzierung der Bruchzähigkeit vermindern, da verstärkt Mikrobrechen auftritt. Draugelates et al. [78] untersuchten den Einfluss des Hartstoffgehaltes und der Hartstoffgröße von kugeligen WSC auf die Verschleißbeständigkeit von geschweißten Ni- und Co-Basislegierungen im Schleifpapiertest. Die höchste Verschleißbeständigkeit wurde mit einem WSC-Gehalt von 60 % und den größten Carbiden (210-400 µm) erzielt. Som et al. [125] stellten die Aufhärtung einer NiCrBSi-Legierung mit zunehmendem WSC-Gehalt bis auf ca. 800 HV0,1 bei 60 Vol.-% fest. Schreiber [126] postulierte, dass Vanadiumcarbidzusätze die Verschleißbeständigkeit der NiBSi-Matrix durch eine Matrixaufhärtung auf bis zu 1200 HV erhöhen können. Dieser Härteanstieg wurde darauf zurückgeführt, dass sich in der Schmelze gelöstes VC erneut in der Matrix ausschied und sich freies Vanadium mit dem aus den WSC diffundierten Kohlenstoff zu VC verband. Einige Autoren [126] empfehlen zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit der Matrix die Anwendung von NiCrBSi-Legierungen, da der aus dem WSC diffundierende Kohlenstoff zur Bildung von Cr-Carbiden beiträgt, welche die Matrix verfestigen. Andere Quellen [127] ermittelten jedoch in Kombination mit WSC geringere Biegebruchfestigkeiten für NiCrBSi- gegenüber NiBSi-Legierungen. Winkelmann [128] stellte im Schleifradverfahren eine nahezu halbierte Verschleißintensität bei Verwendung von kugeligem WSC gegenüber blockigem WSC am Beispiel einer geschweißten Ni-Basislegierung fest. Er führte dies im Wesentlichen auf eine höhere thermische Beständigkeit dieser kugeligen WSC zurück. Möglicherweise war dies durch eine unterschiedliche Wärmeaufnahme der WSC-Pulver während des Schweißens bedingt. Die Verweildauer in der Wärmequelle sowie die Teilchenoberfläche bestimmen dabei die aufgenommene Wärmemenge. Bei gegebener Verweildauer besitzt ein blockiges Teilchen gleichen Volumens eine größere wärmeaufnehmende Oberfläche als ein sphärisches Teilchen. Die An- und Auflösung der WSC basiert auf der Diffusion von Wolfram und Kohlenstoff, die in der Matrix zur Bildung weiterer Phasen beitragen können. Deren Wirkung ist jedoch differenziert zu betrachten, da sie einerseits unter Auflösung des Verschleißschutzträgers WSC entstehen und andererseits zu einer Verstärkung der Matrix durch Auffüllen der Carbidzwischenräume beitragen und diese somit vor einem Auswaschen durch loses Abrasiv schützen [129]. Schreiber [56] führte Standzeituntersuchungen an Panzerungen mit kugeligen und blockigen WSC durch. Dabei zeigten die mit kugeligen WSC beschichteten Bauteile zur Gewinnung sehr feiner, scharfkantiger rutilhaltiger Sande eine ca. 30 % längere Standzeit. Harper et al. [130] untersuchten Nickellegierungen mit blockigen und kugeligen WSC sowie WC hinsichtlich des Auflösungsverhaltens und der Verschleißbeständigkeit. Sie stellten für beide Fälle günstigere Eigenschaften der WChaltigen Hartstoffschichten fest. Zudem wiesen die kugeligen WSC gegenüber den blockigen WSC keine höhere Verschleißresistenz, jedoch eine schnellere Carbidauflösung auf. Es ist jedoch zu beachten, dass die Autoren die unterschiedlichen W-Carbidarten bei hohen Schweißstromstärken und damit höherer WSC-Auflösung miteinander verglichen. Dagegen existierte bislang für den Bereich geringer Carbidauflösung bei niedrigen Stromstärken kein Vergleich. In einem Patent zur Beschichtung von Bohrzähnen mit sphärischen WSC [131] wurden Verschleißergebnisse angeführt, die ein wesentlich besseres Verhalten kugeliger WSC gegenüber blockigen WSC, Hartmetall und makrokristallinen WC verdeutlichten. Als Ursache wurde eine hohe Härte und höhere Bruchzähigkeit der kugeligen WSC genannt. Durch das Fehlen von scharfen Ecken, an denen es bei Belastung zur Spannungskonzentration mit vorzeitigem Versagen kommt, soll zudem die Bruchwahrscheinlichkeit kugeliger WSC geringer sein. Über eine sehr gute Verschleißbeständigkeit ultragrober, einkristalliner Monowolframcarbide wurde in [131] berichtet. Ein weiteres Patent [132] zum Standzeitverhalten von Hartmetallen zur Gesteinsbearbeitung unter hoher thermischer Belastung führt Vorteile grober Wolframcarbide auf. Badisch et al. [133] untersuchten den Einfluss der Schweißprozessparameter auf die Mikrostruktur und Verschleißbeständigkeit einer wolframcarbidverstärkten NiCrBSi-Hartlegierung. Sie stellten fest, dass die Carbidauflösung stark von der in das Schmelzbad eingebrachten Wärmeenergie sowie von der Aufmischung des Fe-Basis-Substrates abhängig war und der selektive Verschleißangriff insbesondere in den Überlappbereichen der Auftragraupen und Schweißlagen erfolgte. Gebert et al. [127] stellten bei Untersuchungen zur Abrasionsbeständigkeit von W-Carbiden im Schleifpapierverfahren keine Vorteile von sphärischen gegenüber blockigen Wolframschmelzcarbiden fest. Wesling et al. [134] führten Untersuchungen zum Erosionsverschleiß von PTA-Beschichtungen auf NiBSi-Basis mit jeweils 60 Gew.-% blockigen sowie 60 Gew.-% kugeligen WSC durch. Sie stellten für zwei Abrasivpartikelgrößen (Korund, $34 \,\mu m$ und $90 \,\mu m$) geringere Verschleißabträge bei Schrägstrahlverschleiß für die mit kugeligen WSC verstärkte NiBSi-Beschichtung fest, wobei deutlich größere Unterschiede in deren Verschleißwiderstand bei der geringeren Abrasivgröße auftraten. In den Literaturquellen wurde auf eine Vielzahl von Einflussfaktoren eingegangen, die sich auf die Verschleißbeständigkeit von wolframcarbidhaltigen Beschichtungen auswirken. Dabei traten häufig auch widersprüchliche Aussagen auf. Aus diesem Grund ist in Tabelle 3 ein Überblick über die Tendenzen wichtiger Einflussfaktoren auf die Verschleißresistenz von wolframcarbidhaltigen NiBSi-

Einflussfaktor	Tendenzielle Beeinflussung der Abrasionsbeständigkeit		
Art bzw. Morphologie der Wolframcarbide (WC / WSC)	0		
Steigerung der Wolframcarbidhärte	+		
Erhöhung der thermischen Stabilität der Wolframcarbide	+		
Zunahme der Wolframcarbidrundheit	+		
Zunahme der Wolframcarbidgröße	+ +		
Homogenisierung der Wolframcarbidverteilung	+ +		
Erhöhung des Wolframcarbidgehaltes	+ +		
Zunahme der Wolframcarbidauflösung	0		
Verringerung der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix	+ +		
Erhöhung der Beschichtungshärte	+		
Reduzierung der Wärmeenergie des Schmelzbades beim PTA-Prozess (Prozessparameter)	+		
Zunahme des Fe-Gehaltes in der NiBSi-Matrix	-		
Erhöhung des B- und Si-Gehaltes			
der NiBSi-Matrixlegierung	-		
Anreicherung der NiBSi-Matrixlegierung mit Cr	0		
Kohäsion zwischen Wolframcarbiden und Matrix	0		

Tabelle 3: Tendenzielle Auswirkungen bedeutender Einflussfaktoren auf die Abrasionsbeständigkeit wolframcarbidhaltiger NiBSi-Beschichtungen

+ + : sehr vorteilhafte Wirkung

+ : vorteilhafte Wirkung

Beschichtungen gegeben.

- o : widersprüchliche Aussagen (keine eindeutige Tendenz)
- : nachteilige Wirkung

3 Ziel- und Aufgabenstellung der Arbeit

Der Schutz von auf Abrasivverschleiß beanspruchten großen Flächen bei Transport-, Misch- und Zerkleinerungsvorgängen durch Beschichten mit wolframcarbidhaltigen Pseudolegierungen ist mit dem permanenten Ziel der Standzeiterhöhung verbunden, um Betriebskosten zu verringern [135]. Die Standzeit solcher Beschichtungen wird vom Verschleißsystem bei der jeweils auftretenden Betriebsbeanspruchung bestimmt. Das für Belange des Tagebaus häufig eingesetzte Legierungssystem einer zähharten NiBSi-Legierung mit Dispersoiden aus hochharten Wolframcarbiden wurde bislang hinsichtlich der Größe und des Gehaltes der Wolframcarbide optimiert. Dabei erwies sich ein W-Carbidgehalt von 60 Gew.-% als optimal für eine hinreichend hohe Abrasionsbeständigkeit unter dort auftretenden Betriebsbeanspruchungen, da die NiBSi-Matrix oberhalb dieses Gehaltes zum Verspröden neigt und dadurch keine signifikante Erhöhung des Verschleißwiderstandes erwartet wird.

Die Vielzahl der bisher in der Literatur diskutierten Einflussfaktoren auf den abrasiven Verschleißwiderstand von wolframcarbidhaltigen NiBSi-Beschichtungen machte deutlich, dass immer eine ganzheitliche Betrachtung der beanspruchungs- und beschichtungsabhängigen Faktoren für eine Bewertung heranzuziehen ist. Bislang konzentrierten sich beschichtungsseitige Untersuchungen meist auf den Volumenanteil und die Größe der Wolframcarbide sowie deren Einfluss auf die Festigkeit der NiBSi-Matrix. Dagegen fand der Einfluss des Ausgangszustandes der Wolframcarbide, d.h. deren Art, Mikrostruktur, Form und Größe, im Hinblick auf die Verschleißbeständigkeit dieser Schichten bislang nur unzureichend Berücksichtigung.

Aus diesem Grund war es das vordringliche Ziel dieser Arbeit, den Einfluss der Morphologie praxisrelevanter Monowolfram- und Wolframschmelzcarbide auf die Verschleißbeständigkeit von PTA-Beschichtungen auf NiBSi-Basis zu untersuchen. Die Morphologie soll sowohl die Makrostruktur (Größe, Form) als auch die Mikrostruktur unterschiedlicher W-Carbidarten beinhalten. Die Auswirkungen der durch den PTA-Prozess verursachten morphologischen Veränderungen der W-Carbide auf die Verschleißbeständigkeit dieser Beschichtungen sind in verschiedenen Verschleißsystemen deutlich herauszustellen.

Als grundlegend für die Realisierung dieser Zielstellung wurde zunächst eine makro- und mikrostrukturelle Quantifizierung von ausgewählten für die Praxis relevanten W-Carbiden unterschiedlicher Form, Größe, Art und Herstellungsqualität im pulverförmigen Ausgangszustand erachtet. Zunächst sind dazu physikalisch-chemische Eigenschaften, wie chemische Zusammensetzung, Fließdauer, Fülldichte, Korngrößenverteilung und Härte zu ermitteln. Dabei ist besonders auf die für die Härtemessungen der Pulverteilchen notwendige Einbettung und Präparation zu achten. Die Mikrostruktur der Wolframschmelzcarbide soll erstmalig durch geeignete Methoden quantitativ bewertet werden, um die Auswirkungen der W-Carbidgefüge auf deren mechanische Eigenschaften untersuchen zu können. Da bislang keine objektiven Kriterien zur Bewertung der Mikrostruktur von Wolframschmelzcarbiden vorliegen, sind diese im Rahmen dieser Arbeit zu erarbeiten.

Zur Beurteilung des Verhaltens der Wolframcarbidarten unter Schweißbedingungen sind zunächst mittels Plasmapulverauftragschweißen ein- und zweilagige Auftragschweißungen mit einem Pulvergemisch aus 60 Gew.-% W-Carbiden und 40 Gew.-% NiBSi-Matrixlegierung auf unlegiertem Stahl anzufertigen. Das Ziel dieser Optimierungsphase der Schweißprozessparameter stellen aufmischungsarme und bindefehlerfreie PTA-Schichten mit homogener Verteilung und geringer Auflösung der W-Carbide dar. Im Ergebnis soll der Einfluss bedeutender Prozessparameter auf die Beschichtungseigenschaften und den Zustand der WSC aufgezeigt werden.

Mit Hilfe der optimierten Prozessparameter sind anschließend zweilagige PTA-Hauptschweißungen mit gleicher Nahtgeometrie unter Verwendung gleicher sowie veränderlicher W-Carbidgehalte zu realisieren. Deren Auswertung ist unter metallurgischen als auch technologischen Gesichtspunkten vorzunehmen. Die Verwendung konstanter Prozessparameter für alle Hauptschweißungen sollte deren Einfluss auf die Schichteigenschaften und somit auf das Verschleißverhalten ausschließen. Die angefertigten PTA-Schichten sind hinsichtlich qualitativer und geometrischer Gesichtspunkte zu bewerten. Qualitative und quantitative Gefügeanalysen der NiBSi-Matrix und insbesondere der darin eingelagerten W-Carbide dienen zur Verdeutlichung mikrostruktureller Veränderungen gegenüber dem pulverförmigen Ausgangszustand.

Eine möglichst präzise Phasenanalyse der NiBSi-Matrix sowie der W-Carbide soll die Auswirkungen der Gefüge auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen kenntlich machen.

Das Abrasionsverhalten der PTA-Hauptschweißungen durch Modellversuche in verschiedenen Beanspruchungssystemen (Reibrad-Test, Miller-Test, Verschleißtopf-Test, Revetest und Schleiftest) sowohl unter trockenen als auch unter hydroabrasiven Bedingungen mit gebundenem und losem Korn zu untersuchen. Der am besten die Verschleißbedingungen im Tagebau wiederspiegelnde, praxisnahe Verschleißtopf-Test beinhaltet neben einer Mineralgleitkomponente auch Prall- bzw. Stoßvorgänge zwischen den Abrasivpartikeln und Beschichtungen.

Um Zusammenhänge zwischen den Eigenschaften der W-Carbide und den Verschleißeigenschaften der PTA-Beschichtungen herstellen zu können, sind die Verschleißergebnisse in geeigneter Form mit mikro- und makrostrukturellen Kennwerten der Wolframcarbide bzw. Beschichtungen zu korrelieren.

Folgende Ergebnisse werden angestrebt:

- Erarbeitung eines Konzeptes für die Klassifizierung der Wolframcarbide nach morphologischen Gesichtspunkten, um eine beanspruchungsgerechte Auswahl für den spezifischen Anwendungsfall zu erleichtern
- Darstellung von Zusammenhängen zwischen der Morphologie der Wolframcarbide und den Verschleißeigenschaften der PTA-Beschichtungen
- Verbesserung der Qualität und Verschleißbeständigkeit wolframcarbidhaltiger Schutzschichten durch gezielten Einsatz von Wolframcarbiden aus handelsüblichen Sorten

Im Ergebnis dieser Untersuchungen sollen Aussagen zum Einfluss der unterschiedlichen W-Carbidarten auf die Schicht- und Verschleißeigenschaften von NiBSi-Hartauftragungen formuliert und somit ein wichtiger Beitrag zur Verbesserung der Qualität und Erhöhung der Verschleißbeständigkeit von wolframcarbidhaltigen Schutzschichten geleistet werden. Der erwartete Erkenntnisgewinn dient zur Weiterentwicklung wolframcarbidhaltiger Schweißzusätze im Hinblick auf deren Anwendungseignung unter abrasiven Verschleißbedingungen.

4 Experimentelle Untersuchungen

4.1 Charakterisierung der Zusatzwerkstoffe und PTA-Beschichtungen

4.1.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften der Zusatzwerkstoffe

Als Hartstoffe kamen handelsübliche Wolframcarbidpulver der Hersteller Kennametal, H.C. Starck, Durum Verschleißschutz GmbH, Sulzer Metco Woka mit folgenden anonymisierten Pulverbezeichnungen zum Einsatz:

- blockiges Monowolframcarbidpulver (A)
- blockige Wolframschmelzcarbidpulver (BI-1, BI-2 und BI-3)

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten NiBSi-Pulverlegierung [136]

- kugeliges Wolframschmelzcarbidpulver (BII)

Als Matrixwerkstoff wurde sphärisches NiBSi-Pulver (63-180 μ m, Bild 20) der Fa. Höganäs mit ca. 3 Gew.-% Bor und Silizium (Tabelle 4) verwendet. Diese zähharte NiBSi-Legierung zeichnet sich durch eine gute Fließfähigkeit, Benetzbarkeit und niedrige Schmelztemperatur (ca. 1050 °C) aus. Neben den Hauptlegierungselementen waren geringe Mengen an Fe, Cr, Al, O und P darin enthalten. Diese sollten jedoch laut Knotek et al. [31] auf die Phasenfeldaufteilung Ni-reicher NiBSi-Legierungen einen vernachlässigbaren Einfluss ausüben, da sie abgesehen von der Möglichkeit geringer Carbidbildung keine eigenen Phasen bilden, sondern sich im Ni-Mischkristall einlagern. Aus diesen Masseanteilen und den spezifischen Elementmassen wurde eine mittlere (theoretische) Dichte der NiBSi-Teilchen von ca. 8,5 g/cm³ berechnet. Als Substrat für die PTA-Schweißungen dienten gewalzte Bleche (500 x 250 x 22 mm) aus unlegiertem Baustahl (S235J0+N, Tabelle 5), wobei deren Oberflächen zur Erhöhung der Schichthaftung vor dem Schweißen geschliffen wurden.

Chemische Zusammensetzung [Gew%]								Fließdauer	Fülldichte	Mikrohärte
Ni	В	Si	Fe	Cr	Al	0	Р	[s/50g]	[g/cm ³]	[HV 0,1]
Rest	2,98	3	0,11	0,05	0,03	0,01	0,01	14,4	4,74	762 ± 78



Teilchengröße [µm]

Bild 20: Teilchengrößenverteilung des NiBSi-Pulvers [136]

Vor der Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften (Fließdauer, Fülldichte, chemische Zusammensetzung, Korngrößenverteilung) der untersuchten W-Carbidpulver und des NiBSi-Pulvers erfolgten Pulverhomogenisierungen sowie repräsentative Entnahmen der erforderlichen Probemengen.

Zusam	menset	zung [(Gew%	<u>[]</u>								
Fe	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Nb	Ni	Cu	V	Ti	Al
Rest	0,14	0,13	0,55	0,017	0,016	0,03	0,002	0,01	0,01	0,004	0,003	0,003

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Grundwerkstoffes [137]

Eine Pulverhomogenisierung oder -mischung war notwendig, um unterschiedliche Pulverfrakionen zu einem möglichst gleichmäßigen Pulver mit statistisch verteilter Teilchengrößenverteilung zu vereinen (Verschneiden). Zur Erzielung einer gleichmäßig feinen Verteilung der Pulverteilchen, die nur bei gleichartigem kinetischen Verhalten aller Teilchen vorliegt, ist der Mischvorgang möglichst so zu führen, dass ein einer Zufallsmischung weitgehend angenäherter Mischungszustand entsteht [41, 138]. Die Mischungsgüte ist neben den Eigenschaften der Pulverkomponenten, wie Dichte, Teilchengrößenunterschied und Teilchenform, Mischungsverhältnis, mittlere Teilchengröße, Teilchengrößenverteilung und Oberflächenstruktur auch von der Art des Mischers abhängig. Beim Mischvorgang werden drei Mechanismen (Diffusion, Konvektion und Scherung) unterschieden. Diffusion erfolgt durch kleine zufällige Bewegungen der individuellen Teilchen, während Konvektion durch örtliche Verschiebung unterschiedlicher Pulverbereiche innerhalb des Pulvers entsteht [41]. Scherung wird durch kontinuierliches Fließen und Teilen des Pulvers über Gleitflächen verursacht. Unterschiede im Bewegungsverhalten zwischen Pulverteilchen lassen neben zufälligen Platzwechseln auch systematische zu, die zu Entmischungserscheinungen führen können. In dieser Arbeit erfolgte die Homogenisierung der Pulver in einem Taumelmischer und die anschließende Probenentnahme aus der homogenisierten Durchschnittsprobe durch eine Pulverteilung mittels Riffelteiler (Fa. Mirro). Ein Riffelteiler trennt das Pulver in zwei mengengleiche repräsentative Pulverchargen durch eine wechselweise Anordnung der Durchlässe im Teilkopf. Gemäß DIN EN ISO 3954 [139] ist dieses Verfahren zur Entnahme feiner metallischer Pulver (KG < 63 µm) zulässig.

Die Fließdauer der Pulver ist die Zeit, die eine Pulvermasse von 50 g benötigt, um aus einem geeichten Trichter (Hall flowmeter, Bild 21) auszufließen. Das Verfahren wurde gemäß DIN EN ISO 4490 [140] durchgeführt.



Bild 21: Prüftrichter zur Bestimmung der Fließdauer [41]

Das Fließen wird durch eine im Pulver wirkende Scherspannung verursacht, die bei konstantem Querschnitt des Pulverstrahls der durch das Gewicht der Pulverteilchen ausgeübten Belastung proportional ist [41]. Fließwiderstände resultieren aus der Reibung zwischen den Pulverteilchen sowie zwischen Pulverteilchen und Trichterwand. Bei unveränderter Geometrie des Prüftrichters und gleicher Pulvermasse ist die Fließdauer hauptsächlich von der Dichte der Pulverteilchen und den Reibungsverhältnissen, d.h. von der Form und Rauheit der Pulverteilchen und Trichterwand abhängig. Pulver mit großer spezifischer Oberfläche, also geringer mittlerer Teilchengröße, führen zu stärkerer Reibung und damit zu einer Verlängerung der Fließdauer gegenüber Pulvern mit kleinerer Oberfläche. Feinere Pulver neigen zudem zur Brückenbildung, wodurch der Teilchenfluss blockiert wird, da die Wirkung von Oberflächenkräften mit abnehmender Teilchengröße zunimmt [41]. Das Pulverherstellungsverfahren beeinflusst zudem durch eine scheinbare Verminderung der Pulverdichte (z. B. Porosität der Teilchen), vor allem aber durch charakteristische Teilchenformen und Rauheiten das Fließverhalten der Pulver. In dieser Arbeit wurde die Fließdauer der untersuchten W-Carbidpulver (250 g) durch jeweils 5 Wiederholungsmessungen ermittelt.

Die Fülldichte ρ_0 , welche gemäß DIN ISO 3923, Teil 1 [141] bestimmt wurde, ist als die Masse eines Einheitspulvervolumens definiert, deren Kehrwert das Füllvolumen ist. Der Rauminhalt (25 cm³) eines zylindrischen Gefäßes wurde dazu mit Hilfe eines Trichters (Bild 21) mit Pulver gefüllt und dessen Masse anschließend bestimmt. Der Quotient aus der Pulvermasse und dem Rauminhalt entsprach der Fülldichte, die für jedes der Wolframcarbidpulver durch 3 Wiederholungsmessungen ermittelt wurde.

Die Packungs- oder Fülldichte eines Pulvers wird von der Form, Größe und Verteilung seiner Teilchen bestimmt. Das Volumen einer Teilchenmasse ist im Wesentlichen von der Anordnung der Teilchen im geschütteten Zustand abhängig. Infolge ihrer gegenseitigen Abstützung und mechanischen Verklammerungen können größere Hohlräume verbleiben, während kleinere Teilchen in den Lücken zwischen den größeren platziert werden oder sogar eine teilweise reguläre Teilchenanordnung entsteht. Kugelige Teilchen führen zu einer größeren Fülldichte als unregelmäßig geformte Teilchen, da sie eine geringere Neigung zur Brückenbildung besitzen und sich aufgrund ihrer guten Beweglichkeit zu einer verhältnismäßig dichten Packung anordnen. Ihre Fülldichte kann bis zu 50 % der Dichte des kompakten Materials betragen [41].

Die chemische Zusammensetzung der Wolframcarbidpulver wurde mittels nasschemischer Analyse an Probemassen von je 250 g bestimmt.

Zur Ermittlung der Korngrößenverteilungen der Wolframcarbidpulver sowie der NiBSi-Pulverlegierung erfolgten manuelle Trockensiebungen gemäß DIN ISO 4497 [142] und DIN 66165 Teil 1 und 2 [143] beginnend vom Sieb mit der größten Maschenweite (250 μ m) mit Einwaagemassen von jeweils 100 g und 400 g.

4.1.2 Präparation pulverförmiger Wolframcarbide

Zur Gefügepräparation der pulverförmigen Wolframcarbide wurden diese zunächst in transparenter Einbettmasse (Transoptic, Fa. Buehler) fixiert. Mikrohärtemessungen sowie REM-Untersuchungen an Wolframcarbide erfolgten in der leitfähigen Einbettmasse PolyFast (Fa. Struers). Die Präparation der Wolframcarbide erfolgte mittels eines halbautomatischen Schleif- und Poliergerätes vom Typ Pedemat (Fa. Struers). Nassgeschliffen wurde bis zum mittigen Carbidquerschnitt auf einer Diamantscheibe (MD Piano) der Körnungsstufe 1200 bei einem Einzelandruck von 50 N. Damit ließ sich ein gleichmäßiger Abtrag der Carbidoberfläche ohne Kantenausbrüche realisieren. Eine anschließende Feinpolitur erfolgte auf 1 µm MD-Nap Tuch unter Zugabe des Schmiermittels Meta Di (Fa. Buehler) bei 45 N. Zur Kontrastierung der WSC-Mikrostruktur folgte eine 10 minütige Reliefpolitur bei 45 N auf einem MD-Chem Tuch unter Zugabe von 0,02 µm Mastermet-2 Lösung (Fa. Buehler). Eine abschließende Probenreinigung für 5 min im Ultraschallbad diente zur Entfernung von Oberflächenanhaftungen. Aufgrund von Härteunterschieden der unterschiedlichen Carbidphasen des WSC wurden diese bei der Reliefpolitur unterschiedlich tief abgetragen und dadurch im lichtmikroskopischen Bild sichtbar (Bild 22 d).

Das Tauchätzen des feinpolierten $(1 \,\mu m)$ Carbidquerschnittes stellte neben der Reliefpolitur eine weitere Möglichkeit zur Kontrastierung der WSC-Phasen dar. Tabelle 6 zeigt die bei Raumtemperatur hinsichtlich ihrer Wirksamkeit untersuchten Ätzlösungen.

Das Ätzen mittels der Pillingschen Lösung hatte über die gesamte Ätzdauer ein sehr geringes Inlösunggehen der WSC zur Folge (Bild 22 a), wobei auch durch nachfolgendes Ätzpolieren keine Verbesserung des Ätzergebnisses auftrat.

Die Anwendung der Murakami-Lösung ließ ebenfalls nahezu keine Wechselwirkung mit dem polierten Carbidquerschnitt erkennen. Eine Ätzung in Schrader 1 führte zu einem differenzierten, vom jeweiligen WSC abhängigen Ätzangriff. Nach einer Ätzdauer von 120 s zeigten sich punktuell Auflösungserscheinungen an den Korngrenzen (dunkle Punkte, Bild 22 b), während die Kristallite der Carbidphasen unverändert vorlagen.

Nach einer Ätzdauer von 20 s in Schrader 2 war ein geringes Inlösunggehen wolframreicher Gebiete erkennbar.

Ätzmittel	Zusammensetzung	Anwendung
Pillingsche Lösung	88,5 cm ³ Methylalkohol + 12,5 cm ³ HNO ₃	Nachweis von Wolframcar-
		bidnetzwerken
Murakami	100 cm ³ H ₂ O + 10 g Natriumhydroxid +	Nachweis von Wolframcar-
	10 g Kaliumferrizyanid	bidnetzwerken
Schrader 1	100 cm ³ H ₂ O + 10 g Kaliumferrizyanid +	Korngrenzenätzung für
	10 g Kaliumhydroxid	Wolfram
Schrader 2	$34 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} + 33 \text{ cm}^3 \text{ Salpetersäure} + 33 \text{ cm}^3 \text{ HF}$	Gefügeentwicklung von
		Wolfram
Schrader 3	3 Vol%ige Wasserstoffperoxidlösung	Gefügeentwicklung von
		Wolfram
Yatsevitch	$50 \text{ cm}^3 \text{H}_2\text{O} + 25 \text{ cm}^3 \text{Wasserstoffperoxid} (3\%\text{ig})$	Anlösung von Wolframcar-
	+ 5 g Natriumhydroxid	biden







- (a) Pillingsche Lösung (nach 270 s)
- (b) Schrader 1 (nach 120 s)
- (c) Schrader 3 (nach 245 s)
- (d) reliefpolierter Zustand

Durch eine Erhöhung auf 45 s traten erste Fiedrigkeitsverläufe hervor, die bis 75 s stärker kontrastierten. Eine weitere Verlängerung der Ätzzeit auf 135 s hatte jedoch eine bevorzugte Auflösung der WSC-Korngrenzen zur Folge, wodurch sich eine ungleichmäßige Oberflächentopographie infolge von Vertiefungen ergab. Für eine homogene Kontrastierung des WSC-Gefüges über den gesamten Carbidquerschnitt war diese Ätzlösung ebenso wie die Ätzlösung nach Yatsevitch ungeeignet. Nur die Wasserstoffperoxidlösung (Schrader 3, Bild 22 c) erwies sich für mikrostrukturelle Untersuchungen von WSC-Gefügen als geeignet. Bereits nach einer Ätzdauer von 50 s trat das zweiphasige Gefüge leicht hervor, während nach 245 s deutlich kontrastierte Carbidphasen vorlagen. Eine weitere Erhöhung der Ätzdauer wurde als nicht sinnvoll erachtet, da die Beurteilung der Phasenmorphologie durch eine zunehmende Auflösung des Carbidnetzwerkes erschwert wurde. Aufgrund eines höheren Phasenkontrastes erfolgten die in dieser Arbeit durchgeführten Mikrohärtemessungen sowie licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchungen der W-Carbide im reliefpolierten Zustand.

4.1.3 Qualitative Gefügeanalyse

Qualitative Gefügeuntersuchungen erfolgten mittels Lichtmikroskopie (Jenaphot 2000, Epilan), Rasterelektronenmikroskopie (XL30 ESEM-FEG/FEI) sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX/REM). Die EDX-Analyse diente einerseits zur qualitativen Analyse der Zusammensetzung der Wolframcarbide und NiBSi-Matrix, da leichte Elemente, wie Bor und Kohlenstoff damit nicht quantifizierbar waren. Andererseits sollten Erkenntnisse über die Anordnung und Größe einzelner Phasen im Materialverbund der hergestellten PTA-Beschichtungen gewonnen werden. REM-SE-Aufnahmen der Wolframcarbidoberflächen im Anlieferungszustand dienten zur Untersuchung von deren herstellungsbedingter Form und Oberfläche. Die Mikrostruktur der W-Carbide wurde im Anlieferungszustand und in den PTA-Beschichtungen anhand reliefpolierter Carbidquerschliffe analysiert. Aus den PTA-Beschichtungen wurden sowohl im ein- als auch im zweilagigen Bereich Proben mittels Drahterodieren entnommen und zur Entfernung der thermisch beeinflussten Zone manuell auf SiC-Papier in den Körnungsstufen 500, 600, 800, 1000, 1200 quer zur Schweißrichtung nassgeschliffen. Das anschließende Polieren der Beschichtungsquerschliffe erfolgte unter Zugabe von Dialab und Diamantpaste in den Körnungsstufen 6 µm, 3 µm und 1 µm. Zur Visualisierung der durch die thermische Beeinflussung beim PTA-Prozess verursachten Gefügeveränderungen der Wolframcarbide wurde ein abschließendes Reliefpolieren der Carbidphasen auf 0,05 µm MD-Chem unter Zugabe von OPS durchgeführt. Zur Quantifizierung der Gehalte leichter Elemente in den PTA-Schweißungen erfolgten zusätzlich Gefügeanalysen mittels Auger-Elektronenspektroskopie.

4.1.4 Quantitative Gefügeanalyse

4.1.4.1 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskopie diente in dieser Arbeit zur Bestimmung der Zusammensetzung der Wolframcarbide (WSC, WC) im pulverförmigen Ausgangszustand sowie zur Ermittlung der Zusammensetzung charakteristischer Bereiche der NiBSi-Matrix und W-Carbide in den PTA-Beschichtungen. Sie hat sich bereits bei der Analyse von Grenzflächen und Diffusionszonen in Mehrphasensystemen [145, 146, 76] bewährt. Im Gegensatz zur EDX-Analyse besitzt dieses oberflächensensitive Verfahren (Informationstiefe: wenige nm; Nachweisgrenze: 0,1-1 At.-%) auch für leichte Elemente wie Kohlenstoff und Bor ein hohes Nachweisvermögen. Die untersuchten Probenoberflächen wurden bis zu einer Körnung von 0,2 µm feinpoliert. Im Ultrahochvakuum (ca. 10^{-9} mbar) durchgeführte AES-Punkt-, Linien- und Flächenanalysen (Mapping) erfolgten im Auger-Elektronenspektroskop einer Multitechnikanlage der Fa. Physical Electronics (Bild 23, links). Zur Entfernung von Oberflächenkontaminationen (z.B. Oxidschichten) wurden die Probenoberflächen vor den Analysen ca. 10 min mittels Argonionenstrahl gesputtert.

Eine Auger-Sonde besteht im Wesentlichen aus einer Elektronenquelle sowie einer Elektronenbeschleunigungs- und Steuerungseinheit. Die erzeugten Elektronen treffen auf die Probenoberfläche, wobei durch den Stoß eines auftreffenden Elektrons mit einem Elektron des Atoms an der Probenoberfläche eine Energie übertragen wird. Diese kann zur Ionisation des Atoms führen. Die Überführung des Atoms in den Grundzustand kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen (Bild 24). Einerseits kann ein Elektron aus einer höheren Schale $L_{2,3}$ in die Lücke einer tieferen K-Schale fallen, so dass die dabei freiwerdende Energie in Form eines Röntgenquants emittiert und detektiert wird. Andererseits kann die freiwerdende Energie ein weiteres Elektron aus einer höherliegenden L-Schale herauslösen, welches als Auger-Elektron bezeichnet wird.



AES/XPS-Oberflächenanalyseanlage (Elektronenanalysator, Ionenkanone, Manipulator und Röntgenquelle)



Kammerinnenraum mit Probenaufnahme, Elektronenkanone und Röntgenquelle

Bild 23: Versuchsstand zur Auger-Elektronenspektroskopie [147]





Die kinetische Energie eines Auger-Elektrons ist wie folgt definiert:

$$E_{kin} = E(K) - E(L_1) - E(L_{2,3}) - \Phi_A$$
(5)

mit:

 E_{kin} -kinetische Energie des Auger-Elektrons [eV]E(K)-Bindungsenergie der K-Schale [eV] $E(L_1), E(L_{2,3})$ -Bindungsenergie der L_1- bzw. L_{2,3}-Schale [eV] Φ_A -Austrittsarbeit im Festkörper [eV]

Auger-Elektronen werden durch die am Emissionsprozess beteiligten Energieniveaus bezeichnet. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen ist aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien charakteristisch für das jeweilige Atom. Die Informationstiefe bei der Augerelektronenspektroskopie ist von der Energie der Primärelektronen und der Ordnungszahl Z der angeregten Atome abhängig. In den durchgeführten Messungen wurde die Anzahl über die kinetische Energie der aus der Probenoberfläche emittierten und detektierten Auger-Elektronen aufgenommen. Der die Oberfläche anregende Elektronenstrahl wies bei einer Anodenspannung von 5 keV einen Durchmesser von 300-400 nm und eine laterale Auflösung von 200-300 nm auf. Nach der Aufnahme eines AES-Übersichtsspektrums der lateral aufgelösten Messpositionen wurden die charakteristischen Element-Peaks mittels Multiplexanalyse detaillierter aufgenommen, um die atomaren Gehalte der Elemente aus der Differenz zwischen den Maximal- und Minimal-Peaks der einzelnen Elemente zu erhalten. Die Peakhöhe erlaubte keine Aussage zur Bindungscharakteristik der Elemente, deren Bestimmung nur mittels XPS möglich ist, da dort die Anregung der Probenoberfläche durch einen Röntgenstrahl erfolgt. Bild 25 zeigt einen typischen Verlauf der kinetischen Auger-Elektronen-Energie bei einer Punktanalyse eines blockigen WSC. Zur Elementquantifizierung erfolgten an jeder Messposition 10 Wiederholungsmessungen. Aufgrund einer Überlagerung der Element-Peaks von Bor und Wolfram war eine eindeutige Trennung dieser Elemente bei der anschließenden Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung nicht möglich.



Bild 25: Abhängigkeit der Auger-Elektronenanzahl von der kinetischen Auger-Elektronenenergie bei einer AES-Punktanalyse in einem WSC-Querschnitt

4.1.4.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das zur Strukturanalyse kristalliner Materialien verwendete Verfahren der Röntgendiffraktometrie (XRD) wurde in dieser Arbeit zur integralen Phasenanalyse eines blockigen WSC-Pulvers sowie einer WSC-haltigen und wolframcarbidfreien PTA-Beschichtung genutzt. Anhand der ermittelten Kristallstrukturdaten war die polymorphe Modifikation der W₂C-Phasen im WSC zu ermitteln. Desweiteren war zu analysieren, wie die Zugabe von WSC die Phasenzusammensetzung der NiBSi-Matrix beeinflusst.

Zur Analyse des WSC-Pulvers (BI-1) erfolgte dessen Befestigung auf einer selbstklebenden Unterlage, so dass die Zusammensetzung über eine Pulverfläche von ca. 9 mm² untersucht wurde. Die Phasenbestimmung der PTA-Beschichtungen erfolgte an separaten Proben, die durch Drahterodieren entnommen und anschließend bis zum feinpolierten (1 µm) Zustand der Nahtoberflächen präpariert wurden. Zur Messung der von den Kristalliten gebeugten Röntgenintensität wurden die Proben in einen monochromatischen Cr-K_α-Strahl ($\lambda_{Cr-K\alpha} = 0,2897$ nm) gebracht. Die Registrierung der Röntgeninterferenzen erfolgte mittels Szintillationszähler in einem Röntgendiffraktometer des Typs XRD 3000 PTS. Aus der *Bragg*`schen Gleichung (6) geht hervor, dass bei konstanter Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung nur gleiche Gitterebenen der unterschiedlich orientierten Kristallite interferieren. Als Messergebnis wurde die gebeugte Röntgenintensität als Funktion des zweifachen Braggwinkels erhalten.

 $n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$

4.1.4.3 Nanoindentation

Elastisch-plastische Materialeigenschaften haben einen bedeutenden Einfluß auf das Verformungsund Bruchverhalten von Feststoffpartikeln, wie z.B. Wolframcarbiden. Hertz [149] stellte fest, dass die elastische Deformation von Elastizitätskonstanten abhängt, welche auch bei der Rissbildung von Bedeutung sind. Desweiteren geht der Elastizitätsmodul (E-Modul) in die Berechnung der volumenbezogenen Brucharbeit ein. Verknüpft über die integrale Bruchenergiebedingung bestimmt er mit, ob und in welchem Ausmaß Zerkleinerungsvorgänge stattfinden können [150]. Darüber hinaus ist es auch möglich, unter Berücksichtigung des E-Moduls eine theoretische Bruchgrenze und eine Bruchzähigkeit abzuschätzen [151]. Einen ähnlich starken Einfluss üben plastische Materialparameter aus. Bekanntermaßen bewirkt eine Beanspruchung eine elastisch-plastische Verformung, wobei die dabei induzierten Spannungsfelder letztendlich zum Bruch führen [150, 152, 153]. Partikelfestigkeitswerte wie Bruchfestigkeit und Härte determinieren in hohem Maße das Verformungsverhalten und somit auch das Bruchverhalten eines Materials [154].

Die in den vergangenen Jahrzehnten entwickelte Technologie der Nanoindentation dient in erster Linie der Charakterisierung des elastisch-plastischen Verhaltens harter Filme und dünner Schichten im unteren Mikro- und Nanometerbereich [151, 155, 156, 157].

In dieser Arbeit wurden einmalige und zyklische Nanoindentationsversuche am Gerät NanoTestTM (Fa. Micro Materials Ltd., Wrexham, UK) durchgeführt (Bild 26 a), um die Härte, den E-Modul und die Bruchzähigkeit der Carbidphasen δ-WC und β-W₂C blockiger WSC zu bestimmen. Darüber hinaus war zu prüfen, ob die im Nanometerbereich gemessenen elastisch-plastischen Parameter mit den makroskopischen Stoffeigenschaften der WSC übereinstimmten. Die untersuchten WSC-Querschliffe lagen dazu in einer Polymereinbettung (PolyFast) im reliefpolierten Zustand vor. Alle Indentationen erfolgten kraftgeregelt mit konstanter Be- und Entlastungsgeschwindigkeit von 10 mN/s und einer Haltedauer von 10 s bei maximaler Prüfkraft. Bei den einmaligen Nanoindentationen wurde jeweils bis 200 mN belastet und vollständig entlastet. Für die zyklischen Nanoindentationen wurde die Prüfkraft an einer Messposition in fünf Be- und Entlastungszyklen bis auf die maximale Prüfkraft von 200 mN erhöht, wobei in den Zyklen 1 bis 4 bis auf 30 % der jeweils höchsten Prüfkraft und im fünften Zyklus vollständig entlastet wurde. Die höchste Prüfkraft von 200 mN gewährleistete, dass die Probendicke größer war als das Zehnfache der maximalen Eindringtiefe des Indenters [158, 159]. Dadurch konnte eine Messwertbeeinflussung durch die unterhalb der WSC befindliche Einbettmasse reduziert werden. In grobdispersen Gefügen blockiger WSC (BI-1) erfolgten für jede Carbidphase 10 einmalige Nanoindentationen. Zur Untersuchung eindringtiefenabhängiger Veränderungen von Härte und E-Modul wurden für jede Carbidphase zwei zyklische Nanoindentationen in zwei unterschiedlich großen WSC-Teilchen durchgeführt. Die dabei ermittelten mechanischen Kompositkennwerte spiegelten die Eigenschaften des Verbundes aus den Carbidphasen und der Polymereinbettung wider. Als Eindringkörper wurde ein Berkovich-Diamant-Indenter mit einem Spitzenradius von ca. 50 nm genutzt, der die Geometrie einer dreiseitigen Pyramide mit einem Öffnungswinkel von 65 ° (Bild 26 b) aufwies. Dieser besitzt das gleiche Verhältnis aus projizierter Kontaktfläche zu Tiefe wie ein vierseitiger Vickers-Indenter. Der Geräteaufbau war durch eine elektromagnetisch gesteuerte Kraftregelungseinheit, einen reibungslos gelagerten Drehpunkt und ein kapazitiv geregeltes Eindringtiefen-Messsystem gekennzeichnet. Eine geschlossene, gegen Umwelteinflüsse isolierte Apparatur ermöglichte Messungen unter konstanter Atmosphäre bei $21 \pm 1^{\circ}$ C. Zur exakten Positionierung diente ein x-y-z Präzisionstisch und ein Lichtmikroskop. Vor Beginn der Messungen erfolgte eine Indenterkalibrierung an einer Probe aus hochreinem Silizium. Der daraus erhaltene Kraft-Eindringtiefen-Verlauf diente als sogenannte Master-Kurve.

(6)



Bild 26: (a) Schematischer Aufbau des NanoTestTM [160], (b) Berkovich-Indenter [161]

Die Härtemessung nach dem Kraft-Weg-Verfahren war durch ein senkrechtes Eindringen des Berkovich-Indenters mit definierter Normalkraft in den WSC-Querschnitt gekennzeichnet. Dabei erfolgte eine kontinuierliche Aufzeichnung der einwirkenden Kraft sowie des vom Indenter relativ zur Oberfläche zurückgelegten Weges. Die Auswertung der erhaltenen Kraft-Eindringtiefen-Verläufe lieferte die elastischen und plastischen Werkstoffparameter.

Bild 27 zeigt prinzipiell eine unter Last deformierte Probenoberfläche. Die Berechnung der Härte ist demnach entscheidend von der Eindringtiefe bei der Ermittlung der Eindruckfläche abhängig. Zur exakten Berechnung der Eindringhärte ist die Kenntnis der Kontaktfläche A_C notwendig [162]. Diese entspricht der Indenterfläche, die bei maximal wirkender Prüfkraft F_{max} tatsächlich mit der Probe in Berührung steht. Diese kann aus der Kontakttiefe h_c (vertikale Distanz, entlang der, bei maximaler Kraft, ein Kontakt zwischen Material und Spitze besteht) über die Eindringkörperform abgeleitet werden. Die Eindringtiefe h setzt sich aus einem plastischen (h_c) und elastischen Anteil (h_s) zusammen.

Bild 28 zeigt schematisch einen kraftgeregelten Prüfvorgang, bestehend aus einer Be- und Entlastungsphase. Durch Integration der Be- und Entlastungskurven über die Eindringtiefe werden die elastischen und plastischen Eindringarbeiten erhalten.



h_s, h_c - elastischer und plastischer Anteil der Eindringtiefe unter Belastung

Bild 27: Querschnitt eines Oberflächeneindruckes und dessen charakteristische Kenngrößen



Bild 28: Kraft-Eindringtiefen-Verlauf bei einmaliger Nanoindentation

Die Bestimmung der elastischen und plastischen Parameter erfolgte in dieser Arbeit nach der Methode von *Oliver* und *Pharr* [157] in den folgenden Schritten. Zur Auswertung wird immer nur die finale Entlastungskurve herangezogen. Der Entlastungsschenkel folgt einer Exponentialfunktion der Form:

$$F = A^* \cdot (h - h_f)^m \tag{7}$$

Die empirischen Konstanten A* und m beschreiben den Verlauf der Entlastungskurve. Dabei erfolgte eine mathematische Anpassung mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Quadratsummenmethode) im Bereich zwischen 40 % und 95 % der maximalen Prüfkraft (F_{max}). Anschließend wurde die Kontaktsteifigkeit S der Probe durch Ableitung von F nach (h-h_f) und Anlegen einer Tangente im Punkt (h_{max}, F_{max}), deren Steigung der Kontaktsteifigkeit S entspricht, ermittelt:

$$\frac{dF}{d(h-h_f)} = S \tag{8}$$

Die von der projizierten Kontaktfläche A_c (Indenterfläche, die mit der Probe in Berührung steht) bei maximaler Normalkraft abhängige Kontakttiefe h_c im Punkt (h_{max} , F_{max}) ergab sich zu:

$$h_c = h_{\max} - 0.75 \cdot \frac{F_{\max}}{S} \tag{9}$$

Härte H und reduzierter E-Modul E_r (ohne Berücksichtigung der Indenterspitzenverformung) wurden wie folgt bestimmt:

$$H = \frac{F_{\text{max}}}{A_c} = \frac{F_{\text{max}}}{f(h_c)} \tag{10} \qquad E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{11}$$

Der tatsächliche E-Modul bzw. Indentationsmodul der Probe wird über den Zusammenhang:

$$E = \frac{1 - v_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - v_I^2}{E_I}}$$
(12)

mit: *E* - E-Modul der Probe [GPa]

 v_s - Querkontraktionszahl der Probe (ca. 0,24 für Wolframcarbid [163])

 v_{I} - Querkontraktionszahl des Eindringkörpers (Diamant: 0,07 [164])

 E_I - E-Modul des Eindringkörpers (hier: Diamant: 1140 GPa [164])

beschrieben.

Für die einmaligen und zyklischen Nanoindentationen erfolgte zudem durch Integration über die Beund Entlastungsverläufe die Ermittlung der elastischen (W_e) und plastischen (W_p) Eindringarbeiten. Die Gesamt-Eindringarbeit W_t einer vollständigen Be- und Entlastung ist wie folgt definiert:

$$W_t = \int_{h=0}^{h_{\text{max}}} F_B(h) dh = W_e + W_p \tag{13}$$

mit:

 $W_e = \int_{h_f} F_E(h) dh$ (siehe Bild 28)

4.1.4.4 Bildanalytische Methoden

Die nachfolgend aufgeführten PTA-Beschichtungen wurden durch eine Kombination aus einer Zahl, einem Punkt und im Fall der PTA-Hauptschweißungen durch die jeweilige W-Carbidpulverbezeichnung dargestellt (Tabelle 7). Mit der Zahl 1 bzw. 2 benannte PTA-Beschichtungen kennzeichnen die einraupigen bzw. zweilagigen PTA-Schweißungen der Prozessparameteroptimierungsphase, wobei nach dem Punkt eine fortlaufende Nummerierung erfolgte.

Auf die zweilagigen Optimierungsschweißungen wurde jedoch in dieser Arbeit nicht detailliert eingegangen. Die für diese Arbeit angefertigten PTA-Hauptschweißungen bzw. PTA-Beschichtungen sind durch eine Kombination aus der Zahl 3, einem Punkt und der jeweiligen W-Carbidpulverbezeichnung gekennzeichnet. Zusätzlich mit * bezeichnete PTA-Beschichtungen (Tabelle 7) wiesen geringere Gehalte blockiger WSC bei einer konstanten Pulvergemischdichte (6,1 g/cm³) auf.

Unterhalb der Tabelle 7 sind die anonymisierten Bezeichnungen der Wolframcarbidpulver zur Verdeutlichung dargestellt.

Bezeichnungen verwendeter PTA-Beschichtungen	Erklärung
1.1, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7	einraupige PTA-Schweißungen (Prozessparameteroptimierung) aus 60 Gew% WSC-blockig + 40 Gew% NiBSi (siehe Tabelle A1, Tabelle A3, Tabelle A4, Tabelle A5 und Tabelle A6)
1.2	einraupige wolframcarbidfreie PTA-Schweißung (Prozessparameteroptimierung) (siehe Tabelle A2)
2.1	zweilagige PTA-Schweißung (Prozessparameteroptimierung) aus 60 Gew% WSC-blockig + 40 Gew% NiBSi
3.A, 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII, 3.BI-2+BII	PTA-Hauptschweißungen aus 60 Gew% Wolframcarbidpulver + 40 Gew% NiBSi-Pulver (siehe Tabelle 10)
3.BI-1*, 3.BI-2*, 3.BI-3*	PTA-Hauptschweißungen mit veränderten Wolframcarbidgehalten der Pulvergemische (siehe Tabelle 10)

Tabelle 7: Definition der verwendeten Bezeichnungen der PTA-Beschichtungen

blockiges Monowolframcarbidpulver
blockige Wolframschmelzcarbidpulver unterschiedlicher Hersteller
kugeliges Wolframschmelzcarbidpulver

A) Form, Größe und Verteilung der Wolframcarbide

Die Makromorphologie der W-Carbide wurde im pulverförmigen Ausgangszustand sowie innerhalb der PTA-Beschichtungen mittels Partikelanalysetool der Bildverarbeitungssoftware ImageJ[®] durch eine Analyse der Carbidgröße (W-Carbidquerschnitt A_q, W-Carbid-Feretdurchmesser d_{max}) und Carbidrundheit (W-Carbid-Kreisformfaktor f_c) von jeweils 300 auf lichtmikroskopischen Hellfeld-Aufnahmen (100-fache Vergrößerung) befindlichen reliefpolierten Carbidquerschnitten quantifiziert. Dabei wurden ausschließlich getrennt nebeneinander vorliegende und nicht vom Bildrand geschnittene Carbide in die Messungen einbezogen. Zur Vermeidung einer Beeinflussung der bildanalytisch erfassten W-Carbidkennwerte durch präparationsbedingte Artefakte erfolgte eine Erfassung von Teilchen mit einer Mindestgröße von 200 µm².

Das mittels Bildanalysesoftware "WSC-Micro" [165] an je 9 lichtmikroskopischen Aufnahmen (100:1) der Beschichtungsquerschliffe angewandte Linienschnittverfahren zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix erfolgte am Binärbild (W-Carbide (schwarz), Einbettmasse (weiß)). Die Aufnahmen wurden unter Einbeziehung aller W-Carbide aufgrund deren regelloser Anordnung jeweils horizontal und vertikal ausgewertet. Aus einer arithmetischen Mittelung resultierte der jeweilige Schichtkennwert. Nach einer Kontrastierung, Segmentierung und Identifizierung der W-Carbide erfolgten auf diesen Aufnahmen feldspezifische Messungen des prozentualen Carbidgehaltes.

Die PTA-Schichtquerschliffe wurden in der 2. Schweißlage (je 3 Aufnahmen im Bereich der 4. und 5. Auftragraupe sowie im Überlappungsbereich 4./5. Auftragraupe) untersucht, da sich die nachfolgenden Verschleißbeanspruchungen nur auf diese Bereiche auswirkten (Bild 29 rechts).

Für die Beschichtungen 3.BII (WSC-kugelig) und 3.BI-2+BII (WSC-blockig+WSC-kugelig) ließ sich das Linienschnittverfahren nicht anwenden, da ein vergleichsweise starker thermischer Zerfall der kugeligen WSC in 3.BII sowie sehr geringe Carbidabstände in 3.BI-2+BII eine Objekterfassung durch Carbidüberlappungen verhinderten und damit Messwertverfälschungen zur Folge gehabt hätten.

Durch Anwendung einer 100-fachen Vergrößerung konnten auch größere Sekundärcarbide in den PTA-Schichten erfasst werden. Für die Einbeziehung kleinerer Primärcarbidbestandteile sowie kleiner Sekundärcarbide wäre eine höhere Vergrößerung notwendig gewesen. Allerdings hätten die damit erfassten sehr kleinen Bereiche eine große Anzahl von Messungen erforderlich gemacht, womit die Messwertstreuungen angewachsen wären. Deshalb wurde die Quantifizierung der Carbide sowie weiterer schichtspezifischer Kennwerte auf die 100-fache Vergrößerung beschränkt.



Wolframcarbidpulver BI-2 (WSC-blockig)

PTA-Beschichtung 3.BI-2 (WSC-blockig), 4. Auftragraupe

Bild 29: Lichtmikroskopische Querschliffaufnahmen (100:1) blockiger Wolframcarbide im Ausgangszustand (links, PolyFast-Einbettung) und in der PTA-Beschichtung (rechts)

B) Gefügedispersität von Wolframschmelzcarbiden

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Ermittlung quantitativer Kennwerte zur Bestimmung der Gefügedispersität von Wolframschmelzcarbiden, da die Feinheit dieser auch als "Fiedrigkeit" bezeichneten zweiphasigen Mikrostruktur wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften (z.B. Härte, E-Modul und Bruchzähigkeit) der Carbide ausübt. Dies ist insbesondere im Hinblick auf eine Gefüge-Eigenschafts-Korrelation von großer Bedeutung, da eine Gefügebeurteilung der WSC bislang rein subjektiv unter hohem Zeitaufwand anhand lichtmikroskopischer Vergleichsbilder erfolgte.

Die Kenntnis der WSC-Gefügedispersität lässt zudem Rückschlüsse auf die Härte eines WSC-Teilchens sowie einer größeren Teilchenzahl (WSC-Pulver) zu und ist daher insbesondere für die industrielle Qualitätskontrolle der WSC-Pulver bedeutsam.

Zur Bestimmung dieser Dispersität wurde ein Linienschnittverfahren an der lichtmikroskopischen Hellfeld-Aufnahme (500:1) des reliefpolierten WSC-Gefüges durchgeführt, welches in der Bildverarbeitungssoftware WSC-MICRO[®] [165] implementiert ist. Es beruht auf einer Bestimmung der mittleren Schnittsegmentlänge (L_s (14)) der innerhalb einer kreisförmigen (d = 300 Pixel) Messfläche (ca. 2714 μ m²) befindlichen β -W₂C Phasen des WSC-Querschnittes.

Aufgrund des Formzusammenhanges im Phasengemisch des WSC genügte zur Ermittlung der Gefügedispersität die Erfassung einer Phase (hier: β -W₂C Phase (dunkel). Diese wurde aufgrund ihrer höheren Härte bei der Reliefpolitur weniger tief als die δ -WC Phase (hell) abgetragen. Die regellose Orientierung einer WSC-Mikrostruktur fand durch arithmetische Mittelwertbildung der Schnittsegmentlängen aus jeweils 15 Orientierungen (0-168°) Berücksichtigung.

$$L_{S} = \frac{2}{S_{V}} = \frac{1}{P_{L}} = \frac{L_{0}}{N} = \frac{l_{M} \cdot p}{N}$$
(14)

mit: S_V - Grenzflächendichte ($S_V = (4/\pi) \cdot L_A = 2P_L$ für isometrische Gefüge)

- P_{I} Zahl der Schnittpunkte mit einer Messlinie
- L_0 Gesamtlänge der Messstrecke (enspricht Gesamtlänge aller Pixel; ca. 13851 µm)
- N Zahl der geschnittenen Phasengrenzen zwischen δ -WC und β -W₂C
- l_M Länge einer Messlinie
- p Zahl der Messlinien (= 300)
- L_A spezifische Randlinienlänge

Bild 30 zeigt die regellos orientierte, lamellare Morphologie des Phasengemisches δ -WC+ β -W₂C eines blockigen WSC vor und nach der Segmentierung der β -W₂C Phasen. Die ausgeprägte richtungsabhängige Schwankung der mittleren Schnittsegmentlängen L_{S,i} der β -W₂C Phasen (Bild 31) des in Bild 30 dargestellten WSC-Gefüges verdeutlicht die Notwendigkeit der Gefügedrehungen.

Die Gefügedispersität der für diese Arbeit verwendeten kugeligen WSC ließ sich mit diesem Verfahren nicht messen, da die Grauwertdifferenz zwischen den Carbidphasen aufgrund ihrer sehr feinlamellaren Morphologie keine sichere Segmentierung der β -W₂C Phasen erlaubte. Eine Gefügequantifizierung der kugeligen WSC erwies sich ohnehin als nicht sinnvoll, da diese Carbidart aufgrund der Erstarrungsbedingungen höchste WSC-Härtewerte aufweist. Deshalb wurden nur die blockigen WSC-Pulver BI-1, BI-2 und BI-3 untersucht, wobei von jeweils 120 WSC-Teilchen mittig im Carbidquerschnitt eine Messung (beinhaltete 15 Orientierungen) der mittleren Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen erfolgte.



Bild 30: Messfläche in einem reliefpolierten Gefüge eines blockigen WSC

- (a) Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahme (β-W₂C: rau, δ-WC: glatt) und deren Grauwert-Histogramm vor der Binariserung (ImageJ[®])
- (b) segmentierte β -W₂C Phasen vor der Anwendung des Linienschnittverfahrens

Die mittlere Gefügedispersität eines blockigen WSC-Pulvers ergab sich demzufolge als arithmetischer Mittelwert der mittleren Schnittsegmentlängen der 120 WSC-Teilchen.

Anhand von Gefügerichtreihen wurden fünf Feinheits- bzw. "Fiedrigkeitskategorien" definiert (Tabelle 8), die blockige WSC mit vergleichbarer Feinheit der Mikrostruktur enthalten. Vergleichende Mikrohärtemessungen in bildanalytisch ausgewerteten WSC-Gefügen ermöglichten die Darstellung eines Zusammenhanges zwischen der Gefügedispersität und der HV0,1-Härte der blockigen WSC.



Bild 31: Orientierungsabhängige Veränderung der mittleren Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen (L_{s,i}) eines WSC-Gefüges (Bild 30)

Tabelle 8: Abstufung der mittleren Schnittsegmentlänge der β-W₂C Phasen in fünf Gefügedispersitätsklassen (Fiedrigkeitskategorien) blockiger WSC

$\mathbf{L}_{\mathrm{S}} = \mathbf{L}_{\mathrm{S}} \left(\boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{W}_{2} \mathbf{C} \right) \left[\boldsymbol{\mu} \mathbf{m} \right]$	<u><</u> 1,15	1,151-1,3	1,301-1,5	1,501-1,7	<u>></u> 1,701
Fiedrigkeitskategorie	sehr fein	fein	mittelfein	mittelgrob	grob

C) Carbidanlösungsgrad von Wolframschmelzcarbid

Die Dicke des beim PTA-Prozess durch Diffusionsvorgänge gebildeten Carbidsaumes an der Kontaktzone zwischen NiBSi-Matrix und WSC-Teilchen ermöglichte eine Bewertung des thermisch bedingten Schädigungszustandes der angelösten WSC. Mit steigender Saumdicke wurde von einer Zunahme der Wechselwirkungen des WSC mit der Matrix und somit von einer Vergrößerung der thermisch bedingten Vorschädigung des WSC ausgegangen.

Mittels Bildanalysesoftware ImageJ[®] erfolgten an je 90 willkürlich ausgewählten, reliefpolierten Carbidquerschnitten einer WSC-haltigen PTA-Beschichtung interaktive Messungen des sog. "Carbidanlösungsgrades" (15).

$$Carbidanlösungsgrad = \frac{A_s}{A_q} = \frac{A_s}{A_s + A_k} \cdot 100 \, [\%]$$
⁽¹⁵⁾

mit: A_S, A_K - Querschnitt Carbidsaum, Querschnitt unangelöster WSC-Kern [µm²]

Dieser gibt den Flächenanteil des Carbidsaumquerschnittes am gesamten W-Carbidquerschnitt A_q (Bild 32) wieder. Die Mindestgröße des ausgewerteten W-Carbidquerschnittes betrug 200 μ m². Im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Messwerte wurden ausschließlich WSC-Teilchen mit einem strukturell intakten Carbidsaum ohne Zerfallserscheinungen für die Messungen berücksichtigt. Aus jedem der Bereiche 4. Auftragraupe, Überlappbereich 4./5. Auftragraupe und 5. Auftragraupe erfolgte eine Analyse von jeweils 30 WSC-Teilchen.



Bild 32: Lichtmikroskopische Aufnahme eines angelösten blockigen WSC mit den Querschnittsflächen zur Ermittlung des Carbidanlösungsgrades

D) Abmessungen und Qualität der PTA-Beschichtungen

Zur Beurteilung des Oberflächenzustandes und zur Lokalisierung von Rissen erfolgten zunächst Sichtund Farbeindringprüfungen ((Diffu-Therm (Fa. Klumpf)) auf den PTA-Beschichtungen der Hauptschweißversuche (siehe Tabelle 7). Eine Bewertung der Schweißnahtqualität erfolgte an lichtmikroskopischen Aufnahmen des Nahtquerschliffes mit Hilfe der Bildverarbeitungssoftware ImageJ[®], wobei der Porenanteil, der Grundwerkstoff-Aufmischungsgrad (AMG), die Länge vorhandener Risse sowie die in Bild 33 dargestellten geometrischen Kennwerte (Nahthöhe, Nahtbreite und Nahtanstiegswinkel) erfasst und mit den geforderten Kenngrößen verglichen wurden.



Bild 33: Prinzipieller Nahtaufbau und ermittelte Nahtabmessungen

4.1.5 Härteprüfung

Die nach dem Vickers-Verfahren (DIN EN ISO 6508-1 [166]) am Härteprüfgerät Micro Duromat 4000E (Fa. Reichert-Jung) durchgeführten Mikrohärtemessungen HV0,1 (0,981 N; 0,33 N/s; 10 s; V1000:1) dienten zur Ermittlung der Carbidhärte im pulverförmigen Ausgangszustand, in den PTA-Beschichtungen sowie zur Härtebestimmung charakteristischer Bereiche der NiBSi-Matrix. Die Ausgangshärte der W-Carbide wurde im Carbidquerschnitt nach Warmeinbettung (PolyFast) einer konstanten Carbidpulvermasse (18 g) bestimmt. In jedem W-Carbidquerschnitt (Mindestdurchmesser: 100 μ m (WC), 80 μ m (WSC); Mindestabstand zum Carbidrand: 30 μ m) erfolgte mittig eine Härteeindrücke in den Ergebnissen Berücksichtigung fanden. Für jede charakteristische Mikrostruktur der Wolframschmelzcarbide sowie für die Monowolframcarbide wurden 10 Mikrohärtewerte zur arithmetischen Mittelung sowohl im Ausgangszustand als auch in den PTA-Beschichtungen (unangelöster WSC-Kern) aufgenommen.

Zur Ermittlung der Verbundhärte von Wolframcarbiden und NiBSi-Matrix (Beschichtungshärte) erfolgten Rockwellhärtemessungen (HRC; Wolpert Probat; $F_0 = 98,1$ N; $F_1 = 1471$ N (5 s)) gemäß DIN EN ISO 6508-1 [167] auf den flächengeschliffenen Oberflächen der PTA-Beschichtungen 3.A, 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII in der 1. und 2. Schweißlage. Auf jeder Schweißlage wurden bei Raumtemperatur 10 Einzelmessungen zur arithmetischen Mittelwertbildung durchgeführt. Der Mittelpunktabstand zweier nebeneinander liegender Härteeindrücke betrug mindestens das Vierfache des Härteeindruckdurchmessers. Der Abstand des Prüfeindruckmittelpunktes vom Rand der Probe war immer größer als das Zweieinhalbfache des Eindruckdurchmessers und stets größer als 1 mm.

4.2 PTA-Schweißversuche

4.2.1 Versuchsstand und Gerätetechnik

Die PTA-Schweißungen erfolgten vollmechanisiert mittels Schweißstromquelle EUTRONIC[®] GAP 400 (Fa. Castolin) an dem in Bild 34 dargestellten Versuchsstand. Dabei handelte es sich um eine Gleichstromquelle mit einer maximalen Schweißstromstärke von I_s = 400 A bei maximaler Einschaltdauer. Das präzise Einstellen der Durchflussmengen für das Pulverförder- und Plasmagas erfolgte durch eine Gasregeleinheit der Fa. Castolin. Pendelfrequenz, Vorschubgeschwindigkeit und Brennerabstand ließen sich über das Bedienpult exakt festlegen.



 PTA-Schweißstromquelle
 Gasregeleinheit
 Pulverförderer
 Gasversorgung
 Bedienpult
 Fernregeleinheit
 Plasmabrenner
 Schweißtisch mit aufgespannter Probe
 Pendelvorrichtung
 Steuerung für Längsnahtschweißanlage

Bild 34: Versuchsstand für das Plasmapulverauftragschweißen

Zur kontinuierlichen und exakten Pulverdosierung wurde ein stufenlos regelbarer Pulverförderer vom Typ EP 1 (Fa. Castolin) verwendet, der das Pulver dem Trägergas über das Injektorprinzip zuführte. Das Einleiten des Trägergases erfolgte über einen separaten Schlauch vom Pulverförderer zum Plasmabrenner. Im Rahmen der für diese Arbeit durchgeführten PTA-Schweißungen gelangte nur ein Pulverförderer zum Einsatz, dessen Fördermenge sich im Bereich von 10 bis 45 g/min variieren ließ. Die Fernregeleinheit ermöglichte die Bedienung des Pilotlichtbogens, Schweißstromes und Pulverförderers. Es wurde ein WPL-Maschinenbrenner GAP E 52 D verwendet, der mit einer maximalen Stromstärke I_s = 200 A bei 100 % ED und einem Pulverdurchsatz von 10-50 g/min betrieben werden kann. Die Versorgung dieses Plasmabrenners mit Schweißstrom, Schutz- und Plasmagas sowie Kühlwasser erfolgte über ein Schlauchpaket an der Schweißstromquelle. Eine automatisierte Längsnahtschweißanlage (Fa. ESAB) diente zur Realisierung der Vorschubbewegung des Plasmabrenners. Die verwendete Wolframelektrode vom Typ WT 20 wies einen Durchmesser von 4,0 mm und einen Spitzenwinkel von 20° auf. Die Einstellung der Pendelbreite erfolgte mittels Pendelvorrichtung. Zur Minimierung des Verzugs und sicheren Fixierung des Grundwerkstoffbleches wurde dieses auf dem Schweißtisch der Längsnahtschweißanlage mit Hilfe von Spannbacken befestigt.

Die Aufzeichnung von Schweißspannung und -stromstärke erfolgten mittels WeldAnalyst V5 (Fa. HKS Prozesstechnik GmbH).

4.2.2 Prozessparameteroptimierung

Ein wesentliches Ziel der Parameteroptimierung bestand in einer minimalen Auflösung der Wolframcarbide während der Interaktion mit der NiBSi-Matrixlegierung. Eine gleichmäßige Carbidverteilung im Auftragschweißgut sollte quasiisotrope Beschichtungseigenschaften ermöglichen. Ein geringer Grundwerkstoff-Aufmischungsgrad (< 10 %) war notwendig, um eine Beeinflussung der Beschichtungseigenschaften durch den aufgeschmolzenen Anteil minimal zu halten und trotzdem eine vollständige Schichtanbindung zu gewährleisten. Die Wahl der Schweißstromstärke sollte hinsichtlich einer minimalen thermischen Carbidbelastung sowohl in der Flugphase durch den Plasmabogen als auch im Schmelzbad erfolgen. Folgende Zielsetzungen waren für die PTA-Hauptschweißversuche einzuhalten:

- Verwendung von Argon als Plasma-, Schutz- und Fördergas
- konstante Prozessparameter für alle Schweißungen, um deren Einfluss auf die Beschichtungseigenschaften auszuschließen
- Herstellung zweilagiger Beschichtungen mit Mindestdicken von 7 mm zur Gewährleistung einer Schichtreserve für die nachfolgende mechanische Abarbeitung der Nahtoberfläche
- Nahtaufbau aus überlappenden Auftragraupen mit einer Pendelbreite von 20 mm.

Beim PTA-Schweißen wird zwischen innerer und äußerer Pulverzufuhr unterschieden. Bei der inneren Zufuhr wird das Pulver direkt durch die Plasmabohrung in den Plasmabogen transportiert. Aufgrund der großen Geschwindigkeitsdifferenz zwischen dem thermisch expandierenden Plasmagas und dem Fördergas wird das Pulver durch Injektorwirkung angesaugt, in den Plasmabogen eingebunden und zum Schmelzbad beschleunigt. Ein wesentlicher Vorteil dieser Pulverzuführungsart besteht in einem hohen Pulvernutzungsgrad durch die Minimierung der Pulververluste. Es besteht jedoch die Gefahr von Anhaftungen angeschmolzener Pulverpartikel an der Düsenwand, wodurch die Plasmabogenstabilität und die Standzeit der Düse beeinträchtigt werden [168, 169, 170]. Dies lässt sich mittels äußerer Pulverzufuhr unterbinden, da hierbei das Pulver über Plasmadüsenbohrungen unter verändertem Winkel zur Plasmabogenlängsachse eingebracht wird. Dadurch verringern sich sowohl die Verweildauer der Pulverteilchen in der Hochtemperaturzone des Plasmabogens als auch die Schmelzbad-größe. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Anwendung einer äußeren Pulverzuführung, da die W-Carbide hierbei einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt waren. Bild 35 zeigt die verwendete Plasmadüse.



Bild 35: Skizze der verwendeten Plasmadüse (Anodenlängsschnitt (links) und Draufsicht (rechts)) [171]

Zunächst dienten Vorversuche, bei denen einraupige Auftragschweißungen unter Verwendung einer Pulvermischung aus 60 Gew.-% blockigem WSC-Pulver und 40 Gew.-% NiBSi-Pulver auf einem Grundwerkstoff S235J0+N angefertigt wurden, zur Ermittlung optimierter Schweißparameter. Diese wurden anschließend aufgrund der Anforderungen an die Nahtgeometrie auf zweilagige Optimierungsschweißungen (2 überlappende Auftragraupen in der 1. Schweißlage sowie eine mittig platzierte Auftragraupe in der 2. Schweißlage) gleicher Pulverzusammensetzung angepasst. Die Pulvermischungen erfolgten aufgrund der geringen Pulvermengen manuell sowie zur Vermeidung längerer Standzeiten direkt vor den Schweißversuchen. Nach einer dreimaligen Schüttkegelmischung wurde das Pulvergemisch in drei Einzelchargen aufgeteilt, deren Mischung anschließend separat durch je 10 min andauernde Rüttel-, Dreh- und Taumelbewegungen erfolgte. Eine stichprobenartige Kontrolle des Mischungszustandes anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen der Pulvergemische ließ eine homogene Verteilung beider Pulverkomponenten erkennen. Mögliche Entmischungen im Pulverförderer wurden durch das Einfüllen kleinerer Einzelmengen während des PTA-Prozesses vermieden. Eine Variation der Prozessparameter Schweißstromstärke, Plasmagasmenge, Schutzgasmenge, Pendelfrequenz und Schweißgeschwindigkeit diente zur Optimierung der Nahtgeometrie. Die Schweißgeschwindigkeit wurde durch den maximalen Schweißstrom (= 200 A) des Plasmabrenners begrenzt und betrug bei einer Pendelbreite von 4 mm ca. 6 cm/min [172]. Tabelle 9 enthält die ermittelten Prozessparameter der zweilagigen Optimierungsschweißungen, die mit einer Pulverzuführung vor dem Lichtbogen angefertigt wurden.

Prozessparameter	Schwe	eißlage
	1	2
Schweißstromstärke I _S [A]	135	135 ± 10
Schweißspannung U _S [V]	27	27
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35
Pendelbreite b _P [mm]	15	15
Pulvermassestrom [g/min]	30	30
Plasmagasart / -menge [l/min]	Ar / 0,6	Ar / 0,6
Schutzgasart / -menge [l/min]	Ar / 20	Ar / 20
Fördergasart / -menge [l/min]	Ar / 1,4	Ar / 1,4
Brennerabstand [mm]	10	10

Tabelle 9: Prozessparameter der optimierten zweilagigen PTA-Schweißung

4.2.3 Hauptschweißversuche

Die Auswahl der Wolframcarbidpulver für die Hauptschweißungen erfolgte nach morphologischen Gesichtspunkten. Jede Carbidart und -form sollte ebenso wie eine in der industriellen Fertigung solcher Beschichtungen häufig eingesetzte Pulverkombination aus blockigen und kugeligen WSC berücksichtigt werden. Aufgrund von Unterschieden hinsichtlich ihrer Form, Größe und Mikrostruktur wurden drei blockige WSC-Pulver untersucht, deren Carbidgehalte in den Pulvergemischen zudem variiert wurden. Für die PTA-Hauptschweißungen gelangten die in der Tabelle 10 aufgeführten Pulvergemische zum Einsatz, wobei deren Mischung analog zu den in Kap. 4.2.2 erläuterten Bedingungen erfolgte. Den prinzipiellen Nahtaufbau der mit Mindestabmessungen von 51 x 6 mm (B x H) gefertigten zweilagigen Auftragschweißungen zeigt Bild 36.

In der ersten und zweiten Schweißlage überlappten sich drei bzw. zwei Auftragraupen mit einem Überdeckungsgrad von je 25-30 %. Zur Entnahme einer Probe aus dem einraupigen Bereich wurden die Auftragraupen 2 und 3 (Länge ca. 435 mm) um 50 mm versetzt zur Raupe 1 geschweißt. Der Versatz zwischen dem Nahtanfang der Auftragraupen 4 bzw. 5 (Länge ca. 385 mm) und dem der Raupen 2 bzw. 3 betrug ebenfalls 50 mm.

Während der PTA-Schweißungen trat aufgrund der spezifischen Eigenschaften des blockigen WCund kugeligen WSC-Pulvers gegenüber den Pulvergemischen mit blockigen WSC-Pulvern eine unzureichende Schmelzbadausbildung auf. Dies erforderte im Hinblick auf die notwendigen Nahtabmessungen der Beschichtungen 3.BII und 3.A eine leichte Anpassung der Schweißstromstärke im Bereich 135 \pm 10 A. Tabelle 11 fasst die Prozessparameter zur Herstellung der PTA-Hauptschweißungen zusammen.

Pulvergemisch	W-Carbidteilchen- gehalt ¹ [Vol%]	W-Carbidpulver- gehalt ² [Vol%]	PTA- Beschichtung
60 Gew% A + 40 Gew% NiBSi	44,9	51,1	3.A
60 Gew% BI-1 + 40 Gew% NiBSi	43,3	47,3	3.BI-1
60 Gew% BI-2 + 40 Gew% NiBSi	43,3	48,1	3.BI-2
60 Gew% BI-3 + 40 Gew% NiBSi	43,8	50	3.BI-3
60 Gew% BII + 40 Gew% NiBSi	43,2	42,9	3.BII
36 Gew% BI-2 + 24 Gew% BII +	26,0 (BI-2) +	29,9 (BI-2) +	3.BI-2+BII
40 Gew% NiBSi	17,3 (BII)	16,2 (BII)	
47,8 Gew% BI-1 + 52,2 Gew% NiBSi	31,7	35,4	3.BI-1*
50,2 Gew% BI-2 + 49,8 Gew% NiBSi	33,8	38,3	3.BI-2*
57,6 Gew% BI-3 + 42,4 Gew% NiBSi	41,4	47,5	3.BI-3*

Tabelle 10: Zusammensetzung der Pulvergemische für die PTA-Hauptschweißungen

¹: siehe Tabelle 21; ²: über Quotienten aus Masse und Fülldichte der Pulver bestimmt

А	-	blockiges Monowolframcarbidpulver
BI-1, BI-2, BI-3	-	blockige Wolframschmelzcarbidpulver unterschiedlicher Hersteller
BII	-	kugeliges Wolframschmelzcarbidpulver



Bild 36: Skizze einer zweilagigen PTA-Hauptschweißung auf einem Grundwerkstoffblech

Parameter	Schw	eißlage		
	1	2		
	Auftragraupe	Auftragraupe		
	1 2 3	4 5		
Schweißzeit t _s [min]	22 20 18	16 16		
Schweißstromstärke I _S [A]	135 ± 10	135 ± 10		
Schweißspannung U _S [V]	27	27		
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35		
Pendelbreite b _P [mm]	15	15		
Pulvermassestrom [g/min]	30	30		
Plasmagasart / -menge [l/min]	Ar / 0,6	Ar / 0,6		
Schutzgasart / -menge [l/min]	Ar / 20	Ar / 20		
Fördergasart / -menge [l/min]	Ar / 1,4	Ar / 1,4		
Brennerabstand [mm]	10	10		

Tabelle 11: Prozessparameter der PTA-Hauptschweißungen (Pulverzufuhr vor dem Lichtbogen)

4.3 Probenvorbereitung und -entnahme

Für die jeweiligen Untersuchungen wurden entsprechende Probengeometrien benötigt. Da mechanische Trennverfahren eine starke Erwärmung der Beschichtungen verursachen, die sich wiederum auf deren Eigenschaften ausgewirkt hätten, erfolgte ein funkenerosives Drahterodieren zur Probenentnahme. Bild 37 zeigt die Entnahmepositionen der für die entsprechenden Gefüge- und Verschleißuntersuchungen verwendeten Proben.



V1...V4 - Verschleißtopf-TestM1...M4 - Miller-Test (ASTM G75-01)LH - Lichtmikroskopie, HärtemessungREM - REM-ProbeR1...R3 - Reibrad-Test (ASTM G65-04)LM - Lichtmikroskopie (1. Auftragraupe)

Bild 37: Prinzipskizze (Draufsicht) einer PTA-Hauptschweißung mit den Entnahmepositionen der Proben im einlagigen (LM) und zweilagigen Bereich

4.4 Abrasivverschleißprüfung der PTA-Beschichtungen

Zur Entfernung möglicher Schwerkraftseigerungen (carbidverarmter Zonen) an der Oberseite der Beschichtungen und zur Herstellung eines konstanten Oberflächenzustandes für die Verschleißtests wurden die Nahtoberflächen (2. Schweißlage) mittels SiC-Scheiben (SiC 46 Jot 4 V nach DIN ISO 525) planparallel zur Grundwerkstoffunterseite mit 1000 min⁻¹ geschliffen. Die minimale Abtragtiefe betrug 1 mm und variierte in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand der jeweiligen Beschichtung.

Das Ziel der durchgeführten tribologischen Modellversuche bestand darin, das Verschleißverhalten der PTA-Hauptschweißungen und dabei insbesondere das Verhalten der unterschiedlichen Wolframcarbidarten unter abrasiven Beanspruchungen herauszustellen. Mögliche Rückschlüsse auf das Verhalten bei realer Betriebsbeanspruchung könnten zu einer wirtschaftlicheren Auswahl der W-Carbide beitragen.

Zur Realisierung dieser Zielstellung wurden fünf Abrasivverschleißtests (Reibrad-Test, Miller-Test, Verschleißtopf-Test, Schleiftest und Revetest) durchgeführt.

Der Abrasionswiderstand einer Beschichtung ist keine reine Materialeigenschaft, sondern wird vom Verschleißsystem, das auf der Interaktion beanspruchungs- und beschichtungsabhängiger Einflussfaktoren basiert, bestimmt.

Als wesentliche Faktoren des Beanspruchungssystems sind das Abrasiv (Material, Größe, Form, Zustand und Veränderung während der Beanspruchung), die Beanspruchung (Art, Intensität, Richtung, Form und Temperatur) und der Gegenkörper (Werkstoff, Zustand, Temperatur) zu berücksichtigen. Die Wolframcarbide (Art, Größe, Form, Verteilung, Gehalt, Abstand, Orientierung und Zustand in der PTA-Schicht), die NiBSi-Matrix (Zustand, Zusammensetzung, Härte, etc.), eventuelle Schichtdefekte (Anzahl, Art und Größe von Poren und Rissen), die Haftung zwischen W-Carbiden und NiBSi-Matrix sowie die Haftfestigkeit der PTA-Schicht auf dem Grundwerkstoff lassen sich als bedeutende beschichtungsabhängige Einflussfaktoren nennen.

4.4.1 Mineralgleitverschleiß mit losem Abrasiv (Reibrad-Test)

Mittels Reibrad-Test nach ASTM G65-04 [173] (Prüfprozedur A) erfolgte die Untersuchung des Verhaltens der PTA-Beschichtungen unter trockenabrasiver Mineralgleitung im Dreikörper-Abrasivverschleiß. Je 3 Proben einer PTA-Hauptschweißung (Bild 37) wurden parallel zur Schweißrichtung im Überlappbereich 4./5. Auftragraupe über einen Reibweg von 4309 m beansprucht (Bild 38). Deren Anpressen erfolgte mittels einer Linearführungsschiene mit konstanter Kraft in horizontaler Richtung gegen die polymerbeschichtete Lauffläche eines rotierenden Reibrades. Dieses Verfahren ist aufgrund der von der Prüfprozedur abhängigen hohen lokalen abrasiven Beanspruchung zur Prüfung von Hartauftragschweißungen geeignet. Aus einer starken lokalen Reibbelastung (Tabelle 12) resultierte eine Probenerwärmung. Die mit konstantem Abrasiv-Massestrom der Kontaktzone PTA-Beschichtung/ Reibrad zugeführten Quarzpartikel wurden in die Polymerbeschichtung eingedrückt, wodurch hauptsächlich Wälz- und Gleitvorgänge auf der Beschichtungsoberfläche auftraten. Gegenüber einer Reibpaarung mit einem unbeschichteten Stahl-Reibrad ergab sich damit eine Abschwächung der abrasiven Wirkung. Da eine Veränderung des Abrasiv-Massestromes die Anzahl der Partikelkontakte in der Kontaktzone und damit den abrasiven Abtrag beeinflusst, erfolgte die Einstellung einer konstanten Durchflussrate von 305 g/min. Nach einem Gesamtreibweg von 4309 m und einer anschließenden Probenreinigung in Ethanol (im Ultraschallbad) wurde der Probenmasseverlust bestimmt.

Zu Versuchsbeginn wirkte auf die Beschichtung eine Linienlast (*Hertz* sche Pressung), die infolge des Einsinkens des Reibrades in die Beschichtungsoberfläche in eine Flächenpressung überging. Durch die Kontaktflächenvergrößerung zwischen Reibrad und Probenoberfläche nahm diese über den Reibweg ab. Die Oberflächen der ausschließlich in der 2. Schweißlage beanspruchten Beschichtungen zeigten nach dem Versuchsende nahezu zentralsymmetrische Verschleißmarken (Bild 38). Aufgrund der Größenverhältnisse zwischen den Abrasivteilchen und der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix der untersuchten Beschichtungen wurde davon ausgegangen, dass hauptsächlich die Wolframcarbide die Belastung aufnahmen.



Prinzipskizze

verwendeter Reibradtyp

Bild 38: Aufbau des Reibrad-Test-Prüfstandes [174]

Verschleißarten	Kornwälzung, Korngleitung, Furchung
Verschleißmechanismen (vorwiegend)	Abrasion, Randschichtermüdung, Adhäsion, Oberflächenzerrüttung
Bewegungsablauf	kontinuierlich
Reibrad-Werkstoff	Stahl + Chlorobutylbeschichtung (Shore Härte A58-62)
Abmessungen Reibrad	$d_R = 229 \text{ mm}, b_R = 12,7 \text{ mm} = \text{Chlorobutylschichtdicke}$
Drehzahl Reibrad	200 min ⁻¹
resultierende Probenanpresskraft	$F_{\rm N} = 130 \ {\rm N}$
Abrasivgut (Zwischenstoff)	getrockneter, gerundeter Quarzsand (SiO ₂) KG: 200 - 425 µm; Massestrom: 305 ± 5 g/min
Reibweg	4309 m (ca. 6000 Umdrehungen)
Reibfläche / Reibgeschwindigkeit	ca. 4,5 cm ² (beschichtungsabhängig) / ca. 2,4 m/s
Probenabmessungen	65 x 25 x 12 mm

Tabelle 12: Angaben und Versuchsparameter zum Reibrad-Test

4.4.2 Hydroabrasiver Mineralgleitverschleiß (Miller-Test)

In dem entsprechend ASTM G75-01 [175] durchgeführten Miller-Test wurden je 4 Proben der PTA-Beschichtungen 3.A, 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII über einen Zeitraum von 24 h (6 Versuchszyklen) unter hydroabrasiver Mineralgleitung in einem Prüfgerät der Fa. IRAtec GmbH (Bild 39) untersucht.

Pro Versuchszyklus wurden gleichzeitig 6 Proben in separaten Reibbahnen quer zur Schweißrichtung (90°) beansprucht, wobei jede Probe in einem Gemisch aus Quarzsand (100 g) und destilliertem Wasser (100 ml) auf eine Neoprenmatte gepresst, eine translatorische, oszillierende Bewegung (Bild 39) vollzog. Eine Probenanhebung an den Umkehrpunkten der Reibbahn (Bewegungstotpunkte) erfolgte, um durch eine turbulente Strömung der Suspension scharfkantiges Abrasiv unter die Probe zu befördern. Die verwendeten Versuchsparameter enthält Tabelle 13.

Der Masseverlust einer Probe wurde nach einer sich dem Versuchszyklus anschließenden Probenreinigung bestimmt. Eine licht- und elektronenmikroskopische Dokumentation der Probenoberflächen erfolgte vor Beginn und nach Beendigung des Miller-Tests.



(a)





(b)

Bild 39: Aufbau (a) und prinzipielle Wirkungsweise (b) des genutzten Miller-Test-Prüfstandes [176]

Verschleiß	Dreikörper-Abrasiv-Verschleiß	
Verschleißarten	Korngleiten, Kornwälzen, Kornstoßen,	
	tribochemische Reaktion	
Verschleißmechanismen (vorwiegend)	Abrasion, Oberflächenzerrüttung, Erosion	
Bewegungsablauf	translatorisch, oszillierend	
Probenanpresskraft	22 N	
Probenabmessungen	25 x 12 x 8 mm	
Flächenpressung	0,07 N/mm²	
Gleitgeschwindigkeit	0,32 m/s	
Quarz Körnung F60 (FEPA-F/9018)	180 - 300 μm	
Versuchsdauer	6 x 4 h	
Gesamtreibweg / Reibweg je Zyklus	27648 m / 4608 m	
Versuchstemperatur	15 °C	

Tabelle 13: Versuchsparameter und Angaben zum Miller-Test

4.4.3 Prall- und Gleitverschleiß (Verschleißtopf-Test)

Von den in Tabelle 10 aufgeführten PTA-Beschichtungen wurden jeweils 4 Proben parallel zur Schweißrichtung hinsichtlich ihrer Beständigkeit im Verschleißtopf-Test der Fa. RWE Power AG (Bild 40) untersucht. Die verwendeten Versuchsparameter und Probenabmessungen enthält Tabelle 14. In jedem Versuchszyklus wurden jeweils drei Proben einer PTA-Beschichtung in unterschiedlicher Höhe im Verschleißtopf abrasiv beansprucht, da das Abrasiv während eines Zyklus in Richtung des Verschleißtopfbodens infolge der Relativbewegung von Verschleißtopf und Probenhalter eine zunehmende Verdichtung aufwies und sich dadurch die Intensität der Abrasion erhöhte.



Abrasiv (vor Versuchsbeginn)

Abrasiv (nach einem Versuchszyklus)

Bild 40: Fotografische Aufnahmen des Versuchsstandes (Verschleißtopf-Test)

Verschleißarten	Kornwälzung, Korngleitung, Furchung, Prallverschleiß	
Verschleißmechanismen (vorwiegend)	Abrasion, Oberflächenzerrüttung, (tribochemische Reaktionen)	
Bewegungsablauf	kontinuierlich	
Drehzahl Probenhalter / Verschleißtopf	850 min ⁻¹ (rechtsdrehend) / 10 min ⁻¹ (linksdrehend)	
Werkstoff Probenhalter	42CrMo4	
Werkstoff Verschleißtopf	Unterteil: 42CrMo4, Oberteil: Polymer	
Versuchsdauer	3 x 4 h	
Abrasiv	feuchter gerundeter Standardkies (4 - 6 mm)	
Gesamtreibweg / Reibweg je Zyklus	124068 m / 41356 m	
resultierende Proben-Reibgeschwindigkeit	ca. 2,87 m/s	
Versuchstemperatur	20-50 °C	
Probenabmessungen	14,9 x 14,9 x 28 mm	

Tabelle 14: Versuchsparameter und Angaben zum Verschleißtopf-Test

Die Proben wurden dazu um 120 ° am Probenhalterumfang versetzt in drei Höhen im Abstand von je 25 mm befestigt. Mittels Schraubverbindung erfolgte die Befestigung des Probenhalters an einer Bohrspindel. Nach den Versuchszyklen zeigte der Probenhalter Verschleißspuren und trug somit ebenfalls zur Verschleißteilchenbildung bei. Nach jedem Zyklus erfolgte ein Positionswechsel der Proben, so dass diese in allen Einbaupositionen beansprucht wurden. Der Probeneinbau vor dem ersten Zyklus erfolgte mit 1 mm Überstand über dem Probenhalterrand, während vor den Folgezyklen die jeweils am Zyklusende vorhandene Verschleißmarke am Probenrand die Einbautiefe im Probenhalter vorgab. Die während der Zyklen entstandene Reibungswärme führte zum Abtrocknen der zuvor angefeuchteten Kiespartikel, wodurch die Intensität der Abrasion bereits während eines Zyklus variierte. Für jeden Versuchszyklus wurde frisches Abrasiv in den zuvor gereinigten Verschleißtopf gegeben. Die Bestimmung des Masseverlustes der gereinigten Proben erfolgte mit einer Genauigkeit von 0,01 g. Veränderungen von Form und Größe der Kiespartikel ließen sich nach den Zyklen nicht feststellen. Im unteren Bereich des Verschleißtopfes traten infolge der Relativbewegung von Abrasiv und Probenhalter Anhaftungen an der Behälterinnenwand auf. Diese bestanden aus abgetragenen Beschichtungsbestandteilen sowie zerkleinerten Kiesbestandteilen, die im Verschleißtopf absanken und sich infolge einer verminderten Abrasivströmung im unteren Bereich absetzten.

Aus der gegenläufigen Rotation von Probenhalter und Verschleißtopf resultierte eine Umströmung der Proben, wodurch sich die beanspruchte Beschichtungsoberfläche zunehmend der Strömungsform anpasste. Die Intensität der Beanspruchung blieb durch konstante Versuchsparameter unverändert. Als Relativ- bzw. Reibgeschwindigkeit zwischen Probe und Abrasiv wurden ca. 2,9 m/s berechnet. Eine Verschleißtopfdrehzahl von 10 min⁻¹ stellte sicher, dass die Beschichtungen während der Versuchszyklen vollständig mit Abrasiv bedeckt blieben. Thermisch bedingte Veränderungen der Carbideigenschaften ließen sich durch eine mittels Pyrometer in situ gemessene Maximaltemperatur des Probenhalters von ca. 50 °C ausschließen. Korrosive Anteile am Verschleißprozess wurden in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Eine näherungsweise Berechnung des Probenreibweges erfolgte mit Hilfe der in Bild 41 skizzierten Abmessungen.

Aus einer relativ zur Längsachse von Probenhalter und Verschleißtopf vollzogenen Probenrotation wurde der in einem Zyklus zurückgelegte Gesamtreibweg s_R vereinfacht durch Superposition der Einzelreibwege $s_{R,1}$ und $s_{R,2}$ (16) berechnet. Der Gesamtreibweg einer Probe betrug demzufolge nach einer Versuchsdauer von 12 h ca. 124,07 km.

$$s_R = s_{R,1} + s_{R,2} = (v_1 + v_2) \cdot t_R = 2\pi \cdot t_R \cdot (r_1 n_1 + r_2 n_2)$$
(16)

mit: t_R - Reibzeit



Bild 41: Prinzipskizze des Verschleißtopf-Test-Prüfstandes mit den erforderlichen Abmessungen zur Berechnung des Probenreibweges (Angaben in mm)

4.4.4 Hydroabrasiver Mineralgleitverschleiß mit gebundenem Abrasiv (Schleiftest)

Bei diesem Prüfverfahren mit gebundenem Korn (Zweikörper-Abrasivverschleiß) vollzog die zu untersuchende Beschichtung eine rotatorisch gleitende Relativbewegung gegen festverankerte, scharfkantige und somit ritzend wirkende Diamantkörner unter normal zur Beanspruchungsrichtung wirkendem Anpressdruck (Bild 42).

Die Durchführung erfolgte an einem Schleif- und Polierautomaten Phoenix 4000 (Fa. Jean Wirtz). Von den PTA-Beschichtungen 3.A, 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII wurden jeweils drei bereits zuvor im Miller-Test beanspruchte Proben getestet.



Bild 42: Prinzipskizze des Versuchsstandes (Schleiftest)

Vor Versuchsbeginn erfolgte deren planparallele Einbettung (Technovit 4006, Fa. Heraeus) sowie ein Schleifen und Polieren bis zur Körnung 1 μ m, um einen konstanten Oberflächenzustand aller PTA-Schichten herzustellen. Eine kontinuierliche Wasserzufuhr während der Versuche diente dem Abtransport von Verschleißpartikeln aus der Kontaktzone Probe/Schleifscheibe sowie zur Ableitung der Reibungswärme. Der reine Mineralgleitverschleiß könnte demzufolge durch Korrosion beeinflusst worden sein. Die gegenläufige Rotation von Schleifpapier und Probenhalter erzeugte eine gleichmäßige Abnutzung unterschiedlicher Bereiche des Schleifpapiers. Der Masseverlust einer Gesamtprobe (Bild 42) wurde nach jedem der 5 Versuchszyklen (jeweils 120 s) mittels Präzisionswaage (Fa. Sartorius) mit einer Genauigkeit von 0,01 g nach einer Probenreinigung in Ethanol bestimmt. Zudem erfolgte vor Versuchsbeginn eine Messung der Höhe der eingebetteten Miller-Test Probe zur nachfolgenden Berechnung des Volumenverlustes der PTA-Schicht. Tabelle 15 enthält die verwendeten Versuchsparameter. Ein Wechsel des Diamant-Schleifpapiers nach den Versuchszyklen ist nicht erfolgt. Pro Zyklus wurden sechs Proben gleichzeitig, d.h. eine Probe je Beschichtung untersucht, um deren Verhalten unter konstanten Beanspruchungsbedingungen zu verdeutlichen.

Die Berechnung des Probenreibweges s_R erfolgte bei vernachlässigter Probenrotation innerhalb der Probenhalterbohrungen durch Superposition der gegenläufig gerichteten Umfangsgeschwindigkeiten von Probenhalter und Schleifteller gemäß:

$$s_R = 2\pi \cdot t_R \cdot (r_3 n_S + r_4 n_P) \tag{17}$$

Durchmesser Gesamtprobe (EBM+Probe)	$d_P = 30 \text{ mm}$
Schleifpapier (Diamant)	Apollo-S (Fa. Ziesmer)
mittlerer Korndurchmesser gebundener Diamantpartikel	54 µm
Proben-Anpressdruck (Einzelandruck)	$p_{\rm N} = 0.3 \text{ MPa} (3 \text{ bar})$
Drehzahl Schleifteller	$n_{\rm S} = 300 \ {\rm min}^{-1}$
Drehzahl Probenhalter	$n_{\rm P} = 150 \ {\rm min}^{-1}$
Gleitgeschwindigkeit einer Probe	ca. 2,39 m/s
Versuchstemperatur	20 °C
Zwischenstoff	Wasser

 Tabelle 15: Versuchsparameter und Angaben zum Schleiftest

Daraus resultierte nach 600 s ein Gesamtreibweg von etwa 1437 m. Zur Bestimmung des Volumenverlustes der eingebettenen PTA-Schicht wurde zunächst die mittlere Dichte der Gesamtprobe (ρ_{ges}) berechnet:

$$\rho_{ges} = \frac{m_{ges}}{V_{ges}} = \frac{m_{ges}}{V_P + V_{EBM}}$$

$$V_{EBM} = \frac{\pi}{4} \cdot d_P^2 \cdot h_{ges} - b_P \cdot l_P \cdot h_P \qquad ; \qquad V_P = b_P \cdot l_P \cdot h_P$$

$$(18)$$

mit: m_{ges} , V_{ges} , d_P , h_{ges} - Masse, Volumen, Durchmesser und Höhe der Gesamtprobe vor Beginn des Schleiftests V_{EBM} , V_P - Volumen von Einbettmasse und eingebetteter Probe b_P , l_P , h_P - Breite, Länge und Höhe der eingebetteten Probe

Die Dichte der eingebetteten Probe ρ_P (Grundwerkstoff + PTA-Schicht) ergab sich nun über:

$$m_{ges} = \rho_P \cdot V_P + \rho_{EBM} \cdot V_{EBM}$$

zu:
$$\rho_P = \frac{(\rho_{ges} - \rho_{EBM}) \cdot \pi \cdot d^2 \cdot h_{ges}}{4 \cdot b_P \cdot l_P \cdot h_P} + \rho_{EBM}$$
(19)

mit: ρ_{EBM} - Dichte Technovit 4006 im ausgehärteten Zustand (= 1,14 g/cm³ [177])

Da die Gesamtprobe durch einen nahezu synchronen Abtrag von Einbettmasse und Probe eine planparallele Schlifffläche aufwies, wurde angenommen, dass der Höhenverlust der Gesamtprobe näherungsweise dem Dickenverlust der Probe bzw. Beschichtung entsprach ($\Delta h_{ges} \approx \Delta h_P$). Der Höhenverlust der Beschichtung Δh_{ges} wurde daher über den gemessenen gravimetrischen Verschleiß der Gesamtprobe ($\Delta m_{ges} = \rho_P \cdot \Delta V_P + \rho_{EBM} \cdot \Delta V_{EBM}$) wie folgt berechnet:

$$\Delta h_{ges} = \frac{\Delta m_{ges}}{\rho_P \cdot b_P \cdot l_P + \rho_{EBM} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot {d_P}^2 - \rho_{EBM} \cdot b_P \cdot l_P}$$
(20)

Der Volumen- (ΔV_p) und Masseverlust (Δm_p) der PTA-Beschichtung resultierte letztlich aus:

$$\Delta V_P = b_P \cdot l_P \cdot \Delta h_{ges} \tag{21}$$

$$\Delta m_P = \overline{\rho}_{PTA-Schicht} \cdot \Delta V_P \tag{22}$$

mit: $\overline{\rho}_{PTA-Schicht}$ - theoretische Dichte der PTA-Beschichtung (Tabelle 22)

4.4.5 Untersuchung elementarer Verschleißprozesse mittels Scratchtest

Ziel der durchgeführten Ritzversuche war die Untersuchung des Zweikörper-Abrasivverschleißverhaltens der PTA-Beschichtungen 3.A, 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII bei einmaliger ritzender Beanspruchung mit Hilfe eines REVETEST Prüfgerätes (Fa. CSM Instruments (Bild 43 a)). Der Ritztest hat sich zur Bewertung des lokalen Verschleißverhaltens heterogener Werkstoffe besonders bewährt, da er das Verhalten der einzelnen Beschichtungskomponenten verdeutlicht und die Verschleißteilchenbildung bei einmaliger Kontaktierung erfasst. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde ein Diamant-Indenter (Bild 43 b) mit konstant wirkender Normalkraft einmalig über die eingespannten Beschichtungen bewegt, um deren Verhalten gegenüber einer gleitenden Relativbewegung eines härteren Gegenkörpers zu untersuchen.

Es kommt zunächst zu einer elastisch-plastischen Verformung, wobei je nach Duktilität der Beschichtungskomponenten Riss- und Spanbildung auftreten können. Bei dieser Belastungsart können Mikropflügen, Mikrospanen (Mikroscherbruch) und/oder Mikrobrechen (Mikrosprödbruch) sowie Mikroermüden auftreten [178]. Eigenschaftsänderungen in den reibungsbeanspruchten Stoffbereichen und die Verschleißteilchenbildung durch lokale Ermüdungsprozesse sollen bewusst vernachlässigt werden [179]. Eine Studie von Soemantri [180] sieht die Notwendigkeit von Scratchtests in steigenden Ausgaben für Verschleißteile in der Berg- und Tagebauindustrie begründet. In Bild 43 b ist ein Ritzquerschnitt dargestellt, an dessen Rändern typische Aufwallungen erkennbar sind. Deren Höhe bzw. die Ritztiefe sind von der aufgebrachten Last (F_N) und dem geritzten Werkstoff abhängig. In situ Messungen des Reibungskoeffizienten oder der Reibkraft erlauben eine Bewertung des äußeren Materialzustandes. Über Vorgänge im Materialinneren, d.h. die Spannungs- und Dehnungsverteilung in, zwischen und unter einer Beschichtung sowie zum Schädigungshergang können lediglich Annahmen getroffen werden [181].

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wiesen Kantenlängen von 25 x 12 mm und eine Höhe von ca. 8 mm auf. Ein konstanter Oberflächenzustand wurde durch Feinpolieren (1 μ m) erzielt. Auf jeder Beschichtung erfolgten bei Raumtemperatur fünf Ritzversuche an unterschiedlichen Positionen unter konstanten Normalkräften von 30,4 N, 40,2 N, 50 N, 59,8 N und 69,7 N mit einer Ritzgeschwindigkeit von 0,33 mm/s über einen Ritzweg von 3,8 mm. Das Aufbringen der Normalkräfte wurde über Massestücke von 3 bis 7 kg (g = 9,81 m/s²) realisiert. Die Ritzspuren wurden licht- und elektronenmikroskopisch untersucht, um den Schädigungszustand der Beschichtungsoberflächen zu charakterisieren und Unterschiede hinsichtlich der Verschleißmechanismen für die verschiedenen W-Carbidarten herauszustellen. Für die mit 69,7 N erzeugten Ritzspuren erfolgte bildanalytisch eine Bestimmung der Ritzbreiten anhand lichtmikroskopischer Oberflächenaufnahmen.


Bild 43: (a) Prinzip des Scratchtests [182] sowie (b) verwendeter Diamant-Indenter [183]

Der Parameter Ritzenergiedichte (23 [184, 185]) gibt an, wieviel Reibungsarbeit W_R zur Beanspruchung (Verdrängung und Ablösung) eines bestimmten Materialvolumens V_I notwendig ist. Bei konstantem Reibweg s_R reduziert sich die Betrachtung auf die beanspruchte Querschnittsfläche A_I der Vertiefung gemäß:

$$e_{\rm Re} = \frac{F_T \int ds_R}{A_I \int ds_R} = \frac{F_T}{A_I}$$
(23)

Mit zunehmender Ritzenergiedichte steigt die Beständigkeit des oberflächennahen Werkstoffbereiches gegen Abrasion an [186]. Abrasionsbeständige Werkstoffe besitzen demnach eine hohe Reibkraft bei kleiner deformierter Querschnittsfläche der Vertiefung, wobei dem Indenter beim Ritzen ein hoher Widerstand entgegengesetzt wird.

Als Messgrößen wurden die akustische Emission und der Ritz- bzw. Gleitreibungskoeffizient μ^* über dem Ritzweg in situ aufgezeichnet. Der Ritzkoeffizient μ^* kann durch das für den Gleitreibungsfall geltende Gesetz von Amontons (24) als das Verhältnis von Tangential- (F_T) zu Normalkraft (F_N) beschrieben werden.

$$\mu^* = \frac{|F_T|}{F_N} \tag{24}$$

Dabei wird μ^* als Konstante angenommen, dessen Wert durch die Eigenschaften der am Tribosystem beteiligten Materialien sowie des Umgebungsmediums bestimmt wird [187]. Im Fall von $\mu^* < 1$ kann

näherungsweise auch für Materialien mit unterschiedlichen elastischen Eigenschaften eine Wechselwirkung zwischen Normal- und Tangentialkraft vernachlässigt werden [188]. Infolge der wirkenden Tangentialkraft erhöht sich in Ritzrichtung die Spannung (Druckspannung), während entgegengesetzt eine Spannungsabnahme, die als Zugspannung wirkt, auftritt. Es besteht demnach eine direkte Proportionalität der Tangential- oder Reibungskraft zur Normalkraft. Allerdings wird dabei nicht zwischen elastischer und plastischer Deformation unterschieden. Die Gültigkeit der Beziehung (24) beruht auf der Vorstellung, dass der Kontakt zwischen zwei Oberflächen durch den Kontakt vieler Einzelrauheiten realisiert wird. Dies gilt auch für Mikrorauheiten auf visuell "glatten" Oberflächen. Bei einem solchen Multirauheitenkontakt [187] vergrößert sich die Kontaktfläche linear mit der Normalkraft und verursacht dadurch ebenfalls ein lineares Ansteigen der Tangentialkraft ($F_N \sim F_T$).

Laut Johnson [188] verschiebt sich der Bereich der maximalen Scherspannung, an dem plastisches Fließen einsetzt, gegenüber dem Spannungsfeld bei rein elastischer Normalpressung unter Wirkung einer zusätzlichen Tangentialkraftkomponente in Richtung Oberfläche. Je größer hierbei der Reibungskoeffizient wird, umso näher befindet sich dieser Bereich unterhalb der Probenoberfläche. Wird ein Ritzkoeffizient μ^* von 0,3 überschritten, setzt plastisches Fließen direkt an der Oberfläche ein. Laut Enders [187] finden während des Ritzversuches für Kräfte F_N unterhalb des durch das Tresca/ von Mises-Kriterium (25 [188]) bestimmten Wertes $F_N < F_{NC}$ zunächst nur Gleitreibungsprozesse, für $F_N \ge F_{NC}$ sowohl Gleitreibungs- als auch Furchungsprozesse statt.

- Scherspannungs-Energie-Kriterium nach von Mises: $\frac{1}{6} \cdot \left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] = k^2 = \frac{2}{3}Y$ (25)

k - kritische Fließspannung bei einfacher Scherbeanspruchung Y - kritische Fließspannung bei einfacher Druckbeanspruchung σ_1 , σ_2 , σ_3 - Hauptspannungen

- Kriterium der maximalen Scherspannungen nach Tresca: $\max[|\sigma_1 - \sigma_2|, |\sigma_2 - \sigma_3|, |\sigma_3 - \sigma_1|] = 2k = Y$
- Fließkriterium der maximalen reduzierten Spannungen:

$$\max\left[\left|\sigma_{1}-\sigma\right|,\left|\sigma_{2}-\sigma\right|,\left|\sigma_{3}-\sigma\right|\right]=k=\frac{2}{3}Y \qquad \text{mit} \qquad \sigma=\frac{\left(\sigma_{1}+\sigma_{2}+\sigma_{3}\right)}{3} \tag{26}$$

Weiterhin wurde von Enders [187] die Normalkraftabhängigkeit des Reibungskoeffizienten beim Ritzversuch durch Superposition des Furchungs- und Gleitreibungsanteils als $\mu^*(F_N) = \mu_G + \mu_F$ dargestellt. Mit zunehmendem F_N nimmt der Gleitreibungsanteil ab, während gleichzeitig der Furchungsanteil ab einer bestimmten Normalkraft, die das Fließkriterium erfüllt, zunimmt.

Die in dieser Arbeit in situ durchgeführte Detektion der akustischen Emissionen erfolgte mit Hilfe eines Ultraschallsensors (Typ 8313, 200 kHz, B&K). Mikroskopische Aufnahmen der Ritzspur ermöglichten eine exakte Lokalisierung verformungsinduzierter Vorgänge in den Beschichtungen.

Die Schallemissionsprüfung (AT) ist ein äußerst leistungsfähiges Verfahren zur Detektion mikrostruktureller Veränderungen bei mechanischer Materialbeanspruchung. Gemäß der ZfP Norm EN 1330-9 wird als Abkürzung von Schallemission das Kürzel "AE" (Acustic Emission) verwendet. AE entstehen häufig bei irreversiblen Prozessen im Werkstoff durch Freisetzung gespeicherter elastischer Energie. Mögliche Ursachen sind Risswachstum, Phasenumwandlungen oder Versetzungsbewegungen. Dabei entstehende elastische Wellen breiten sich über das Material aus, werden mit AE-Sensoren (piezoelektrisch) aufgenommen, in ein elektrisches Signal gewandelt, verstärkt und dem AE-Gerät zugeführt (Bild 44 a). Prinzipiell wird zwischen transienten ("Bursts") und kontinuierlichen AE-Signalen unterschieden. Bursts können z.B. bei Risseinleitung, Risswachstum oder Bruchvorgängen auftreten. Kontinuierliche Signale treten bei Hintergrundgeräuschen, wie z.B. dem Rauschen des Vorverstärkers bzw. Sensors oder bei plastischer Verformung auf. Aber auch eine Vielzahl kleiner Einzelereignisse kann sehr dichte Impulsfolgen erzeugen, die das Erscheinungsbild eines kontinuierlichen Signals haben. Die wichtigsten AE-Merkmale sind in Bild 44 b am Beispiel eines transienten Signals verdeutlicht. Diese Daten dienen zur Klassifizierung von Einzelereignissen, deren Anzahl pro Zeiteinheit die Ergebnisrate widerspiegelt. Bei der Schallemissionsanalyse wird mit Frequenzen im Bereich von 50 kHz bis zu einigen MHz gearbeitet. Die Obergrenze ist von der Schallschwächung des Werkstoffes abhängig, während unterhalb von 50 kHz die Gefahr einer Ergebnisbeeinflussung durch Fremdgeräusche besteht. Gemäß dem Kaiser-Effekt treten neue Schallemissionen nach einer Entlastung erst nach dem Überschreiten der ursprünglichen Belastung wieder auf.

Die Form und Tiefe eines mit 69,7 N erzeugten Ritzspurquerschnittes auf der PTA-Schicht 3.BI-1 ist in Bild 45 durch das mittels optischer Linienabtastung (Infinite Focus[®] (Fa. Alicona)) erzeugte Primärprofil dargestellt. Aus den Farb- und Helligkeitswerten der mit weißem LED koaxial Licht abgetasteten Oberfläche wurde ein Höhenprofil entlang der roten Messlinie (Bild 45) erstellt. Im ungeritzten Bereich sind die aus der NiBSi-Matrix ragenden blockigen WSC-Teilchen durch den Anstieg des Höhenprofils erkennbar. Der Übergang zwischen WSC- und Ritzrand auf der linken Seite ist im Primärprofil durch eine Vertiefung gekennzeichnet, die auf eine Ablösung der NiBSi-Matrix an der Grenzfläche zum WSC hinweist. Aufwallungen an den Ritzspurrändern wurden durch das Mikropflügen der NiBSi-Matrix gebildet.



Bild 44: (a) Blockschaltbild der AE-Prozesskette und (b) Merkmale eines transienten Signals [189]

Die maximale Ritztiefe in der NiBSi-Matrix betrug gegenüber der Bezugsebene ca. $2,2 \,\mu m$ (Aufwallung ca. $0,75 \,\mu m$) und ist demnach im Vergleich zur Ritzbreite gering. Es war ersichtlich, dass die momentane Größe des Ritzquerschnittes auf der Beschichtung wesentlich von der lokalen Verteilung, Größe und Härte der Wolframcarbide abhängig war. In carbidfreien Bereichen wurde die Ritzspurgeometrie hauptsächlich von den mechanischen Eigenschaften der NiBSi-Matrix sowie von den unterhalb der Schichtoberfläche befindlichen Carbiden bestimmt. Da die Summe der aufgewallten Flächen kleiner als die verdrängte Ritzquerschnittsfläche war, wurde von einer Werkstoffverfestigung ausgegangen.



Bild 45: Oberflächenaufnahme und Primärprofil (Infinite Focus) quer zur Ritzrichtung einer mit 69,7 N erzeugten Ritzspur auf einer WSC-haltigen PTA-Beschichtung

4.5 Taktile und optische Rauheitsmessungen

Zur Bestimmung der Rauheitskennwerte der Verschleißflächen nach dem Reibrad- und Miller-Test erfolgten taktile Oberflächenmessungen mittels Perthometer (Fa. Mahr), wobei die Oberflächenkennwerte R_a (arithmetische Mittenrauheit) und R_z (gemittelte Rautiefe) gemäß DIN EN ISO 4287, DIN 4762 und DIN 4768 [190, 191] aufgenommen worden. Aufgrund eines ausgeprägteren Oberflächenprofils ließen sich die Verschleißflächen der Proben nach dem Verschleißtopf-Test nicht mittels Perthometer untersuchen. Laut Herr [112] gibt die Größe des R_z -Wertes Auskunft über den Grad der plastischen Verformung der Schicht, da die Intensität einer tribologischen Beanspruchung durch Teilchenfurchung mit der Rauheit einer verschlissenen Oberfläche korreliert und demzufolge der Verschleißwiderstand mit steigender Furchungstiefe abnimmt.

Auf je einer Verschleißprobe der in Tabelle 16 aufgeführten Reibrad- und Miller-Test Proben erfolgten fünf taktile Messungen mit einer Tastgeschwindigkeit von 500 µm/s über eine Taststrecke von 17,5 mm bei einem Messlinienabstand von 2 mm (Bild 46). Aus dem Spitzenradius der Tastnadel (Hartmetallkugel; r = 5 µm) ergab sich nach [192, 193] eine Grenzwellenlänge von $\lambda_s = 8$ µm sowie ein maximaler Profilpunktabstand von 1,5 µm. Die Berechnung der Rauheitskennwerte erfolgte mittels Auswertesoftware *MarSurf XR20* (Fa. Mahr).

Zur Charakterisierung der Verschleißflächen nach dem Verschleißtopf-Test erfolgten Rauheitsmessungen mittels hochauflösendem optischen 3-D Oberflächenmessgerät Infinite Focus[®] (Fa. Alicona).





Probe Miller-Test (Draufsicht)

Bild 46: Skizzen mit den Positionen (1-5) der taktilen Oberflächenmessungen auf den Verschleißflächen der Proben nach dem Reibrad- (links) und Miller-Test (rechts)

Tabelle 16 fasst die optisch und taktil abgetasteten Proben zusammen. Infinite Focus[®] ist ein 3-D-Messgerät zur Qualitätskontrolle von technischen Oberflächen im Mikro- und Nanobereich, wobei die Analyse direkt im optischen Farbbild erfolgt. Das Funktionsprinzip basiert auf der geringen Schärfentiefe einer optischen Vergrößerung. Die Probenoberfläche wurde vertikal mittels weißem LED koaxial Licht durch Fokus-Variation gescannt, um sowohl die topographische als auch die registrierte Farbinformation zu generieren. Die Fokus-Variation ist im aktuellen Entwurf der ISO Norm 25178 zur Standardisierung von optischen Messgeräten aufgenommen. Programminterne Berechnungen der Oberflächenkennwerte erfolgten gemäß ASME B46.1-2002 [194] und DIN EN ISO 4288 [195].

Die erforderliche Mindestrauheit der zu untersuchenden Oberflächen von $R_a = 10-15$ nm war vorhanden. Auf den Proben nach dem Verschleißtopf-Test erfolgten an je drei unterschiedlichen Positionen Messungen auf einer Fläche von jeweils 1,4306 \cdot 1,0853 mm². Zur präzisen Abbildung der Übergänge zwischen Carbiden und NiBSi-Matrix diente eine vertikale Auflösung von 100 nm, die mittels Objektiv IFM G4 10x (ca. 180-fache Vergrößerung) realisierte wurde. Die laterale Auflösung betrug 0,88 \cdot 0,88 µm². Bildbelichtungszeit (130-160 µs) und Gammawert (0,3-0,5) variierten in Abhängigkeit vom Oberflächenzustand der Verschleißfläche. Ein bekannter Nachteil optischer Messverfahren ist der asphärische Linsenfehler, der die wahre Gestalt der abgetasteten Oberfläche durch die Krümmung der verwendeten Linse beeinflusst. Zudem sind Rauheiten im Bereich unterhalb von 0,4 mm bisher nicht normgerecht definiert.

Tabelle 16: Für taktile und optische Oberflächenmessungen verwendete Proben

Verschleißtest	Mittels P untersucl	Mittels Perthometer (P) und Infinite Focus (I) untersuchte Proben der PTA-Beschichtung							
	3.A	3.A 3.BI-1 3.BI-2 3.BI-3 3.BII 3.BI-2+BII							
Reibrad-Test	P (R2)	P (R1)	P (R1)	P (R1)	P (R2)	P (R3)			
	I (R1)	I (R1)	I (R1)	I (R1)	I (R1)	I (R3)			
Miller-Test	P (M4)	P (M4)	P (M4)	-	P (M4)	-			
	I (M4)	I (M4)	I (M4)	-	I (M4)	-			
Verschleißtopf-Test	-	-	-	-	-	-			
	I (V1)	I (V1)	I (V1)	I (V1)	I (V1)	I (V1)			

Für eine vergleichende Gegenüberstellung der Verschleißflächenzustände waren die festgelegten Randbedingungen der Messwertaufnahme jedoch von hinreichender Genauigkeit. Falschfarbendarstellungen der Oberflächentopographie ausgewählter Proben dienten zur Verdeutlichung der Unterschiede hinsichtlich des Matrix- bzw. Carbidabtrags im Reibrad-, Miller- und Verschleiß-topf-Test.

4.6 Berechnung des Verschleißvolumens nach dem Reibrad-Test

Da der im Reibrad-Test bestimmte Masseverlust aufgrund der unterschiedlichen Dichte, Anzahl und Verteilung der genutzten Wolframcarbide keine Aussage über das abgetragene Beschichtungsvolumen erlaubte, wurde dieses mit Hilfe der durch taktile Oberflächenabtastungen ermittelten Tiefenprofile der Verschleißspur und deren Geometrie berechnet.

Anhand stereomikroskopischer Aufnahmen der Beschichtungen nach dem Reibrad-Test (Bild 47) ließ sich feststellen, dass die Verschleißspur näherungsweise eine Kugelkalottenform besaß. Deshalb wurde ein zentralsymmetrischer Kalotteneindruck mit der maximalen Verschleißtiefe in der Eindruckmitte angenommen. Am Rand der Verschleißspur war deren Tiefe demnach gleich null, da dort der unverschlissene Probenbereich vorlag.



Bild 47: Draufsicht auf eine Verschleißspur bzw. -marke der PTA-Beschichtung 3.A (WC-blockig)

Aus den getroffenen Festlegungen resultierte die in Bild 48 skizzierte Draufsicht der zentralsymmetrischen Verschleißspur mit den für die Modellierung verwendeten Abmessungen.



Bild 48: Prinzipskizze zur Definition der verwendeten Verschleißspurabmessungen und des karthesischen Koordinatensystems (Verschleißspurdraufsicht)

Die kontinuierliche Verbreiterung der Verschleißspur ist auf das Anpressen der elastisch verformbaren Polymerlauffläche des Reibrades zurückzuführen, welches während des Versuches mit konstanter Normalkraft (130 N) auf die Verschleißfläche drückte. Zunächst war es erforderlich, die charakteristischen Randfunktionen der Verschleißspur zu bestimmen. Aufgrund der Symmetrie der Eindruckfläche genügte die Bestimmung von drei charakteristischen Randfunktionen (Bild 48), deren Gültigkeitsbereiche im Folgenden mit I, II und III bezeichnet werden. Die Variablen b und 1 spiegelten die veränderliche Verschleißspurbreite und -länge wider. Der Koordinatenursprung wurde in den Punkt der größten Verschleißtiefe, die Verschleißspurmitte (I = 0, b = 0) gelegt. Da die Verschleißspurlänge eine Funktion der Verschleißspurbreite ist, ließen sich zunächst die drei charakteristischen Randfunktionen ($I_{rI}(b)$ bis $I_{rIII}(b)$) und anschließend die Verschleißtiefenfunktionen t(I,b) ableiten. Ausgehend von einer quadratischen Funktion für den Bereich II und einer Wurzelfunktion für die Bereiche I und III ergaben sich die den Rand der Verschleißspur begrenzenden Funktionen zu:

I:
$$l_{rl}(b) = \sqrt{\frac{b + \frac{b_{\max}}{2}}{2 \cdot (b_{\max} - b_{\min})}} \cdot l_{\max}$$
 (27)

II:
$$l_{rII}(b) = \frac{2 \cdot (l_{\max} - l_{\min})}{b_{\min}^{2}} \cdot b^{2} + \frac{l_{\min}}{2}$$
 (28)

III:
$$l_{rIII}(b) = \sqrt{\frac{b - \frac{b_{\text{max}}}{2}}{2 \cdot (b_{\text{min}} - b_{\text{max}})}} \cdot l_{\text{max}}$$
(29)

in den Bereichsgrenzen:

$$\mathbf{I}: -\frac{b_{\max}}{2} \le b \le -\frac{b_{\min}}{2} , \qquad \qquad \mathbf{II}: -\frac{b_{\min}}{2} \le b \le \frac{b_{\min}}{2} , \qquad \qquad \mathbf{III}: \frac{b_{\min}}{2} \le b \le \frac{b_{\max}}{2} .$$

Die zur Bestimmung der von der Verschleißspurbreite und -länge abhängigen Verschleißtiefenfunktionen benötigten Profilwerte der Verschleißspur wurden durch taktile Oberflächenabtastungen mittels Perthometer (Fa. Mahr) erhalten. Ausgehend von der Verschleißspurmitte (Pos. 1, Bild 46, links) erfolgten über die Verschleißspurbreite im Abstand von 2 mm jeweils 5 Oberflächenabtastungen (Messlänge 17,5 mm).

Bild 49 zeigt das Ergebnis einer Abtastung an der Position 1 der Probe 3.A.R2. Die dort abgebildete Hilfs- bzw. Bezugslinie kennzeichnete die mittlere Höhe des unverschlissenen Probenbereiches. Die lokale Tiefe der Verschleißspur ergab sich unter Berücksichtigung der Oberflächenneigung der Probe als Differenz aus der Höhenkoordinate der Verschleißspur und der Bezugsebene über die Abtastlänge x.

Die Verschleißtiefenfunktionen t(1,b) (30) basieren darauf, dass die Verschleißtiefe an den Verschleißspurändern null ist und die maximale Verschleißtiefe (1 = 0, b = 0 \rightarrow t = t_{max}) in der Verschleißspurmitte vorlag.



Bild 49: Primärprofil über die Verschleißspurbreite der Probe 3.A.R2 (Pos. 1, Bild 46 links)

Ausgehend davon wurde für jeden der Gültigkeitsbereiche eine biquadratische Verschleißtiefenfunktion der Form:

$$t(l,b) = (l_r(b)^2 - l^2) \cdot (K \cdot b^2 + e)$$
(30)

mit den Koeffizienten K [1/mm³] und e [1/mm] definiert.

Die Koeffizientenermittlung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadratsumme Q. Allgemein gilt: $Q = \sum v_i^2$

Angewendet auf die Tiefenfunktion ergibt sich die Fehlergleichung v_i zu:

$$v_i = t_i - t(l,b) = t_i - (l_r(b_i)^2 - l_i^2) \cdot (K \cdot b_i^2 + e)$$
(31)

Nun wird die Quadratsumme als Funktion der unbekannten Koeffizienten e und K betrachtet. Gesucht werden die Werte für e und K, für welche die Quadratsumme Q = Q(e, K) minimal wird. Die partiellen Ableitungen lauten:

$$\frac{\partial Q}{\partial K} = \sum 2 \cdot v_i \cdot (-(l_r(b_i)^2 - l_i^2)) \cdot b_i^2 = \sum v_i \cdot (l_r(b_i)^2 - l_i^2) \cdot b_i^2 = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial e} = \sum 2 \cdot v_i \cdot (-(l_r(b_i)^2 - l_i^2)) = \sum v_i \cdot (l_r(b_i)^2 - l_i^2) = 0$$

Daraus folgt:

(a)
$$\sum (t_i - (l_r (b_i)^2 - l_i^2) \cdot (K \cdot b_i^2 + e)) \cdot (l_r (b_i)^2 - l_i^2) \cdot b_i^2 = 0$$

(b)
$$\sum (t_i - (l_r(b_i)^2 - l_i^2) \cdot (K \cdot b_i^2 + e)) \cdot (l_r(b_i)^2 - l_i^2) = 0$$

Nach der Beseitigung der partiellen Ableitungen ergibt sich das folgende lineare Gleichungssystem mit den gesuchten Koeffizienten e und K:

$$K \cdot \sum (l_r(b_i)^2 - l_i^2)^2 \cdot b_i^4 + e \cdot \sum (l_r(b_i)^2 - l_i^2)^2 \cdot b_i^2 = \sum t_i \cdot (l_r(b_i)^2 - l_i^2) \cdot b_i^2$$

$$K \cdot \sum (l_r(b_i)^2 - l_i^2)^2 \cdot b_i^2 + e \cdot \sum (l_r(b_i)^2 - l_i^2)^2 = \sum t_i \cdot (l_r(b_i)^2 - l_i^2)$$

Die Basis für diese Berechnung bildeten die Messwerte der bereits erwähnten Oberflächenabtastungen. Demzufolge beziehen sich die Einzelwerte l_i , b_i und t_i auf das in Bild 46 dargestellte Koordinatensystem, wobei die Länge l_i an den Messpositionen als konstant (Pos. 1: $l_i = 0$; Pos. 2: $l_i = -2$ mm; Pos. 3: $l_i = -4$ mm; Pos. 4: $l_i = 2$ mm; Pos. 5: $l_i = 4$ mm) angenommen wurde. Nach der Koeffizientenberechnung durch Lösung des linearen Gleichungssystems konnten die Verschleißtiefenfunktionen der charakteristischen Bereiche einer Verschleißspur aufgestellt werden. Das abgetragene Volumen der Beschichtung wurde nun durch zweimalige Integration der Verschleißtiefenfunktion des jeweiligen Bereiches erhalten. Für das Flächenelement dA des Verschleißvolumens gilt der in Bild 50 dargestellte Zusammenhang.



-h

Bild 50: Skizze eines Verschleißspurquerschnitts Av bei konstanter Verschleißspurbreite b

-h

Daraus folgte die im jeweiligen Bereich I, II und III gültige halbe Verschleißspurquerschnittsfläche A_v zu:

$$A_{\nu} = \int_{l=0}^{l=l_{r}(b)} t(l,b) dl$$
(32)

Das Verschleißvolumen im jeweiligen Bereich der Verschleißspur wurde anschließend durch Integration der Verschleißspurquerschnittsfläche über die Verschleißspurbreite entsprechend:

Bereich I:

h I:
$$V_{vI} = 2 \cdot \int_{\frac{-b_{max}}{2}}^{\frac{-mn}{2}} A_{vI} db = 2 \cdot \int_{\frac{-b_{max}}{2}}^{\frac{-mn}{2}} \left[\int_{l=0}^{l=l_{rI}(b)} t_{l}(l,b) dl \right] db$$
 (33)

Bereich II:
$$V_{vII} = 2 \cdot 2 \cdot \int_{0}^{\frac{b_{\min}}{2}} A_{vII} db = 4 \cdot \int_{0}^{\frac{b_{\min}}{2}} \left[\int_{l=0}^{l=l_{nII}(b)} t_{II}(l,b) dl \right] db$$
 (34)

Bereich III:
$$V_{vIII} = 2 \cdot \int_{\frac{b_{\min}}{2}}^{\frac{b_{\max}}{2}} A_{vIII} db = 2 \cdot \int_{\frac{b_{\min}}{2}}^{\frac{b_{\max}}{2}} \left[\int_{l=0}^{l=l_{rIII}(b)} t_{III}(l,b) dl \right] db$$
 (35)

erhalten. Das im Reibrad-Test abgetragene Gesamtvolumen V_v einer Beschichtung ergab sich letztlich als Summe der Verschleißvolumen der Bereiche I bis III.

5 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Physikalisch-chemische Eigenschaften und Zusammensetzung der Zusatzwerkstoffe

Tabelle 17 enthält die chemische Zusammensetzung, Fließdauer und Fülldichte der untersuchten Wolframcarbidpulver. Geringe Konzentrationen von Eisen und Sauerstoff waren herstellungsbedingt in allen Carbidpulvern vorhanden. Das Monowolframcarbidpulver A zeigte mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,14 Gew.-% nahezu stöchiometrische Zusammensetzung der δ -WC Phase. Das blockige WSC-Pulver BI-3 wies im Vergleich zu den anderen WSC-Pulvern einen unüblich hohen Kohlenstoffgehalt von ca. 4,7 Gew.-% auf. Dementsprechend war von einem erhöhten Anteil von δ -WC Phasen in diesem Pulver auszugehen.

W-Carbidpulver	A (WC-blockig)	Bl-1 (WSC-blockig)	Bl-2 (WSC-blockig)	Bl-3 (WSC-blockig)	Bll (WSC-kugelig)					
Chemische Zusam	Chemische Zusammensetzung [Gew%]									
C-gesamt	6,14	3,95	3,96	4,69	3,89					
C _{-frei}	0,008	0,022	0,026	0,006	0,03					
Fe	0,168	0,185	0,111	0,082	0,337					
0	0,008	0,022	0,026	0,006	0,03					
W	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest					
Fließdauer [s/50g]										
	13,4	11,1	11,1	10,3	6,1					
Fülldichte ρ ₀ [g/cn	1 ³]									
	6,95	8,1	7,85	7,27	9,67					

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung, Fließdauer und Fülldichte der untersuchten Wolframcarbidpulver

Die Fließgeschwindigkeiten der blockigen WSC-Pulver stimmten nahezu überein. Dagegen war die längere Fließdauer des blockigen WC-Pulvers A bei vergleichbarer Korngröße auf eine geringere Dichte der WC-Teilchen zurückzuführen, wodurch eine Pulvermasse von 50 g einem größeren Pulvervolumen entsprach. Die kugeligen WSC des Pulvers BII flossen formbedingt deutlich schneller als die blockigen Carbide. Diese erhöhte Rieselfähigkeit wirkte sich positiv auf die Pulverförderung während des PTA-Prozesses aus. Eine geringere Dichte, höhere Porosität und zerklüftetere Form der blockigen WC-Teilchen führten zur geringeren Fülldichte des Pulvers A gegenüber den blockigen WSC-Pulvern. Die im Vergleich zu BI-1 und BI-2 geringere Fülldichte von BI-3 könnte neben einer unterschiedlichen Form und Größe der Teilchen aus einer kleineren Teilchendichte infolge des erhöhten C-Gehaltes resultieren. Aufgrund einer höheren Packungsdichte der sphärischen Carbidform besaß das kugelige WSC-Pulver 3.BII die höchste Fülldichte.

Tabelle 18 zeigt die mittels Siebanalyse bestimmten Teilchengrößenverteilungen der W-Carbidpulver im homogenisierten Anlieferungszustand.

Das blockige WSC-Pulver BI-1 zeigte mit 99,5 % den höchsten Carbidgehalt im angestrebten Korngrößenbereich. Aufgrund eines um ca. 10 % höheren Teilchenanteils im Bereich 63-125 μ m ist von einer geringeren mittleren Carbidgröße der blockigen WSC des Pulvers BI-3 auszugehen.

Unter Berücksichtigung des analysierten Kohlenstoffgehaltes der Wolframcarbidpulver ließen sich näherungsweise die in diesen Pulvern enthaltenen Masseanteile der δ -WC und β -W₂C Phasen aus dem Phasendiagramm W-C abschätzen (Tabelle 19).

Teilchengröße [µm]	Anteil im W-Carbidpulver [Masse-%]				
	Α	BI-1	BI-2	BI-3	BII
> 250	0	0	0	0	0
180 - 250	0	0	0	0	0
160 - 180	0,4	0,4	0	0,6	2,1
125 - 160	29,4	31,2	28,4	18	26,8
63 - 125	68,9	68,3	69,6	80,7	70,9
45 - 63	0,4	0	0,8	0,4	0,2
0 - 45	0,9	0,1	1,2	0,3	0
63 - 160	98,3	99,5	98	98,7	97,7

Tabelle 18: Mittels Siebanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilung der untersuchten Wolframcarbidpulver (Einwaage: 100 g)

Aufgrund ihrer geringen Anteile blieben die in den Carbidpulvern vorliegenden Mengen an freiem Kohlenstoff, Eisen und Sauerstoff unberücksichtigt. Die mittlere theoretische Dichte der W-Carbidteilchen wurde wie folgt berechnet:

$$\overline{\rho}_{W-Carbid} = \frac{(m_{W_2C} + m_{WC}) \cdot \rho_{W_2C} \cdot \rho_{WC}}{m_{W_2C} \cdot \rho_{WC} + m_{WC} \cdot \rho_{W_2C}}$$
(36)

mit:

 $m_{\rm W_2C}$ bzw. $m_{\rm WC}$ - Masse der W_2C- bzw. WC-Phasen im WSC-Pulver

 ρ_{W_2C} bzw. ρ_{WC} - Dichte^{*} der W₂C- (= 17,14 g/cm³) bzw. WC-Phase (= 15,67 g/cm³) ^{*} über Kristallstrukturen dieser Phasen berechnet

Tabelle 19: Berechnete Phasenanteile und mittlere Teilchendichte in den untersuchten Wolframcarbidpulvern

W-Carbidpulver	Anteil Carbidpha	$\overline{ ho}_{{}_{W-Carbid}}$	
	β-W ₂ C	δ-WC	[g/cm ³]
А	-	99,99	15,67
BI-1	73,4	26,6	16,72
BI-2	73,1	26,9	16,72
BI-3	48,5	51,5	16,35
BII	75,4	24,6	16,76

Die theoretische Dichte der Monowolframcarbide des Pulvers A entsprach aufgrund von dessen nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung etwa der theoretischen Dichte von δ -WC. Mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung des Matrixpulvers (siehe Tabelle 4) wurde eine theoretische Dichte der NiBSi-Teilchen von $\overline{\rho}_{NiBSi}$ = 8,5 g/cm³ (Fülldichte: 4,85 g/cm³) berechnet. Die Differenz zwischen der Fülldichte eines Pulvers und der theoretischen Dichte seiner Teilchen ist ein Maß für die Eckigkeit bzw. Zerklüftung der Teilchen. Das Hohlraumvolumen zwischen Teilchen gleicher Größe steigt mit zunehmender Zerklüftung der Teilchenoberfläche an, womit die Fülldichte sinkt. Das Hohlraumvolumen eines Pulvers ist zudem von der Teilchengrößenverteilung abhängig. Durch eine Teilchenverkleinerung nimmt das Hohlraumvolumen ab und erhöht damit die Fülldichte. Eine stärkere Zerklüftung der Teilchenform verlangsamt zudem durch häufigere Verhakungen der Teilchen die Fließgeschwindigkeit eines Pulvers. Die Fließdauer wird neben der Größe und Form der Teilchen außerdem von deren Dichte bestimmt. Demzufolge erhöht sich bei konstanter Form und Größe der Teilchen mit abnehmender Teilchendichte die Fließdauer eines Pulvers, da zum "Fließen" einer konstanten Pulvermasse die Teilchenanzahl erhöht werden muss.

Das Hohlraum- bzw. Leervolumen V_{Leer} eines W-Carbidpulvers der Masse m_{Pulver} lässt sich näherungsweise über dessen Fülldichte ρ_0 und die mittlere Dichte der W-Carbide $\overline{\rho}_{W-Carbid}$ berechnen:

$$V_{Leer} = m_{Pulver} \cdot \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\overline{\rho}_{W-Carbid}}\right)$$
(37)

Tabelle 20 zeigt die Hohlraumvolumen und deren prozentuale Anteile am Pulvervolumen für die verwendeten W-Carbidpulver sowie das NiBSi-Matrixpulver. Die größeren Hohlraumanteile der blockigen Carbidulver A (WC) und BI-3 (WSC) deuteten bei vergleichbaren Teilchengrößen auf eine stärkere Oberflächenzerklüftung gegenüber den anderen Carbidpulvern hin. Die sphärischen Teilchen der Pulver BII und NiBSi wiesen erwartungsgemäß geringere Hohlraumanteile auf.

Tabelle 20: Hohlraumvolumen und dessen prozentualer Anteil am Pulvervolumen für die untersuchten W-Carbidpulver (2100 g) und das NiBSi-Matrixpulver (1400 g)

W-C	arbidpulver	Leervolumen V _{Leer}		
		[cm ³]	[Vol%]	
А	(WC-blockig)	168,1	55,6	
BI-1	(WSC-blockig)	133,7	51,6	
BI-2	(WSC-blockig)	141,9	53	
BI-3	(WSC-blockig)	160,4	55,5	
BII	(WSC-kugelig)	91,8	42,3	
NiBS	i-Pulver (kugelig)	124	42,9	

Über die durch Siebanalyse bestimmten Masseanteile ließen sich die Teilchenvolumen in den Teilchengrößenbereichen (Tabelle 21) mittels der theoretischen W-Carbiddichten (Tabelle 19) berechnen. Die daraus erhaltenen Teilchenvolumenanteile sowie die aus dem Quotienten von Masse und Fülldichte bestimmten realen W-Carbidpulveranteile in den verschweißten Pulvergemischen wurden bereits in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 21: Theoretische Verteilung der Teilchenvolumen in den verwendeten Pulvergemischen ausgewählter PTA-Hauptschweißungen (2100 g W-Carbidpulver + 1400 g NiBSi-Pulver)

Teilchengröße	Teilchen	Teilchenvolumen im Pulvergemisch [cm ³]								
[µm]	Α	BI-1	BI-2	BI-3	BII	BI-2+BII	NiBSi			
> 250	0	0	0	0	0	0	0			
180-250	0	0	0	0	0	0	3,61			
160-180	0,54	0,50	0	0,77	2,63	1,05 (BII)	10,82			
125-160	39,40	39,18	35,67	23,12	33,59	34,84	67,20			
63-125	92,35	85,76	87,42	103,65	88,86	88,0	82,76			
45-63	0,54	0	1,00	0,51	0,25	0,70	0,33			
< 45	1,21	0,13	1,51	0,39	0	0,90 (BI-2)	0			
Gesamt	134,03	125,56	125,60	128,44	125,33	125,50	164,72			

Da die dort dargestellten Volumenanteile eine nicht dem Realfall entsprechende ideale Teilchenverteilung innerhalb der Pulvergemischkomponenten voraussetzten, ließen sich abweichende Carbidgehalte in den PTA-Beschichtungen erwarten. Derartige Abweichungen resultieren einerseits aus der Pulvermischung, bei der sich ein vom Idealfall unterscheidender realer Mischungszustand oder bestenfalls eine homogene Zufallsmischung einstellt (Bild 51). Andererseits wird der Carbidgehalt in der PTA-Schicht vom Schweißprozess, d.h. von Entmischungen während der Pulverförderung sowie durch dabei auftretende Pulververluste, beeinflusst. Die tendenziellen Unterschiede im Carbidgehalt der Pulvergemische sollten sich dennoch auch im Makroschliff der PTA-Schichten nachweisen lassen. Der Mischungszustand des Schweißpulvers ist abhängig von der jeweils zur Verfügung stehenden Teilchenanzahl, -größe und -verteilung innerhalb der einzelnen Pulverkomponenten. Die leicht erhöhten Carbidvolumen in den Pulvergemischen für die PTA-Beschichtungen 3.A und 3.BI-3 wurden im Wesentlichen auf geringere Carbiddichten der blockigen WC (A) und blockigen WSC (BI-3) zurückgeführt.



Bild 51: Prinzip der Teilchenverteilung bei unterschiedlichen Mischungszuständen [196]

Die zur Bestimmung der Verschleißvolumen benötigten theoretischen Dichten der PTA-Beschichtungen (Tabelle 22) ergaben sich wie folgt:

$$\frac{\overline{\rho}}{\rho_{PTA-Schicht}} = \frac{(m_{W-Carbide} + m_{NiBSi-Pulver}) \cdot \overline{\rho}_{W-Carbid} \cdot \overline{\rho}_{NiBSi}}{m_{W-Carbide} \cdot \overline{\rho}_{NiBSi} + m_{NiBSi-Pulver} \cdot \overline{\rho}_{W-Carbid}}$$
(38)

mit:
$$m_{W-Carbide}$$
, $m_{NiBSi-Pulver}$ - Masse der W-Carbide, NiBSi-Teilchen im Pulvergemisch [g]
 $\overline{\rho}_{W-Carbid}$, $\overline{\rho}_{NiBSi}$ - theoretische Dichte der W-Carbide und NiBSi-Teilchen [g/cm³]

Tabelle 22: Theoretische Dichte der hergestellten PTA-Beschichtungen

PTA-Beschichtung	$\overline{ ho}_{_{PTA-Schicht}}$ [g/cm ³]	Zusammensetzung
3.A	11,72	60 Gew% A + 40 Gew% NiBSi
3.BI-1	12,06	60 Gew% BI-1 + 40 Gew% NiBSi
3.BI-2	12,06	60 Gew% BI-2 + 40 Gew% NiBSi
3.BI-3	11,94	60 Gew% BI-3 + 40 Gew% NiBSi
3.BII	12,07	60 Gew% BII + 40 Gew% NiBSi
3.BI-2+BII	12,06	36 Gew% BI-2 + 24 Gew% BII + 40 Gew% NiBSi
3.BI-1*	11,11	47,8 Gew% BI-1 + 52,2 Gew% NiBSi
3.BI-2*	11,28	50,2 Gew% BI-2 + 49,8 Gew% NiBSi
3.BI-3*	11,75	57,6 Gew% BI-3 + 42,4 Gew% NiBSi

5.2 Qualitative und quantitative Analyse der Wolframcarbide im Ausgangszustand

5.2.1 Größe, Form und Oberfläche

In Bild 52 sind die an je 300 W-Carbidquerschnitten bildanalytisch ermittelten Kennwerte zur Beurteilung der Carbidgeometrie im pulverförmigen Ausgangszustand gegenübergestellt. Demnach wies das blockige WSC-Pulver BI-2 mit einem mittleren W-Carbidquerschnitt von 6920 μ m² eine ähnliche Carbidgröße wie Pulver A (WC-blockig) und im Vergleich zu den anderen blockigen WSC-Pulvern etwas größere Carbide auf. Die blockigen WSC von BI-3 besaßen eine etwas rundere Carbidform sowie die geringste Carbidgröße (4840 μ m²), was bereits durch die mittels Siebanalyse bestimmte Teilchengrößenverteilung dieser Carbidpulver bestätigt wurde. Das kugelige WSC-Pulver BII wies die im Mittel größten (8320 μ m²) und rundesten ($f_c = 0.84$) W-Carbide auf. Die Mengenverteilungen von A_q und f_c sind in den entsprechenden Histogrammen für die W-Carbidpulver dargestellt (Bild A3).



Bild 52: Mittlere Größe (oben: W-Carbidquerschnitt A_q; W-Carbid-Feretdurchmesser d_{max}) und Rundheit (unten: W-Carbid-Kreisformfaktor f_c) der W-Carbide im Anlieferungszustand

Der Großteil der blockigen WSC und WC wies einen Kreisformfaktor f_c unterhalb von 0,5 auf, wobei eine stärkere Zerklüftung der Carbidform der WC-Teilchen durch eine erhöhte Teilchenanzahl im Bereich unterhalb von $f_c = 0,3$ deutlich wurde. Die geringere Rundheit der blockigen WC ist auf schärfere Konturen und auf Sprödbruchflächen zurückzuführen, die zudem häufig durch Hohlräume unterbrochen waren (Bild 53). Dagegen deuteten abgerundetere Kanten der blockigen WSC auf ein zäheres Bruchverhalten dieser Carbidart hin. Kugelige WSC besaßen infolge der Einzelteilchenerstarrung beim Gasverdüsen eine ebene, homogen erschmolzene sphärische Gestalt. WSC des Pulvers BII mit Kreisformfaktoren unterhalb von 0,7 stellten vereinzelt koagulierte WSC-Teilchen dar, die während der Gasverdüsung durch Agglomeration im schmelzflüssigen Zustand gebildet wurden. Als Folge der mechanischen Fraktionierung traten Vorschädigungen der blockigen W-Carbide auf, wobei insbesondere die spröderen WC durch Mikrorissbildung gekennzeichnet waren.



BII (WSC-kugelig)

Bild 53: REM-SE-Aufnahmen typischer Wolframcarbide im Anlieferungszustand

5.2.2 Mikrostruktur

Korngrenzen im Querschliff der Monowolframcarbide (δ -WC) verdeutlichten die Existenz polykristalliner WC-Teilchen in Pulver A. In den WC-Teilchen lagen häufig herstellungsbedingte Poren vor, während die WSC nahezu porenfrei waren. Eine vermehrte Rissanfälligkeit der WC bei der Probenpräparation deutete auf eine verminderte Duktilität gegenüber den WSC hin. Die mechanischen Eigenschaften eines WC-Teilchens werden im Wesentlichen von der Anzahl und Orientierung der δ -WC-Kristallite sowie von herstellungsbedingten Fehlstellen (Poren, Risse, Verunreinigungen) bestimmt. Bild 54 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen quergeschliffener blockiger WC und WSC im reliefpolierten Zustand. Die blockigen WSC eines Pulvers wiesen aufgrund der Herstellung im Kokillenguss unterschiedliche Gefügefeinheiten auf, während die kugeligen WSC aufgrund einer sehr hohen Erstarrungsgeschwindigkeit beim Gasverdüsen nahezu ausschließlich durch eine sehr feine Mikrostruktur gekennzeichnet waren. Blockige WSC zeigten als Folge einer langsameren Abkühlung im Kokillenguss auch gröbere Gefüge.



Bild 54: Querschliffe blockiger Monowolframcarbide (links: Pulver A) und Wolframschmelzcarbide (rechts: Pulver BI-1)

Die Feinheit ("Fiedrigkeit") der regellos orientierten WSC-Gefüge bestimmt maßgeblich deren mechanische Eigenschaften, wie Härte, Bruchzähigkeit und Verschleißwiderstand. Eine Abstufung der Gefügefeinheit blockiger WSC wird durch die den entsprechenden Gefügeaufnahmen zugeordneten mittleren Schnittsegmentlängen der β -W₂C Phasen (L_s) in Bild 55 dokumentiert.



Bild 55: Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen blockiger WSC mit unterschiedlich feiner Ausbildung des Phasengemisches δ -WC + β -W₂C (a) Fiedrigkeitskategorie grob (L_S = 1,866 µm), (b) Fiedrigkeitskategorie mittelgrob (L_S = 1,567 µm), (c) Fiedrigkeitskategorie mittelfein (L_S = 1,356 µm), (d) Fiedrigkeitskategorie fein (L_S = 1,272 µm), (e) Fiedrigkeitskategorie sehr fein (L_S = 1,112 µm) Bild 56 stellt die Häufigkeitsverteilungen der mittleren Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen für die blockigen WSC-Pulver BI-1, BI-2 und BI-3 nach Anwendung des Linienschnittverfahrens an je 120 WSC-Teilchen gegenüber. Die blockigen WSC von Pulver BI-3 wiesen mit einer mittleren Schnittsegmentlänge der β -W₂C-Phasen von L_S = 1,196 µm im Mittel feinere WSC-Gefüge und dadurch eine höhere mittlere Carbidhärte als die WSC der Pulver BI-2 (L_S = 1,204 µm) und BI-1 (L_S = 1,453 µm) auf.



Bild 56: Häufigkeitsverteilung der mittleren Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen (L_s) in den WSC-Pulvern BI-1, BI-2 und BI-3

Den Anstieg der Cardbidhärte mit der durch das abnehmende L_S ausgedrückten Verfeinerung der WSC-Mikrostruktur zeigt Bild 57. Insbesondere die blockigen WSC des Pulvers BI-3 zeigten aufgrund des erhöhten Kohlenstoffgehaltes mikrostrukturelle Auffälligkeiten. So lagen in einigen WSC erhöhte δ -WC Phasenanteile vor, wobei großflächige Bereiche dieser Phase am WSC-Teilchenrand von einem Saum aus W₂C-Phasen umgeben waren (Bild 58 a). Zudem ließen sich blockige WSC mit lokal getrennt vorliegenden ein- und mehrphasigen Bereichen erkennen (Bild 58 b und c).



Bild 57: Abhängigkeit der Mikrohärte des WSC von der mittleren Schnittsegmentlänge seiner β -W₂C Phasen (L_S)





Bild 58: Lichtmikroskopische Aufnahmen blockiger WSC (BI-3) mit auffälliger Mikrostruktur

- (a) saumartig umschlossene δ -WC Phasen
- (b) Grenze feinfiedriger (links) / einphasiger Carbidbereich
- (c) Mischgefüge aus feinfiedrigem δ -WC+W₂C und δ -WC

Anhand stark vergrößerter Gefüge blockiger und kugeliger WSC (Bild 59) ließ sich feststellen, dass die im Lichtmikroskop erkennbare lamellare Struktur des Phasengemisches (δ -WC+W₂C) im Submikrobereich aus einer Vielzahl feinerer W₂C-Lamellen (hellgrau) mit Abständen im Nanometerbereich bestand. Während im gröberen Gefüge des blockigen WSC eine regellosere Lamellenanordnung vorlag, ließen sich im kugeligen WSC Zusammenballungen aus dünneren und dichter nebeneinanderliegenden Lamellen mit gerichteter Erstarrungsmorphologie erkennen.



Bild 59: REM-SE-Gefügeaufnahmen eines (a) blockigen und (b) kugeligen WSC im reliefpolierten Zustand

5.2.3 Röntgenographische Phasenanalyse blockiger Wolframschmelzcarbide

Bild 60 zeigt die an blockigen WSC-Teilchen des Pulvers BI-1 aufgenommenen Röntgenintensitäten als Funktion des doppelten Braggwinkels.



Bild 60: Röntgenbeugungsdiagramm des blockigen WSC-Pulvers BI-1

Nach einem Datenabgleich mit dem PDF (Powder Diffraction File) wurden die hexagonalen Phasen δ -WC und β -W₂C ermittelt. Bei den hexagonal dichtest gepackten W₂C Phasen lag die β -Modifikation (Raumgruppe: P3m1 (D³_{3h}), Strukturbericht: C6 (CdI2-Typ), Pearson: hP3) vor. Herstellungsbedingte Eigenspannungen in den WSC-Pulverteilchen hatten leichte Peakverschiebungen zu größeren Beugungswinkeln bzw. kleineren Netzebenenabständen zur Folge.

5.2.4 Mikrohärte

Tabelle 23 enthält die von der Gefügedispersität abhängigen Mikrohärtewerte der polymereingebetteten WC- und WSC-Teilchen der untersuchten Wolframcarbidpulver.

Die blockigen WC-Teilchen (A) wiesen aufgrund ihrer Einphasigkeit und der geringeren Härte von δ -WC gegenüber β -W₂C eine kleinere Mikrohärte als die WSC-Teilchen auf. Eine vergleichsweise große Schwankungsbreite der Mikrohärte von Pulver A deutete auf eine ausgeprägte Abhängigkeit der Teilchenhärte von der Anzahl und Orientierung der bei diesen Messungen verformten δ -WC Kristallite hin.

Mikrohärtemessungen in den blockigen WSC der Pulver BI-1 bis BI-3 bestätigten den Zusammenhang zwischen deren Gefügefeinheit und Härte. Der mit einer Verfeinerung der Mikrostruktur einhergehende Härteanstieg wurde auf eine Zunahme der Phasengrenzen im WSC zurückgeführt, da durch diese Versetzungsbewegungen erschwert bzw. behindert werden und somit Festigkeit und Härte des WSC ansteigen. Für die Maximalhärte eines WSC ist demnach nicht seine Carbidform ausschlaggebend, sondern allein die herstellungsbedingte Mikrostruktur. Die kugeligen WSC des Pulvers BII zeigten aufgrund des Gasverdüsens generell sehr feine Gefüge mit sehr hohen Härten um 3000 HV0,1.

W-Carbid-	Fiedrigkeits-	Mikrohärte des W-Carbidpulvers [HV0,1]					
phase	kategorie	A (WC-bl.)	BI-1 (WSC-bl.)	BI-2 (WSC-bl.)	BI-3 (WSC-bl.)	BII (WSC-kug.)	
δ-WC		2264 ± 38					
δ -WC+ β -W ₂ C	sehr fein	-	-	2960 ± 26	2967 ± 28	3001 ± 30	
δ -WC+ β -W ₂ C	fein	-	2731 ± 26	2724 ± 27	2714 ± 27	-	
δ -WC+ β -W ₂ C	mittel	-	2493 ± 31	-	-	-	
hellgraue Phase [*]	grob		2186 ± 19	2162 ± 18	2172 ± 29	-	
dunkelgraue Phase*	grob	-	2244 ± 39	-	-	-	

Tabelle 23: Mikrohärte der Wolframcarbide im pulverförmigen Ausgangszustand (Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen)

- : Gefüge lag in diesem Pulver nicht vor

* : Phasenzuordnung siehe Bild 55

5.2.5 Auger-Elektronenspektroskopie blockiger Wolframschmelzcarbide und Monowolframcarbide

Zur Bestimmung der Zusammensetzung einzelner Carbidphasen erfolgten zunächst AES-Punktanalysen in Querschnitten eines blockigen WSC- (BI-1) und WC-Teilchens (A). Bild 61 zeigt die entsprechenden Messpositionen 1 bis 3.

Ein höherer W-Gehalt von 71,7 At.-% an Pos. 2 gegenüber 59,6 At.-% an Pos. 1 verdeutlichte, dass es sich bei den helleren Bereichen im SE-Bild um das kohlenstoffärmere W_2C handelte. Die Punktanalyse im blockigen WC ergab eine Zusammensetzung der δ -WC Phase von 42,7 At.-% C, 5,9 At.-% O und 51,4 At.-% W. Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung in beiden Carbidarten sind auf präferenzielle Sputtereffekte und/oder auf Differenzen in den Empfindlichkeitsfaktoren zurückzuführen.

Die Kohlenstoff- und Wolframverteilung im Gefüge eines blockigen WSC zeigt das in Falschfarben dargestellte AES-Element-Mapping (Bild 62). Das verwendete Datenerfassungssystem normierte die kleinste gemessene Konzentration auf den dunkelsten und die höchste gemessene Konzentration auf den hellsten Grauwert. Aus diesem Grund ließ sich in den Elementverteilungsbildern nicht direkt auf die Elementkonzentration an einer bestimmten Position schließen. Die helleren Bereiche im AES-SE-Bild des WSC wiesen höhere Wolfram- bzw. geringere Kohlenstoffkonzentrationen als die dunkleren Bereiche auf.



Bild 61: AES-SE-Aufnahmen eines blockigen WSC (links) und WC (rechts) mit den Positionen der AES-Punktanalysen



Bild 62: Ergebnis eines AES-Element-Mapping im Gefüge eines blockigen WSC (BI-1)

Die über einen WSC-Querschnitt aufgenommene lokale Veränderung der W- und C-Konzentration ist in Bild 63 dargestellt. In Analogie zum AES-Mapping ließen die Positionen mit hohem W-Gehalt auf die kohlenstoffärmeren W₂C Phasen schließen. Der signifikante C-Peak (Wolframverarmung) deutete möglicherweise auf das Überschreiten der Phasengrenze von W₂C nach δ -WC hin.



Bild 63: Mittels AES-Linienanalyse bestimmte lokale Elementkonzentration von Wolfram (grün) und Kohlenstoff (rot) im Gefüge eines blockigen WSC

Zur Beurteilung des mechanischen Verhaltens der einzelnen WSC-Phasen erfolgten Nanoindentationsmessungen im Querschnitt polymereingebetteter WSC mit grober Mikrostruktur (BI-1). Die erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.2.6 Elastisch-plastisches Verhalten blockiger Wolframschmelzcarbide bei Nanoindentation

Die Ergebnisse von Nanoindentationsmessungen wurden stark von der Zusammensetzung und von Materialdefekten in der Umgebung der Indentationen beeinflusst.

Tabelle 24 enthält die aus einmaligen und zyklischen Nanoindentationsversuchen erhaltenen Härteund E-Modul-Werte der Carbidphasen blockiger WSC. Eine erhöhte Schwankungsbreite sowie vergleichbare Größenordnungen von Härte und E-Modul für δ -WC und β -W₂C verdeutlichten eine gegenseitige Beeinflussung.

Bild 64 zeigt typische Kraft-Eindringtiefen-Verläufe bei einmaliger und zyklischer Nanoindentierung der Carbidphasen. Die Belastungsverläufe wiesen vereinzelt sog. "Pop-in-Ereignisse" auf, d.h. plötzlich auftretende Sprünge, die auf Risse, Bruchvorgänge, Materialdefekte, plastisches Gleiten, Phasenübergänge oder Versetzungsmultiplikation hindeuten können [197, 198].

Carbid-	einmalige Nanoindentationen						zyklische Nanoindentationen					
Phase	Messung	Н	Е	F _{max}	h _{max}	h _f	Messung /	Н	Е	F _{max}	h _{max}	h _f
		[GPa]	[GPa]	[mN]	[nm]	[nm]	Zyklus	[GPa]	[GPa]	[mN]	[nm]	[nm]
δ-WC	1	20,2	445	200,5	762	476	1 / 1	24,3	533	50,5	314	-
	2	18,2	290	200,8	836	481	1 / 2	22,9	482	87,9	443	-
	3	14,1	168	200,2	991	515	1/3	21,4	465	125,5	554	-
	4	27,1	451	200,3	694	387	1 / 4	19,6	448	162,8	660	-
	5	28,4	477	200,9	680	383	1 / 5	18,9	430	201	753	403
	6	31,0	410	200,5	680	373	2 / 1	27,3	508	50,6	304	-
	7	24,2	414	200,6	727	410	2 / 2	26,4	489	88,1	421	-
	8	21,1	461	201	750	475	2/3	24,8	464	125,8	527	-
	9	23,8	482	200,4	716	425	2 / 4	24,3	409	163,5	622	-
	10	23,5	463	200,5	723	430	2 / 5	22,8	416	200,8	707	409
β-W ₂ C	11	25,1	443	201	714	441	3 / 1	26,8	421	50,7	315	-
	12	27,1	469	200,8	691	409	3 / 2	27	411	88,4	431	-
	13	28,5	510	200,3	672	399	3 / 3	25,3	407	126	534	-
	14	21,5	317	200,7	785	476	3 / 4	24,3	389	163	626	-
	15	22,5	327	200,9	772	465	3 / 5	23,9	395	200,6	702	391
	16	23,5	362	201	749	448	4 / 1	26,9	447	50,6	311	-
	17	25,9	408	201,2	716	410	4 / 2	26,7	455	88	424	-
	18	23,6	396	200,6	738	418	4 / 3	25,9	446	125,7	522	-
	19	25,0	343	201,1	743	436	4 / 4	25,7	434	163,5	606	-
	20	24,3	428	201,1	724	446	4 / 5	25,4	435	201	679	403

Tabelle 24: Ergebnisse von Nanoindentationsmessungen in polymereingebetteten blockigen WSC

H - Härte (Nanoindentation), E - Indentationsmodul der Probe, F_{max} - maximal wirkende Prüfkraft,

 h_{max} - Eindringtiefe unter maximal wirkender Prüfkraft, $h_{\rm f}$ - plast. Eindringtiefe nach Entlastung

Da keine Risse an den Eindruckkanten der Indentationen feststellbar waren, könnten Rissvorgänge unterhalb der Carbidoberfläche in Anlehnung an die Hypothese von Irwan und Huang [199] auf Wechselwirkungen dicht zusammenliegender WSC-Teilchen in der Einbettmasse zurückzuführen sein. Diese Autoren, welche das Bruchverhalten feiner WC in einer Co-Matrix untersuchten, begründeten das Auftreten von "Pop-in" ohne sichtbare Oberflächenrisse mit einem erleichterten Sprödbruch scharfer in Kontakt stehender Carbidkanten innerhalb oder außerhalb des indentierten WC-Partikels (Bild 65). Der Ort der Risseinleitung ist nach dieser Hypothese vom Kontaktort der scharfen Kanten angrenzender WC-Partikel abhängig. Wird dieses Modell auf die in dieser Arbeit verwendeten WSC-Partikel übertragen und erweitert, so könnte auch an den Phasengrenzen von δ -WC/ β -W₂C durch deren unterschiedliche mechanische Eigenschaften Rissbildung aufgetreten sein. Dies erschien zumindest aufgrund des Verhältnisses der WSC-Teilchengröße zur Eindruckgröße nach den Indentationen wahrscheinlicher als eine Rissbildung außerhalb der indentierten WSC.



Bild 64: Typische Kraft-Eindringtiefen-Verläufe für die Carbidphasen δ -WC und β -W₂C bei einmaligen (oben) und zyklischen Nanoindentationen (unten)



Bild 65: Bruchmuster zementierter WC bei Nanoindentation [199] (WC: graue Partikel; Co-Matrix: weiß) (a) an der Oberseite des darunterliegenden WC, (b) an der linken Kante des indentierten WC unterhalb der Oberfläche, (c) an der rechten Kante des indentierten WC

Anhand der arithmetischen Mittelwerte von 24,7 GPa (einmalig) bis 25,8 GPa (zyklisch) konnte tendenziell eine höhere Härte der β -W₂C Phasen (δ -WC: 23,2 GPa (einmalig) bis 23,3 GPa (zyklisch)) im WSC festgestellt werden. Eine etwas geringere Härte von δ -WC war im Wesentlichen auf eine höhere Verformungsfähigkeit der hp-Kristallstruktur gegenüber der hdp-Kristallstruktur (β -W₂C) zurückzuführen. Qu et al. [200] ermittelten durch Nanoindentationsmessungen in WC-Co Kompositwerkstoffen eine WC-Teilchenhärte (δ -WC) von 19,3-19,7 GPa. Diese gegenüber den für die δ -WC Phasen im WSC ermittelten geringeren Härtewerte könnten u. a. durch eine niedrigere Härte einphasiger Monowolframcarbide sowie von der WC-Einlagerung in einer Co-Matrix verursacht worden sein. Möglicherweise erhöhte sich auch infolge einer zusätzlichen Verformung der Polymereinbettung die gemessene Carbidphasenhärte durch ein tieferes Einsinken des WSC bei Belastung. Zambrano et al. [201] ermittelten bei Nanoindentationsmessungen an dünnen WC-haltigen Filmen eine durchschnittliche Härte von 18 GPa.

Die gemessenen E-Modul-Werte der Carbidphasen wiesen lediglich geringe Unterschiede auf. Sowohl bei den einmaligen als auch bei den zyklischen Indentationen ließ sich trotz einer geringeren mittleren Härte ein höherer mittlerer E-Modul der δ -WC Phasen feststellen. Der arithmetische Mittelwert aus allen Messungen betrug für δ -WC 435 GPa und für β -W₂C 412 GPa. Die Literaturangaben schwankten für δ -WC von 607 GPa [202] bis 720 GPa [203], während für β -W₂C Werte von 428 GPa [204] bzw. 430 GPa [205] angegeben wurden.

Relativ große Unterschiede der Härte- und E-Modul-Messwerte sind zudem auf Indentationen in unterschiedlich großen WSC zurückzuführen. Je zwei zyklische Nanoindentationen (Tabelle 24) erfolgten in einem WSC-Teilchen (eine Messung pro Carbidphase). Kleinere Teilchen weisen laut Weichert [206] aufgrund einer verminderten Fehlstellenanzahl und einer reduzierten elastisch gespeicherten Energie eine größere Partikelfestigkeit auf und lassen sich nur mit erhöhtem Energieaufwand zerkleinern. Dies war vermutlich ein Grund dafür, dass die Carbidphasen δ -WC (Messung 1, zyklisch) und β -W₂C (Messung 3, zyklisch) des größeren WSC eine geringere Härte als im kleineren WSC (Messung 2 und 4, zyklisch) zeigten. Die unterschiedliche Anzahl, Größe und Orientierung der WSC-Kristallite beeinflussten zudem deren Härte und E-Modul.

Sowohl bei den einmaligen als auch bei den zyklischen Indentationsversuchen wurde für beide Carbidphasen eine Abnahme von Härte und E-Modul mit zunehmender Eindringtiefe festgestellt, wobei der Härteverlust der δ -WC Phasen höher als jener der β -W₂C Phasen ausfiel. Bei den zyklischen Indentationen war der durchschnittliche Härteverlust je Zyklus unter konstanten Lastbedingungen für die δ -WC Phasen mit 1,2 GPa doppelt so hoch im Vergleich zu den β -W₂C Phasen (0,6 GPa). Dieses Verhalten könnte durch eine Vielzahl material- und/oder indenterseitiger Einflüsse verursacht worden sein.

Eine höhere Oberflächenhärte beider Carbidphasen deutete zunächst auf eine präparationsbedingte Kaltverfestigung hin. Die mechanische Belastung bedingt dort eine Erhöhung der Defektdichte mit Veränderung der Mikrostruktur, infolgedessen eine eingeschränkte Versetzungsbeweglichkeit das Versetzungsgleiten erschwerte, wodurch die Härte anstieg. Zudem ist nach der "Theorie der geometrisch notwendigen Versetzungen" [207, 208] die Versetzungsdichte, die der Indenter während des Versuches direkt unterhalb der Messspitze erzeugt, für kleine Eindrücke geringer als für größere Eindringtiefen. Versetzungsbewegung ist daher bei kleinvolumigen Deformationen nur mit erhöhtem Kraftaufwand möglich. Andererseits könnten Rissbildungs- oder Bruchvorgänge im WSC insbesondere während der wiederholten Belastungen an einer Messposition zur Entfestigung der Carbidphasen beigetragen haben. An den Eindruckkanten innerhalb der Carbidphasen ließ sich jedoch keine Rissbildung feststellen.

Eine weitere Beeinflussung der Härtewerte wäre durch eine plastische Verformung in Form eines "pile-up" gegeben, da dies in der Methode nach Oliver und Pharr nicht berücksichtigt wurde und somit infolge einer unterschätzten Kontaktfläche höhere Härte- und E-Modul-Werte bestimmt würden. Bolshakov et al. [209] stellten je nach Aufwurfverhalten bei der registrierenden Härteprüfung Abweichungen von bis zu 60 % hinsichtlich der Kontaktfläche und damit der Härte fest. Ein pile-up ist ein plastischer Aufwurf der Materialoberfläche um den Indentationsort, der bei Materialien, die keine Verfestigung, aber ein großes Verhältnis von E/σ_y aufweisen, auftritt [210]. In diesem Fall erreicht die plastische Zone die Materialoberfläche und kann sich ungehindert ausbreiten, was einen plastischen Aufwurf um den Indenter verursacht. Die Bestimmung der Kontaktfläche wird zudem von der elastischen und plastischen Anisotropie der untersuchten WSC-Gefügebereiche beeinflusst [210]. Aufgrund der geringen Eindringtiefe werden häufig nur einkristalline Bereiche indentiert. Der gemessene E-Modul (Indentationsmodul) ist aufgrund eines mehrachsigen Spannungszustandes über alle Richtungen gemittelt und damit nicht direkt mit dem E-Modul aus einachsigen Versuchen vergleichbar.

Die in den WSC festgestellte Härteabnahme mit zunehmender Eindringtiefe könnte laut Backes [210] auch auf das Vorhandensein dünner Oxidschichten, eine Indenterspitzenverrundung oder auf die Rauheit der Oberfläche zurückgeführt werden. Allerdings beobachteten Ma et al. [211] und Nix et al. [207] auch bei idealer Probenpräparation eine Härteabnahme bei metallischen und ionischen Materialien. Diese basierte auf dem "Indentation Size Effect" (ISE), bei dem eine Kontaktflächenvergrößerung zwischen Indenter und Probe mit zunehmender Eindringtiefe zu reduzierten Werten führt. Bild 66 stellt den Zusammenhang zwischen der Härte und der nach Laugier berechneten Bruchzähigkeit aus den Ergebnissen der zyklischen Nanoindentationen dar. Beide Carbidphasen wiesen einen Bruchzähigkeitsanstieg mit abnehmender Härte auf.



Bild 66: Zusammenhang zwischen der Härte H und der nach Laugier (Gl. (4) berechneten Bruchzähigkeit K_C für die Carbidphasen der WSC bei zyklischen Nanoindentationen

Etwas geringere Bruchzähigkeiten der β -W₂C Phasen wurden auf eine geringere Verformungsfähigkeit der hdp-Kristallstruktur zurückgeführt. Die arithmetische Mittelung aller Messwerte ergab für δ -WC ein K_C = 3,3 ± 0,9 MPa [·] m^{1/2} und für β -W₂C von K_C = 2,6 ± 0,2 MPa [·] m^{1/2}.

Die während der einmaligen Nanoindentationen geleisteten Eindringarbeiten wiesen für δ -WC etwas kleinere elastische Anteile von 39,6 ± 3,3 % (β -W₂C: 42,1 ± 1,2 %) auf. Dagegen waren die Gesamt-Eindringarbeiten in den verformungsfähigeren δ -WC Phasen im Mittel größer als die der β -W₂C Phasen. Bei den einmaligen Nanoindentationen ließ sich keine Veränderung des E-Moduls über der Eindringtiefe feststellen.

Die in geringeren Eindringtiefen tendenziell größeren elastischen Anteile an der Gesamtverformung beider Carbidphasen sind in Bild 67 dargestellt. Eine mögliche Ursache hierfür könnte darin begründet sein, dass zunächst rein elastisch verformt wurde und erst ab einer gewissen Fließgrenze die Aktivierung von Versetzungsbewegungen zur plastischen Deformation führte.

Bei den zyklischen Nanoindentationen wiesen die δ -WC Phasen größere plastische Eindringarbeiten als die β -W₂C Phasen auf. Bild 68 zeigt die entsprechenden Veränderungen der Eindringarbeit W_t über die Kontakttiefe h_c.



Bild 67: Abhängigkeit zwischen dem elastischen Anteil der Eindringarbeit W_t und der Kontakttiefe h_c für die Carbidphasen δ -WC und β -W₂C bei einmaligen Nanoindentationen (F_{max} = 200 mN)



Bild 68: Abhängigkeit der Eindringarbeit W_t von der Kontakttiefe h_c bei zyklischen Nanoindentationen in den Carbidphasen δ -WC und β -W₂C blockiger WSC

Ein höherer elastischer Verformungsanteil der β -W₂C Phasen (64,7 % bzw. 65,4 %) gegenüber den δ -WC Phasen (54,2 % bzw. 61,6 %) verdeutlichte eine eingeschränkte plastische Verformbarkeit (erhöhte Sprödigkeit) von β -W₂C, die auf eine geringere Verformungsfähigkeit der hdp-Kristallstruktur zurückgeführt wurde.

Bei den zyklischen Nanoindentationsversuchen in den β -W₂C Phasen traten generell stärkere elastische Rückfederungen als in den δ -WC Phasen auf.

5.3 Ergebnisse der Prozessparameteroptimierung

Die Qualität einer mittels PTA-Verfahren pendelnd geschweißten wolframcarbidverstärkten NiBSi-Beschichtung wird im Wesentlichen vom Zusammenwirken folgender Prozessparameter beeinflusst:

- Stromstärke des Plasmabogens (Schweißstromstärke)
- Vorschub- bzw. Schweißgeschwindigkeit
- Pulverdosierleistung
- Fördergas- und Plasmagasmenge
- Abstand Brenner/Substratoberfläche
- Pendelbreite
- Pendelfrequenz
- Art der Pulverzuführung
- vorlaufendes Schmelzbad
- Schweißlagenanzahl

Weitere technologische Einflussgrößen (Schweißgaszusammensetzung, Hilfslichtbogenstromstärke, Substrattemperatur sowie Plasmadüsendurchmesser) blieben in dieser Arbeit aufgrund ihrer geringen Relevanz bezüglich der Schichtqualität unberücksichtigt. Da an dieser Stelle nicht der Einfluss aller o.g. Prozessparameter dargestellt werden konnte, wird in den folgenden Abschnitten auszugsweise der Einfluss der Schweißstromstärke, der Schweißgeschwindigkeit, der Plasmagasmenge, der Pendelfrequenz und der Art der Pulverzuführung auf die Schichtausbildung und auf den Carbidanlösungsgrad blockiger WSC gezeigt. Für diese Untersuchungen erfolgten einraupige PTA-Pendelschweißungen mit Gemischen aus einem blockigem WSC-Pulver (60 Gew.-%) und NiBSi-Pulver (40 Gew.-%), die auf unlegiertem Stahl (S235) ohne Vorwärmung des Grundwerkstoffbleches aufgetragen wurden. Ergänzende PTA-Schweißungen mit reinem NiBSi-Pulver ohne WSC dienten zur Untersuchung des Einflusses veränderlicher Stromstärken auf die Festigkeit bzw. Härte der NiBSi-Matrix. Für flächige Auftragungen besitzen Schweißanlagen eine Pendelvorrichtung, um senkrecht zur Schweißrichtung zu pendeln. Dabei gilt, dass mit der Vergrößerung der Pendelamplitude bei gleicher Plasmabogenleistung die Einbrandtiefe verkleinert wird. Um Raupenbreiten von 20 mm zu erzielen, wurde eine einheitliche Pendelbreite von 15 mm eingestellt.

Die Bewertung der Schweißergebnisse erfolgte an Querschliffen im reliefpolierten Zustand, die bildanalytisch hinsichtlich der maximalen Schichthöhe (H_{max}), der Schichtbreite (B), dem Grundwerkstoff-Aufmischungsgrad (AMG), der Porosität, der Carbidverteilung und der Makrorissbildung untersucht worden sind. Der Carbidanlösungsgrad, welcher für jede der nachfolgend aufgeführten Auftragraupen an je 40 WSC-Teilchen bestimmt wurde, gab den prozessbedingten Schädigungszustand der WSC in der NiBSi-Matrix wieder.

5.3.1 Schweißstromstärke

Die Schweißstromstärke (I_S) wurde über die Nahtlänge der Probe 1.1 in den Schritten 145 A, 135 A und 125 A (1.1A bis 1.1 C) variiert. Tabelle A1 enthält die verwendeten Prozessparameter. Querschliffe aus diesen Nahtabschnitten sowie die ermittelten Kennwerte sind in Bild 69 dargestellt. Mit zunehmender Schweißstromstärke (Bündelung des Plasmabogens) stieg die Aufmischung des Grundwerkstoffes durch die infolge der Temperaturerhöhung verursachten Schmelzbadvergrößerung an. Eine Veränderung der Stromstärke wirkte sich demzufolge direkt auf die Schmelzbadgröße und somit auf die An- und Auflösung der WSC aus. So stieg die Grundwerkstoffaufmischung bei einer Erhöhung von 125 A auf 145 A bereits um 6,7 % an. Dabei traten leichte Nahtverbreiterungen und Nahthöhenverringerungen auf, welche die Nahtsymmetrie reduzierten. Eine Beeinflussung der Porosität ließ sich nicht feststellten, da diese in allen Nahtabschnitten gering war. Vermehrte Rissbildung bei größeren Stromstärken war vermutlich auf einen höheren Temperaturgradienten zwischen Schmelzbad und Grundwerkstoff zurückzuführen.



1.1A; I_s = 145 A (H_{max}: 3,3 mm; B: 21,3 mm; AMG: 10,5 %; Porosität: 0,5 %; Risse: ja)



1.1B; I_s = 135 A (H_{max}: 3,5 mm; B: 20,2 mm; AMG: 4,8 %; Porosität: keine; Risse: nein)



1.1C; I_s = 125 A (H_{max}: 3,6 mm; B: 20,4 mm; AMG: 3,8 %; Porosität: keine; Risse: nein)

Bild 69: Makroschliffe aus den mit unterschiedlicher Stromstärke geschweißten Abschnitten A, B und C der Probe 1.1

Die bildanalytisch bestimmten Schichtquerschnittflächen (1.1A: 65398 μ m², 1.1B: 60056 μ m², 1.1C: 60807 μ m²) ließen eine Vergrößerung des Nahtvolumens mit zunehmender Stromstärke durch die Volumenzunahme des vorlaufenden Schmelzbades erkennen.

Weiterhin wurde, vermutlich durch eine stärkere Carbidauflösung bedingt, ein geringerer Carbidgehalt bei höheren Stromstärken festgestellt. Die mit der Stromstärke zunehmende Grundwerkstoffaufschmelzung führte insbesondere am Übergang NiBSi-Matrix/Grundwerkstoff zu Carbidverarmungszonen, die auf eine stärkere Carbidauflösung in diesem Bereich hindeuteten. Auch an der Nahtoberseite traten derartige Entmischungen aufgrund eines verstärkten Absinkens der WSC (Schwerkraftseigerungen) mit ansteigender Stromstärke (Schmelzbadviskosität) auf.

Bild 70 stellt die mittleren Carbidanlösungsgrade in den drei Probenabschnitten gegenüber. Sowohl der mittlere W-Carbidquerschnitt A_q der untersuchten blockigen WSC (1.1A: 10051 µm²; 1.1B: 11417 µm²; 1.1C: 10644 µm²) als auch die mittleren W-Carbid-Kreisformfaktoren f_c (1.1A: 0,621; 1.1B: 0,636; 1.1C: 0,652) waren in diesen Abschnitten vergleichbar. Der Carbidanlösungsgrad der blockigen WSC nahm erwartungsgemäß mit der Schweißstromstärke zu, wobei sich die Erhöhung von 125 A auf 135 A mit 7,6 % stärker als von 135 A auf 145 A (3,1 %) auswirkte.

Den von der Carbidgröße abhängigen Verlauf des Carbidanlösungsgrades zeigt Bild 71. Unabhängig von der Stromstärke ließ sich mit zunehmender Carbidgröße eine tendenzielle Verringerung des Carbidanlösungsgrades erkennen. Insbesondere zwischen 125 A und 145 A traten deutliche Differenzen im Carbidanlösungsgrad von blockigen WSC vergleichbarer Abmessung auf.

Kleinere WSC-Teilchen wurden aufgrund ihrer schnelleren Durchwärmung länger thermisch beeinflusst und dadurch stärker zersetzt. Dies war unabhängig von der Stromstärke sowohl an der Nahtunterseite als auch an der Nahtoberseite der Probe 1.1 feststellbar. Eine unter analogen Bedingungen gefertigte zweilagige Versuchsschweißung (Probe 2.1) zeigte höhere Carbidanlösungsgrade in der zweiten Schweißlage. Dies wurde einerseits auf einen Wärmestau (längere Verweildauer der WSC im Schmelzbad) infolge einer langsameren Wärmeableitung in die erste Schweißlage sowie auf das mehrmalige Aufschmelzen des Lagenüberlappungsbereiches zurückgeführt. Es fiel auf, dass die blockigen WSC mit höherer Rundheit unabhängig von der Stromstärke tendenziell größere Carbidanlösungsgrade aufwiesen.



Bild 70: Einfluss der Schweißstromstärke I_s auf den Carbidanlösungsgrad blockiger WSC in einer NiBSi-Matrix



Bild 71: Zusammenhang zwischen dem mittleren W-Carbidquerschnitt A_q und dem mittleren Carbidanlösungsgrad bei unterschiedlichen Schweißstromstärken I_s

Bild 72 zeigt Querschliffe aus der mit reinem NiBSi-Pulver bei Stromstärken von 105 A, 120 A, 135 A und 145 A geschweißten Probe 1.2. Tabelle A2 enthält die entsprechenden Prozessparameter. Die aus 10 Messungen je Probenabschnitt arithmetisch gemittelten Mikrohärtewerte sind in Tabelle 25 aufgeführt.

Die Stromstärkeerhöhung hatte neben der Zunahme des Grundwerkstoff-Aufmischungsgrades eine Vergröberung der NiBSi-Matrix zur Folge. Diese wurde auf eine mit der Schmelzbadgröße korrelierende langsamere Erstarrung bei höheren Stromstärken zurückgeführt. Während die Matrixhärte der unterschiedlichen Probenabschnitte kaum variierte, nahm die Streuung der Härtewerte mit zunehmender Stromstärke aufgrund einer damit einhergehenden Gefügeinhomogenität deutlich zu. Demzufolge führte ein kleineres Schmelzbad bei geringerer Stromstärke aufgrund der schnelleren Erstarrung zu einer homogeneren und feineren Mikrostruktur.



1.2A; I_s = 105 A; (H_{max}: 4,9 mm; B: 20,3 mm; AMG: 0,7 %; Porosität: -; Risse: ja)



1.2B; I_s = 120 A; (H_{max}: 5,2 mm; B: 21,3 mm; AMG: 0,9 %; Porosität: -; Risse: nein)



1.2C; I_s = 135 A; (H_{max}: 5,1 mm; B: 21,1 mm; AMG: 3,4 %; Porosität: -; Risse: nein)



1.2D; I_s = 145 A; (H_{max}: 4,8 mm; B: 23,2 mm; AMG: 6,2 %; Porosität: -; Risse: nein)

Bild 72: Querschliffe aus den mit unterschiedlicher Stromstärke geschweißten Abschnitten der wolframcarbidfreien Probe 1.2

Tabelle 25: Mikrohärte in den Abschnitten der Probe 1.2

Probenabschnitt	I _S [A]	Mikrohärte [HV0,1]
1.2A	105	690 ± 14
1.2B	120	660 ± 54
1.2C	135	692 ± 66
1.2D	145	702 ± 80

Eine zu geringe Aufmischung des Grundwerkstoffes bei 105 A führte zu Rissbildung und Schichtabplatzung. Veränderungen hinsichtlich der Nahtgeometrie oder Porosität ließen sich anhand der bildanalytisch bestimmten Schichtkennwerte nicht nachweisen.

5.3.2 Schweiß- bzw. Vorschubgeschwindigkeit

Zur Untersuchung des Einflusses der Vorschubgeschwindigkeit wurde diese über die Länge der Auftragraupe 1.3 (Bild 73) von 3,8 cm/min im Abschnitt 1.3A auf 3,3 cm/min im Abschnitt 1.3B unter den in Tabelle A3 aufgeführten Prozessparametern reduziert.

Die Vorschub- oder Schweißgeschwindigkeit (v_s) bestimmt neben der Stromstärke I_s und Spannung U_s des Plasmabogens wesentlich die in das Schmelzbad eingebrachte Wärmeenergie, welche auch als Streckenenergie E_s (39) bezeichnet wird.

$$E_s = \frac{U_s \cdot I_s}{v_s} \tag{39}$$

Mit abnehmender Vorschubgeschwindigkeit erhöht sich bei konstanter Spannung und Stromstärke die in das Schmelzbad eingebrachte Wärmeenergie, wodurch dessen Temperatur, Viskosität und Größe zunehmen. Dadurch nimmt wiederum die thermische Belastung der WSC durch eine Verlängerung der Verweildauer im Schmelzbad zu. Bei kleinerer Schweißgeschwindigkeit ergab sich demzufolge eine breitere Naht sowie eine höhere Grundwerkstoffaufmischung. Eine signifikante Zunahme der Nahthöhe ließ sich jedoch aufgrund der geringen Differenz der verwendeten Vorschubgeschwindigkeiten in den untersuchten Abschnitten nicht nachweisen.



1.3A; v_s = 3,8 cm/min (H_{max}: 2,25 mm; B: 20,7 mm; AMG: 15,5 %; Porosität: 0,3 %; Risse: nein)



1.3B; v_s = 3,3 cm/min (H_{max}: 2,3 mm; B: 21,1 mm; AMG: 16,5 %; Porosität: 0,6 %; Risse: nein)

Bild 73: Querschliffe aus den mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten geschweißten Abschnitten der einraupigen Probe 1.3

Bei langsamerem Vorschub (3,3 cm/min) war eine etwas homogenere Carbidverteilung erkennbar, während die blockigen WSC bei 3,8 cm/min insbesondere an der Nahtoberseite absanken. Rissbildung und Porosität blieben nahezu unbeeinflusst von der Vorschubgeschwindigkeit.

Ebenso trat keine signifikante Veränderung des mittleren Carbidanlösungsgrades der blockigen WSC-Teilchen (1.3A: 62,6 %; 1.3B: 61,3 %) auf.

Den von der Carbidgröße abhängigen Verlauf des Carbidanlösungsgrades zeigt Bild 74. Für beide Geschwindigkeiten ließ sich bis auf die ungewöhnlichen Anstiege bei einer Querschnittsfläche von ca. 8000 μ m² ein nahezu unabhängiger Verlauf erkennen. Die blockigen WSC-Teilchen mit größeren Abmessungen (> 8000 μ m²) wiesen trotz einer höheren eingebrachten Wärmeenergie bei der kleineren Schweißgeschwindigkeit einen geringeren Carbidanlösungsgrad auf, wobei sich diese Differenzen im Bereich der Messwertabweichungen befanden. Mit bloßem Auge war jedoch aufgrund einer längeren Verweildauer der WSC in der Schmelze an der Nahtoberseite von 1.3B eine etwas stärkere Primärcarbidzersetzung und Sekundärcarbidbildung als im Abschnitt 1.3A erkennbar.



Bild 74: Veränderung des Carbidanlösungsgrades in Abhängigkeit vom W-Carbidquerschnitt A_q bei unterschiedlichen Schweißgeschwindigkeiten v_s

5.3.3 Plasmagasmenge (Pilotgasmenge)

Die Plasmagasmenge wurde über die Nahtlänge der Probe 1.4 von 0,8 l/min im Abschnitt 1.4A auf 1,0 l/min im Abschnitt 1.4B unter den in Tabelle A4 enthaltenen Prozessparametern erhöht (Bild 75). Hohe Temperaturen am Rand der Plasmadüse bedingen eine hohe Expansionsgeschwindigkeit des Plasmagases. Mit zunehmender Plasmagasmenge erhöht sich die kinetische Energie des Plasmabogens und damit der Druck auf das Schmelzbad [21]. Dieser auf das vorlaufende Schmelzbad ausgeübte Druck ist beim PTA-Prozess möglichst gering zu halten, um die Wärmemenge im Grundwerkstoff zu reduzieren, da andernfalls tiefe Einbrände an den Umkehrpunkten der Pendelbewegung entstehen. Die Plasmagasmenge beeinflusst neben dem Aufmischungsgrad des Grundwerkstoffes weitere Schichtkenngrößen.

Durch Vermessen der untersuchten Raupenquerschliffe ließ sich feststellen, dass durch eine relativ geringe Erhöhung der Plasmagasmenge um 0,2 l/min die Schichthöhe um ca. 0,6 mm anstieg. Gleichzeitig wurde eine Unterwölbung der Nahtmitte (1.4A) vermieden.



1.4A; 0,8 l/min (H_{max}: 2,4 mm; B: 20,1 mm; AMG: 8,2 %; Porosität: 0,4 %; Risse: nein)



1.4B; 1,0 l/min (H_{max}: 3,0 mm; B: 19,8 mm; AMG: 8,8 %; Porosität: 0,2 %; Risse: nein)

Bild 75: Querschliffe der mit unterschiedlichen Plasmagasmengen geschweißten Abschnitte der Probe 1.4

Neben dem Schichtvolumen vergrößerte sich der Aufmischungsgrad des Grundwerkstoffes nur geringfügig um 0,6 %. Die Carbidverteilung war in beiden Abschnitten ähnlich. Der Carbidanlösungsgrad (Tabelle 26) war mit 56,9 % im Abschnitt 1.4B (1,0 l/min) trotz eines etwas kleineren mittleren W-Carbidquerschnittes der ausgewerteten Teilchen etwas geringer als im Abschnitt 1.4A. Unabhängig von der Carbidgröße ließ sich in beiden Abschnitten tendenziell ein kleinerer Carbidanlösungsgrad der runderen WSC feststellen (Bild 76). Eine signifikante Beeinflussung des Carbidanlösungsgrades durch die Veränderung der Plasmagasmenge wurde im untersuchten Parameterbereich nicht festgestellt.

Tabelle 26: Bildanalytisch ermittelte Kenngrößen der blockigen WSC in der PTA-Schicht 1.4

Probenabschnitt	A_q [um ²]	Carbidanlösungsgrad [%]	W-Carbid-Kreisformfaktor f.
1.4A	11871	57,9 ± 14	0,543
1.4B	10557	$56,9 \pm 12$	0,599



Bild 76: Zusammenhang zwischen dem W-Carbid-Kreisformfaktor f_c und dem Carbidanlösungsgrad blockiger WSC bei unterschiedlichen Plasmagasmengen

5.3.4 Pendelfrequenz

Die Pendelfrequenz (f_P) gibt an, wie oft das zu beschichtende Gebiet vom Plasmabrenner überstrichen wird. Sie übt einen starken Einfluss auf sämtliche Schichtkenngrößen aus. Mit steigender Pendelfrequenz nimmt die Schichtdicke durch eine Vergrößerung des lokalen Auftragvolumens zu. Über die Nahtlänge der Probe 1.5 wurde die Pendelfrequenz von 55 min⁻¹ im Abschnitt 1.5A auf 81 min⁻¹ im Abschnitt 1.5B unter den in Tabelle A5 genannten Prozessparametern erhöht. Die in Bild 77 gezeigten Querschliffe verdeutlichten einen Anstieg der lokal eingebrachten Wärmemenge mit zunehmender Pendelfrequenz durch die Vergrößerung des Aufmischungsgrades. Bei der größeren Frequenz trat zudem eine etwas geringere Porosität auf.

Hinsichtlich der Anzahl und Verteilung der WSC ließen sich für die mit unterschiedlichen Pendelfrequenzen angefertigten Probenabschnitte nahezu keine Unterschiede feststellen. Am rechten Rand der Querschliffe fielen bei beiden Frequenzen WSC-Ansammlungen (Bild 77) auf. Die blockigen WSC-Teilchen in diesen sehr dicht mit Carbiden besetzten Bereichen zeigten im Gegensatz zum linken Rand dieser Raupen kaum Carbidan- oder -auflösungen (Bild 78), wodurch dort ihre ursprüngliche Form und Größe erhalten blieb.



1.5A; $f_P = 55 \text{ min}^{-1}$ (H_{max}: 2,9 mm; B: 19,7 mm; AMG: 7,6 %; Porosität: 0,6 %; Risse: nein)



1.5B; $f_P = 81 \text{ min}^{-1}$ (H_{max}: 2,7 mm; B: 19,6 mm; AMG: 11,9 %; Porosität: 0,1 %; Risse: nein)

Bild 77: Querschliffe der mit unterschiedlichen Pendelfrequenzen f_P geschweißten Abschnitte der Probe 1.5

Durch das größere Carbidvolumen im dichter besetzten Bereich erhöhte sich dort vermutlich lokal die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze, wodurch Interdiffusionsvorgänge zwischen den WSC und der NiBSi-Matrix vermindert wurden. Die inhomogene Verteilung der W-Carbide über dem Nahtquerschnitt ließ sich auf die geringe Schweißstromstärke (120 A) zurückführen, wobei eine reduzierte Schmelzbadviskosität die Hartstoffbewegung einschränkte. Zur Ermittlung des Carbidanlösungsgrades wurden daher ausschließlich blockige WSC aus der Nahtmitte und vom linken Rand dieser Querschliffe untersucht. Die Abmessungen der Auftragraupe blieben von der Änderung der Pendelfrequenz nahezu unbeeinflusst.



Bild 78: Lichtmikroskopische Aufnahmen eines vergrößerten Bereiches am linken (links: deutlich sichtbare Saumbildung) und rechten (rechts: nahezu keine Saumbildung) Querschliffrand im Probenabschnitt 1.5A

In Probenabschnitt 1.5B lag aufgrund des größeren Wärmeeintrages ein etwas höherer mittlerer Carbidanlösungsgrad (58,2 %) als in Abschnitt 1.5A (56,4 %) vor. Im Gegensatz zum Einfluss der Stromstärke wirkte sich die untersuchte Änderung der Pendelfrequenz vergleichsweise gering auf die Carbidanlösung aus.

In Bild 79 sind die von der Carbidgröße abhängigen Verläufe des Carbidanlösungsgrades für beide Pendelfrequenzen dargestellt. Es ließ sich eine mit der Pendelfrequenz zunehmende Carbidschädigung für verschiedene Carbidgrößen erkennen, wobei die sehr großen WSC (> 14000 μ m²) geringere Unterschiede hinsichtlich der Carbidschädigung aufwiesen.



Bild 79: Abhängigkeit des Carbidanlösungsgrades vom W-Carbidquerschnitt A_q blockiger WSC bei unterschiedlichen Pendelfrequenzen f_P

5.3.5 Art der Pulverzuführung

Der Einfluss der Zuführungsrichtung des Pulvergemisches wurde an den mit gleichen Prozessparametern (Tabelle A6) gefertigten Auftragraupen 1.6 (vor dem Lichtbogen) und 1.7 (nach dem Lichtbogen) untersucht. Eine visuelle Begutachtung der Auftragraupenquerschliffe (Bild 80) ließ kaum Unterschiede hinsichtlich der Carbidverteilung, Carbidanzahl, Nahtform und Nahtvolumen erkennen.



1.6; Pulverzufuhr vor LB (H_{max}: 3,8 mm; B: 20,1 mm; AMG: 3,8 %; Porosität: 0,1 %; Risse: nein)



1.7; Pulverzufuhr nach LB (H_{max}: 4,1 mm; B: 19,6 mm; AMG: <1 %; Porosität: 0,3 %; Risse: nein)

Bild 80: Querschliffe aus den mit unterschiedlicher Pulverzuführungsrichtung geschweißten einraupigen Proben 1.6 und 1.7 (LB: Lichtbogen)

Auffällig war jedoch eine höhere Porosität bei der Pulverzuführung nach dem Lichtbogen. Vermutlich handelte es sich dabei um Schwindungsporen, die sich infolge einer höheren Erstarrungsgeschwindigkeit bildeten. Eine Pulverzufuhr nach dem Lichtbogen sollte eine geringere thermische Belastung der W-Carbide verursachen, da das Pulvergemisch dem Schmelzbad außerhalb der Hochtemperaturzone des Plasmabogens zugeführt wird.

Dementsprechend wies die Probe 1.7 eine geringere Grundwerkstoffaufmischung gegenüber 1.6 auf. Ein höheres WSC-Teilchenvolumen in der vor dem Lichtbogen geschweißten Probe 1.6 könnte auf geringere Pulververluste zurückzuführen sein, die aus einer höheren Schmelzbadviskosität resultierten. Eine höhere thermische Belastung der WSC in 1.6 bedingte zudem eine stärkere Sekundärcarbidausscheidung, die zu einer dichteren Carbidbesetzung der NiBSi-Matrix beigetragen haben könnte.

Unter Berücksichtigung der im Mittel etwas kleineren (ausgewerteten) WSC in 1.7 (Tabelle 27) und einem dementsprechend höheren Carbidanlösungsgrad ließ sich keine signifikante Veränderung des Schädigungszustandes der WSC in Abhängigkeit von der Art der Pulverzuführung feststellen. Die von der Carbidgröße abhängigen Verläufe des Carbidanlösungsgrades (Bild 81) lagen unabhängig von der Pulverzuführungsart in vergleichbaren Größenordnungen vor.

Tabelle 27: Bildanalytisch ermittelte Kenngrößen für die blockigen WSC der Proben 1.6 und 1.7

PTA-Beschichtung	$A_q [\mu m^2]$	Carbidanlösungsgrad [%]	W-Carbid-Kreisformfaktor f_c
1.6	12368	$54,7\pm14$	0,567
1.7	11031	$56,6 \pm 12$	0,596



Bild 81: Veränderung des Carbidanlösungsgrades in Abhängigkeit vom W-Carbidquerschnitt A_q bei Zuführung des Pulvergemisches vor (vor LB) und nach dem Lichtbogen (nach LB)

5.3.6 Zustand der Wolframschmelzcarbide nach dem Plasmabogendurchgang

Während des PTA-Prozesses traten zwei Phasen thermischer Belastung der W-Carbide auf. In der ersten Phase des kurzzeitigen Passierens des Plasmabogens könnten bereits Carbidveränderungen durch den Kontakt mit dessen Hochtemperaturzone (> 10000 K) auftreten. Um festzustellen, ob die thermisch instabileren WSC bereits nach dieser Phase An- bzw. Auflösungen zeigten, erfolgte eine einraupige Versuchsschweißung (60 Gew.-% BI-1 + 40 Gew.-% NiBSi) unter optimierten Prozessparametern. Das dabei von der Substratoberfläche abgeprallte, nicht vom Schmelzbad aufgenommene Pulvergemisch wurde mit Hilfe einer Vorrichtung aufgefangen, eingebettet und anschließend quergeschliffen, um den Zustand der WSC nach dem Plasmabogendurchgang zu beurteilen (Bild 82).

Die WSC lagen größtenteils neben den sphärischen und teilweise umgeschmolzenen NiBSi-Teilchen ohne erkennbare Veränderungen hinsichtlich Form, Größe und Mikrostruktur vor. Vollständig von NiBSi-Matrix umschlossene WSC entstanden durch den Kontakt mit partiell aufgeschmolzenen NiBSi-Partikeln.


Bild 82: Lichtmikroskopische Hellfeld-Aufnahmen einer WSC-NiBSi Pulvermischung nach dem Plasmabogendurchgang

- (a) unveränderte WSC-Teilchen und umgeschmolzene NiBSi-Partikel
- (b) im sphärischen NiBSi-Partikel eingeschlossenes, unangelöstes blockiges WSC

Am Rand der eingeschlossenen WSC wurde jedoch keine Carbidsaumbildung festgestellt. Die kurzzeitige Hochtemperaturbelastung während dieser Phase war vermutlich nicht ausreichend, um Diffusionsvorgänge zwischen Matrix und WSC zu aktivieren. Für die in dieser Arbeit angewendeten Prozessparameter wurde deshalb angenommen, dass Carbidveränderungen erst im Schmelzbad auftraten. Die primär von der Schweißstromstärke abhängige Schmelzbadtemperatur sowie die Verweildauer der WSC im Schmelzbad sind die wichtigsten Einflussfaktoren auf den Grad der An- und Auflösung der WSC.

Eine zweite Phase der thermischen Beanspruchung umfasst den Erstarrungsprozess des Schmelzbades bzw. die Verweildauer der darin befindlichen Carbide. Die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze wird von der Schmelzbadgröße, der Wärmeableitung in Grundwerkstoff, Schicht und Umgebung sowie vom Gehalt und der Verteilung der W-Carbide in der Auftragraupe maßgeblich bestimmt. Sie steigt mit dem Carbidvolumen in der Schmelze an, da die Wärme von den W-Carbiden schneller abgeleitet wird. Literaturangaben zur thermischen Leitfähigkeit der W-Carbidphasen δ -WC und β -W₂C schwanken sehr stark im Bereich von 29 bis 121 W/mK [61], während NiBSi-Legierungen geringere Werte aufweisen. Nach dem Auftragen der ersten Schweißlage ließ sich eine zunehmende Carbidanlösung in Richtung der Nahtoberseite feststellen, welche aus einer erhöhten Wärmeableitung in den Grundwerkstoff resultierte. Da die NiBSi-Matrix in den Überlappbereichen der Auftragraupen mehrfach aufgeschmolzen (dreimalig im Überlappbereich 1./2./4. und 2./3./5. Auftragraupe) wurde, traten dort ein Absinken sowie stärkere morphologische Veränderungen der W-Carbide auf.

5.4 Qualitative und quantitative Analyse der PTA-Hauptschweißungen

5.4.1 Sicht- und Farbeindringprüfung

Die Nahtoberflächen der PTA-Beschichtungen sind in Bild 83 durch fotografische Oberflächenaufnahmen vor und nach den Farbeindringprüfungen dokumentiert. Eine geringere Rauheit der WChaltigen Nahtoberfläche (3.A) gegenüber den WSC-haltigen Schichten ist auf ein verstärktes Absinken der WC-Teilchen in der NiBSi-Schmelze zurückzuführen (höheres Carbidvolumen).

Durch das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von NiBSi-Matrix, W-Carbiden und Grundwerkstoff traten in allen hergestellten PTA-Beschichtungen Erstarrungsrisse auf, die bereits vor den Verschleißuntersuchungen eine wesentliche Schädigung darstellten.



PTA-Beschichtung 3.BI-2+BII (WSC-blockig + WSC-kugelig)

Bild 83: Fotografische Oberflächenaufnahmen der PTA-Hauptschweißungen vor (links) und nach (rechts) der Farbeindringprüfung

Die Form und Richtung dieser in periodischen Abständen aufgetretenen, meist quer zur Schweißrichtung orientierten Makrorisse resultierte aus der Bewegungsrichtung des pendelnd aufgetragenen, vorlaufenden Schmelzbades, wobei die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze an den Auftragraupenrändern (Umkehrpunkte der Pendelbewegung) durch eine längere Verweildauer des Plasmabrenners geringer war als in der Auftragraupenmitte.

Die fortschreitende, lokale Erstarrung des Schmelzbades hatte häufig Risszusammenschlüsse und Rissverzweigungen zur Folge, die sich teilweise über mehrere Auftragraupen parallel zur Schweißrichtung erstreckten. Durch die Erstarrung der NiBSi-Schmelze entstanden Druckspannungen an der Grenzfläche Carbid/Matrix, die sich mit den Carbideigenspannungen überlagerten. Druckspannungen erhöhen einerseits die Haftung zwischen Carbiden und Matrix, vermindern jedoch andererseits die plastische Verformungsreserve des Carbids bei abrasiver Beanspruchung. Aufgrund einer höheren Porosität und geringeren Bruchzähigkeit der WC sowie durch einen erhöhten Carbidgehalt zeigte die WC-haltige Schicht 3.A häufiger Risse, da durch das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von PTA-Schicht und Grundwerkstoff das Mikrobrechen der spröderen WC und damit die Risseinleitung in diese Beschichtung erleichtert wurden.

Die Carbidform beeinflusste zudem die Spannungsverteilung über die Carbidoberfläche. So besitzen sphärische Carbide bei allseitig wirkendem Druck eine höhere Stabilität als polygonale (blockige) Carbide, da Ecken und Kanten Spannungssingularitäten verursachen, die als Risseinleitungspunkte dienen.

Sphärische Carbide weisen zudem bei gleichem Carbidvolumen eine kleinere wärmeaufnehmende Oberfläche als blockige Carbide auf, womit bei konstanten Schweißbedingungen von einer geringeren thermischen Beeinflussung kugeliger WSC auszugehen ist. Weniger Risse auf der Schicht 3.BII (WSC-kugelig) als auf den blockigen WSC-Schichten 3.BI-1 und 3.BI-3 verdeutlichten deren höhere Duktilität. Eine durch Anforderungen an die Nahtgeometrie bedingte Stromstärkeerhöhung bei 3.BII hatte jedoch eine stärkere thermische Veränderung der kugeligen WSC zur Folge, wobei sich diese möglicherweise rissmindernd auf diese PTA-Schicht auswirkte.

Desweiteren beeinflusste das im Pulvergemisch vorliegende W-Carbidvolumen maßgeblich die Erstarrungsgeschwindigkeit der NiBSi-Schmelze.

Eine Zunahme des Carbidvolumens steigerte die Erstarrungsgeschwindigkeit durch eine Unterkühlung der Schmelze, wodurch sich die Härte und Festigkeit der NiBSi-Matrix infolge von Kornfeinung erhöhten. Da hierbei die Druckspannungen an der Grenzfläche Carbid/Matrix zunehmen, kann dies jedoch auch zur Versprödung der PTA-Beschichtung führen.

Die WC-Schicht 3.A erstarrte aufgrund eines höheren Carbidgehaltes im Pulvergemisch wesentlich schneller als die anderen PTA-Beschichtungen, so dass ein feineres Matrixgefüge mit höherer Härte vorlag. Eine dadurch reduzierte Verformungsfähigkeit trug zu häufigerer Makrorissbildung bei. Ein höherer Carbidgehalt bzw. kürzere Carbidabstände erleichterten den Rissfortschritt in 3.A, da die mittlere freie Weglänge verkürzt und somit die Verformungsreserve der PTA-Schicht reduziert wurde. Demgegenüber zeigten die WSC-haltigen Schichten aufgrund geringerer Carbidgehalte der NiBSi-Matrix und einer höheren Zähigkeit der WSC ein duktileres Verhalten und deutlich weniger Makrorisse. Der Verzug des Grundwerkstoffes konnte demnach von den WSC-Schichten durch deren größere plastische Verformbarkeit besser kompensiert werden.

Schichtqualität und Verschleißbeständigkeit wurden durch die in allen PTA-Beschichtungen vorliegenden Risse reduziert, da die Gefahr von Abplatzungen gegeben war. Eine Optmimierung der PTA-Beschichtungen sollte hinsichtlich einer möglichst geringen makroskopischen Rissbildung bei minimaler thermischer Beeinflussung der Wolframcarbide erfolgen, um ein Abplatzen der Schicht zu verhindern. Eine Rissminderung könnte vermutlich durch eine Verringerung des Temperaturgradienten zwischen Grundwerkstoff und PTA-Schicht während des PTA-Prozesses erzielt werden, um das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten von Schicht und Grundwerkstoff zu berücksichtigen.

5.4.2 Schichtgeometrie und Schichtqualität

Bild 84 zeigt quer zur Schweißrichtung entnommene Makroschliffe der PTA-Hauptschweißungen und Tabelle 28 die an diesen Aufnahmen bildanalytisch bestimmten Kennwerte zur Beurteilung der Schichtgeometrie und Schichtqualität.

Ein leichtes Absinken der W-Carbide an der Nahtoberseite (Schwerkraftseigerung) zeigte lediglich die WC-haltige Schicht 3.A. Bei den WSC-haltigen Beschichtungen war eine dichte Carbidbesetzung über dem gesamten Schichtquerschnitt vorhanden. In den Überlappungsbereichen der Auftragraupen sowie zwischen erster und zweiter Schweißlage waren homogene Carbidverteilungen erkennbar.

Kleinere Entmischungszonen, in denen mehrmaliges Aufschmelzen zum Absinken der Carbide führte, lagen in geringer Zahl in allen PTA-Beschichtungen vor. Die erforderlichen Nahtabmessungen wurden von allen PTA-Hauptschweißungen erreicht. Geringe Unterschiede in den Nahtanstiegswinkeln verdeutlichten einen symmetrischen Nahtaufbau, der Hohlraumanteil lag generell unterhalb von 0,5 %. Der maximal zulässige Grenzwert des Grundwerkstoff-Aufmischungsgrades (AMG) von 10 % wurde unterschritten.

Bindefehler ließen sich in den untersuchten Makroschliffen nicht feststellen. Die an dieser Stelle nicht aufgeführten PTA-Beschichtungen 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* erfüllten ebenfalls die gestellten Anforderungen hinsichtlich Nahtgeometrie und Nahtqualität.



Bild 84: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Makroschliffen der PTA-Beschichtungen (Bildmontagen, 8-fache Vergrößerung, Carbide: dunkel, NiBSi-Matrix: hell)

PTA- Beschichtung	N	[ahthöl [mm]	ne	Nahtbreite [mm]	Nahtanstiegs- winkel		Nahtanstiegs- winkel		Hohlraum- anteil [%]	Risse / max. Risslänge [mm]	AMG [%]
	h _{IL}	h _{II}	h _{IR}		α ₁	α_2					
3.A	3,5	7,5	3,8	56,9	70°	70°	0,1	ja / 3,1	4		
3.BI-1	3,8	7,8	4,2	52,5	52°	70°	0,1	ja / 8,0	5,5		
3.BI-2	2,9	7,6	3,4	52,7	53°	63°	0,2	nein	4,8		
3.BI-3	3,6	7,4	3,9	51,3	62°	70°	0,2	ja / 6,8	3,3		
3.BII	3,5	6,8	3,6	58,7	83°	79°	0	ja / 7,3	3,1		
3.BI-2+BII	3,8	7,2	2,9	54,4	60°	43°	0	ja / 3,0	5,9		

Tabelle 28: Kennwerte zur Nahtgeometrie und Nahtqualität der PTA-Beschichtungen (Bild 84)

AMG - Grundwerkstoff-Aufmischungsgrad

5.4.3 Röntgenographische Phasenanalyse

Bild 85 zeigt das Resultat der röntgenografischen Phasenanalyse der WSC-haltigen PTA-Schicht 3.BI-1. Die geringe Korngröße der NiBSi-Matrix erschwerte eine Phasenzuordnung. Neben den Carbidphasen δ -WC und β -W₂C sowie siliziumreichem Ni-Mischkristall wurden Ni-B-Si Phasen vom Typ Ni_{4,6}Si₂B und Ni₆Si₂B in dieser PTA-Schweißung bestimmt. Ausgeprägte Untergrundreflexe ließen weitere intermetallische Ni-Phasen vermuten, die sich jedoch aufgrund ihrer geringen Intensität nicht zuordnen ließen.



Bild 85: Röntgenbeugungsdiagramm der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig)

Eine durchgeführte Vergleichsanalyse einer carbidfreien NiBSi-Beschichtung, die mit entsprechenden Parametern geschweißt wurde, ergab ein Phasengemisch aus siliziumreichem Ni-Mischkristall und Ni₃B. Offenbar hatte die WSC-Zugabe veränderte Erstarrungsbedingungen und Diffusionsvorgänge zur Folge, wodurch sich komplexere intermetallische Ni-B-Si-Phasen bilden konnten.

Zu vergleichbaren Aussagen kamen bereits Bouaifi et al. [76] anhand von AES-Analysen einer WSChaltigen (60 Gew.-%) PTA-Beschichtung auf NiBSi-Basis. Sie stellten fest, dass insbesondere um kleinere angelöste WSC-Teilchen eine Homogenisierung der Siliziumverteilung in der NiBSi-Matrix stattfand, was auf die Bildung amorpher Ni-B-Si Phasen durch gelöstes Metall aus den Carbiden hindeutete. Bereits von Grigorescu et al. [212] wurde ein solches Verhalten am Beispiel von Vanadiumcarbid diskutiert.

5.4.4 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Der Zustand der W-Carbide und NiBSi-Matrix wurde an PTA-Schichtquerschliffen mittels REM untersucht.

Bild 86 zeigt SE-Aufnahmen charakteristischer Bereiche der blockigen WSC-Schicht 3.BI-1, während Tabelle 29 die entprechenden Ergebnisse der EDX-Analyse enthält. In Bild 86 a sind ein größeres (A) und kleineres (B) WSC in der mehrphasigen NiBSi-Matrix (Pos.1 (helle Phase) und 2 (dunkle Phase)) erkennbar. Der zerklüftete Rand dieser Teilchen deutete auf eine starke Wechselwirkung zwischen den WSC und der NiBSi-Matrix hin, wobei der Grad der thermischen Beeinflussung sehr wahrscheinlich von der Carbidgröße abhängig ist. Kleinere WSC (B) wurden demnach stärker thermisch belastet als größere (A), da die für Diffusionsvorgänge nötige Temperatur schneller in kleineren WSC mit relativ zum Volumen großen Oberflächen erreicht wurde. Im Gefüge des kleineren Carbids B sind dendritische W-C Phasen erkennbar, die vom äußeren Rand ins Innere des Teilchens verlaufen. Größere WSC, wie Teilchen A, besitzen am äußeren Rand nur teilweise derartige Carbidphasen, während der Kernbereich (kein Ni und Si) unbeeinflusst blieb.

Auf die Wechselwirkungen zwischen WSC und NiBSi-Matrix wird bei der Diskussion der AES-Ergebnisse detaillierter eingegangen. Bild 86 b zeigt einen vergrößerten Bereich des zerklüfteten Randes von Teilchen A, in welchem mittels EDX-Analyse Nickelanreicherungen festgestellt wurden. Es handelte sich dabei vermutlich um infiltrierte NiBSi-Schmelze, die durch zerklüftungsbedingte Öffnungen im Carbidrand in diesen gelangte.

In der Umgebung der kleineren, stärker thermisch beeinflussten WSC (B) fiel eine Texturierung der NiBSi-Matrix auf. Über einen Bereich mehrerer Mikrometer war eine größere Zahl der im SE-Bild hell dargestellten Matrixphasen festzustellen. Dabei scheint es sich um eine vom WSC (B) ausgehende Beeinflussung zu handeln, da in der Umgebung der größeren WSC (A) eine homogenere Verteilung der im SE-Bild hellen und dunklen Matrixphasen vorlag. EDX-Analysen in diesen Phasen ließen für die hellen Bereiche eine signifikante Wolframanreicherung und Siliziumverarmung der Matrix erkennen, während in den dunklen Bereichen kein Wolfram, jedoch deutlich mehr Silizium nachgewiesen wurde.

(c)

Bild 86: REM-SE-Aufnahmen der PTA-Schicht 3.BI-1 (Querschliff, 1. Auftragraupe)

- (a) Phasen der NiBSi-Matrix (Pos. 1: hell; Pos. 2: dunkel)
- (b) WSC-Rand mit infiltriertem Nickel (dunkelgrau)
- (c) Fe-haltige Phasen am Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff (Pos. 4)

Position	Zusammensetzung [At%]					
	Ni Si W Fe					
1	86	-	12	2		
2	79	20	-	1		
3	32	3	5	60		
4	15	-	43	42		

Tabelle 29: Ergebnisse von EDX-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 86)

Dies könnte auf eine verstärkte Bildung von wolframreichem Ni-Mischkristall (Pos. 1) durch erhöhte W-Diffusion aus den stärker angelösten WSC sowie auf eine Abnahme siliziumhaltiger Zonen (Pos. 2) in der Umgebung dieser Teilchen hindeuten, wobei eine Ergebnisbeeinflussung durch die mittels EDX nicht quantifizierbaren B- und C-Gehalte gegeben war.

Am Übergang zwischen Grundwerkstoff (S235) und PTA-Beschichtung deuteten erhöhte Eisengehalte auf eine Fe-Diffusion in die NiBSi-Matrix hin, wobei der Fe-Gehalt in Richtung der Nahtoberseite abnahm. Aufgrund sehr geringer W- und Si-Gehalte an der Grenzfläche PTA-Schicht/Grundwerkstoff könnte es sich an Position 3 in Bild 86 c um γ (Fe,Ni) gehandelt haben, das aufgrund der sehr schnellen Abkühlung des Schmelzbades gebildet wurde. Oberhalb dieser in Form einer Grenzschicht vorliegenden Phase schieden sich in unregelmäßigen Abständen als Folge der W-Diffusion aus den WSC sowie der Fe-Diffusion aus dem Substrat wolframreiche Fe-Ni-W Verbindungen mit dendritischer und chinesenschriftförmiger Morphologie (Pos. 4) aus, deren Anzahl und Größe in der Umgebung stärker angelöster WSC höher zu sein schien. Erstaunlicherweise lagen diese W-haltigen Phasen auch am Übergang der WC-haltigen NiBSi-Matrix zum Grundwerkstoff in der PTA-Schicht 3.A vor (Bild 87 a), obwohl in deren Matrix keine signifikante Wolframanreicherung (Pos. 5, Bild 87 b, Tabelle 30) festgestellt wurde und eine höhere thermische Beständigkeit von δ -WC gegenüber dem Phasengemisch der WSC (δ -WC + β -W₂C) keine Wechselwirkung mit der Matrix erwarten ließ. Eine mögliche Ursache für die Entstehung dieser Phasen könnte in einer erhöhten thermischen Belastung der WC und WSC in der Nähe des Grundwerkstoffes infolge von dessen Aufschmelzung begründet sein, wodurch auch für die WC in 3.A eine Aktivierung von Diffusionsvorgängen der W-Atome in die NiBSi-Matrix erfolgte. Möglicherweise erleichterte zudem die Anwesenheit von Eisen die W-Diffusion in Nickel. Laut Knotek et al. [213] könnte es sich bei diesen Phasen (Pos. 4, Bild 86 c), die bei erhöhter Eisenaufnahme aus dem Substrat stabilisiert werden, um Mischcarbide vom Typ Fe₃W₃C handeln.



(c)

Bild 87: REM-SE-Aufnahmen der PTA-Schicht 3.A (Querschliff, 1. Auftragraupe)

- (a) Fe-haltige Phasen am Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff (Pos. 6)
- (b) vergrößerter Bereich einer Fe-Ni-W Verbindung
- (c) veränderter Rand eines WC-Teilchens (Pos. 7)

Tabelle 30: Ergebnisse von EDX-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.A (Bild 87)

Position	Zusammensetzung [At%]					
	Ni Si W Fe					
5	84	9	-	7		
6	15	-	24	61		
7	17	-	83	-		

Veränderungen der Form (Bild 87 c) sowie eine Ni-Anreicherung des WC-Randes (Pos. 7, Tabelle 30) ließen eine Wechselwirkung zwischen den Monowolframcarbiden und der NiBSi-Matrix in diesem Bereich erkennen.

Auch der WSC-Rand (Bild 88 c) wies in der Umgebung dieser Fe-Ni-W Verbindungen eine stärkere strukturelle Zersetzung gegenüber dem WSC-Rand im Inneren der Auftragraupe auf.

Der bei gleichem Ni-Anteil verminderte W- und erhöhte Ni-Anteil der Fe-Ni-W Verbindung in der WC-haltigen Schicht 3.A deutete gegenüber 3.BI-1 auf ein geringeres Angebot an W-Atomen in der WC-haltigen NiBSi-Matrix hin. Auch am Übergang der mit kugeligen WSC verstärkten PTA-Schicht 3.BII zum Grundwerkstoff lagen derartige Fe-Ni-W Verbindungen vor (Bild 88 a). Die Verringerung des Fe-Gehaltes in der NiBSi-Matrix mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche Schicht/Substrat wird durch die EDX-Ergebnisse an den Positionen 8 und 9 (Tabelle 31) in Bild 88 deutlich.



Bild 88: REM-SE-Aufnahmen der PTA-Schicht 3.BII (Querschliff, 1. Auftragraupe)

- (a) Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff
- (b) strukturell zerfallenes kugeliges WSC
- (c) vergrößerter Rand eines zerfallenen WSC

Tabelle 31: Ergebnisse von	EDX-Punktanalysen	in der PTA-Schicht 3	3.BII (Bild 88)

Position	Zusammensetzung [At%]				
	Ni	Si	W	Fe	
8	60	9	-	31	
9	75	15	-	10	

Teilweise lagen in der NiBSi-Matrix strukturell zerfallene WSC (Bild 88 b) vor, deren Kern aus einer Vielzahl kleinerer Partikel bestand. Der strukturell weniger stark zerfallene äußere Rand dieser Teilchen war in zwei Bereiche unterteilt, wobei deren differenzierte Helligkeit im SE-Bild auf unterschiedliche Kohlenstoffgehalte hinwies. Am äußeren Bereich hätte demzufolge ein höherer C-Anteil vorgelegen, wobei der Kohlenstoff offenbar aus der weiter innen liegenden Zone (heller) herausdiffundiert war.

Lugscheider et al. [5] kamen durch Untersuchungen zur Gefügeausbildung WSC-haltiger (60 Gew.-%) NiCrBSi-Schichten zu ähnlichen Aussagen. Nur die innenliegende Zone dieses Randes war durch Risse gekennzeichnet, die teilweise in die NiBSi-Matrix verliefen. In der Nähe dieses zerfallenen kugeligen WSC traten Wolframanreicherungen in der NiBSi-Matrix auf, die zudem häufig in der Nähe thermisch veränderter WSC vorlagen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der AES-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Tabelle 32) diskutiert. Es war zu beachten, dass die Überlagerungen der W- und B-Peaks im AES-Spektrum deren präzise Quantifizierung verhinderten. Bild 89 verdeutlicht die Messpositionen in der NiBSi-Matrix (Pos. 1 und 2) sowie am Rand eines thermisch beeinflussten WSC (Pos. 3). Im zerklüfteten Rand dieses blockigen WSC (Pos. 3, Bild 89), der weniger Wolfram und Kohlenstoff als der WSC-Kern aufwies, deuteten Ni-Anreicherungen auf infiltrierte NiBSi-Schmelze und/oder die Bildung von M_6 C-Mischcarbid an der Grenzfläche zwischen Matrix und Carbid hin.



Bild 89: AES-SE-Aufnahme mit Messpositionen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Querschliff, 4. Auftragraupe)

Position	Zusa	Zusammensetzung [At%]					
	Ni	В	Si	W	С	Fe	0
1	39	19	30	-	12	-	-
2	41	21,8	27	0,2	10	-	-
3	18	-	-	60	22	-	-

Tabelle 32: Ergebnisse von AES-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 89)

Aufgrund des hohen Ni-Anteils und der auch mittels EDX-Analyse nachgewiesenen Ni-Anreicherung in Bereichen außerhalb infiltrierter Matrix war eine Bildung von Mischcarbiden am WSC-Rand wahrscheinlich.

Lugscheider et al. [5] ermittelten in ihren Untersuchungen eine Anreicherung des WSC-Saumes mit Silizium und Bor. Dies konnte für die in der Umgebung des Grundwerkstoffes befindlichen angelösten WSC bestätigt werden. AES-Punktanalysen im WSC-Saum des in Bild 90 dargestellten Teilchens (Pos. 9, Tabelle 33) ergaben einen deutlich erhöhten Kohlenstoffgehalt von ca. 11 Gew.-% gegenüber dem unbeeinflussten WSC-Kernbereich.

Eine vergleichbare Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration im WSC-Saum wurde bereits von Bouaifi et al. [76] sowie von Lugscheider et al. [5] nachgewiesen. Die Autoren begründeten dies mit einsetzendem Wachstum von WC-Phasen am Rand des WSC während der Carbideinlagerung in die schmelzflüssige Matrix. Dabei wurde jedoch eine Phasenumwandlung δ -WC+W₂C in δ -WC und W vorausgesetzt. Zudem ließen sich Si- und B-Anreicherungen im Saum feststellen (Pos. 9, Tabelle 33), die durch Diffusion aus der Matrix in den WSC-Rand gelangt waren. An einer anderen Position im WSC-Saum (Pos. 8, Bild 90) deuteten dagegen erhöhte Ni- und Fe-Gehalte auf Mischcarbidbildung hin. Die vernachlässigbaren Sauerstoffgehalte an den Positionen 4 bis 9 (Bild 90) sind auf Oberflächenkontaminationen zurückzuführen, die trotz des Sputterns nicht vollständig entfernt wurden.

Erhöhte Eisengehalte resultierten aus der Nähe zum Grundwerkstoff, aus dem Fe-Atome in die NiBSi-Matrix diffundiert waren.

Eine Quantifizierung der silizium- (Pos. 1, Bild 89) und borreicheren (Pos. 2, Bild 89) Gebiete der NiBSi-Matrix ergab deutliche Kohlenstoffanreicherungen, wobei dieser durch Diffusion aus den WSC in die NiBSi-Matrix gelangte. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der EDX-Analyse (Tabelle 29, Pos. 1) deuteten die W-Anreicherungen und Si-Verarmungen in den im SE-Bild heller abgebildeten Matrixphasen (Pos. 2, Bild 89) auf einen angereicherten Ni-Mischkristall hin, in dem Kohlenstoff interstitiell eingelagert war.

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bouaifi et al. [76] wiesen die borreicheren Gebiete der NiBSi-Matrix (Pos. 6, Bild 90) stets geringere Siliziumgehalte als die borärmeren Gebiete (Pos. 7, Bild 90) auf.



- Bild 90: AES-SE-Aufnahme mit Positionen der AES-Punktanalysen in der PTA-Schicht 3.BI-1 (Querschliff, 1. Auftragraupe, Übergang PTA-Schicht/Grundwerkstoff)
- Tabelle 33: Ergebnisse von AES-Punktanalysen am Grundwerkstoffübergang (1. Auftragraupe) der PTA-Schicht 3.BI-1 (Bild 90)

Position	Zusa	Zusammensetzung [At%]					
	Ni	В	Si	W	С	Fe	0
4	20	-	11	21	29	15	4
5	25	16	18	-	9	29	3
6	28	31	13	-	7	18	3
7	30	13	19	-	11	23	4
8	23	24	16	-	20	14	3
9	2	-	5	28	59	-	6

Wie ebenfalls von Luft et al. [77] festgestellt, deuteten die borreicheren Gebiete auf die Existenz von Ni-B-Phasen des Typs Ni₃B oder Ni₄B₃ hin, wobei die W- und B-Gehalte der NiBSi-Matrix stärker variierten. Bei den siliziumreicheren Gebieten (Pos. 1, Bild 89) wurde von amorphen Ni-B-Si Phasen ausgegangen. Desweiteren kam es durch die Existenz von freiem Wolfram und Kohlenstoff zur Bildung weiterer Phasen in der NiBSi-Matrix. Die Ausscheidung regulärer, blockiger oder stengelförmiger hochwolframhaltiger Phasen (Pos. 4, Bild 90) deutete aufgrund vorhandener Ni-Anreicherungen auf Mischcarbide des Typs (W,Ni)₆C sowie auf δ -WC Phasen hin.

Derartige Phasen sind für die NiBSi-Matrix nur bedingt von Vorteil, da sie einerseits durch partielle Auflösung des Verschleißschutzträgers WSC entstehen, jedoch andererseits die Zwischenräume der WSC vor dem Auswaschen durch ungebundenes Abrasiv schützen.

Zusammenfassend war festzustellen, dass das Auflösungsverhalten der WSC in der NiBSi-Matrix maßgeblich von der Größe der verwendeten Carbide bestimmt wurde. So zeigten kleinere WSC aufgrund einer stärkeren Wechselwirkung mit der NiBSi-Schmelze größere Veränderungen der WSC-Mikrostruktur sowie eine stärkere W-Anreicherung und Si-Verarmung der Matrix entlang der Grenzfläche Matrix/Carbid. Der größtenteils aus Mischcarbiden (M_6C) bestehende angelöste WSC-Rand (Carbidsaum) wies teilweise infiltriertes Nickel auf. Ni-Anreicherungen in formveränderten Randbereichen der Monowolframcarbide von 3.A deuteten ebenfalls auf eine Wechselwirkung mit der NiBSi-Matrix hin. Eine signifikante Anreicherung der NiBSi-Matrix mit C und W verdeutlichte Interdiffusionsvorgänge zwischen den WSC und der NiBSi-Matrix. Kohlenstoffanreicherungen des WSC-Randes sowie Sekundärausscheidungen hochwolframhaltiger Carbidphasen in der Matrix waren die Folge. Im unbeeinflussten Kernbereich der größeren WSC (δ -WC+ β -W₂C) sowie im Kern der blockigen WC (3.A) konnten nur W und C nachgewiesen werden, so dass die Interaktion mit der NiBSi-Matrix lokal begrenzt auf den Rand der W-Carbide blieb.

Während die WC-Teilchen von 3.A durch den PTA-Prozess kaum hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Gestalt verändert wurden, lagen die WSC in unterschiedlichen Schädigungszuständen in der PTA-Schicht vor. Der geringste sowie am häufigsten aufgetretene Schädigungszustand war Carbidsaumbildung an der Grenzfläche Carbid/Matrix, wobei die Saumdicke von der Höhe der thermischen Belastung des Einzelteilchens abhängig war und im Extremfall eine vollständige Umwandlung des WSC in Mischcarbid erfolgte. Eine stärkere thermische Beeinflussung äußerte sich in einem strukturellen Zerfall des Saumes in kleinere Carbidbestandteile um den unbeeinflussten WSC-Kern. Den höchsten Schädigungszustand stellten strukturell vollständig zerfallene WSC dar, bei denen auch der WSC-Kern aus einer Vielzahl kleinerer Mischcarbidpartikel (wenige Mikrometer) bestand.

Die NiBSi-Matrix kennzeichnete ein komplexes Phasengemisch, wobei neben wolframreichem Ni-Mischkristall, Ni-B-Si Phasen und Ni-B Phasen in der Nähe des Grundwerkstoffes hocheisenhaltige intermetallische Fe-Ni-W Phasen sowie γ (Fe,Ni) identifiziert wurden. In der eisenreichen Umgebung des Grundwerkstoffes deutete zudem die Abwesenheit von freiem Wolfram auf eine Verarmung der Matrix an wolframreichem Ni-Mischkristall hin.

5.4.5 Bildanalytisch bestimmte Kennwerte der Wolframcarbide

Bild 91 enthält die bildanalytisch bestimmten Gefügekennwerte der mittleren freien Weglängen (L_{Matrix}) sowie der W-Carbidgehalte ausgewählter PTA-Schichten. Charakteristische Gefügebereiche innerhalb der 4. Auftragraupe der untersuchten PTA-Schichtquerschliffe zeigt Bild 92.



Bild 91: W-Carbidgehalt und mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matrix (L_{Matrix}) in der 2. Schweißlage (abrasiv beanspruchter Bereich) ausgewählter PTA-Beschichtungen

Aufgrund des schwerkraftbedingten Absinkens der Carbide waren deren Abstände über die Nahthöhe geringer als parallel zur Schweißrichtung. Ein höheres Carbidvolumen im verschweißten Pulvergemisch hatte eine geringere mittlere freie Weglänge bzw. einen höheren W-Carbidgehalt in der WChaltigen PTA-Schicht 3.A zur Folge. Eine ähnlich dichte Carbidbesetzung wies lediglich die Beschichtung 3.BI-2+BII durch eine gleichmäßige Anordnung der kugeligen zwischen den blockigen WSC auf.



Bild 92: Lichtmikroskopische Aufnahmen im Nahtquerschliff (2. Schweißlage, 4. Auftragraupe) der untersuchten PTA-Beschichtungen

Die Beschichtung 3.BI-1 zeigte trotz geringeren Carbidvolumens im Pulvergemisch eine vergleichbare mittlere freie Weglänge verglichen mit 3.BI-2 und 3.BI-3. Dagegen war 3.BII durch eine inhomogenere Carbidverteilung gekennzeichnet. Carbidüberlappungen verhinderten eine bildanalytische Quantifizierung des Carbidanteils und von L_{Matrix} . Eine ausgeprägtere thermische Beeinflussung der kugeligen WSC in 3.BII wurde durch dickere Carbidsäume deutlich. Die PTA-Beschichtungen 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* besaßen erwartungsgemäß aufgrund der geringeren W-Carbidgehalte in den verschweißten Pulvergemischen größere mittlere freie Weglängen als 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3.

Die Teilchengrößen der blockigen WC in 3.A und blockigen WSC in 3.BI-1 waren vergleichbar (Bild 93). 3.BI-2 wies in Analogie zum pulverförmigen Ausgangszustand (BI-2) im Mittel etwas größere blockige WSC als 3.BI-1 und 3.BI-3 auf. Trotz der stärkeren Carbidschädigung besaßen die kugeligen WSC auch innerhalb der PTA-Schicht 3.BII die höchsten mittleren Carbidabmessungen.

Bild A4 enthält die Summenhäufigkeiten für den W-Carbidquerschnitt und den W-Carbid-Kreisformfaktor in den untersuchten PTA-Schichten. Leichte Teilchenvergrößerungen gegenüber dem Ausgangszustand wurden auf das Carbidsaumwachstum zurückgeführt. Durch die Zugabe der kugeligen WSC in der PTA-Schicht 3.BI-2+BII vergrößerte sich die mittlere W-Carbidquerschnittsfläche gegenüber den ausschließlich mit blockigen WSC verstärkten Schichten. Deutlich kleinere W-Carbidquerschnitte in 3.BI-2* und 3.BI-3* im Vergleich zu 3.BI-2 und 3.BI-3 wurden auf geringere Carbidsaumdicken in diesen Beschichtungen zurückgeführt. Eine höhere mittlere Rundheit der blockigen WSC dieser Schichten bestätigte zudem eine geringere Wechselwirkung mit der NiBSi-Matrix, während ausgeprägtes Kristallwachstum am WSC-Rand in den carbidreicheren Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 den W-Carbid-Kreisformfaktor reduzierte. Der Querschnitt der blockigen WC (3.A) wies aufgrund einer nahezu unveränderten Teilchenform in der PTA-Schicht eine höhere Rundheit gegenüber dem der blockigen WSC auf.





Die vergleichsweise starke Carbidanlösung der kugeligen WSC in 3.BII hatte eine signifikante Verringerung der Carbidrundheit durch die wesentlich ausgeprägtere Zerklüftung (Kristallwachstum) der WSC-Ränder zur Folge, da sich der Umfang des W-Carbidquerschnittes im Verhältnis zu dessen Fläche stark vergrößerte. Aus diesem Grund lag der f_c -Wert von 3.BII auch unterhalb des Wertes für 3.A.

In der PTA-Schicht 3.BI-1 erhöhte ein ausgeprägterer Carbidzerfall die mittlere Rundheit des Carbidquerschnittes, da ein größerer Anteil kleinerer Carbide mit meist höherer Rundheit in dieser Schicht vorlagen. Die vergleichsweise großen blockigen WSC der PTA-Schicht 3.BI-2 wiesen im Mittel die geringste Rundheit im Vergleich der mit blockigen W-Carbiden verstärkten PTA-Schichten auf.

Bild 94 verdeutlicht die prozentualen Veränderungen der Größe und Rundheit der W-Carbide gegenüber ihrem pulverförmigen Ausgangszustand. Infolge ausgeprägter Saumbildung am WSC-Rand nahm die Carbidrundheit in den mit 60 Gew.-% WSC gefertigten PTA-Schichten ab. Eine gleichzeitige Vergrößerung des mittleren W-Carbidquerschnittes wurde ebenfalls auf dieses gerichtete Kristallwachstum zurückgeführt.



Bild 94: Prozentuale Veränderung der Größe und Rundheit der W-Carbide in den PTA-Beschichtungen bezüglich deren Größe und Rundheit im Ausgangszustand

Die blockigen WSC in 3.BI-2 sowie die kugeligen WSC in 3.BII zeigten als Folge erhöhter Carbidanlösung eine deutliche Abnahme der Carbidrundheit im Vergleich zum Ausgangszustand. Während in 3.BII zudem der Querschnitt der kugeligen WSC signifikant anstieg, blieb die Größe der blockigen WSC in 3.BI-2 nahezu unverändert.

Neben einer etwas geringeren Größe war die Form der Monowolframcarbide in der PTA-Schicht 3.A runder als im Anlieferungszustand. Eine derartige Verrundung könnte aus dem Kontakt mit der Hochtemperaturzone des Plasmabogens bzw. partiellem Aufschmelzen des WC-Teilchenrandes resultieren. Die blockigen WSC der PTA-Schichten 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* waren aufgrund geringerer Carbidanlösungsgrade weniger stark in ihrer Größe und Rundheit gegenüber dem Ausgangszustand verändert.

Während des PTA-Prozesses verursachte mikrostrukturelle Veränderungen der W-Carbidarten werden in Bild 95 deutlich. Die blockigen WC lagen hinsichtlich Form, Größe und Mikrostruktur meist analog zum Ausgangszustand in der Beschichtung 3.A vor. Es traten lediglich leichte Veränderungen des Teilchenrandes auf. Dagegen zeigten die WSC an der Kontaktzone zur NiBSi-Matrix signifikantere Beeinflussungen, da dort eine diffusionsbasierte Umwandlung des metastabilen Zweiphasengemisches $(\delta-WC+\beta-W_2C)$ in $(W,Ni)_6C$ -Mischcarbide erfolgte.

In der Literatur [29] wurde postuliert, dass das Hauptproblem beim Flammspritzen von Gemischen aus metallischem Binder und WSC die Bildung von spröden W₂C-Phasen beim Durchgang der Pulvermischung durch die Flamme sei. Aufgrund von signifikanten Ni-Anreicherungen des WSC-Saumes wurde jedoch nicht von einer Bildung reiner W₂C-Säume ausgegangen. Zudem ist eine direkte Umwandlung des WSC-Phasengemisches in reines W₂C laut überarbeitetem W-C Phasendiagramm [47] nicht möglich.

Mischcarbidbildung führte zu einer Kohlenstoffverarmung des direkt am strukturell unbeeinflussten WSC-Kern gerichtet aufgewachsenen Carbidsaumes. Eine daraus resultierende Zerklüftung dieses Saumes führte zu partieller Infiltration von NiBSi-Schmelze, welche an im Saumquerschnitt eingeschlossenen Ni-Zonen (siehe auch Bild 86) erkennbar war.

Bild 95 verdeutlicht zudem unterschiedliche, durch den PTA-Prozess verursachte Schädigungszustände der WSC in der NiBSi-Matrix, welche in drei Gruppen eingeteilt wurden. Die geringste thermische Schädigung (Schädigungszustand I) stellten strukturell intakte Mischcarbidsäume am WSC-Rand dar. In Abhängigkeit von der Ausgangsgröße der WSC ließen sich differenzierte Schädigungen erkennen. Bei größeren WSC traten in kleinere Bestandteile zerfallene Carbidsäume meist in Kombination mit einem strukturell unveränderten (intakten) WSC-Kern auf (Schädigungszustand II). Dagegen lagen viele kleinere WSC vollständig in Mischcarbide umgewandelt in der NiBSi-Matrix vor.



- BII (WSC-kugelig)
- 3.BII
- Bild 95: Lichtmikroskopische Aufnahmen typischer WC und WSC im Ausgangszustand (links: PolyFast-Einbettung) und (rechts) innerhalb der PTA-Beschichtungen

Als höchste Schädigung (Schädigungszustand III) der WSC wurde deren vollständiger Zerfall in kleinere Mischcarbidpartikel (Bild 96 c) erachtet.



Bild 96: Lichtmikroskopische Aufnahmen thermisch veränderter WC und WSC in der NiBSi-Matrix

- WC mit verändertem Teilchenrand (3.A) (a)
- (b) vollständig in M6C umgewandeltes WSC sowie stengelförmige und globulare Sekundärcarbide (3.BI-2)
- (c) vollständig in Mischcarbidpartikel strukturell zerfallenes kugeliges WSC (3.BII)

Sekundärcarbidausscheidungen sind in Bild 96 b dargestellt. Begünstigend für deren Bildung wirkte sich eine nahezu vollständige Unlöslichkeit des Kohlenstoffes im Ni-Mischkristall sowie die starke Neigung des Wolframs zur Carbidbildung aus. Die Form dieser im Vergleich zu den primär eingelagerten WSC wesentlich kleineren Sekundärcarbide war meist plättchenförmig, dreieckig sowie stengelförmig. WSC-Teilchen in den genannten Schädigungszuständen traten sowohl im Auftragraupeninneren als auch in deren bzw. den Überlappbereichen der Schweißlagen auf. Aufgrund des mehrmaligen Aufschmelzens dieser Bereiche lagen dort größere Mengen stärker angelöster und zerfallener WSC als im Raupeninneren vor.

Bild 97 verdeutlicht dies am Beispiel der mit kugeligen WSC geschweißten PTA-Schicht 3.BII, wobei eindeutig eine über die Nahthöhe zunehmende Schädigung der kugeligen WSC auftrat. Die stärkere Schädigung an der Nahtoberseite wurde auf den direkten Kontakt zwischen Schmelzbad und Plasmabogen zurückgeführt. Dagegen verursachte eine schnellere Wärmeableitung in den Grundwerkstoff kaum strukturelle Veränderungen der WSC an der Nahtunterseite. Infolge des strukturellen Zerfalls der WSC bildete sich an der Nahtoberseite von 3.BII ein dichtes Netzwerk feiner Mischcarbidteilchen in den Zwischenräumen der Primärcarbide aus.



Überdeckungsbereich 1./2. Schweißlage

strukturell zerfallene kugelige WSC (Nahtoberseite)

Bild 97: REM-SE-Aufnahmen des Querschliffes der PTA-Beschichtung 3.BII (WSC-kugelig)

Eine Abhängigkeit zwischen der WSC-Gefügedispersität und dem Carbidanlösungsgrad wurde an 50 blockigen WSC mit strukturell intaktem Carbidsaum (Schädigungszustand I) der PTA-Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 untersucht (Bild 98).



Bild 98: Zusammenhang zwischen dem mittleren Carbidanlösungsgrad und der durch die mittlere Schnittsegmentlänge der β -W₂C Phasen (L_s) dargestellten Gefügedispersität blockiger WSC

Ein tendenzieller Anstieg des Carbidanlösungsgrades verdeutlichte eine Zunahme der WSC-Schädigung mit gröber werdender Mikrostruktur. Ein Vergleich der mittleren Carbidanlösungsgrade von 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 bestätigte diese Tendenz (Bild 99). Dieses Ergebnis deutete auf geringere Interdiffusionsvorgänge an den Grenzflächen zwischen den WSC mit feindisperseren Gefügen und der NiBSi-Matrix hin. Möglicherweise waren diese reduzierten Wechselwirkungen auf eine Vergrößerung des Verhältnisses aus Volumen zu spezifischer (wärmeaufnehmender) Oberfläche der β -W₂C Phasen an der Kontaktfläche zur NiBSi-Matrix zurückzuführen. Demzufolge könnte eine Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit an der Kontaktfläche der WSC mit feinerer Mikrostruktur zur NiBSi-Matrix eine Reduzierung der Carbidsaumdicke verursacht haben.

Bild 99 enthält die arithmetischen Mittelwerte und Summenhäufigkeiten der Carbidanlösungsgrade der WSC-haltigen PTA-Beschichtungen.





Die kugeligen WSC in 3.BII wiesen aufgrund einer prozessbedingt leicht erhöhten Schweißstromstärke den höchsten mittleren Carbidanlösungsgrad (ca. 71 %) auf. Bereits geringe Veränderungen der Stromstärke hatten relativ große Auswirkungen auf das Carbidsaumdickenwachstum bzw. den Carbidanlösungsgrad. Trotz gleicher Prozessparameter zeigten die blockigen und kugeligen WSC von 3.BI-2+BII einen höheren Carbidanlösungsgrad gegenüber den mit blockigen WSC verstärkten Schichten. Die blockigen WSC in 3.BI-3 besaßen mit ca. 42 % einen deutlich geringeren Carbidanlösungsgrad als jene in 3.BI-1 (ca. 56 %) und 3.BI-2 (ca. 55 %). Neben einer höheren mittleren WSC-Gefügedispersität von Pulver BI-3 könnte dies u.a. auf das erhöhte Carbidvolumen in 3.BI-3 zurückzuführen sein, wodurch eine schnellere Erstarrung der NiBSi-Schmelze Diffusionsvorgänge reduzierte.

Zudem war der höhere C-Gehalt von BI-3 zu berücksichtigen, infolgedessen ein größerer Anteil der thermisch beständigeren δ -WC Phasen in den WSC der Schicht 3.BI-3 vorlag. Der damit verringerte Anteil des WSC-Phasengemisches könnte zur Abnahme der Mischcarbidbildung an der Grenzfläche WSC/NiBSi-Matrix beigetragen haben. Bekräftigt wurde dies durch die Tatsache, dass trotz einer geringeren mittleren Teilchengröße der WSC von BI-3 (78,4 µm) gegenüber BI-1 (83,2 µm) und BI-2 (81,6 µm) ein geringerer Carbidanlösungsgrad in 3.BI-3 vorlag.

Der höhere C-Gehalt des WSC-Pulvers BI-3 (4,69 Gew.-%) wirkte sich demnach positiv auf den Schädigungszustand der blockigen WSC in der NiBSi-Matrix aus. Da die meisten größeren WSC der PTA-Schichten 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* nahezu unangelöst waren, erfolgten deren Auswertungen an im Mittel etwas kleineren WSC-Teilchen.

Der Einfluss des W-Carbidvolumens der PTA-Schicht auf den Carbidanlösungsgrad ließ sich an den mit gleichen WSC-Pulvern unter konstanten Parametern geschweißten Beschichtungen erkennen. So zeigte 3.BI-1* bei einem gegenüber 3.BI-1 um ca. 11,6 Vol.-% reduzierten Carbidvolumen (BI-1) einen etwa 24 % geringeren Carbidanlösungsgrad, während durch die Verminderung des BI-2-Gehaltes von 3.BI-2 nach 3.BI-2* um 9,5 Vol.-% lediglich eine 7,5 %ige Abnahme auftrat. Bei einer Verringerung des WSC-Volumens nahm demzufolge der Carbidanlösungsgrad der WSC in der NiBSi-Matrix ab. Die Verwendung von Pulver BI-3 führte zu einem gegensätzlichen Verhalten, da trotz eines um ca. 2,5 Vol.-% geringeren WSC-Gehaltes in 3.BI-3* ein um ca. 8,5 % höherer Carbidanlösungsgrad als in 3.BI-3 gemessen wurde.

Bild 100 zeigt die Abhängigkeit des Carbidanlösungsgrades vom Gehalt und der Größe der blockigen WSC in der NiBSi-Matrix am Beispiel unterschiedlicher blockiger WSC-Pulver.



Bild 100: Zusammenhang zwischen dem mittleren W-Carbidquerschnitt A_q und dem mittleren Carbidanlösungsgrad blockiger WSC ausgewählter PTA-Beschichtungen

Für diese Darstellung wurden arithmetische Mittelwerte des Carbidanlösungsgrades und W-Carbidquerschnittes A_q in den Größenbereichen $< 5000 \,\mu\text{m}^2$, $5000-7000 \,\mu\text{m}^2$, $7000-9000 \,\mu\text{m}^2$, $9000-11000 \,\mu\text{m}^2$ sowie $> 11000 \,\mu\text{m}^2$ gebildet.

Alle dargestellten PTA-Schichten wiesen eine tendenzielle Abnahme des Carbidanlösungsgrades mit zunehmender Carbidgröße auf. Aufgrund streuender Verläufe ließ sich für die mit kugeligen WSC verstärkten Beschichtungen 3.BII und 3.BI-2+BII keine Abhängigkeit von der Carbidgröße ableiten. Unabhängig von der Art und Form der WSC ließ sich demnach neben dem bereits diskutierten Einfluss der WSC-Gefügedispersität ein zusätzlich von der Carbidgröße abhängiger Mechanismus der Carbidauflösung erkennen. So wurde die Verringerung des Carbidanlösungsgrades mit zunehmender WSC-Größe auf die Zunahme des Verhältnisses aus dem WSC-Teilchenvolumen und der spezifischen WSC-Teilchenoberfläche zurückgeführt. Die wärmeaufnehmende Oberfläche der größeren WSC-Teilchen. Eine daraus resultierende schnellere Durchwärmung der kleineren WSC hatte eine längere Wechselwirkungsdauer mit der NiBSi-Schmelze zur Folge, wodurch der Carbidanlösungsgrad anstieg.

Mit ca. 26 % wies die mit dem geringsten Carbidgehalt geschweißte PTA-Schicht 3.BI-1* die größte Differenz zwischen dem mittleren Carbidanlösungsgrad großer (> 11000 μ m²) und kleiner (< 5000 μ m²) WSC auf. Dies könnte auf eine zunehmende Abhängigkeit des Carbidanlösungsgrades von der WSC-Größe bei abnehmendem Carbidgehalt hinweisen. Dementsprechend würden sich die Unterschiede im Carbidanlösungsgrad großer und kleiner WSC-Teilchen mit steigendem WSC-Gehalt verringern.

Ein Vergleich der mit identischen WSC-Gehalten (43,3 Vol.-%) geschweißten PTA-Schichten 3.BI-1 und 3.BI-2 ließ trotz einer höheren mittleren WSC-Gefügedispersität in 3.BI-2 meist größere Carbidanlösungsgrade als in 3.BI-1 erkennen. Dies könnte durch eine stärkere Zerklüftung der Carbidoberflächen (Anstieg der spezifischen Teilchenoberfläche) im Ausgangspulver BI-2 verursacht worden sein.

Bild 101 stellt den W-Carbid-Kreisformfaktor und W-Carbidquerschnitt ausgewählter W-Carbidpulver im Ausgangszustand deren Carbidanlösungsgrad in den PTA-Schichten (60 Gew.-% WSC) gegenüber. Eine Abhängigkeit des Carbidanlösungsgrades von der Rundheit oder Größe der WSC im Ausgangszustand ließ sich für die unterschiedlichen blockigen WSC nicht erkennen. So wurde der geringere mittlere Carbidanlösungsgrad von 3.BI-3 hautpsächlich auf einen geringeren C-Gehalt des WSC-Ausgangspulvers und die höhere WSC-Gefügedispersität zurückgeführt. Die kugeligen WSC von BII, welche im Ausgangszustand die höchste Rundheit, größten Abmessungen und feinste WSC-Mikrostruktur besaßen, zeigten dennoch aufgrund einer stromstärkebedingten Erhöhung der Schmelzbadtemperatur deutlich höhere Carbidanlösungsgrade als die blockigen WSC der anderen PTA-Schichten.

Für ausgewählte Beschichtungen zeigt Bild A5 einen Zusammenhang zwischen dem Carbidanlösungsgrad und der Rundheit der WSC in der NiBSi-Matrix. Tendenziell wiesen sowohl blockige als auch kugelige WSC-Teilchen mit höherer Rundheit einen geringeren Carbidanlösungsgrad auf.

Insbesondere die kugeligen WSC (3.BII) mit höherer Rundheit ($f_c > 0,6$) besaßen trotz erhöhter Schweißstromstärke einen vergleichsweise geringen Carbidanlösungsgrad gegenüber den blockigen WSC von 3.BI-3*.

Es ist zu beachten, dass bereits durch das Wachstum der Mischcarbidsäume eine Zerklüftung der WSC-Oberfläche die Carbidrundheit verringerte.



Bild 101: Gegenüberstellung der arithmetischen Mittelwerte von W-Carbid-Kreisformfaktor f_c (oben) und W-Carbidquerschnitt A_q (unten) von je 90 WSC im pulverförmigen Ausgangszustand mit dem mittleren Carbidanlösungsgrad dieser WSC in den PTA-Beschichtungen

5.4.6 Ergebnisse der Härteprüfung

Zur Bestimmung von Härteveränderungen der Wolframcarbide gegenüber ihrem Ausgangszustand erfolgten Mikrohärtemessungen (HV0,1) im thermisch unbeeinflussten WSC-Kern sowie mittig im WC-Teilchenquerschnitt (Tabelle 34).

Trotz der Phasenumwandlung am WSC-Rand wurde die Mikrohärte im unbeinflussten WSC-Kern durch den Wärmeeinfluss beim Plasmapulverauftragschweißen unwesentlich verändert. Der Härteverlust betrug durchschnittlich weniger als 2 % und lag damit im Bereich der Standardabweichung der Einzelmessungen. Ein Härtevergleich war aufgrund der stärkeren Eigenverformung der PolyFast Einbettmasse gegenüber der NiBSi-Matrix nur eingeschränkt möglich, da diese vermutlich zu kürzeren Härteeindruckdiagonalen in den W-Carbiden führte und dadurch im Ausgangszustand höhere Härten gemessen wurden.

W-Carbid-	Fiedrigkeits.	Mikrohärteverringerung der W-Carbide					
phase(n)	Kategorie	$\begin{array}{c} A \rightarrow \\ 3.A \end{array}$	BI-1 → 3.BI-1	BI-2 → 3.BI-2	BI-3 → 3.BI-3	BII → 3.BII	
δ-WC		64					
δ -WC + β -W ₂ C	sehr fein	-	-	16	26	38	
δ -WC + β -W ₂ C	fein	-	20	23	31	-	
δ -WC + β -W ₂ C	mittel	-	46	-	-	-	
hellgraue Phase ¹	grob		40	27	39	-	
dunkelgraue Phase ¹	grob	-	32	-	-	-	

Tabelle 34: Härteverringerung der W-Carbide in der PTA-Beschichtung gegenüber dem pulverförmigen Ausgangszustand

- : Gefüge lag für diese Carbidart nicht vor ¹ : Phasenzuordnung siehe Bild 102

Mikrohärtemessungen in groben WSC-Gefügen (3.BI-1) bestätigten trotz einer gegenseitigen Beeinflussung der Carbidphasen, dass die im reliefpolierten Zustand topografisch höher liegenden β -W₂C Phasen aufgrund ihrer geringeren Verformungsfähigkeit (hdp) mit ca. 2212 HV0,1 eine höhere Härte als die δ -WC Phasen (ca. 2140 HV0,1) besaßen.

Bild 102 stellt die Mikrohärte charakteristischer Carbidbereiche sowie der NiBSi-Matrix dar.



(e) 2691 HV0,1

Bild 102: Mikrohärte im Nahtquerschliff der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig) (a) grobkörnige, mehrphasige NiBSi-Matrix

- (b) aus vielen kleinen Mischcarbidpartikeln (WSC-Restteilchen) bestehender, zerfallener WSC-Rand
- (c) mit Nickel infiltrierter M₆C-Mischcarbidsaum eines angelösten WSC
- (d) strukturell intakter WSC-Kern der Fiedrigkeitskategorie mittel
- (e) strukturell intakter WSC-Kern der Fiedrigkeitskategorie fein

In der NiBSi-Matrix wurde aufgrund der Härteeindruckgröße ein Komposithärtewert für mehrere Matrixphasen bestimmt. Aus der variierenden Korngröße der NiBSi-Matrix resultierten große Härteschwankungen, wobei die Matrixhärte von 3.BI-1 etwa ein Fünftel der Härte eines blockigen WSC betrug.

Der teilweise Ni-infiltrierte Mischcarbidsaum wies gegenüber dem unbeeinflussten WSC-Kern eine um ca. 1000 HV0,1 geringere Mikrohärte auf. Feinverteilte Mischcarbidbestandteile eines zerfallenen WSC-Randes führten zu einer leichten Aufhärtung gegenüber der NiBSi-Matrix. Ähnliche Härtewerte wurden auch für vollständig in kleinere Mischcarbidbestandteile zerfallene WSC gemessen.

Die NiBSi-Matrix der WC-haltigen Schicht 3.A besaß mit 729 ± 15 HV0,1 die höchste Matrixhärte (3.BI-1: 606 ± 97 HV0,1; 3.BII: 587 ± 133 HV0,1) aller untersuchten PTA-Beschichtungen. Dies wurde hauptsächlich auf ein feineres Gefüge der NiBSi-Matrix zurückgeführt, welches aus einer schnelleren Erstarrung der Schmelze infolge erhöhten Carbidvolumens resultierte. Mikrohärtemessungen im strukturell intakten WSC-Kern mit sehr feiner Mikrostruktur sowie im Mischcarbidsaum verdeutlichten sowohl für blockige als auch für kugelige WSC einen erheblichen Härteverlust am WSC-Rand von bis zu 31 %.

Tabelle 35 enthält die bei Raumtemperatur ermittelte Rockwellhärte der untersuchten PTA-Beschichtungen. Aufgrund der Härteeindruckgröße wurde eine Verbundhärte aus den W-Carbiden und der NiBSi-Matrix bestimmt.

Tabelle 35: Ergebnisse der Rockwellhärtemessungen auf den flächengeschliffenen Nahtoberseiten der PTA-Beschichtungen (Mittelwerte aus 10 Messungen)

PTA-Beschichtung		Rockwellhärte [HRC]		
		1. Schweißlage	2. Schweißlage	
3.A	(WC-blockig)	$58,6\pm0,6$	$57,4 \pm 0,4$	
3.BI-1	(WSC-blockig)	$59,8 \pm 1,3$	$59,4 \pm 1,7$	
3.BI-2	(WSC-blockig)	$61,1 \pm 1,5$	$61,1 \pm 1,1$	
3.BI-3	(WSC-blockig)	$55,8 \pm 1,7*$	$60,9 \pm 1,0$	
3.BII	(WSC-kugelig)	$64,7 \pm 2,8$	$62,9 \pm 2,7$	
3.BI-2+BII	(WSC-blockig+WSC-kugelig)	$64,1 \pm 2,4$	$58,4 \pm 1,8$	

* Carbidverarmungszonen reduzierten die Härte

Der höchste Härtewert im Schweißgut mit kugeligem WSC (3.BII) stand im Einklang mit der höchsten Gefügefeinheit dieser WSC im Ausgangszustand und einer durch stärkere WSC-An- und Auflösung verursachten Teilchenverfestigung der Primärcarbidzwischenräume.

Ausgeprägtere Härteschwankungen von 3.BII wurden auf größere Unterschiede hinsichtlich der Carbidverteilung über die Nahtoberfläche zurückgeführt. Aufgrund der geringeren Härte der WC-Teilchen wies 3.A in Bereichen dichter Carbidbesetzung eine geringere Härte als die WSC-haltigen Beschichtungen auf. Eine höhere mittlere Carbidhärte der blockigen WSC-Pulver BI-2 und BI-3 bedingte eine um ca. 1,5 HRC höhere Makrohärte von 3.BI-2 und 3.BI-3 in der 2. Schweißlage im Vergleich zu 3.BI-1.

5.5 Ergebnisse der Abrasivverschleißprüfung

5.5.1 Reibrad-Test (ASTM G65-04)

Der Kontakt und die Relativbewegung der Polymerlauffläche des Reibrades mit dem abrasiv wirkenden Quarzsand verursachte Gleit- und Wälzvorgänge auf den PTA-Schichten, die zur Aufrauhung der Beschichtungsoberflächen führten. Die Geometrie der am Reibvorgang beteiligten Werkstoffe bestimmte dabei das makroskopische Lastspannungsfeld. Eine Schädigung der Beschichtungen erfolgte überwiegend durch Mikropflügen und Mikrofurchen der NiBSi-Matrix infolge des Eindringens der gerundeten Quarzpartikel in die in Verschleißhochlage befindliche NiBSi-Matrix. Mit zunehmendem Carbidabstand wurde die Matrix infolge eines somit erleichterten Eindringens der Abrasivteilchen tiefer abgetragen. Trotz der im Vergleich zu den mittleren Carbidabständen größeren Abrasivkörner wurde die Matrix auch bei sehr geringen Carbidabständen abgetragen. Im Hinblick auf eine nicht sehr wahrscheinliche Zerkleinerung der Quarzpartikel durch deren elastische Einbettung und den kurzzeitigen Kontakt mit den härteren Wolframcarbiden, konnte dies auf eine Verankerung der Abrasivpartikel in der Polymerbeschichtung zurückgeführt werden. Dadurch reduzierte Rollvorgänge erhöhten den Ritzungsanteil der Carbidzwischenräume durch das teilgebundene Abrasiv. Der vorherrschende Matrixabtrag resultierte aus der Kontaktflächenvergrößerung zwischen Abrasiv und Matrix, die sich beim Gleiten der Quarzpartikel durch eine stärkere plastische Verformung der NiBSi-Matrix ergab. Infolgedessen nahm der Gleitreibungswiderstand durch den Anstieg der Reibkraft zu, wodurch ein Abtrag der NiBSi-Matrix auftrat. Der Reibwiderstand der Matrix war demzufolge größer als jener der in Verschleißtieflage befindlichen Wolframcarbide. Eine Zerklüftung der verschlissenen NiBSi-Matrix deutete auf einen unterschiedlichen Abtrag der Matrixphasen hin, wobei die harten und spröden intermetallischen Ni-B-Si Phasen die Furchung des weicheren Ni-Mischkristalls unterbrachen und somit ebenfalls verschleißmindernd wirkten. Der dominierende Verschleißmechanismus der Matrix ging von einer elastisch-plastischen Verformung der Beschichtung unter der Druckbelastung der gleitenden Quarzpartikel aus. Dabei könnten die Wolframcarbide unter dem Anpressdruck der Abrasivteilchen in die duktilere Matrix gedrückt worden sein, wodurch das dabei verdrängte Matrixvolumen aus dem Carbidzwischenraum an die Beschichtungsoberfläche gelangte und von den nachfolgenden Abrasivteilchen abgeschert werden konnte.

Bild 103 zeigt die im Reibrad-Test bestimmten, arithmetisch gemittelten Proben-Masseverluste und berechneten Volumenverluste der untersuchten Beschichtungen. In Bild 104 sind die mittels Perthometer aufgenommenen Tiefenprofile der Verschleißflächen den entsprechenden lichtmikroskopischen Oberflächenaufnahmen gegenüber gestellt. Die gemessenen Masseverluste der Einzelproben R1 bis R3 der PTA-Beschichtungen enthält Tabelle A7. Der Verschleißbetrag des Grundwerkstoffes war mit 1951 \pm 60 mg bzw. 249 \pm 8 mm³ bis zu zehnmal größer im Vergleich zu den untersuchten PTA-Beschichtungen.



Bild 103: Masseverluste und berechnete Volumenverluste der im Reibrad-Test untersuchten PTA-Beschichtungen (arithmetische Mittelwerte)

Die Reihenfolge der Verschleißresistenz war aufgrund der Untersuchungsergebnisse zur Morphologie und zur Mikrohärte der Wolframcarbide nicht zu erwarten. Die kugeligen WSC (BII) wiesen im unangelösten Carbidkern durch ihre sehr feine Gefügeausbildung die höchste Härte auf und führten dennoch zum geringsten Verschleißwiderstand in diesem Verschleißsystem. Demzufolge müssen andere Faktoren den Verschleißwiderstand der Panzerung entscheidend beeinflusst haben.

Die quer zur Gleitrichtung der Quarzpartikel aufgenommenen Tiefenprofile der Beschichtungen 3.A und 3.BI-2+BII (Bild 104) ließen infolge hoher Carbidgehalte, geringer Carbidabstände und homogener Carbidverteilungen deutlich geringere Verschleißtiefen erkennen.

Ausschließlich die mit kugeligem WSC verstärkte Schicht 3.BII wies im Überlappbereich 4./5. Auftragraupe größere Carbidverarmungszonen auf, welche die Matrixfurchung und damit die Verschleißtiefe bzw. den Verschleißbetrag durch das erleichterte Eindringen der Quarzpartikel erhöhten. Die Tiefenprofile zeigten zudem sehr ungleichförmig abgetragene Schichtoberflächen.





Einzig die WC-haltige Schicht 3.A wies in der Verschleißspurmitte ein Abtragtiefenmaximum auf. Die lokale Verschleißtiefe dieser Schichten wurde im Wesentlichen von der Verteilung, dem Abstand, der Größe und der Bruchzähigkeit der Wolframcarbide auf der Beschichtungsoberfläche beeinflusst. In Bereichen geringer Carbidabstände wiesen die Verschleißflächen von 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII eine vernachlässigbar kleine Höhendifferenz zum unverschlissenen Probenbereich auf, da die NiBSi-Matrix wirksam vor dem Eindringen des Abrasivs geschützt wurde.

117

Bild 105 verdeutlicht die aus fünf Tiefenprofilen je Verschleißspur berechneten Verschleißspurquerschnittsflächen. Auffällig sind die gegenüber der Beschichtung 3.BI-3 größeren Querschnittsflächen der WC-haltigen Schicht 3.A, die im Widerspruch zu den kleineren, über die theoretische Dichte berechneten Volumenverlusten dieser Schicht standen.



Bild 105: Mittlerer Verschleißspurquerschnitt an je fünf unterschiedlichen Positionen (Bild 46)

Die modellierten Verschleißvolumen (Tabelle A8) zeigten ebenfalls trotz einer vergleichsweise großen Differenz im Masseverlust ähnliche Werte für 3.A und 3.BI-3. Als Ursache hierfür wäre die der Verschleißvolumenmodellierung zugrunde liegende lokale Abtastung der Verschleißspur denkbar, womit lediglich ein kleiner Bereich der Verschleißspur erfasst wurde, der jedoch nicht repräsentativ für das gesamte Verschleißvolumen war. Eine geringere Dichte und höhere Verschleißgeschwindigkeit der Monowolframcarbide würde diese Diskrepanz gegenüber den WSC-haltigen Beschichtungen bestätigen.

Bild 106 zeigt typische Verschleißspuren auf den Beschichtungsoberflächen nach dem Reibrad-Test. Anhand von REM-Aufnahmen der abrasiv beanspruchten Beschichtungsoberflächen wurde sowohl die Carbidverteilung (Bild 107) als auch die Oberflächenmorphologie der unterschiedlichen Carbidarten und NiBSi-Matrix (Bild 108) im verschlissenen Zustand deutlich.

Da die abrasive Beanspruchung größtenteils im Überlappbereich 4./5. Auftragraupe erfolgte, trat zunächst ein verstärkter Abtrag der dort vorliegenden carbidverarmten Entmischungszonen auf.

Die PTA-Schicht 3.A zeigte trotz einer geringeren Härte der eingelagerten WC-Teilchen einen höheren Verschleißwiderstand als die WSC-haltigen Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3 und 3.BII. Dafür war ein Zusammenwirken mehrerer verschleißmindernder Faktoren verantwortlich. Mikrostruktur, Größe und Härte der WC-Teilchen waren aufgrund ihrer thermischen Stabilität nach dem PTA-Prozess nahezu unverändert. Eine Beeinflussung der Verschleißresistenz der WC infolge leichter Formveränderungen des WC-Randes sollte jedoch vernachlässigbar gering sein. Dieser Rand wies mit ca. 2100 HV0,1 eine höhere Härte als die Mischcarbidsäume der WSC (1400 HV0,1) auf. Eine homogene Carbidverteilung, geringe Carbidabstände sowie ein höherer Gehalt der im Mittel etwas größeren Monowolframcarbide reduzierten die Matrixfurchung und damit den Verschleiß von 3.A. Die geringe mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matrix verbesserte zudem die Stützwirkung der WC, was sich bei den überlagerten Gleit- und Wälzvorgängen der Quarzpartikel verschleißmindernd auswirkte.



Probe 3.A.R2 (WC-blockig)



Probe 3.BI-2.R1 (WSC-blockig)





Probe 3.BI-1.R1 (WSC-blockig)



Probe 3.BI-3.R1 (WSC-blockig)



Probe 3.BII.R2 (WSC-kugelig)

Probe 3.BI-2+BII.R3 (WSC-bl.+WSC-kug.)

Bild 106: Stereomikroskopische Aufnahmen der Verschleißmarken ausgewählter Proben



Bild 107: Carbidverteilung über die Verschleißfläche ausgewählter Beschichtungen nach abrasiver

Beanspruchung des Reibrad-Tests (REM-SE-Aufnahmen) Ein verminderter Matrixabtrag sowie eine geringere Höhendifferenz zwischen den WC und der NiBSi-

Ein verminderter Matrixabtrag sowie eine geringere Höhendifferenz zwischen den WC und der NiBSi-Matrix wurde durch eine geringere arithmetische Mittenrauheit der Verschleißspur von 3.A (Tabelle 36) bestätigt. Dennoch war eine geringere Abrasionsbeständigkeit des einzelnen WC-Teilchens gegenüber der eines strukturell intakten Wolframschmelzcarbids zu vermuten.

So ließ ein Vergleich von Bereichen dichter Carbidbesetzung in den Tiefenprofilen der Verschleißspuren von 3.A und 3.BI-2+BII (Bild 104) eine größere Verschleißtiefe und demzufolge ein höheres abgetragenes WC-Teilchenvolumen für 3.A erkennen.

Da die W-Carbide eine höhere Bruchzähigkeit und Härte als das Abrasiv (Quarzsand (SiO₂): 1100-1260 HV [214]; 0,85-1,15 MPa · m^{1/2}) aufwiesen, wurde davon ausgegangen, dass das Herauslösen der Carbide aus der NiBSi-Matrix maßgeblich den Verschleiß der PTA-Beschichtungen bestimmte.



3.BII (WSC-kugelig)

- Bild 108: Oberflächenmorphologie unterschiedlicher W-Carbidarten sowie der NiBSi-Matrix nach abrasiver Beanspruchung im Reibrad-Test (REM-SE-Aufnahmen)
- Tabelle 36: Mittels Perthometer bestimmte Rauheitskennwerte der Verschleißflächen nach dem Reibrad-Test

PTA-Beschichtung	Rauheitskennwert		Primärprofilkennwert
	R _a [µm]	R _z [μm]	P _a [μm]
3.A	$12,8\pm1,0$	$74,0\pm4,6$	$27,4 \pm 4,4$
3.BI-1	$16,1\pm1,2$	$91,5\pm11,1$	$52,4 \pm 4,6$
3.BI-2	$12{,}4\pm0{,}7$	$67,4\pm4,1$	$38,3 \pm 1,9$
3.BI-3	$15{,}4\pm0{,}5$	$92,5\pm5,5$	$27,9 \pm 2,1$
3.BII	$22,\!2\pm2,\!4$	$115,1\pm9,1$	$62,3 \pm 12,0$
3.BI-2+BII	$14,5\pm2,0$	$80,9 \pm 12,\! 6$	$23,5 \pm 3,0$

Die Haftung der W-Carbide in der NiBSi-Matrix war demnach von entscheidender Bedeutung für den Verschleißwiderstand der Schichten im Reibrad-Test. Ein insgesamt geringerer Höhenunterschied zwischen den WC und der NiBSi-Matrix auf der Verschleißfläche von 3.A deutete auf einen ausgeprägteren Schutz der NiBSi-Matrix gegenüber den WSC-haltigen Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3 und 3.BII hin.

Die Oberflächen der WSC und WC wiesen kaum Verschleißspuren nach der abrasiven Beanspruchung des Reibrad-Tests auf. Dagegen zeigte die NiBSi-Matrix eine zerklüftete Struktur. Auf den WC-Teilchenoberflächen (3.A) waren Verschleißspuren, wie Mikroritzungen, Rissbildung und Spaltbruch-flächen erkennbar.

Auffällig waren abgesplitterte WC-Teilchenkanten, die das Ablösen größerer Carbidbestandteile während der abrasiven Gleitbeanspruchung in Verbindung mit der höheren intrinsischen Porosität der WC vermutlich beschleunigten. Es war jedoch auch vorstellbar, dass eine derartige Morphologie der WC-Oberflächen bereits vor dem Reibrad-Test vorlag. Die höhere Härte der feinkristallinen NiBSi-Matrix von 3.A wirkte sich zudem verschleißhemmend aus. Als Folge einer schnelleren Erstarrung der NiBSi-Matrix (3.A) könnten jedoch erhöhte Druckspannungen an der Grenzfläche WC/NiBSi-Matrix zu häufigerer Rissbildung in den WC beigetragen haben, wodurch sich deren Stabilität verminderte.

Die geringeren Verschleißbeständigkeiten der Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII standen keinesfalls im Widerspruch zu einer geringeren Abrasionsbeständigkeit der WC gegenüber den WSC, sondern ließen sich vielmehr auf größere Carbidabstände, geringere Carbidgehalte sowie auf die prozessbedingte An- und Auflösung der WSC zurückführen. Aus diesem Grund war eine im Ausgangszustand grundsätzlich höhere Härte der WSC nicht ausreichend, um den Abrasionswiderstand dieser Beschichtungen auf das Niveau von 3.A zu erhöhen. Die weicheren Mischcarbide (W,Ni)₆C am WSC-Rand sowie das teilweise vom Rand infiltrierte Nickel verminderten die Verschleißresistenz der WSC aufgrund des Härte- und Zähigkeitsverlustes gegenüber dem strukturell unbeeinflussten WSC-Kern. Ein gegenüber dem unbeeinflussten WSC-Kern bevorzugter Abtrag der Carbidsäume trat bei kugeligen und blockigen WSC gleichermaßen auf. Aufgrund der erhöhten thermischen Schädigung und verstärkter Ausgrabungen der kugeligen WSC infolge fehlender Matrix-Verklammerung (Bild 104) folgte die geringste Abrasionsbeständigkeit der Beschichtung 3.BII in diesem Verschleißtest. Dabei wurden die aus dem Carbidzerfall resultierenden kleineren Mischcarbidpartikel (wenige Mikrometer) und Sekundärcarbidausscheidungen aufgrund einer verminderten Barrierewirkung zusammen mit der NiBSi-Matrix abgetragen. Eine damit einhergehende indirekte Vergrößerung des WSC-Teilchenabstandes erleichterte wiederum das Eindringen des Abrasivs in die Schichtoberfläche. Dies war vermutlich die Ursache für eine größere Schwankungsbreite des Carbidabstandes auf der Verschleißfläche von 3.BII, denn nur dort deutete Kraterbildung am Nahtrandbereich auf vollständig aus der NiBSi-Matrix herausgelöste kugelige WSC hin.

Aufgrund zusätzlicher Verhakungen verstärkte die polygonale Form der blockigen W-Carbide die Haftung in der NiBSi-Matrix, was deren Herauslösen erschwerte. Ein höherer Verschleißbetrag von 3.BI-1 gegenüber 3.BI-2 und 3.BI-3 wurde auf das Zusammenwirken aus größeren Carbidabstandsschwankungen, einem geringeren Carbidgehalt (3.BI-1: 47 %; 3.BI-2: 55 %; 3.BI-3: 53 %), einer stärkeren Carbidanlösung und nicht zuletzt auf eine geringere mittlere Ausgangshärte des WSC-Pulvers BI-1 zurückgeführt.

Der bevorzugte Abtrag der WSC-Säume könnte zudem von deren Form beeinflusst worden sein, da der Kontakt der gerichtet aufgewachsenen sternförmigen und lamellaren Mischcarbidkristallite mit den Abrasivpartikeln zu einer erhöhten Kerbwirkung führte.

Die infolge stärkerer Carbidschädigung verursachte "indirekte" Vergrößerung des Carbidabstandes ist u.a. an einer etwas höheren arithmetischen Mittenrauheit $R_a = 16,1 \,\mu m$ der Verschleißfläche von 3.BI-1 gegenüber 3.BI-2 und 3.BI-3 erkennbar. Eine erhöhte Welligkeit dieser Fläche wird durch die Oberflächenkennwerte des Primärprofils (P_a beinhaltet Welligkeit und Rauheit) von 52,4 μm (3.BI-1), 38,3 μm (3.BI-2) und 27,9 μm (3.BI-3) deutlich. Die Welligkeit der beanspruchten Beschichtungsoberfläche war hauptsächlich von dem durch die Carbidverteilung bestimmten unterschiedlich tiefen Abtrag der NiBSi-Matrix abhängig, d.h. von der Anzahl und Größe der carbidverarmten Zonen.

Durch eine Kombination blockiger und kugeliger WSC (3.BI-2+BII) ließ sich der Verschleißwiderstand im Vergleich zu den WSC-Einzelpulverbeschichtungen 3.BI-2 und 3.BII um ca. 50 % steigern. Dieser Anstieg war im Wesentlichen auf das Zusammenwirken einer homogeneren Carbidverteilung mit geringeren Carbidabständen und einer geringeren thermischen Schädigung der blockigen und kugeligen WSC in 3.BI-2+BII zurückzuführen. Obwohl vergleichbare Carbidanteile (ca. 43,3 Vol.-%) in den Ausgangspulvergemischen von 3.BI-2, 3.BII und 3.BI-2+BII vorlagen, führte die Zugabe der kugeligen WSC in 3.BI-2+BII zu einer Verkürzung des mittleren Carbidabstandes durch die gleichmäßige Anordnung dieser Hartstoffe zwischen den blockigen WSC.

Auf den abrasiv beanspruchten Oberflächen thermisch unbeeinflusster WSC-Kerne ließ sich für die blockigen WSC möglicherweise ein unterschiedliches Verschleißverhalten der Carbidphasen δ -WC und β -W₂C erkennen (Bild 109).



Bild 109: REM-SE-Aufnahme eines thermisch unveränderten blockigen WSC-Kerns nach abrasiver Beanspruchung im Reibrad-Test

Mikrorissbildung innerhalb der spröderen β -W₂C Phasen führte dort zu deren Absplitterungen, wobei Risse sowohl entlang der Phasengrenzen als auch innerhalb der Carbidphasen vorlagen. Der thermisch unbeeinflusste Kern der kugeligen WSC zeigte aufgrund der höheren Feinheit des Phasengemisches (höhere Härte und Duktilität durch die erhöhte Zahl der Phasengrenzen) meist weniger Verschleißspuren.

Erste Ergebnisse des Reibrad-Tests haben gezeigt, dass der Zustand der Wolframcarbide, ihr Volumenanteil und ihre Verteilung in der NiBSi-Matrix den Verschleißwiderstand einer PTA-Beschichtung entscheidend beeinflussen. Die Verweildauer der WSC in der NiBSi-Schmelze sollte möglichst gering sein, um diffusionsbedingte Phasenumwandlungen an der Grenzfläche WSC/NiBSi-Matrix zu begrenzen, da diese den Verschleißwiderstand des WSC und damit der gesamten Auftragschweißung im Reibrad-Test verminderten (3.BII). Dementsprechend wirkte sich die höhere thermische Stabilität der blockigen WC und deren größeres Carbidvolumen in der NiBSi-Matrix positiv auf die Abrasionsbeständigkeit der Beschichtung 3.A aus, da hierdurch Mikrospanvorgänge der Matrix reduziert wurden. Die gegenüber den WSC geringere Härte der Monowolframcarbide hatte in diesem Verschleißsystem kaum Einfluss auf die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schicht, da die W-Carbide selbst in geringem Maße vom Abrasiv geschädigt waren. Spaltbruchflächen auf den abrasiv beanspruchten WC-Teilchenoberflächen deuteten dennoch auf eine geringere Abrasionsbeständigkeit der blockigen WC (3.A) hin, da der Kontakt mit den Quarzpartikeln häufiger Mikrobrechen verursachte. Vielmehr bestimmte die Furchungsvorgänge unterbrechende Wirkung der W-Carbide maßgeblich den Verschleißbetrag der Beschichtungen.

5.5.2 Miller-Test (ASTM G75-01)

In Anwesenheit eines wässrigen Mediums verlief die abrasive Beanspruchung im Miller-Test milder als unter trockenen Bedingungen (Reibrad-Test), da die Kontaktmechanik zwischen dem Abrasivteilchen und der beanspruchten Oberfläche durch das Ausspülen des Abrasivs aus der Kontaktzone verändert wurde. Eine daraus folgende Festigkeitsreduzierung in der Kontaktzone (sog. "Schmiereffekt") limitierte Partikelkontakte, was eine Verringerung der tangential wirkenden Kraft der Abrasivteilchen und damit eine Verminderung tangentialer Verformungen unterhalb der beanspruchten Oberfläche verursachte. Infolgedessen nahm der Anteil der Oberflächenzerrüttung und somit der Abrasivverschleiß ab. In Suspensionen führt die reduzierte Reibung zwischen den Abrasivteilchen und der Oberfläche zur Abnahme der Schneidwirkung des Abrasivs, womit der Anteil von in die Beschichtungsoberfläche eindringenden Partikeln geringer ist als unter trockenen Bedingungen [45]. Die geringe Probenanpresskraft (22 N) hatte zudem eine geringere Anzahl von wechselwirkenden Mikrokontakten zwischen Abrasiv und Beschichtung als im Reibrad-Test (130 N) zur Folge, womit die abrasive Wirkung abnahm. Ein ebeneres Erscheinungsbild der Probenoberfläche bestätigte diesen Sachverhalt. Die Schädigung der Schichtoberflächen erfolgte durch Mikrospanen infolge des Eindringens der Quarzkörner in die NiBSi-Matrix. Bei größeren Carbidabständen war das Schadensbild überwiegend durch freigelegte bzw. ausgewaschene W-Carbide geprägt. Dies führte vereinzelt zu Muldenbildung, wodurch die beanspruchten Oberflächen rau wirkten. Da die Quarzpartikel mit 180-300 µm wesentlich größer als die durchschnittlichen mittleren freien Weglängen der NiBSi-Matrix waren, ließ sich annehmen, dass der Schichtverschleiß vom Verhalten der härteren W-Carbide bestimmt wurde. Durch die elastische Einbettung des Quarzsandes in der Neoprenmatte war die Wahrscheinlichkeit von Abrasivzerkleinerungen beim Kontakt mit den härteren Wolframcarbiden zwar gering, jedoch könnten Verrundungen der scharfkantigen Quarzpartikel dazu beigetragen haben. Die Relativbewegung zwischen Probe und Neoprenmatte verursachte Gleit- und Wälzvorgänge der Quarzpartikel, die das Eindringen in die Carbidzwischenräume ermöglichten. Der Abstand und die Verteilung der W-Carbide über die abrasiv beanspruchte Schichtoberfläche bestimmten den Abtrag der in Verschleißhochlage befindlichen NiBSi-Matrix und damit die Verschleißresistenz der Beschichtungen.

Bild 110 zeigt die aus jeweils vier Proben arithmetisch gemittelten Volumenverluste der PTA-Beschichtungen über den Reibweg, während in Bild 111 die Volumenverluste in den Versuchszyklen dargestellt sind. Tabelle A9 enthält die ermittelten Masseverluste der Einzelproben M1 bis M4 der untersuchten PTA-Beschichtungen.



Bild 110: Aus den Masseverlusten berechnete Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen im Miller-Test

Die Verschleißbildung der Schichtsysteme nahm anfangs einen vom Einlaufverhalten der Einzelproben abhängigen parabolischen Verlauf, der nach der ersten Einlaufphase (0-8h) in einen quasilinearen Anstieg bzw. eine nahezu konstante Verschleißrate (8-16 h) überging. Eine zweite Einlaufphase (16-24 h) schloss sich durch den nach 16 h durchgeführten Wechsel der abrasivhaltigen Suspension und Neoprenmatte an. Eine Abnahme der Verschleißrate in der ersten Einlaufphase wurde auf Abrasivzerkleinerungen und/oder Verfestigungen der Beschichtungsoberfläche zurückgeführt. Popov [85] führte eine Abnahme der Verschleißgeschwindigkeit beim Abrasivverschleiß auf das zunehmende Füllen der Unebenheiten des härteren Materials mit dem weicheren Material zurück. Tabelle A10 enthält die mittleren Volumenverluste der Beschichtungen in den Versuchszeiträumen 0-8 h, 8-16 h und 16-24 h. Alle PTA-Beschichtungen zeigten nach dem Gesamtreibweg ähnliche Verschleißbeträge und demnach eine vergleichbare Abrasionsbeständigkeit.



Bild 111: Berechnete Volumenabträge (Mittelwerte) der untersuchten PTA-Beschichtungen in den einzelnen Versuchszyklen des Miller-Tests

Die WC-haltige Beschichtung 3.A wies vor Versuchsbeginn auf allen Einzelproben große Carbidverarmungszonen (Schwerkraftseigerungen) im Überlappbereich 4./5. Auftragraupe auf. Diese infolge der hohen WC-Teilchenzahl im Schmelzbad gebildeten, von NiBSi-Matrix dominierten Bereiche wurden durch Mikrospanen zunächst ungehindert abgetragen, da die mittlere freie Weglänge der Matrix dort wesentlich größer als die gleitende Abrasivteilchengröße war. Demzufolge stieg der Volumenverlust dieser Proben insbesondere in den ersten beiden Versuchszyklen an und erhöhte dadurch den Gesamtvolumenverlust von 3.A. In den Folgezyklen befand sich die Verschleißrate von 3.A etwa auf dem Niveau der mit blockigen WSC verstärkten PTA-Schichten.

Im letzten Versuchszyklus zeigten ausschließlich die mit blockigen WSC hergestellten Schichten 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 einen Anstieg der Verschleißrate, wobei 3.BI-3 nach dem Wechsel der abrasivhaltigen Suspension und Neoprenmatte eine deutlichere Zunahme im Zeitraum 16-24 h aufwies. Lokale Veränderungen hinsichtlich der Carbidabstände, des Carbidgehaltes sowie des Schädigungszustandes der WSC über die Schichthöhe trugen dabei maßgeblich zu diesen Anstiegen bei. Höhere Verschleißraten von 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 gegenüber 3.BII und 3.BI-2+BII wurden im Wesentlichen auf größere mittlere freie Weglängen sowie kleinere Carbidabmessungen zurückgeführt, infolgedessen das Mikrospanen der NiBSi-Matrix erleichtert und der Gesamtvolumenverlust erhöht wurde.

3.BII, 3.BI-2+BII sowie die WC-haltige Schicht 3.A zeigten dagegen geringere Carbidabstände. 3.BII wies aufgrund der stärkeren thermischen Beeinflussung der WSC in den Primärcarbidzwischenräumen eine Vielzahl kleiner Sekundärcarbide auf, die einerseits zur Verfestigung der Matrix beitrugen und andererseits Furchungsvorgänge der Matrix häufiger unterbrachen, wodurch die Verschleißrate abnahm. Das erhöhte Carbidvolumen von 3.A wirkte sich trotz der Seigerungszonen insbesondere in den Zyklen 4-6 verschleißmindernd gegenüber 3.BI-2 und 3.BI-3 aus. Eine höhere Rundheit der blockigen WC erleichterte zudem das Abgleiten der Quarzpartikel.

Im Miller-Test waren die Duktilität und Härte der eingelagerten W-Carbide demnach von untergeordneter Bedeutung für den Verschleißwiderstand der PTA-Schichten. Als bedeutsamer erwies sich die An- und Auflösung der WSC. So zeigte 3.BI-1 trotz einer geringeren mittleren Carbidhärte aufgrund eines stärkeren WSC-Zerfalls nach dem Gesamtreibweg etwas geringere Volumenverluste als 3.BI-2 und 3.BI-3, da eine Partikelverfestigung der Primärcarbidzwischenräume die NiBSi-Matrix effektiver vor Furchungsvorgängen schützte. 3.BI-2+BII wies die höchste Abrasionsbeständigkeit in diesem Verschleißsystem auf. Dies wurde auf eine Wechselwirkung mehrerer verschleißmindernder Faktoren zurückgeführt. Eine homogene Carbidverteilung, geringe Carbidabstände, eine hohe mittlere Carbidhärte, der im Vergleich zu den blockigen WSC-Schichten leicht erhöhte Carbidanlösungsgrad und die größeren Abmessungen der kugeligen WSC hemmten den Verschleißfortschritt. Die Zunahme des Verschleißvolumens der WC-haltigen Beschichtung 3.A durch Vergrößerung der carbidverarmten Zone wird anhand stereomikroskopischer Aufnahmen zweier Probenoberflächen nach abrasiver Beanspruchung im Miller-Test (Bild 112) deutlich. Da diese Proben bereits vor Versuchsbeginn eine vergleichbare Carbidverteilung und Größe dieser Zonen aufwiesen, wurde der ca. 4 mm³ höhere Gesamtvolumenverlust von 3.A.M2 hauptsächlich auf einen größeren Anteil der im Überlappbereich 4./5. Auftragraupe abgetragenen NiBSi-Matrix zurückgeführt. Die WSC-haltige Schicht 3.BI-2 zeigte bis zum Beginn der zweiten Einlaufphase die geringsten Verschleißbeträge, wobei dies hauptsächlich durch den geringsten Volumenverlust im ersten Versuchszyklus bedingt war.



Probe 3.A.M1 ($\Delta V_{0-24h} = 14,1 \text{ mm}^3$)

Probe 3.A.M2 ($\Delta V_{0-24h} = 18 \text{ mm}^3$)

Bild 112: Stereomikroskopische Aufnahmen von Verschleißflächen mit unterschiedlich dichter Carbidbesetzung nach dem Miller-Test und deren Gesamtvolumenverluste (ΔV_{0-24h})

Der Oberflächenzustand ausgewählter PTA-Beschichtungen ist in Bild 113 durch stereomikroskopische Aufnahmen vor (poliert) und nach dem Miller-Test dokumentiert.

Die Verschleißflächen wiesen inhomogene Schädigungen auf, deren Ursache u.a. in unterschiedlichen Carbidverteilungen sowie veränderlichen Schädigungs- bzw. Zerfallszuständen der WSC begründet war. Besonders gefährdet waren die Überlappbereiche 4./5. Auftragraupe, in denen durch mehrmaliges Aufschmelzen ein höherer Anteil zerfallener WSC-Teilchen sowie kleinerer δ -WC Phasen vorlag.

Carbidverarmungszonen unterschiedlicher Größe dominierten den NiBSi-Matrix- bzw. Schichtabtrag. Schichtdefekte, wie Risse und Poren wirkten als Folge des erleichterten Eindringens der Quarzpartikel in die Schichtoberfläche sowie aufgrund von Partikelverhakungen an den Risskanten verschleißerhöhend.

Die Beschichtung 3.BII zeigte bereits vor Versuchsbeginn sowohl innerhalb der Auftragraupen als auch in deren Überlappbereichen lokale Carbidverarmungen, die aus der stärkeren thermischen Beeinflussung dieser Schicht resultierten. Eine Vielzahl kleiner Mischcarbidpartikel lag dort zwischen den kugeligen WSC vor. Trotz einer höheren mittleren Härte und Zähigkeit im strukturell unbeeinflussten Kern der kugeligen WSC befand sich der Gesamtvolumenverlust von 3.BII lediglich auf dem Niveau der blockigen WSC-Schicht 3.BI-1.

Zur Verdeutlichung der Verschleißmechanismen der WSC-haltigen Schichten sind in Bild 114 quer und längs zur Beanspruchungsrichtung angefertigte Schliffe der PTA-Schicht 3.BI-2+BII nach dem Miller-Test dargestellt.

Als dominierender Verschleißmechanismus wurde Mikrospanen der NiBSi-Matrix identifiziert, wobei die verschleißmindernde Barrierewirkung der WSC durch die Verringerung der Carbidabstände zunahm. Bei größeren Carbidabständen trat vereinzelt ein vollständiges Unterspülen bzw. Herauslösen des WSC aus der Matrix auf. Im Gefüge der beanspruchten WSC ließen sich keine durch die Abrasion verursachten Schädigungen oder Ablösungen an der Grenzfläche WSC/NiBSi-Matrix erkennen.

Sowohl parallel als auch quer zur Beanspruchung wirkten die WSC als Barriere für die abgleitenden Quarzpartikel. Die Mischcarbidsäume der WSC erhöhten dabei einerseits deren Haftung in der Matrix, andererseits erfolgte ein tieferer Abtrag gegenüber dem strukturell unbeeinflussten zweiphasigen WSC-Kern. Kleinere Sekundärcarbidausscheidungen wirkten nur bedingt als Furchungsbarriere, da sie aufgrund ihrer geringen Abmessungen meist zusammen mit der NiBSi-Matrix aus der Schichtober-fläche herausgelöst wurden.



Probe 3.BI-2+BII.M1 (WSC-blockig + WSC-kugelig)

Bild 113: Stereomikroskopische Aufnahmen WSC-haltiger Beschichtungsoberflächen vor (W-Carbide: hell, NiBSi-Matrix: dunkel) und nach der abrasiven Beanspruchung im Miller-Test



Bild 114: Lichtmikroskopische Aufnahmen von quer (a) und längs (b) zur Beanspruchungsrichtung entnommenen Schliffen der Probe 3.BI-2+BII.M3 nach abrasiver Beanspruchung im Miller-Test

Bild 115 enthält die nach dem Miller-Test in Probenmitte parallel zur Beanspruchungsrichtung aufgezeichneten Primärprofile ausgewählter Verschleißflächen. Tabelle 37 fasst die aus je fünf taktilen Oberflächenabtastungen arithmetisch gemittelten Rauheitskennwerte dieser Verschleißflächen zusammen.



Bild 115: Mittels Perthometer aufgenommene Primärprofile charakteristischer Verschleißflächen nach dem Miller-Test (Pos. 3, Bild 46 rechts)

Tabelle 37: Arithmetische Mittenrauheit (R_a) und gemittelte Rautiefe (R_z) der Verschleißflächen ausgewählter PTA-Schichten nach abrasiver Beanspruchung im Miller-Test (Bild 46)

PTA-Beschichtung	R _a [µm]	R _z [µm]
3.A	$7,2\pm0,4$	$42,\!6\pm2,\!6$
3.BI-1	$4{,}9\pm0{,}3$	$28{,}4\pm1{,}0$
3.BI-2	$4,1\pm0,\!8$	$24,8\pm5,8$
3.BII	$5,0\pm0,9$	$31,5 \pm 6,8$

Ein tieferer Abtrag der NiBSi-Matrix in den ausgeprägteren Carbidverarmungszonen der WC-haltigen PTA-Schicht 3.A ließ sich im Primärprofil an einer signifikanten Welligkeit erkennen, die auf Muldenbildung hindeutete.

Mit zunehmendem Hartstoffgehalt nahm die Rauheit der abrasiv beanspruchten Schichtoberfläche aufgrund einer gestiegenen Zahl aus ihr hervorstehender W-Carbide zu. Der zumindest in Bereichen dichter Carbidbesetzung erhöhte Carbidgehalt in 3.A sowie eine stärkere Oberflächenzerklüftung (durch

Zertrümmerung hervorgerufen) der blockigen WC hatten eine höhere arithmetische Mittenrauheit R_a gegenüber 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BII zur Folge.

Eine höhere mittlere Rautiefe R_z der Verschleißfläche von 3.BII (WSC-kugelig) gegenüber 3.BI-1 und 3.BI-2 wurde auf einen tieferen Abtrag der NiBSi-Matrix in lokalen Carbidverarmungszonen zurückgeführt.

Der Oberflächenzustand der Wolframcarbide und der NiBSi-Matrix nach dem Versuchsende wird in Bild 116 und Bild 117 anhand von REM-SE-Aufnahmen verdeutlicht. Eine geringere Schädigung der NiBSi-Matrix als im Reibrad-Test trat durch die geringere Schneidwirkung der in der Suspension vorliegenden vergleichbar großen Quarzpartikel auf. Die vorhandene Suspension und eine geringere Anpresskraft reduzierten die Eindringtiefe des Abrasivs in der NiBSi-Matrix gegenüber dem Reibrad-Test.



3.BII (WSC-kugelig)

3.BI-2+BII (WSC-blockig+WSC-kugelig)



Die abrasiv beanspruchten Oberflächen der blockigen WC-Teilchen (3.A) waren wesentlich stärker geschädigt als die der blockigen und kugeligen WSC. Abplattungen, Sprödbruchflächen und Rissbildung kennzeichneten das Erscheinungsbild der WC auf der Verschleißfläche von 3.A.

Der thermisch unveränderte WSC-Kern zeigte aufgrund seiner höheren Härte und Dukilität deutlich weniger Verschleißspuren, wodurch diese Carbidart nach der abrasiven Beanspruchung höher aus der NiBSi-Matrix ragte. Die stärkere thermische Zersetzung der kugeligen WSC in 3.BII (Bild 116) wirkte sich in Kombination mit einer hohen Härte des strukturell intakten WSC-Kerns und der sphärischen Carbidform vorteilhaft auf den Abrasionswiderstand dieser Schicht im Miller-Test aus.



3.BI-2+BII (WSC-blockig + WSC-kugelig)

Bild 117: REM-SE-Aufnahmen von Wolframcarbidoberflächen nach abrasiver Beanspruchung im Miller-Test
Durch die Vielzahl vorhandener Sekundärcarbide und der aus dem WSC-Zerfall resultierenden kleineren Mischcarbidpartikel wurden Mikrospanvorgänge der NiBSi-Matrix reduziert, da diese zusätzlichen Hartphasen die Primärcarbidzwischenräume verfestigten und das Eindringen der Quarzpartikel in die PTA-Schicht 3.BII infolge gegenseitiger Wechselwirkungen behinderten. Mit der Vergrößerung des Partikelabstandes nahm dieser Effekt, dessen Wirkung in der Umgebung vorhandener Primärcarbide am größten war, aufgrund reduzierter Wechselwirkungen ab. Da 3.BII trotz aufgefüllter Primärcarbidzwischenräume einen höheren Gesamtvolumenverlust als 3.BI-2+BII (WSC-blockig+WSCkugelig) aufwies, wurde deutlich, dass sich eine homogene Primärcarbidverteilung und eine geringere thermisch bedingte Veränderung der blockigen und kugeligen WSC ebenfalls positiv auf den Verschleißwiderstand der PTA-Schicht auswirkten.

Die meist durch transkristallinen Gewaltbruch gekennzeichneten Oberflächen der durch Mikrobrechen verschlissenen WC (Bild 117) wirkten zerklüfteter als die Oberflächen der blockigen und kugeligen WSC im strukturell unveränderten Kern. Bruchvorgänge gingen häufig von intrinsischen Poren der WC-Teilchen aus, worauf tiefer liegende Sprödbruchflächen in deren Umgebung hindeuteten. Federartig orientierte Bruchfortschrittsrichtungen waren anhand von durch Streifen getrennten Bruchbahnen erkennbar. Erosive Auswaschungen sowie vereinzelte Riffelstrukturen auf einigen WC-Oberflächen wurden vermutlich von in der Suspension mitgeführten Abrasivteilchen verursacht. Rinnenförmige Auswaschungen in Richtung der Wasserströmung deuteten auf eine stärkere plastische Verformung der WC gegenüber den WSC hin. Infolge der oszillierenden Probenbewegung wies das vielfältige Schadensbild der WC-Teilchen zudem Schwingungsreibverschleiß (Fretting) auf, der durch Ansammlungen feiner Verschleißprodukte unterhalb ausgebrochener Verformungsschuppen in Mulden an der Grenzfläche WC/NiBSi-Matrix deutlich wurde (Bild 117). Einzelne Quarzkörner, die nicht aus dem Kontaktspalt entweichen konnten, wurden von den härteren WC gemahlen, verdichtet und schließlich in die weichere NiBSi-Matrix eingedrückt. Fretting ließ sich auf den WC-Oberflächen zudem an schuppenförmigen Bruchstellen abgerissener Verformungszungen sowie anhand von Riffelmustern, verursacht durch das Schlieren von Abrasivteilchen, feststellen.

Das Fehlen von sog. "Höhenrücken" im Strömungsschatten der Wolframcarbide deutete auf ein turbulentes Umfließen der Carbide ohne vorhandene Vorzugsrichtung hin. Auf der Verschleißfläche von 3.BI-2 war eine erhöhte Zahl lamellarer und globularer Sekundärcarbide im beanspruchten Bereich erkennbar. Ein Abtrag der Mischcarbidsäume erfolgte, analog zum Reibrad-Test, durch Mikrospanen und Mikropflügen vor dem strukturell intakten WSC-Kern. In Bereichen größerer Carbidabstände (3.BII) deuteten vereinzelt "Krater" auf die Positionen vollständig aus der NiBSi-Matrix herausgelöster kugeliger WSC hin. Die dabei freigelegte Matrix erleichterte das Eindringen des Abrasivs.

Der strukturell unveränderte zweiphasige WSC-Kern zeigte nach dem Miller-Test kaum Verschleißspuren (kleinere Abplatzungen und Ritzungen). Feine Abplatzungen deuteten auf eine unterschiedliche Abrasionsbeständigkeit der Carbidphasen hin, wobei ein vorzeitiges Mikrobrechen der β -W₂C Phasen (höhere Sprödigkeit) wahrscheinlicher erschien. Die strukturell intakten kugeligen WSC-Kerne wiesen geringere Schädigungen als die blockigen WSC-Kerne auf, da eine höhere Härte und die sphärische Form dieser WSC das Abgleiten des Abrasivs erleichterten.

Zusammenfassend war festzustellen, dass die Wechselwirkungen von Härte, Duktilität und Kristallanisotropie der am Miller-Test beteiligten Materialkomponenten den Schichtabtrag bestimmten. Größe, Form, Abstand, Verteilung und Haftfestigkeit der W-Carbide beeinflussten den Verschleißwiderstand der PTA-Beschichtungen. Über den Gesamtreibweg traten unabhängig von der verwendeten W-Carbidart lediglich geringe Differenzen der Verschleißvolumen auf. Die geringere Festigkeit der Monowolframcarbide wirkte sich aufgrund der milden Beanspruchung kaum auf die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schicht aus, wobei die WC-Oberflächen auf eine geringere Beständigkeit gegenüber den WSC hindeuteten. Als bedeutender für den Abrasionswiderstand des Gesamtverbundes erwies sich der Schutz der NiBSi-Matrix vor dem Eindringen der Abrasivpartikel. So wirkte sich die auf der stärkeren thermischen Veränderung der kugeligen WSC in 3.BII basierende Partikelverstärkung der Primärcarbidzwischenräume verschleißhemmend aus. Der geringe Carbidanlösungsgrad der blockigen WSC in 3.BI-3 war vermutlich für die verminderte Abrasionsbeständigkeit dieser Beschichtung im Miller-Test verantwortlich.

5.5.3 Verschleißtopf-Test

Die Umströmung der beschichteten Probenbereiche mit gerundeten Kiespartikeln führte zur Verrundung der Probenkanten (Bild A6), wodurch die Auswirkungen des Abrasivverschleißes nicht auf die zweite Schweißlage begrenzt blieben.

Von den Prall- und Gleitvorgängen der Kiespartikel wurden hauptsächlich die eingelagerten Wolframcarbide beansprucht, da bereits ein Kiespartikel aufgrund seiner Größe mehrere W-Carbide gleichzeitig erfasste. Die hochenergetischen Stoß- und Gleitvorgänge hatten stärkere plastische Deformationen der Probenoberflächen als im Reibrad- und Miller-Test zur Folge. Dennoch resultierte aus einem permanenten Abtransport der Verschleißteilchen in den umlaufenden Abrasivstrom eine vergleichsweise geringe Rauheit der Verschleißflächen. Eine hohe Reibgeschwindigkeit von ca. 2,9 m/s sowie ein Probenreibweg von ca. 124 km verursachten große Schichtabträge im Bereich mehrerer Gramm. Aufgrund einer vorwiegend stoßenden abrasiven Komponente war insbesondere die Duktilität und Härte der W-Carbide sowie das Verfestigungsvermögen der NiBSi-Matrix für die Verschleißresistenz der PTA-Schichten bedeutend.

Bild 118 stellt die arithmetisch gemittelten Masse- und Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen gegenüber, während in Bild 119 die mittleren Volumenverluste über den Reibweg aufgetragen sind. Die Masseverluste der Proben V1 bis V4 der PTA-Beschichtungen enthält Tabelle A11.



Bild 118: Masseverluste und berechnete Volumenverluste der PTA-Beschichtungen nach dem Gesamtreibweg im Verschleißtopf-Test

Eine unterschiedliche Verdichtung der Kiespartikel an den Einbaupositionen im Verschleißtopf beeinflusste die Volumenverlustraten in den Versuchszyklen. Die höchste abrasive Wirkung lag infolge der höchsten Verdichtung an der unteren Einbauposition vor. Ein ungewöhnlich steiler Anstieg im letzten Prüfzyklus der Probe 3.A.V4 führte zu einem ca. 30 % größeren Masseverlust gegenüber den anderen Proben dieser Beschichtung. Da dies auf Fehler bei der Versuchsdurchführung hindeutete, war es gerechtfertigt, diese Probe nicht bei der Mittelwertbildung zu berücksichtigen.

Es lagen etwa zehnmal höhere Verschleißbeträge als im Reibrad- und Miller-Test vor. Durch den Abrasivwechsel nach jedem Versuchszyklus traten nahezu konstante mittlere Verschleißraten auf. Da die Form und Größe der Abrasivteilchen nach den Versuchszyklen nahezu unverändert war, resultierten Furchungsvorgänge der NiBSi-Matrix vermutlich aus im Abrasivstrom mitgeführten Verschleißteilchen.

Die hauptsächlich beanspruchten W-Carbide sollten eine möglichst hohe Duktilität zur Absorption der Prallenergie sowie eine große Härte zur Gewährleistung der Abriebfestigkeit besitzen.



Bild 119: Berechnete Volumenverluste der PTA-Beschichtungen im Verschleißtopf-Test

In Bereichen homogener Carbidverteilung und geringer Carbidabstände wurde die NiBSi-Matrix kaum tiefer als die Wolframcarbide abgetragen.

3.A wies insbesondere im ersten Versuchszyklus aufgrund des bevorzugten Abtrags größerer Carbidverarmungszonen einen wesentlich höheren Volumenverlust (Bild A7) als die WSC-haltigen Beschichtungen auf. Eine anschließende Verringerung der Verschleißrate wurde auf eine Zunahme des Carbidgehaltes und eine Homogenisierung der Carbidverteilung unterhalb dieser Zonen zurückgeführt, wodurch ein effektiverer Schutz der NiBSi-Matrix vorlag. Desweiteren könnte diese Abnahme auf einer stärkeren Kaltverfestigung der Ni-reichen Matrix im ersten Versuchszyklus beruhen.

Bis auf 3.BII zeigten alle Beschichtungen eine tendenzielle Abnahme der Verschleißrate in den Versuchszyklen 2 und 3. Die WSC-haltigen Schichten 3.BI-3 und 3.BI-2+BII wiesen mit etwa 13 mal kleineren Gesamtvolumenverlusten als der Substratwerkstoff (S235) die höchsten Verschleißwiderstände im Verschleißtopf-Test auf.

Im Folgenden werden Ursachen für das differenzierte Abrasionsverhalten der unterschiedlichen Beschichtungen diskutiert. Dazu sind zunächst ausgewählte Probenoberflächen nach dem Verschleißtopf-Test in Bild 120 dargestellt. Eine starke plastische Verformung der Schichtoberflächen trat bei allen PTA-Schichten auf, wobei lediglich 3.BII aufgrund der sphärischen WSC stärkere Kantenverrundungen erkennen ließ.

Eine ausgeprägtere Schädigung der WC-haltigen Beschichtung 3.A äußerte sich auf deren Verschleißfläche in einer Vielzahl von Ausbrüchen sowohl innerhalb der WC als auch an der Grenzfläche WC/ NiBSi-Matrix (Bild 121). Ausbrüche und Rissbildung auf den WC-Oberflächen deuteten ein spröderes Versagen gegenüber den WSC an. Die Risseinleitung erfolgte häufig an herstellungsbedingten Poren innerhalb der WC. Als dominierender Verschleißmechanismus trat somit ein Mikrobrechen der blockigen WC auf, das von der hohen plastischen Verformung der NiBSi-Matrix begünstigt wurde. Ein erleichterter Rissfortschritt im blockigen WC ließ sich auf dessen stärkere Deformation und einphasige Mikrostruktur zurückführen. Da die WC lediglich eine geringe Anzahl von δ -WC Korngrenzen und die WSC eine deutlich höhere Anzahl von δ -WC/ β -W₂C Phasengrenzen besaßen, wurde von einer stärkeren Behinderung des Rissfortschrittes durch Rissverzweigungen an den WSC-Phasengrenzen ausgegangen. Das unterschiedliche Verformungsverhalten der WSC-Phasen wirkte sich vermutlich günstig auf den Abbau der Rissenergie aus.

Zyklische Prallvorgänge der Kiespartikel verursachten eine starke Zertrümmerung der WC-Oberflächen (3.A), während auf den thermisch unbeeinflussten WSC-Oberflächen kaum Verschleißspuren erkennbar waren.



Bild 120: Stereomikroskopische Aufnahmen ausgewählter Probenoberflächen nach dem





Die NiBSi-Matrix zeigte Riefenbildung, die auf Furchungsvorgänge von im Abrasivstrom mitgeführten Carbidbestandteilen und Verschleißteilchen des Probenhalters hindeuteten. Eine geringere Zahl von Ausbrüchen sowie die höher aus der NiBSi-Matrix ragenden WSC-Teilchen spiegelten einen geringeren Schädigungsgrad der WSC-haltigen PTA-Beschichtungen wider. Die Oberflächen der beanspruchten WSC wiesen auf ein duktileres Bruchverhalten hin, während blockige WC meist Spaltbruchflächen zeigten (Bild 122). Mischcarbidsäume sowie kleinere Sekundärcarbidausscheidungen wurden in Abhängigkeit vom Primärcarbidabstand vor dem thermisch unbeeinflussten WSC-Kern abgetragen. Kraterbildung trat vereinzelt durch das bei größeren Carbidabständen verursachte vorzeitige Herauslösen sekundär ausgeschiedener, plättchenförmiger Mischcarbidpartikel auf. In Analogie zum Verhalten im Reibrad-Test zeigte 3.BI-3 eine höhere Abrasionsbeständigkeit als 3.BI-1 und 3.BI-2.



3.BI-2+BII (WSC-blockig+WSC-kugelig)



3.BI-3 wies neben 3.BI-2+BII in allen Versuchszyklen die geringsten Verschleißraten auf. Eine hohe mittlere Carbidhärte, das höchste Carbidvolumen in der NiBSi-Matrix sowie der niedrige Carbidanlösungsgrad der WSC wirkten sich dabei positiv auf deren Verschleißwiderstand aus. Möglicherweise beeinfusste auch der gegenüber den anderen WSC-Pulvern nahezu verdoppelte δ -WC Anteil (ca. 52 Vol.-%) von BI-3 die Abrasionsbeständigkeit der Schicht 3.BI-3. Inselförmige δ -WC Einlagerungen in den meist mit feiner bis sehr feiner Gefügedispersität vorliegenden blockigen WSC könnten dabei deren Duktilität ohne signifikante Härteminderung erhöht haben. Zudem wäre aufgrund der höheren thermischen Stabilität der δ -WC Phase eine verringerte Diffusionsneigung zwischen diesen WSC und der NiBSi-Matrix denkbar, wodurch die Carbidsaumbildung abnahm, da gleichzeitig weniger β -W₂C vorhanden war.

Höhere Volumenverluste von 3.BI-1 und 3.BI-2 wurden hauptsächlich auf geringere mittlere Carbidhärten und höhere Carbidanlösungsgrade zurückgeführt. Bei vergleichbaren Carbidanlösungsgraden und identischen WSC-Gehalten in 3.BI-1 und 3.BI-2 war der geringere Verschleiß von 3.BI-2 in einer höheren mittleren Carbidhärte sowie im Mittel etwas größeren Primärcarbiden begründet.

3.BII zeigte aufgrund der ausgeprägteren thermischen Schädigung der kugeligen WSC die geringste Abrasionsbeständigkeit im Vergleich der mit 60 Gew.-% WSC gefertigten PTA-Schweißungen. In den Versuchszyklen 2 und 3 wies 3.BII höhere Verschleißraten als die blockige WC-Schicht 3.A auf. Insbesondere der Überlappbereich 4./5. Auftragraupe mit einer Vielzahl zerfallener WSC, Mischcarbidpartikel und kleinerer Sekundärcarbide wurde bevorzugt abgetragen. Das Herausbrechen der teilweise sehr kleinen Carbidpartikel (< 1 µm) erfolgte aus den Zwischenräumen der kugeligen WSC. Eine dabei verursachte Vergrößerung des Primärcarbidabstandes beschleunigte das vollständige Herauslösen der aus der Matrix ragenden WSC-Kernbereiche. Carbidabstandsschwankungen hatten einen lokal unterschiedlich tiefen Abtrag der Schichtoberfläche von 3.BII zur Folge (Bild 121). Bei größeren Primärcarbidabständen erfolgte eine stärkere Schädigung des strukturell unbeeinflussten kugeligen WSC-Kerns, dessen Erscheinungsbild durch Oberflächenzerrüttungen, Grübchen und Schuppenbildung gekennzeichnet war.

Die Beschichtung 3.BI-2+BII zeigte trotz vorhandener Makrorisse einen sehr hohen Verschleißwiderstand im Verschleißtopf-Test, der neben der homogenen Carbidverteilung auf eine höhere mittlere Härte der kugeligen WSC zurückgeführt wurde. Eine Gegenüberstellung von 3.BI-2 und 3.BI-2+BII verdeutlichte, dass eine teilweise Substitution blockiger durch kugelige WSC den Verschleißwiderstand der PTA-Schicht erhöhte. Aufgrund einer fehlenden Vorschädigung durch die Einzelteilchenerstarrung während der Pulverherstellung und bedingt durch deren sphärische Form wiesen die kugeligen WSC bei vergleichbarer thermischer Beeinflussung eine höhere Stabilität als die gebrochenen (blockigen) W-Carbide auf. Ein erleichtertes Abgleiten der Abrasivpartikel auf den runderen Oberflächen durch verminderte Kerbwirkung ließ sich vermuten. Voraussetzung dafür war jedoch eine minimale Veränderung der WSC während des PTA-Prozesses, da sowohl deren Rundheit als auch deren Härte durch die Mischcarbidsaumbildung abnahmen.

In Bild 123 sind Querschliffe der mit geringeren Carbidgehalten gefertigten PTA-Schichten 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* dargestellt, welche die unterschiedliche Carbidverteilung an der Nahtoberseite bzw. im abrasiv beanspruchten Bereich verdeutlichen.



Bild 123: Querschliffe der Nahtoberseite (2. Schweißlage, 4. Auftragraupe) der PTA-Beschichtungen (a) 3.BI-1*, (b) 3.BI-2* und (c) 3.BI-3* zur Verdeutlichung der Carbidverteilung im abrasiv beanspruchten Bereich

3.BI-1* wies dort aufgrund des geringen Carbidgehaltes (ca. 48 Gew.-% / 32 Vol.-% BI-1) eine größere Seigerungszone auf, die auf ein verstärktes Absinken der WSC im Schmelzbad infolge fehlender Stützwirkung zurückgeführt wurde. Unterhalb dieser ca. 2 mm breiten Zone lagen vergleichbare Carbidabstände wie in 3.BI-2* (ca. 34 Vol.-% BI-2) und 3.BI-3* (ca. 41 Vol.-% BI-3) vor. Durch die Verringerung des Carbidgehaltes von 3.BI-1 nach 3.BI-1* um 11,6 Vol.-% Vergrößerte sich das mittlere Verschleißvolumen um 116 mm³ (ca. 51 %). Die Reduzierung des Volumenanteils von 3.BI-2 nach 3.BI-2* um 9,5 Vol.-% erhöhte den Schichtabtrag um ca. 96 mm³ (50 %). Auffällig war die vergleichsweise starke Verschleißzunahme von 3.BI-3 nach 3.BI-3* um 67 mm³ (ca. 45 %) bei einem lediglich um 2,4 Vol.-% verringerten Carbidvolumen. Als Ursache hierfür wurde ein höherer mittlerer Carbidanlösungsgrad der blockigen WSC in 3.BI-3* von ca. 51 % (3.BI-3: 42 %) vermutet, da dieser die Verschleißresistenz der WSC infolge stärkerer Mischcarbidsaumbildung signifikant herabsetzte. Das unterschiedliche Verhalten der Beschichtungen 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* im VerschleißtopfTest wird in Bild 124 anhand der Volumenverluste ausgewählter Proben in den drei Verschleiß-flächen verdeutlicht.



Bild 124: Volumenverluste, Einbaupositionen im Probenhalter und stereomikroskopische Aufnahmen der Verschleißflächen (Beanspruchungsrichtung von unten nach oben) ausgewählter Proben der PTA-Schichten 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* nach abrasiver Beanspruchung im Verschleißtopf-Test

Der Abtrag der carbidverarmten Zonen von 3.BI-1*.V1 führte im ersten Versuchszyklus trotz der geringsten Intensität der abrasiven Beanspruchung (Einbauposition oben) zu einem deutlich höheren Volumenverlust gegenüber 3.BI-2*.V1 und 3.BI-3*.V1. Carbidreiche und carbidverarmte Zonen hatten nach dem ersten Zyklus auf der Verschleißfläche von 3.BI-1*.V1 Rattermarken hinterlassen, in denen sich die tiefer abgetragenen Carbidverarmungszonen mit den weniger stark abgetragenen carbidreicheren Gebieten abwechselten. Eine ausgeprägte Kantenbildung resultierte aus einem tieferen Abtrag des nahezu WSC-freien Überlappbereiches 4./5. Auftragraupe. Die Probe 3.BI-2*.V1 zeigte nach dem ersten Zyklus ebenfalls Kantenbildung, wobei diese aufgrund des höheren Carbidgehaltes an der Nahtoberseite dieser Probe geringer ausfiel. Aufgrund der bereits vor Versuchsbeginn vorliegenden dichten Carbidbesetzung bis zur Nahtoberseite wies die Verschleißfläche von 3.BI-3*.V1 keinerlei Kanten- oder Rattermarkenbildung auf. Dennoch war der Volumenverlust dieser Probe trotz eines höheren Carbidgehaltes und einer höheren mittleren Carbidhärte aufgrund der höheren Dichte des Abrasivpartikelstromes (höhere Intensität der Abrasion) an der unteren Einbauposition im ersten Zyklus höher als jener der Probe 3.BI-2*.V1. Mit zunehmendem Reibweg verschwanden die Rattermarken auf 3.BI-1*.V1 und 3.BI-2*.V1 infolge dichterer Carbidbesetzung unterhalb der Seigerungszonen. Infolgedessen nahm die Verschleißrate dieser Proben trotz einer teilweise höheren Intensität der Abrasion ab. So wies 3.BI-1*.V1 an der unteren Einbauposition trotz eines geringeren Carbidgehaltes in der NiBSi-Matrix und einer kleineren mittleren Carbidhärte einen höheren Volumenverlust als 3.BI-2*.V1 auf. Probe 3.BI-3*.V1 zeigte aufgrund des höchsten Carbidgehaltes und einer größeren mittleren WSC-Härte trotz einer stärkeren Carbidanlösung das geringste Verschleißvolumen (208 mm³) dieser Proben (3.BI-1*.V1: 308 mm³; 3.BI-2*.V1: 231 mm³).

Die Beeinflussung des Abrasionswiderstandes durch die über die Nahtlänge veränderlichen Schichteigenschaften wird am Beispiel der PTA-Schicht 3.BI-1* diskutiert. Bild 125 stellt dazu die Volumenverluste und stereomikroskopische Verschleißflächenaufnahmen nach dem ersten und letzten Versuchsyklus der über die Nahtlänge entnommenen Proben V2, V3 und V4 gegenüber. Der durch eine Schwerkraftseigerungszone verursachte tiefere Abtrag des Überlappbereiches 4./5. Auftragraupe war im unteren Bereich der Verschleißflächen nach dem ersten Zyklus deutlich erkennbar. Die in der unteren Probenhalter-Einbauposition befindliche Probe wies in jedem Zyklus den höchsten Volumenverlust auf.



Bild 125: Volumenverluste, Einbaupositionen im Probenhalter und stereomikroskopische Aufnahmen der Verschleißflächen (Beanspruchungsrichtung von unten nach oben) von drei über die Nahtlänge einer PTA-Schicht (3.BI-1*) entnommenen Proben nach abrasiver Beanspruchung im Verschleißtopf-Test

Demnach verursachte der hohe Volumenverlust von 3.BI-1*.V2 im ersten Versuchszyklus den höchsten Verschleißbetrag dieser Probe nach dem Gesamtreibweg. Folgerichtig führte die geringste Intensität der Abrasion im ersten Zyklus zum geringsten Gesamtverschleißvolumen der Probe 3.BI-1*.V4. Die hinsichtlich der Einbauposition in der gleichen Reihenfolge untersuchten Proben 3.BI-1*.V1 (Bild 124) und 3.BI-1*.V4 zeigten wesentlich geringere Abweichungen in ihren Gesamtvolumenverlusten als 3.BI-1*.V2 und 3.BI-1*.V3. Dennoch unterschieden sich die Verschleißflächen von 3.BI-1*.V1 und 3.BI-1*.V4 nach dem letzten Zyklus deutlich voneinander. Obwohl 3.BI-1*.V4 eine wesentlich ebenere Verschleißfläche als 3.BI-1*.V1 aufwies, traten in den Versuchszyklen 2 und 3 höhere Verschleißflächen auf. Aufgrund der ausgeprägten Welligkeit der Verschleißflächen nach dem Versuchsende erfolgten Rauheitsmessungen mittels optischer Oberflächenabtastungen in kleineren Bereichen mit einer vergleichbaren Ebenheit. Die untersuchten Verschleißflächenausschnitte mit den jeweils zugeordneten farbcodierten Topografieaufnahmen und Rauheitskennwerten sind in Bild 126 dargestellt.



3.A (Primärprofil: $S_a = 8,1 \mu m$, Rauheitsprofil: $S_a = 1,5 \mu m$)



3.BI-1 (Primärprofil: $S_a = 7,1 \mu m$, Rauheitsprofil: $S_a = 1,8 \mu m$)





3.BII (Primärprofil: $S_a = 8,2 \mu m$, Rauheitsprofil: $S_a = 1,1 \mu m$)



3.BI-2+BII (Primärprofil: $S_a = 5,1 \ \mu m$, Rauheitsprofil: $S_a = 2,5 \ \mu m$)

Bild 126: Lichtmikroskopische Aufnahmen (links), farbcodierte Topografieaufnahmen (rechts) sowie arithmetische Mittenrauheit S_a von Verschleißflächenausschnitten ausgewählter PTA-Beschichtungen nach abrasiver Beanspruchung im Verschleißtopf-Test Während das Primärprofil sowohl Rauheits- als auch Welligkeitsinformationen der Verschleißflächen enthält, wurden für das Rauheitsprofil die langwelligen Anteile durch Hochpassfilterung mittels Grenzwellenlänge entfernt. Die Rauheitswerte der Verschleißflächen der PTA-Beschichtungen lagen in vergleichbarer Größenordnung vor. Eine direkter Bezug zwischen den Oberflächenkennwerten und den Abrasionsbeständigkeiten der PTA-Schichten war nicht herzustellen, da die Rauheitswerte von vielen Oberflächeneigenschaften (z.B. Abstand, Größe und Form der W-Carbide, Beschaffenheit der NiBSi-Matrix) beeinflusst wurden.

Dennoch könnte ein höherer S_a-Wert von 3.BI-2+BII auf größere Höhendifferenzen zwischen den aus der Verschleißfläche ragenden WSC und der NiBSi-Matrix hindeuten. Höhere Welligkeiten der Verschleißflächen von 3.A, 3.BI-1 und 3.BII spiegelten deren stärkere plastische Verformung unter der wirkenden Prall- und Gleitbeanspruchung wider. Eine stärkere Zerklüftung der Verschleißfläche von 3.A wurde auf großflächige Ausbrüche der blockigen WC zurückgeführt.

Zusammenfassend ließ sich feststellen, dass die blockigen WC-Teilchen (A) aufgrund ihrer geringeren Härte und einem spröderen Bruchverhalten bei kombiniertem Mineralprall- und -gleitverschleiß durch größere Abrasivpartikel eine geringere Verschleißbeständigkeit als die untersuchten WSC aufwiesen. Dies gilt jedoch nur bis zu einem bestimmten thermisch bedingten Schädigungsgrad der WSC, da sich WSC-An- und Auflösungen negativ auf die Abrasionsbeständigkeit der untersuchten Beschichtungen auswirkten (3.BII). So wurden die infolge des WSC-Zerfalls gebildeten kleineren Mischcarbidpartikel und Sekundärcarbidausscheidungen aufgrund ihrer geringeren Größe und Festigkeit bevorzugt vom Kiespartikelstrom abgetragen. Infolgedessen nahm die Verschleißbeständigkeit der kugeligen WSC-Schicht 3.BII nahezu bis auf das Niveau der blockigen WC-Schicht 3.A ab. Neben einem geringeren Schädigungsgrad der WSC wirkte eine erhöhte Ausgangshärte der blockigen WSC positiv auf die Verschleißbeständigkeit.

Eine Steigerung des Verschleißwiderstandes durch eine Substitution blockiger WSC mit kugeligen WSC bestätigte der Vergleich von 3.BI-2 und 3.BI-2+BII. Der geringere Verschleiß von 3.BI-2+BII wurde hauptsächlich auf die höhere Härte und das duktilere Bruchverhalten der kugeligen WSC zurückgeführt. Eine höhere Duktilität der WSC gegenüber den WC könnte auf die größere Anzahl von Phasengrenzflächen im WSC zurückzuführen sein, wodurch häufigere Rissverzweigungen den Rissfortschritt erschwerten. Eine Zunahme der Verschleißbeständigkeit durch die Verwendung kugeliger WSC ließ sich jedoch nur bei vergleichbaren Schädigungsgraden der WSC erwarten. So zeigte die blockige WSC-Schicht 3.BI-3 aufgrund einer Kombination aus hoher mittlerer Carbidhärte und geringem Carbidanlösungsgrad die höchste Abrasionsbeständigkeit in diesem Verschleißtest.

5.5.4 Schleiftest

Da die Größe der gebundenen Diamantpartikel (ca. 54 μ m) etwa der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix in den untersuchten Beschichtungen entsprach, war neben dem Schutz vor einem Mikrospanen der NiBSi-Matrix insbesondere die Härte, Verformungsfähigkeit und Haftung der eingelagerten W-Carbide entscheidend für deren Verschleißresistenz. NiBSi-Matrix und W-Carbide wurden gleichermaßen von den härteren Diamantpartikeln gleitend beansprucht.

Bild 127 zeigt die aus jeweils drei Proben einer PTA-Schicht arithmetisch gemittelten Volumenverluste über dem Reibweg, während Tabelle 38 die Masse- und Volumenverluste nach dem Gesamtreibweg zusammenfasst.

Für alle Beschichtungen traten aufgrund von Verrundungen der gebundenen Diamantpartikel und von Verfestigungen der Beschichtungsoberflächen über den Reibweg abnehmende Verschleißraten auf, wobei für die WSC-haltigen Schichten nach dem zweiten Versuchszyklus annähernd konstante Verschleißraten vorlagen. Die mit kugeligen WSC verstärkten PTA-Schichten 3.BII und 3.BI-2+BII wiesen über den gesamten Reibweg geringere Volumenabträge als die anderen Beschichtungen auf. Da ein derartiges Verhalten bereits im Miller-Test beobachtet wurde, deutete dies trotz der Unterschiede in den Verschleißsystemen auf ähnliche Verschleißmechanismen in diesen unter Wassereinwirkung durchgeführten Verschleißtests hin. So wies 3.BII trotz stärkerer An- und Auflösungen der kugeligen WSC deutlich geringere Volumenabträge als die mit blockigen WSC und WC gefertigten Schweißungen auf.



Bild 127: Arithmetisch gemittelte Volumenverluste ΔV_P der untersuchten PTA-Beschichtungen im Schleiftest (interpoliert)

Tabelle 38: Mittlere Masse- und Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen im Schleiftest nach dem Gesamtreibweg (ca. 1437 m)

PTA-Beschichtung	$\Delta m_{\rm P} [mg]$	$\Delta V_{P} [mm^{3}]$
3.A	268 ± 16	$22,8 \pm 1,4$
3.BI-1	266 ± 29	$22,1 \pm 2,4$
3.BI-2	268 ± 29	$22,2 \pm 2,4$
3.BI-3	229 ± 8	$19,2 \pm 0,7$
3.BII	177 ± 19	$14,7 \pm 1,6$
3.BI-2+BII	173 ± 20	$14,\!4 \pm 1,\!7$

Ein höherer Schädigungsgrad der WSC wirkte sich demzufolge neben der höheren Härte der thermisch unbeeinflussten kugeligen WSC-Kerne bei dieser hydroabrasiven Mineralgleitung verschleißmindernd auf 3.BII aus. Die mit feinen Mischcarbid- sowie Sekundärcarbidpartikeln aufgefüllten Primärcarbidzwischenräume erschwerten dabei einerseits die Matrixfurchung und trugen andererseits durch deren gegenseitige Wechselwirkung zur Verfestigung der Beschichtung während der abrasiven Beanspruchung bei. Die im Kapitel 5.5.5 gezeigten Ergebnisse der Ritzversuche bestätigten zudem ein erleichtertes Abgleiten des Diamantindenters auf 3.BII infolge geringerer Gleitreibungskräfte.

Eine höhere Stabilität der kugeligen Carbidform und eine geringere Neigung zu Verhakungen der abgleitenden Diamantpartikel wirkten sich verschleißmindernd aus. Die Kombination aus geringer mittlerer freier Weglänge der NiBSi-Matrix und einer höheren Verschleißresistenz der weniger stark thermisch veränderten blockigen und kugeligen WSC wurden als Ursachen für den hohen Verschleißwiderstand von 3.BI-2+BII erachtet.

Die mit blockigen WC verstärkte PTA-Schicht 3.A wies nach dem Gesamtreibweg einen etwas höheren Volumenverlust als die WSC-haltigen Schichten 3.BI-1 und 3.BI-2 auf, da die im ersten Versuchszyklus vergleichsweise geringe Verschleißrate in den Folgezyklen signifikant zunahm (Bild 128). Der zunächst geringe Abtrag von 3.A wurde auf eine reduzierte Matrixfurchung im ersten Versuchszyklus zurückgeführt, die aus der geringeren mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix resultierte. Infolge einer Zunahme an Mikrobruchvorgängen der blockigen WC lagen dennoch trotz einer größeren Zahl beanspruchter Primärcarbide höhere Volumenverluste für 3.A gegenüber den WSC-haltigen PTA-Schichten in den Zyklen 2-5 vor. Im 5. Versuchszyklus überstieg der Gesamtvolumenverlust von 3.A den der WSC-haltigen Beschichtungen 3.BI-1 und 3.BI-2 aufgrund des Verschleiß-ratenanstieges in den vorhergehenden Zyklen.

Trotz einer höheren mittleren WSC-Härte in 3.BI-2 wies diese Schicht vergleichbare Gesamtvolumenverluste gegenüber 3.BI-1 auf, wobei in den Versuchszyklen 3-5 geringere Verschleißraten auftraten. Eine ähnliche Tendenz zeigte sich bereits im Miller-Test. Die Ursache hierfür könnte, wie bereits für 3.BII diskutiert wurde, eine stärkere prozessbedingte An- und Auflösung der WSC in 3.BI-1 gewesen sein, wodurch die Matrixfurchung durch Mischcarbidpartikel in den Primärcarbidzwischenräumen vermindert und damit der Gesamtvolumenabtrag von 3.BI-1 auf das Niveau der härteren PTA-Schicht 3.BI-2 reduziert wurde.



Bild 128: Mittlere Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen in den Versuchszyklen 2-5 des Schleiftests (interpoliert)

3.BI-3 zeigte den geringsten Gesamtvolumenverlust der blockigen WSC-Schichten, der jedoch hauptsächlich aus einer deutlich geringeren Verschleißrate im ersten Versuchszyklus resultierte. Dagegen traten in den Versuchszyklen 2-5 ähnliche Verschleißraten von 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 auf. Eine geringere An- und Auflösung der WSC in 3.BI-3 hatte eine stärkere Furchung der NiBSi-Matrix als in 3.BI-1 und 3.BI-2 zur Folge. Dies war vermutlich die Ursache dafür, dass 3.BI-3 trotz einer höheren mittleren Carbidhärte ähnliche Verschleißraten wie 3.BI-1 und 3.BI-2 aufwies. Ein Vergleich der Beschichtungen 3.BI-3 und 3.A ließ die geringere Abrasionsbeständigkeit der blockigen WC gegenüber den blockigen WSC in diesem Verschleißsystem deutlich erkennen, da 3.A trotz des höheren Carbidvolumens (3.A: 44,9 Vol.-%; 3.BI-3: 43,8 Vol.-%) größere Volumenverluste zeigte. Der unbestimmte Anteil der abgetragenen NiBSi-Matrix am Gesamtverschleißvolumen könnte den Gesamtabtrag von 3.A jedoch ebenfalls signifikant beeinflusst haben.

5.5.5 Scratchtest

Bild 129 stellt die bei Raumtemperatur mittels Revetest bestimmten Ritz- bzw. Gleitreibungskoeffizienten μ* der untersuchten Beschichtungen in Abhängigkeit von den Normalkräften gegenüber. Jeder Datenpunkt ist das arithmetische Mittel aller über den Ritzweg (3,8 mm) aufgenommenen μ*-Werte. Für die PTA-Schweißungen ließ sich mit zunehmender Normalkraft tendenziell ein leichter Anstieg der Ritzkoeffzienten 3.A (WC-blockig) und 3.BI-3 (WSC-blockig) feststellen. Dagegen zeigten insbesondere die mit kugeligen WSC verstärkten Schichten unabhängig von der aufgebrachten Normalkraft nahezu konstante Reibwerte. Differenzen des Ritzkoeffizienten und der akustischen Emissionen wurden auf unterschiedliche Oberflächenzustände (Carbidverteilung, Carbidgröße und Carbidzustand) in den geritzten Bereichen zurückgeführt.



Bild 129: Mittlere Ritzkoeffizienten μ^* der untersuchten PTA-Beschichtungen bei unterschiedlichen Normalkräften F_N

Der auffällig hohe Ritzkoeffizient von 3.BI-2 bei 69,7 N trat durch höhere Reibkräfte bei Ritzung eines von NiBSi-Matrix dominierten Bereiches auf. Die Ursachen des mikrotribologischen Verhaltens werden im Folgenden erläutert.

Das Deformationsverhalten der NiBSi-Matrix sowie die Verteilung, der Abstand, die Größe, die Wechselwirkungen, der Schädigungszustand und das Verformungsverhalten der W-Carbide bestimmten den lokalen Ritzkoeffizienten der PTA-Schichten.

Trotz unterschiedlicher Carbideigenschaften zeigten die WSC-haltigen Schichten bis auf 3.BI-3 bei verschiedenen Laststufen ähnliche Ritzkoeffizienten von 0,12 bis 0,17, während 3.A (WC-blockig) und 3.BI-3 (WSC-blockig) höhere Werte (0,19-0,28) aufwiesen. Geringere Reibkräfte der mit kugeligen WSC verstärkten Beschichtungen 3.BII und 3.BI-2+BII deuteten auf eine höhere Festigkeit unter den einmaligen Gleitbeanspruchungen des Indenters hin. Das erleichterte Abgleiten auf den sphärischen WSC wurde auf deren Form und eine höhere Härte, welche die plastische Verformung reduzierte, zurückgeführt, da dies die Kontaktfläche zwischen WSC und Indenter verkleinerte und somit die Reibkraft verringerte.

Bei höheren Normalkräften traten Unterschiede im tribologischen Verhalten der Beschichtungen deutlicher hervor. So zeigte die WC-haltige Schicht 3.A gegenüber 3.BII (WSC-kugelig) bei $F_N = 69,7$ N einen etwa zweifach höheren Ritzkoeffizienten.

In Bild 130 sind die bei 30,4 N und 69,7 N über den Ritzweg aufgezeichneten Ritzkoeffizienten μ^* (ohne Be- und Entlastungsbereiche) dargestellt. Bild A8 enthält die zugeordneten Verläufe der akustischen Emissionen.

Lokale Schwankungen des AE-Signals und von μ^* resultierten aus den heterogenen Gefügen der PTA-Schweißungen. In beiden Laststufen traten für 3.A und 3.BI-3 sowohl während der Furchung der NiBSi-Matrix als auch beim Abgleiten über die Carbide höhere Ritzkoeffizienten gegenüber den anderen Beschichtungen auf. Die geritzten Bereiche beider Schichten zeigten jedoch gravierende Unterschiede.

Während 3.A eine dichte WC-Teilchenbesetzung aufwies, erfolgten die Scratchtests auf 3.BI-3 in von Matrix dominierten Bereichen. Aus einer geringeren Härte der WC-Teilchen resultierte eine stärkere plastische Deformation gegenüber den WSC. Der erhöhte Matrixanteil in 3.BI-3 hatte dagegen ein tieferes Einsinken des Indenters zur Folge, wodurch die Kontaktflächenvergrößerung Indenter/Schicht eine Reibkrafterhöhung verursachte. Die Intensität der akustischen Emissionen zeigte sich bis auf die PTA-Schicht 3.BI-1 von der Lasterhöhung unbeeinflusst. Das transiente AE-Signal zu Beginn der auf 3.BI-1 mit 69,7 N erzeugten Ritzung entstand durch einen Kontakt des Indenters mit einem quer zur Ritzrichtung verlaufenden Makroriss.



Bild 130: Verläufe der Ritzkoeffizienten µ* über den Ritzweg bei Normalkräften von 30,4 N (a) und 69,7 N (b)

Bild 131 belegt einen tendenziellen Anstieg des Ritzkoeffizienten μ^* mit zunehmender Normalkraft für die WC-haltige Schicht 3.A sowie nahezu lastunabhängige Verläufe für die WSC-Schicht 3.BI-2+BII. Da die geritzten Bereiche beider Schichtoberflächen vergleichbare Carbidverteilungen und ähnliche mittlere freie Weglängen der NiBSi-Matrix aufwiesen, war dies nicht zu erwarten. Als Ursache für die mit zunehmender Normalkraft überproportional ansteigenden Reibkräfte wurde eine Zunahme von Bruchvorgängen in den miteinander wechselwirkenden WC-Teilchen von 3.A vermutet, wodurch eine Erzeugung zusätzlicher Kontaktflächen zwischen Indenter und Schicht erfolgte und sich die Eindringtiefe des Indenters kontinuierlich erhöhte.



Bild 131: Abhängigkeit des Gleitreibungskoeffizienten μ* von der aufgebrachten Normalkraft für die PTA-Beschichtungen 3.A (a) und 3.BI-2+BII (b)

Bild 132 zeigt die Veränderungen der Ritzbreite über den Ritzweg für die mit 69,7 N erzeugten Ritzspuren. Die mit kugeligen WSC verstärkten Beschichtungen 3.BII und 3.BI-2+BII wiesen neben geringeren mittleren Ritzkoeffizienten aufgrund ihrer partikelverfestigten Primärcarbidzwischenräume im Mittel kleinere Ritzbreiten bzw. höhere Ritzhärten als die anderen PTA-Schichten auf. Eine Gegenüberstellung der bei 69,7 N erzeugten mittleren Ritzbreiten und den entsprechenden mittleren Ritzkoeffizienten ist in Bild A9 dargestellt. Die stärker plastisch verformten Beschichtungen wiesen demnach aufgrund ausgeprägterer Wechselwirkungen mit dem Diamantindenter höhere Ritzkoeffizienten μ^* auf.



Bild 132: Veränderung der Ritzbreite über dem Ritzweg der mit $F_N = 69,7$ N erzeugten Ritzspuren auf den PTA-Beschichtungen

Im Folgenden wird das mikrostrukturelle Verhalten der Beschichtungskomponenten anhand licht- und elektronenmikroskopischer Aufnahmen der Ritzspuren diskutiert.

Bild 133 zeigt den Ausschnitt einer auf der WC-haltigen Beschichtung 3.A erzeugten Ritzspur sowie die entsprechenden Verläufe des Ritzkoeffizienten und der akustischen Emissionen. Die Schädigungszustände blockiger WC und der NiBSi-Matrix wurden anhand von REM-Aufnahmen dieser Ritzspur dokumentiert (Bild 134).

Furchungsvorgänge der NiBSi-Matrix verursachten aufgrund deren stärkerer plastischer Deformation höhere Ritzkoeffizienten gegenüber den blockigen WC. Das Erscheinungsbild der geritzten blockigen WC war durch Gleitlinien und Mikrosprödbruch (Mikrobrechen) gekennzeichnet. Auf den beanspruchten WC-Oberflächen lag Rissbildung meist transkristallin quer zur Ritzrichtung orientiert vor. Bei geringen Carbidabständen fand teilweise eine Rissausbreitung in die umliegende NiBSi-Matrix statt. Als Vorstufe zur Mikrorissbildung zeigten die am Rand sowie in unmittelbarer Umgebung der Ritzspur befindlichen WC-Teilchen häufig Gleitlinien, die das auf Versetzungsbewegungen basierende Abgleiten kristallografischer Ebenen der δ -WC Kristallite verdeutlichten.

Der Kontakt von Indenter und WC hatte zu Beginn aufgrund der Kerbwirkung des aus der NiBSi-Matrix hervorstehenden WC-Teilchens ein Anstieg der Reibkraft bzw. von μ^* zur Folge. Während der anschließenden Gleitung über die WC-Oberfläche verringerte sich der Ritzkoeffizient teilweise durch Relaxationsvorgänge, die durch Mikrobrechen der WC verursacht wurden. In den Ritzspuraufnahmen ließen sich Ritzbreitenreduzierungen bzw. Ritzhärteanstiege in den mit blockigen WC besetzten Bereichen erkennen.

Abplatzungen am Ritzspurrand verursachten aufgrund von Mikrobruchvorgängen bereits vor ihrem Auftreten signifikante Anstiege der Intensität der akustischen Emissionen, während im Augenblick der Abplatzung eine relaxationsbedingte Verringerung des Ritzkoeffizienten μ^* auftrat. Am Rand der Ritzspur wies die aufgewallte NiBSi-Matrix teilweise Grübchenbildung auf. Die hohe Porosität der blockigen WC-Teilchen führte vereinzelt zu großflächigen Ausbrüchen. Partiell vom Indenter geritzte WC-Teilchen ließen im ungeritzten Bereich eine plastische Verformung (Gleitlinienbildung) und im geritzten Bereich Rissbildung erkennen.

Gleitlinienbildung war aufgrund einer mit der ausgeprägten plastischen Verformung der NiBSi-Matrix einhergehenden Erhöhung der Druckspannungen an der Grenzfläche WC/NiBSi-Matrix auch in neben der Ritzspur vorliegenden WC-Teilchen, die nicht direkt vom Indenter kontaktiert wurden, erkennbar.



Bild 133: Veränderung des Ritzkoeffizienten μ^* und der akustischen Emission AE über einen Ritzweg von 1 mm (F_N = 69,7 N) auf der PTA-Beschichtung 3.A (WC-blockig)



Bild 134: Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen einer mit 69,7 N erzeugten Ritzspur auf der Beschichtung 3.A

- (a) Verformungsschuppen in der NiBSi-Matrix an der Genzfläche geritzter/ungeritzter Bereich
- (b) quer zur Ritzrichtung orientierte Risse im blockigen WC
- (c) sprödes Bruchverhalten des blockigen WC
- (d) Rissbildung und -fortschritt im Monowolframcarbid
- (e) plastische Verformung eines blockigen WC an der Grenzfläche ungeritzter/geritzter Bereich

3.A zeigte aufgrund eines duktileren Verhaltens und durch ein höheres Ausmaß an Mikrobrechen der WC-Teilchen lastunabhängig höhere Ritzkoeffizienten und akustische Emissionen als die WSC-haltigen Beschichtungen.

Bild 135 stellt den Ausschnitt einer auf 3.BI-1 erzeugten Ritzspur sowie die entsprechenden Verläufe des Ritzkoeffizienten und der akustischen Emissionen dar. Die beanspruchten blockigen WSC wiesen in Analogie zu den blockigen WC von 3.A meist quer zur Ritzrichtung orientierte Risse auf, wobei Rissentstehung und -fortschritt deutliche akustische Emissionen verursachten und der Ritzkoeffizient infolge von bruchbedingten Relaxationsvorgängen kontinuierlich abnahm. Ein schlagartig gebildeter Makrorisse in einem von der Ritzspur kontaktierten WSC hatte zu Beginn dieser Ritzung ein transientes AE-Signal zur Folge, während Gleitlinienbildung und Mikrobrechen der WSC geringere AE-Amplituden verursachten. Der Kontakt des Indenters mit einem bereits vor der Ritzung auf der Schicht vorliegenden Makroriss hatte einen deutlichen Reibkraftanstieg zur Folge, da sich beim Überwinden der Risskante die Kontaktfläche Indenter/Schicht vergrößerte. Anschließend nahm μ^* durch das Abgleiten auf den WSC-Teilchen ab. Während die Ritzkoeffizienten der NiBSi-Matrix von 3.BI-1 um 0,2 schwankten, wiesen die blockigen WSC häufig μ^* -Werte von 0,1 bis 0,15 auf. Diese im Vergleich zu den blockigen WC geringeren Ritzkoeffizienten wurden auf die höhere Festigkeit der WSC zurückgeführt. Die WSC-Teilchen von 3.BI-1 zeigten über den Ritzweg weniger Risse als die WC-Teilchen von 3.A. Gleitlinienbildung trat lediglich in dickeren Mischcarbidsäumen der WSC auf.



Bild 135: Veränderung des Ritzkoeffizienten μ^* und der akustischen Emission AE über einen Ritzweg von 1 mm (F_N = 69,7 N) auf der PTA-Beschichtung 3.BI-1 (WSC-blockig)

Höhere Ritzkoeffizienten und Ritzbreiten der blockigen WSC-Schichten 3.BI-2 und 3.BI-3 resultierten aus einem vorwiegenden Gleiten des Indenters in matrixreichen bzw. carbidverarmten Zonen. Infolgedessen dominierten die Furchungsvorgänge der duktileren NiBSi-Matrix (Bild 136). Eine nahezu vollständige Abwesenheit von Bruchvorgängen über den dargestellten Ritzweg dieser PTA-Schichten wurde durch ein insgesamt niedriges Niveau der akustischen Emissionen bestätigt. Geringfügig höhere Ritzkoeffizienten und AE-Signale von 3.BI-3 waren auf eine höhere Anzahl geritzter Primärcarbide und Sekundärcarbidausscheidungen zurückzuführen.

Einen Vergleich der Beschichtungen 3.BII (WSC-kugelig) und 3.BI-2+BII anhand charakteristischer Verläufe des Ritzkoeffizienten und der akustischen Emission über den ersten Millimeter Reibweg zeigt Bild 137.

Das Abgleiten auf den stärker an- und aufgelösten kugeligen WSC von 3.BII führte zu vergleichbaren Ritzkoeffizienten und akustischen Emissionen wie auf den strukturell intakten WSC der PTA-Schicht 3.BI-2+BII.



Bild 136: Veränderung des Ritzkoeffizienten μ^* und der akustischen Emission AE über einen Ritzweg von 1 mm (F_N = 69,7 N) auf den PTA-Beschichtungen 3.BI-2 und 3.BI-3 (WSC-blockig)

Das Ritzen der feindispers verteilten Mischcarbidpartikel in 3.BII hatte eine Teilchenverfestigung der Schichtoberfläche zur Folge, wodurch sich die Reibkräfte infolge reduzierter plastischer Verformung der NiBSi-Matrix verringerten. Einerseits resultierte diese Verfestigung aus den unter Last aufgetretenen Wechselwirkungen dieser Partikel. Andererseits wurde der Gleitvorgang der vergleichsweise kleinen Indenterspitze häufig von feinen Carbidpartikeln behindert, wodurch eine Überlagerung von Indenterschwingungen in Ritzrichtung durch viele kurzzeitige Kontakte zur Reduzierung des Ritz-koeffizienten beitrug. 3.BII und 3.BI-2+BII wiesen zudem aufgrund einer höheren mittleren Härte im thermisch unbeeinflussten WSC-Kern höhere Ritzhärten als 3.BI-2 und 3.BI-3 auf.



Bild 137: Veränderung des Ritzkoeffizienten μ^* und der akustischen Emission AE über einen Ritzweg von 1 mm (F_N = 69,7 N) auf den PTA-Beschichtungen 3.BII (WSC-kugelig) und 3.BI-2+BII (WSC-blockig + WSC-kugelig)

Eine erhöhte Risshäufigkeit von 3.BI-2+BII gegenüber 3.BII wurde auf eine höhere Anzahl geritzter Primärcarbide zurückgeführt, da deren Schädigung öfter durch Mikrobrechen erfolgte und höhere akustische Emissionen verursachte.

Die geringere Rissneigung kleinerer Carbidpartikel resultierte aus einer verminderten Eigenverformung. Da das Verdrängen der feinen Mischcarbidpartikel nahezu ohne Bruchvorgänge ablief, zeigte 3.BII die geringsten AE-Intensitäten der untersuchten Beschichtungen.

In Bild 138 und Bild 139 sind licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen charakteristischer Bereiche geritzter WSC-haltiger Beschichtungsoberflächen dargestellt. Rissbildung trat sowohl innerhalb der Mischcarbidsäume als auch im thermisch unbeeinflussten WSC-Kern auf. Am Beispiel eines partiell geritzten, angelösten WSC (Bild 139, Mitte) ließ sich eine Verbreiterung der Ritzspur im weicheren Mischcarbidsaum nach dem Passieren des strukturell unveränderten WSC-Kerns erkennen. Durch Furchung der strukturell vollständig zerfallenen kugeligen WSC-Teilchen reduzierte sich die Ritzbreite erwartungsgemäß kaum gegenüber der reinen NiBSi-Matrix (Bild 139, rechts).





Sekundärcarbid innerhalb der Ritzspur



partiell geritzter Carbidsaum eines angelösten WSC

geritztes globulares Mischcarbid

Bild 138: REM-SE-Oberflächenaufnahmen charakteristischer Bereiche der mit $F_N = 69,7$ N erzeugten Ritzspuren auf den WSC-haltigen Beschichtungen



strukturell intaktes blockiges WSC (3.BI-1)

angelöstes blockiges WSC (3.BI-2+BII)

strukturell zerfallenes kugeliges WSC (3.BI-2+BII)

Bild 139: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schädigungszustände partiell geritzter, thermisch beeinflusster WSC (Ritzrichtung von unten nach oben)

Zusammenfassend war festzustellen, dass die PTA-Beschichtung 3.A in Bereichen dichter Carbidbesetzung bei gleitender Relativbewegung eines Rockwell-Kegels (Diamant) höhere Ritzkoeffizienten und demnach geringere Ritzfestigkeiten als die untersuchten WSC-haltigen PTA-Schichten aufwies. Dies resultierte im Wesentlichen aus einer geringeren Härte und häufigerem Mikrobrechen der blockigen Monowolframcarbide. Am WSC-Rand befindliche Mischcarbidsäume erhöhten infolge ihrer geringeren Härte gegenüber dem unbeeinflussten WSC-Kern ebenfalls die Reibkraft. Die Ritzkoeffizienten und akustischen Emissionen nahmen mit zunehmender Härte der Beschichtungsoberfläche ab, wobei der strukturelle Zerfall der kugeligen WSC in 3.BII aufgrund einer Verfestigung der Primärcarbidzwischenräume mit Mischcarbidpartikeln deren Ritzwiderstand in den durchgeführten Scratchtests erhöhte.

5.6 Gegenüberstellung von Rauheitswerten der Verschleißflächen

Zur Verdeutlichung der abrasiven Wirkmechanismen der wolframcarbidhaltigen PTA-Schichten diente eine Gegenüberstellung von Rauheitskennwerten der Verschleißflächen nach dem Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test. Ausgewählte Resultate der optischen Oberflächenabtastungen (Infinite Focus[®]) sind in Bild 140 anhand der flächenbezogenen arithmetischen Mittenrauheit S_a (Primärprofil) sowie in Tabelle 39 aufgeführt. Bild 141 enthält mittels Infinite Focus[®] in Echtfarben aufgenommene charakteristische Verschleißflächenbereiche nach den abrasiven Beanspruchungen.



Bild 140: Arithmetischer Mittelwert der Höhen (S_a) von Verschleißflächenausschnitten ausgewählter Proben nach dem Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test

Eine stärkere Furchung der NiBSi-Matrix im Reibrad-Test führte unabhängig von der verwendeten W-Carbidart zu höheren S_a -Werten der Verschleißflächen als nach dem Miller- und Verschleißtopf-Test. Veränderungen des Oberflächenparameters S_a über die Verschleißfläche resultierten u.a. aus der unterschiedlichen Anzahl, Größe und Verteilung der Carbide im jeweils untersuchten Bereich. Zur Beurteilung der abrasiven Wirkung ist neben dem jeweiligen Oberflächenparameter immer die entsprechende Aufnahme des abgetasteten Bereiches zu berücksichtigen.

Die mit unterschiedlichen W-Carbidarten verstärkten PTA-Beschichtungen zeigten in einem Verschleißsystem geringe Differenzen in den Rauheiten ihrer Verschleißflächen.

Eine geringere arithmetische Mittenrauheit S_a der Verschleißfläche von 3.BII nach dem Reibrad-Test wurde einerseits von größeren Schwankungen der WSC-Abstände verursacht, infolgedessen ein großflächigerer Abtrag der NiBSi-Matrix zur Einebnung der Verschleißfläche führte.

Verschleißtest	PTA-Beschichtung	Sk ^{*1} [µm]	Spk ^{*2} [µm]	Svk ^{*3} [µm]	Smr1 ^{*4} [%]
Reibrad-Test	3.A	37,0	7,4	15,9	6,4
	3.BI-1	38,4	13,2	12,4	11,5
	3.BI-2	47,0	27,0	10,6	14,1
	3.BI-3	62,0	16,7	20,6	9,3
	3.BII	28,2	23,0	6,3	14,0
	3.BI-2+BII	49,5	13,1	22,4	11,2
Miller-Test	3.A	22,8	12,8	9,6	13,1
	3.BI-1	11,3	6,8	7,2	15,9
	3.BI-2	11,2	3,2	4,2	6,8
	3.BII	11,9	10,1	7,1	10,9
Verschleißtopf-Test	3.A	19,2	2,7	15,2	3,7
	3.BI-1	16,3	4,0	15,7	6,3
	3.BI-2	11,1	4,3	4,4	10,8
	3.BI-3	13,4	4,0	3,8	8,2
	3.BII	13,2	21,5	2,7	30,4
	3.BI-2+BII	15,8	9,1	6,0	11,2

Tabelle 39: Mittels Infinite Focus[®] bestimmte Oberflächenparameter der Verschleißflächen (Auszug)

^{*1} - Kernrauhtiefe; ^{*2} - mittlere Höhe der herausragenden Spitzen über dem Kernbereich;

*³ - mittlere Tiefe der Profiltäler unterhalb des Kernbereiches;

^{*4} - Anteil der Oberfläche, der aus Spitzen über dem Kernbereich besteht

Andererseits vergrößerte ein bevorzugter Abtrag der gehäuft vorliegenden Mischcarbidpartikel den Primärcarbidabstand und erleichterte damit die Furchung der NiBSi-Matrix.

Durch die geringere mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matrix der WC-haltigen Schicht 3.A wurde von einem geringeren Furchungsanteil der Matrix gegenüber den WSC-Schichten im Reibrad-Test ausgegangen. Dennoch lag zwischen den blockigen WC (3.A) häufig eine größere Furchungstiefe vor, da sich keine Mischcarbidpartikel in diesen Zwischenräumen befanden.

Generell fiel mit abnehmender Carbidanzahl eine Verringerung der arithmetischen Mittenrauheit S_a der Verschleißflächen nach dem Reibrad-Test auf. Jedoch wiesen auch Bereiche mit dichter Carbidbesetzung geringe Rauheiten auf, da die Schichtoberfläche zunehmend vor Furchungsvorgängen geschützt wurde.

Nach der milden hydroabrasiven Beanspruchung im Miller-Test lagen geringere Rauheiten (Bild 142) vor, da durch das Quarzsand-Wasser Gemisch ein permanenter Abtransport der Verschleißbestandteile erfolgte. Damit verminderten sich die Reibung im Kontaktspalt und der Einfluss der Abrasivkantenschärfe auf die Oberfläche. Eine Partikelverstärkung der Primärcarbidzwischenräume beeinflusste die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schichten in diesem Verschleißsystem positiv. Die Verschleißflächen der WSC-haltigen Schichten wiesen geringere Rauheiten als die WC-verstärkte Schicht 3.A auf.

Nach dem Verschleißtopf-Test besaßen die Verschleißflächen aufgrund von geringerer Matrixfurchung und einer der stoßenden Beanspruchungskomponente geschuldeten Zertrümmerung der W-Carbide geringere Rauheiten als nach dem Reibrad-Test. Da die Belastung hauptsächlich von den W-Carbiden getragen wurde, war der Zustand der Primärcarbidzwischenräume von untergeordneter Bedeutung für die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schichten.

Höhere Rauheitswerte von 3.A und 3.BII im Vergleich zu den anderen Beschichtungen ließen sich auf folgende Ursachen zurückführen. Eine stärkere Oberflächenzerklüftung der WC war das Resultat einer ausgeprägteren Zertrümmerung gegenüber den WSC. Im Fall der kugeligen WSC-Schicht 3.BII war hauptsächlich ein stärkerer Abtrag der in größerer Zahl vorliegenden Mischcarbidpartikel dafür verantwortlich, wodurch die strukturell unbeeinflussten WSC-Kernbereiche höher aus der Verschleißfläche ragten. Erhöhte Werte der funktionalen Parameter Spk und Smr1 der Verschleißfläche von 3.BII (Tabelle 39) bestätigten dies.



Bild 141: Mittels Infinite Focus[®] erstellte Farbaufnahmen charakteristischer Verschleißflächenausschnitte der PTA-Beschichtungen 3.A (links), 3.BI-1 (mitte) und 3.BII (rechts) nach abrasiver Beanspruchung im Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test

Die unterschiedlichen Zustände der Verschleißflächen nach dem Reibrad- und Verschleißtopf-Test sind in Bild 143 am Beispiel der Beschichtung 3.BI-2+BII (WSC-blockig+WSC-kugelig) dargestellt. Es konnten geringere Höhendifferenzen zwischen der NiBSi-Matrix und den WSC nach dem Verschleißtopf-Test festgestellt werden. Eine geringere Matrixfurchung als im Reibrad-Test war auf die wesentlich größeren Abrasivpartikel zurückzuführen. Dadurch erfolgten hauptsächlich Stoß- und Gleitvorgänge auf den W-Carbiden und ein verminderter Abtrag der Primärcarbidzwischenräume. Oberflächenzerrüttungen der WSC deuteten auf eine stärkere Carbidschädigung im Verschleißtopf-Test hin (Bild 143, rechts).

Die Häufigkeitsverteilungen der Profilspitzen und Profiltäler von charakteristischen Verschleißflächenausschnitten ausgewählter PTA-Schichten sind in Bild A10 dargestellt. Nach dem Reibrad-Test lagen generell größere Anteile in Bereichen höherer Profilspitzen und tieferer Profiltäler auf den Verschleißflächen vor.



Bild 142: Mittels Infinite Focus[®] aufgezeichnete Topografiebilder ausgewählter Verschleißflächenausschnitte einer WSC- (links) und WC-haltigen (rechts) PTA-Beschichtung nach dem Reibrad-(oben) und Miller-Test (unten)



Bild 143: Topografieaufnahmen ausgewählter Verschleißflächenausschnitte auf der PTA-Beschichtung 3.BI-2+BII nach dem Reibrad-Test (links) und Verschleißtopf-Test (rechts)

Der mit 58 % insgesamt höchste Profiltälergesamtanteil lag auf der Verschleißfläche von 3.BII (38 % (3.BI-2) bis 51,8 % (3.BI-1)) vor und wurde auf Kraterbildung durch vollständig aus der NiBSi-Matrix herausgelöste kugelige WSC sowie auf die höher aus der Schichtoberfläche ragenden strukturell unbeeinflussten WSC-Kernbereiche zurückgeführt.

Die im Reibrad-Test verschleißresistentesten Beschichtungen 3.BI-2+BII, 3.A und 3.BI-3 besaßen bei gleicher Höhenkoordinate größere Profilspitzen- und Profiltäleranteile gegenüber den weniger beständigen Schweißungen.

Nach dem Miller-Test wies die Verschleißfläche von 3.A aufgrund eines tieferen Matrixabtrages zwischen den blockigen WC und durch eine ausgeprägtere Zerklüftung der WC-Oberflächen deutlich höhere Anteile großer Spitzen und tiefer Täler auf, während nach dem Verschleißtopf-Test aufgrund von zahlreichen Carbidausbrüchen eine hohe Profiltäleranzahl vorlag.

153

5.7 Verschleißwiderstände der PTA-Beschichtungen

Eine Gegenüberstellung der im Schleif-, Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Test ermittelten Abrasionsbeständigkeiten der PTA-Beschichtungen erfolgte über den Verschleißwiderstand W, der den Kehrwert der auf den jeweiligen Gesamtreibweg bezogenen Verschleißrate \dot{W} widerspiegelt. Die Verschleißrate ist als Ableitung des Volumenverlustes (ΔV , abgetragenes Schichtvolumen) nach dem Reibweg ds definiert (40).

$$\dot{W} = \frac{d(\Delta V)}{ds}$$
 bzw. $W = \frac{1}{\dot{W}}$ (40)

Im Reibrad-Test lag jeweils ein Wert für jede Probe zugrunde, während sich für den Miller- und Verschleißtopf-Test durch nichtlineare $\Delta V(s)$ - Verläufe über den Reibweg veränderliche Verschleißwiderstände ergaben. Um dies zu berücksichtigen, könnte für jeden $\Delta V(s)$ - Verlauf der integrale Mittelwert des Verschleißwiderstandes berechnet werden. Mittels Regression wäre zunächst eine Näherungsfunktion der $\Delta V(s)$ - Kurve zu bestimmen, deren Ableitung nach dem Reibweg die Anstiegsfunktion ergibt. Wird diese über den Reibweg integriert und anschließend durch den Gesamtreibweg dividiert, stellt der Kehrwert dieser Verschleißrate den Verschleißwiderstand W der jeweiligen Probe dar. Zur Vermeidung einer derart zeitintensiven Auswertung wurden die Verschleißwiderstände aus dem Quotienten von Gesamtreibweg und Gesamtvolumenverlust der Proben bestimmt, da dies in guter Näherung dem Kehrwert des integralen Mittelwertes der Verschleißrate entsprach.

Ein Verschleißwiderstand ist stets auf das definierte tribologische System zu beziehen. Bild 144 zeigt eine Gegenüberstellung der arithmetisch gemittelten Verschleißwiderstände der untersuchten PTA-Beschichtungen in halblogarithmischer Darstellung. Die verschleißwiderstände resultierten aus Unterschieden in den Verschleißsystemen (Normalkräfte, Beanspruchungsrichtung, Probenabmessungen, Abrasiva, loses/gebundenes Korn, Schichtzustand, Gegenkörper, Zwischenstoff etc.). Im Miller-Test lagen aufgrund der geringsten Intensität der hydroabrasiven Mineralgleitbeanspruchung die höchsten Verschleißwiderstände der PTA-Beschichtungen vor.



Bild 144: Verschleißwiderstände W der PTA-Beschichtungen in den durchgeführten Abrasivverschleißuntersuchungen (W-Carbidgehalte in Gew.-%)

Dagegen verursachte die Mineralgleitung der sehr harten, gebundenen Diamantpartikel und der höchste Probenanpressdruck die geringsten Verschleißwiderstände im Schleiftest.

3.A wies in den von Gleitvorgängen dominierten Verschleißtests vergleichbare (Schleif- und Miller-Test) und höhere Verschleißwiderstände (Reibrad-Test) als die blockigen WSC-Schichten 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 auf, da dort hauptsächlich der Schutz vor Matrixfurchung und in geringerem Maße die Eigenschaften der W-Carbide die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schichten bestimmten. Dabei glichen insbesondere die geringere mittlere freie Weglänge (höheres Carbidvolumen) der NiBSi-Matrix, eine homogene Carbidverteilung, die nahezu unveränderte Form und Größe der Monowolframcarbide sowie eine höhere Matrixhärte die gegenüber den WSC verminderte Carbidhärte aus. Möglicherweise wirkte sich zudem die höhere thermische Beständigkeit der WC-Teilchen positiv auf die Verschleißresistenz von 3.A im Reibrad-Test aus. Aufgrund eines durch die geringere Dichte der WC bedingten höheren Carbidvolumens in der NiBSi-Matrix ließ sich bei gleichem Carbidmasseanteil (60 Gew.-%) und vergleichbaren Carbidgrößen keine Steigerung der Abrasionsbeständigkeit durch die Verwendung blockiger WSC in diesen Beschichtungen feststellen. Dagegen wirkten sich die kugeligen WSC unter der Voraussetzung einer geringen prozessbedingten Veränderung sowohl positiv (Schleiftest und Miller-Test) als auch negativ (Reibrad- und Verschleißtopf-Test) auf die Abrasionsbeständigkeit dieser Schichten aus.

Wird die gleitende von einer stoßenden Beanspruchungskomponente (Verschleißtopf-Test) überlagert, nimmt der Einfluss der Carbideigenschaften auf den Verschleißwiderstand der PTA-Schichten zu. So zeigte 3.A im Verschleißtopf-Test trotz höheren Carbidvolumens aufgrund eines spröderen Bruchverhaltens der blockigen WC eine geringere Abrasionsbeständigkeit als die WSC-haltigen Schweißungen. Eine ausgeprägte An- und Auflösung der kugeligen WSC sowie die daraus folgende starke Sekundärcarbidausscheidung verminderten die Abrasionsbeständigkeit von 3.BII im Verschleißtopf-Test nahezu bis auf das Niveau von 3.A. Im Schleif- und Miller-Test wirkte sich diese jedoch verschleißhemmend aus, da durch die Teilchenverstärkung der Primärcarbidzwischenräume Furchungsvorgänge häufiger unterbrochen, die NiBSi-Matrix verfestigt und somit die Abrasionsbeständigkeit von 3.BII erhöht wurde. Der höchste Verschleißwiderstand von 3.BII im Schleiftest korrelierte mit der höchsten mittleren Beschichtungshärte. Die geringe Verschleißresistenz von 3.BII im von Matrixfurchung dominierten Reibrad-Test wurde im Wesentlichen auf ein größeres Verhältnis aus gleitender Abrasivpartikelgröße zur Carbidgröße als im Schleif- und Miller-Test zurückgeführt. Demnach konnten die feinen Mischcarbidpartikel von den gerundeten Quarzteilchen leichter aus den Primärcarbidzwischenräumen entfernt werden als von den deutlich kleineren, gebundenen Diamantpartikeln im Schleiftest. 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII und 3.BI-2+BII wiesen im Reibrad- und Verschleißtopf-Test vermutlich aufgrund gleicher Beanspruchungsrichtungen (parallel zur Schweißrichtung) tendenziell ähnliche Verläufe der Verschleißwiderstände auf. Für die blockigen WSC-Schichten war bis auf den Miller-Test eine Zunahme des Verschleißwiderstandes von 3.BI-1 über 3.BI-2 bis 3.BI-3 festzustellen. Damit wurde für PTA-Schweißungen aus 60 Gew.-% blockigem WSC und 40 Gew.-% NiBSi in unterschiedlichen Verschleißsystemen eine Erhöhung des Verschleißwiderstandes durch eine Gefügefeinung der WSC nachgewiesen.

Eine Verringerung des Verschleißwiderstandes im Verschleißtopf-Test durch die Reduzierung des Gehaltes blockiger WSC verdeutlichten die mit konstanten Pulvergemischfülldichten gefertigten PTA-Schweißungen 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3*. So nahm dieser bei einer Reduzierung der blockigen WSC des Typs BI-1 von 60 Gew.-% (3.BI-1) auf ca. 48 Gew.-% (3.BI-1*) sowie bei Verringerung des BI-2 Gehaltes um ca. 10 Gew.-% von 3.BI-2 nach 3.BI-2* um ca. 33 % ab.

Die aus blockigen und kugeligen WSC hergestellte PTA-Beschichtung 3.BI-2+BII zeigte bei allen Verschleißtests aufgrund einer homogenen Carbidverteilung mit geringen Carbidabständen, einer hohen Verschleißresistenz der kugeligen WSC sowie einer vergleichsweise geringen An- und Auflösung der WSC einen hohen Verschleißwiderstand.

Das für den praktischen Einsatz derartiger Beschichtungen relevanteste Verschleißsystem gab der Verschleißtopf-Test wider, da die dort vorliegende Überlagerung von Prall- und Gleitvorgängen den realen Beanspruchungsfall während der Förderung abrasiver Schüttgüter gut widerspiegelt. Aus den für 3.BI-3 und 3.BI-2+BII erhaltenen Ergebnissen dieses Tests ließ sich schlussfolgern, dass bei hinreichend geringer thermischer Veränderung und ausreichend hoher Härte der blockigen WSC auch ohne die Verwendung kugeliger WSC einen vergleichbar hoher Verschleißwiderstand der Auftragschweißung auf NiBSi-Basis erzielt werden kann.

5.8 Korrelation der Verschleißwiderstände mit makro- und mikrostrukturellen Parametern

Im Folgenden wird auf die Zielsetzung, makro- und mikrostrukturelle Parameter der untersuchten Beschichtungen mit deren Verschleißwiderstand zu korrelieren, eingegangen, um Ursachen für deren differenziertes Abrasionsverhalten aufzudecken. Als bedeutende mikrostrukturelle Parameter der hartstoffhaltigen Beschichtungen sind der Volumenanteil, die Größe sowie der Abstand der W-Carbide in der NiBSi-Matrix zu nennen. Unter der Voraussetzung einer homogenen Verteilung der Hartstoffe werden Parameter, wie Kontiguität (Vernetzungsgrad zwischen den W-Carbiden) und mittlere freie Weglänge durch die Angabe des W-Carbidvolumenanteils und der W-Carbidteilchengröße bestimmt. Es erschien daher sinnvoll, die Beschichtungseigenschaften mit der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix in Beziehung zu setzen, wodurch gleichzeitig der Einfluss der W-Carbidteilchengröße und des W-Carbid- bzw. NiBSi-Matrix-Volumenanteils dargestellt wird. Desweiteren wurden die WSC-Gefügedispersität, die Mikrohärte und der Carbidanlösungsgrad mit dem Verschleißwiderstand korreliert. Zunächst wird jedoch auf Zusammenhänge zwischen der Makrohärte der Beschichtungs-oberflächen und dem Verschleißwiderstand W eingegangen (Bild 145).



Bild 145: Zusammenhang zwischen der Oberflächenhärte und dem Verschleißwiderstand ausgewählter PTA-Beschichtungen in den untersuchten Verschleißtests

Aufgrund einer geringeren Härte der blockigen Monowolframcarbide war auch die Makrohärte der PTA-Schicht 3.A kleiner als die der WSC-haltigen Beschichtungen. Dennoch wies 3.A meist ähnliche und teilweise sogar höhere Verschleißwiderstände (Reibrad-Test) als die mit WSC-Einzelpulvern geschweißten PTA-Schichten auf.

Für die blockigen WSC-Schichten 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 ließ sich aus den Ergebnissen des Reibrad- und Verschleißtopf-Tests mit steigender Schichthärte tendenziell eine leichte Zunahme des Verschleißwiderstandes erkennen. Dies wurde hauptsächlich auf den Anstieg der mittleren Carbidhärte der WSC-Ausgangspulver von BI-1 über BI-2 bis BI-3 zurückgeführt.

Ein von der Beschichtungshärte nahezu unabhängiges Verschleißverhalten ergab sich im Miller-Test. Im Schleiftest war tendenziell ein leichter Anstieg des Verschleißwiderstandes mit zunehmender Beschichtungshärte erkennbar.

Es wurde deutlich, dass die Komposithärte aus NiBSi-Matrix und W-Carbiden allein keine eindeutige Voraussage des Verschleißwiderstandes von wolframcarbidverstärkten Beschichtungen ermöglicht.

Dies war auch nicht zu erwarten, da der Verschleißwiderstand vom Zusammenwirken einer Vielzahl beanspruchungs- und beschichtungsabhängiger Faktoren (Carbidgröße, Carbidverteilung, Carbidzustand (Mikrostruktur, Anlösung), etc.) beeinflusst wird.

Eine Gegenüberstellung zwischen der mittleren Gefügedispersität der blockigen WSC-Pulver BI-1, BI-2 und BI-3 im Ausgangszustand und dem Verschleißwiderstand der PTA-Schichten 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 (Bild 146) verdeutlicht bei konstantem Carbidmasseanteil im Ausgangspulvergemisch den Einfluss der mittleren WSC-Teilchenhärte auf die Abrasionsbeständigkeit der untersuchten Beschichtungen.

Der mit der Gefügeverfeinerung der blockigen WSC einhergehende Anstieg der mittleren Carbidhärte von BI-1 bis BI-3 trug maßgeblich zur Erhöhung der Verschleißwiderstände von 3.BI-1 bis 3.BI-3 im Reibrad- und Verschleißtopf-Test bei.



Bild 146: Zusammenhang zwischen mittlerer Gefügedispersität der blockigen WSC-Pulver BI-1, BI-2 und BI-3 und den Verschleißwiderständen W der PTA-Beschichtungen 3.BI-1, 3.BI-2 und 3.BI-3 in unterschiedlichen Verschleißtests

Während die Verschleißwiderstände von 3.BI-1 und 3.BI-3 im Schleiftest lediglich um ca. 15 % voneinander abwichen, lagen im Reibrad- und Verschleißtopf-Test bereits um ca. 31 % und 35 % höhere Verschleißwiderstände für 3.BI-3 vor. Trotz einer geringeren Differenz der mittleren WSC-Härte waren die Unterschiede der Verschleißwiderstände zwischen 3.BI-2 und 3.BI-3 unabhängig vom Verschleißsystem größer gegenüber 3.BI-1. Dies könnte möglicherweise auf ein etwas höheres Carbidvolumen in 3.BI-3 zurückgeführt werden.

Im Schleiftest lag dagegen trotz identischer Carbidvolumenanteile in 3.BI-1 und 3.BI-2 kein höherer Verschleißwiderstand von 3.BI-2 vor. Dadurch wurde erkennbar, dass die mittlere Härte der blockigen WSC unter hydroabrasiver Mineralgleitung von wesentlich härterem, gebundenen Abrasivkorn (Diamant) mit Korngrößen im Bereich der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix, den Verschleißwiderstand der Beschichtung nur unwesentlich beeinflusste. Maßgeblicher wirkte sich eine Verkürzung der mittleren freien Weglänge der NiBSi-Matrix aus, welche das Eindringen der Diamantpartikel in die Beschichtungen reduzierte. Die im Schleiftest ermittelten Verschleißwiderstände von 3.A und 3.BI-1 bestätigten dies. So wies 3.A trotz einer geringeren mittleren Carbidhärte (A: 2200 HV0,1; BI-1: 2457 HV0,1) durch einen um 1,6 Vol.-% höheren Carbidgehalt eine kürzere mittlere freie Weglänge von 44,7 µm (3.BI-1: 49 µm) und somit einen nahezu identischen Verschleißwiderstand (ca. 75 m/mm³) wie 3.BI-1 auf. Der geringere WC-Abstand kompensierte folglich den geringeren Abrasionswiderstand der blockigen WC.



In Bild 147 sind die in der 2. Schweißlage der PTA-Beschichtungen bildanalytisch bestimmten W-Carbidgehalte den berechneten (theoretischen) W-Carbidgehalten [Kap. 4.2.3, Tabelle 10] für ausgewählte Beschichtungen gegenübergestellt.

Bild 147: Gegenüberstellung der bildanalytisch bestimmten und berechneten W-Carbidgehalte der NiBSi-Matrix für ausgewählte PTA-Beschichtungen

In Übereinstimmung mit Underwood [215] sollten diese Carbidvolumenanteile in guter Näherung den Carbidflächenanteilen im verschleißbeanspruchten Bereich entsprechen, da gerade auf diese der flächenhafte Verschleißprozess wirkte.

Tendenziell größere Messwerte sind u.a. auf die prozessbedingten An- und Auflösungen der W-Carbide zurückzuführen, da Sekundärcarbidausscheidungen den Carbidgehalt der NiBSi-Matrix erhöhten. Demzufolge waren die Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Werten bei den mit reduzierten WSC-Gehalten geschweißten PTA-Schichten 3.BI-1*, 3.BI-2* und 3.BI-3* aufgrund verminderter Carbidan- und -auflösungen geringer.

Abweichungen traten zudem durch Unterschiede in den Mischungszuständen der Ausgangspulvergemische und den Pulververlusten während des PTA-Prozesses auf. Der vergleichsweise hohe Messwert des WC-Gehaltes von 3.A resultierte hauptsächlich aus einem stärkeren Absinken der blockigen WC über der Nahthöhe, wodurch eine dichtere Carbidbesetzung in den untersuchten Schichtbereichen vorlag. Für die im Folgenden dargestellten Korrelationen wurden ausschließlich die berechneten W-Carbidgehalte verwendet.

Bild 148 verdeutlicht den Einfluss der W-Carbidgehalte auf die im Verschleißtopf-Test ermittelten Verschleißwiderstände der untersuchten Beschichtungen. Für die mit blockigen WSC des gleichen Typs verstärkten PTA-Schichten 3.BI-1 und 3.BI-1*, 3.BI-2 und 3.BI-2* sowie 3.BI-3 und 3.BI-3* war eine Verringerung der Verschleißwiderstände durch die Reduzierung der W-Carbidgehalte erkennbar. Ein trotz geringer Abnahme des W-Carbidgehaltes vergleichsweise stark reduzierter Verschleißwiderstand von 3.BI-3* wurde hauptsächlich auf den gegenüber 3.BI-3 erhöhten Carbidanlösungsgrad zurückgeführt. Tabelle 40 stellt ausgewählte Kennwerte der W-Carbide den im Reibrad-, Miller- und Schleiftest bestimmten Verschleißwiderständen der PTA-Schichten gegenüber.

Da 3.A bei höherem Carbidgehalt geringere (Verschleißtopf-Test) bis vergleichbare (Schleiftest) Verschleißwiderstände im Vergleich zu den blockigen WSC-Schichten aufwies, deutete dies trotz prozessbedingter WSC-Vorschädigungen auf eine höhere Abrasionsbeständigkeit gegenüber den blockigen WC hin. Eine Ausnahme bildete der Reibrad-Test, in dem jedoch weniger die Abrasionsbeständigkeit der eingelagerten W-Carbide, sondern vielmehr der W-Carbidgehalt und die mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matrix den Verschleißwiderstand der Beschichtungen bestimmten.



Bild 148: Gegenüberstellung von W-Carbidgehalt (oben) und Carbidanlösungsgrad (unten) mit den Verschleißwiderständen W der PTA-Beschichtungen im Verschleißtopf-Test

Tabelle 40: Gegenüberstellung ausgewählter W-Carbidkennwerte und Verschleißwiderstände der mit einem W-Carbidgehalt von 60 Gew.-% geschweißten PTA-Beschichtungen

РТА-	W-Carbid-	Carbidanlösungs-	Aq	Verschleißwiderstand [m/mm ³]		
Beschichtung	gehalt	grad	-	Schleiftest	Reibrad-Test	Miller-Test
	[Vol%]	[%]	[µm ²]			
3.A	44,9	-	5670	74,7	346,1	1777,3
3.BI-1	43,3	55,6	5775	74,8	179,6	1915,4
3.BI-2	43,3	54,7	7120	74,3	202,5	1819,0
3.BI-3	43,8	42,3	6354	87,4	258,6	1652,2
3.BII	43,2	71,4	10589	118,7	178,4	1938,5
3.BI-2+BII	43,2	61,6	8859	111,9	378,7	2091,1

Als Beispiel lässt sich der Verschleißwiderstand von 3.BI-2* im Verschleißtopf-Test nennen, welcher trotz eines ca. 11 Vol.-% geringeren W-Carbidgehaltes mit dem der Schicht 3.A vergleichbar war. 3.BII zeigte eine starke prozessbedingte Veränderung der kugeligen WSC und einen geringeren Carbidgehalt als 3.A. Dennoch wies 3.BII aufgrund größerer Carbidabmessungen sowie einer höheren Härte und Duktilität im strukturell unbeeinflussten WSC-Kern höhere Verschleißwiderstände im Schleif-, Miller- und Verschleißtopf-Test auf. Durch eine stärkere Sekundärcarbidausscheidung wurden die Primärcarbidzwischenräume von 3.BII effektiver vor dem "Auswaschen" durch feineres Abrasiv (Schleiftest) geschützt. Ein Vergleich der Verschleißergebnisse ließ für NiBSi-basierte PTA-Schichten mit blockigen WSC folgende Aussagen zu:

• Beschichtungen mit vergleichbarem W-Carbidgehalt und Carbidanlösungsgrad (3.BI-1, 3.BI-2) zeigten durch Vergröberung der mittleren Gefügedispersität des blockigen WSC-Pulvers um $L_s = 0.25 \,\mu$ m eine Verringerung des Verschleißwiderstandes im Verschleißtopf-(-17 %) und im Reibrad-Test (-11,3 %) sowie eine Erhöhung des Verschleißwiderstandes im Schleif- und Miller-Test.

In Bild 149 wurden die Auswirkungen einer Veränderung der mittleren freien Weglänge auf den Verschleißwiderstand und auf die arithmetische Mittenrauheit R_a der Verschleißfläche am Beispiel der mit blockigen W-Carbiden verstärkten Beschichtungen dargestellt. Eine Verringerung der mittleren freien Weglänge verursachte im Verschleißsystem des Reibrad-Tests durch die Reduzierung der Matrixfurchung eine Abnahme des Gesamtverschleißbetrages. Dies spiegelte sich in einer Verringerung der Furchungstiefe und arithmetischen Mittenrauheit R_a der Verschleißfläche wider.

Eine homogene Anordnung der blockigen und kugeligen WSC in der verschleißbeständigsten Beschichtung 3.BI-2+BII ließ eine mittlere freie Weglänge in der Größenordnung von 3.A erwarten. Der vergleichbare Verschleißwiderstand von 3.BI-1 und 3.BI-2 wurde bei ähnlichen Carbidgehalten und Carbidanlösungsgraden auf geringere mittlere Carbidgrößen in 3.BI-1 zurückgeführt, die Furchungsvorgänge der NiBSi-Matrix häufiger unterbrachen.

Nach dem Miller-Test wiesen die Verschleißflächen geringere Oberflächenrauheiten als nach dem Reibrad-Test auf. Carbidverarmungszonen im abrasiv beanspruchten Probenbereich von 3.A erhöhten den Matrix- bzw. Schichtabtrag gegenüber 3.BI-1 und 3.BI-2, wodurch eine größere Mittenrauheit R_a der Verschleißfläche von 3.A vorlag. Die blockige WSC-Schicht 3.BI-1 zeigte gegenüber 3.BI-2 trotz größerer mittlerer freier Weglänge bei ähnlicher Rauheit der Verschleißfläche einen höheren Verschleißwiderstand. Dies war vermutlich auf die verschleißmindernde Wirkung der stärkeren An- und Auflösung der WSC in 3.BI-1 zurückzuführen, da auch die durch den geringsten Carbidanlösungsgrad gekennzeichnete PTA-Schicht 3.BI-3 bei vergleichbaren Carbidabmessungen im Miller-Test einen geringeren Verschleißwiderstand als 3.BI-1 aufwies.

Sowohl im Reibrad-Test als auch im Miller-Test schien der Schutz der NiBSi-Matrix vor dem Eindringen des Abrasivs am bedeutsamsten für den Verschleißwiderstand der PTA-Schichten zu sein.

Unter den Bedingungen der durchgeführten Schleiftests übten dagegen Härte, Bruchverhalten und Haftung der W-Carbide einen stärkeren Einfluss aus, da die Diamantpartikel die NiBSi-Matrix und W-Carbide gleichermaßen beanspruchten. Eine der hohen Flächenpressung geschuldete Verfestigung der Probenoberflächen beeinflusste zudem das Verschleißverhalten der Beschichtungskomponenten. So zeigte 3.BI-3 aufgrund einer höheren Härte und Duktilität der blockigen WSC (höherer Anteil der duktileren δ -WC Phasen) einen größeren Verschleißwiderstand als die anderen mit blockigen W-Carbiden verstärkten PTA-Schichten.

Der einzig im Schleiftest höhere Verschleißwiderstand von 3.BII gegenüber 3.BI-2+BII wurde auf die zusätzliche Teilchenverfestigung der Primärcarbidzwischenräume infolge stärkeren Carbidzerfalls zurückgeführt.

Bei der überlagerten Gleit- und Stoßbeanspruchung im Verschleißtopf-Test wirkte sich neben der Härte insbesondere die Duktilität der W-Carbide auf den Verschleißwiderstand der Beschichtungen aus (Bild 150). Dabei resultierte die höhere arithmetische Mittenrauheit S_a der Verschleißfläche von 3.A aus einer Zertrümmerung der blockigen WC-Teilchen, da diese ein spröderes Bruchverhalten als die WSC zeigten.



Bild 149: Verschleißwiderstand W und Rauheit (R_a) der Verschleißfläche in Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge (L_{Matrix}) im Reibrad-Test (oben) und Miller-Test (unten)

Die Verschleißfläche von 3.BII besaß eine ähnlich hohe Rauheit ($S_a = 8,2 \mu m$), wobei diese durch den bevorzugten Abtrag der stärker thermisch beeinflussten WSC verursacht wurde.

Die in diesem Verschleißsystem beständigsten Beschichtungen 3.BI-2+BII und 3.BI-3 wiesen vergleichbare Verschleißflächenrauheiten, jedoch stark abweichende Carbidanlösungsgrade auf. Größere Carbidabmessungen sowie die höhere Härte der kugeligen WSC in 3.BI-2+BII glichen den scheinbaren Nachteil eines höheren Carbidanlösungsgrades im Hinblick auf den Verschleißwiderstand vermutlich nahezu aus. Zudem wirkte sich der im Ausgangszustand nahezu verdoppelte Kohlenstoffgehalt von BI-3 im Vergleich zu den anderen WSC-Pulvern sehr wahrscheinlich positiv auf die Abrasionsbeständigkeit dieser blockigen WSC in der NiBSi-Matrix aus, da einerseits ein geringerer Carbidanlösungsgrad in 3.BI-3 vorlag und andererseits von einer Duktilitätssteigerung der blockigen WSC aufgrund des höheren δ-WC Phasenanteils ausgegangen wurde. Demzufolge ermöglichte erst diese Kombination aus hoher WSC-Härte zur Gewährleistung der Abriebfestigkeit und erhöhter WSC-Duktilität zur Absorption der Prallenergie den höchsten Verschleißwiderstand von 3.BI-3 im Verschleißtopf-Test.



Bild 150: Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge, der Rauheit (S_a) der Verschleißfläche (Infinite Focus) und dem Verschleißwiderstand W im Verschleißtopf-Test

Eine Wichtung des Einflusses der mikrostrukturellen Parameter auf den Verschleißwiderstand der Beschichtungen erfolgte mittels des Korrelationskoeffizienten nach Pearson (41, [216]), der die Stärke eines Zusammenhanges von zwei quantitativen Merkmalen x und y unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges widerspiegelt. Die jeweiligen makro- und mikrostrukturellen Parameter aller untersuchten PTA-Beschichtungen wurden dazu mit den entsprechenden Verschleißwiderständen korreliert (Tabelle 41).

$$r_{Pearson} = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x}) \cdot (y_i - \overline{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^{n} (y_i - \overline{y})^2}}$$
(41)

Es existieren folgende Grenzfälle für diesen Koeffizienten:

- $r_{Pearson} = 0$: keine lineare Beziehung der betrachteten Merkmale
- r_{Pearson} = 1 : starker linearer Zusammenhang zwischen den betrachteten Merkmalen
- $-1 < r_{Pearson} < 0$: umgekehrte Proportionalität der untersuchten Abhängigkeit.

Eine Erhöhung des W-Carbidgehaltes bzw. die Verkürzung der mittleren freien Weglänge wirkten sich im Reibrad- und Verschleißtopf-Test verschleißmindernd aus, während der Verschleißwiderstand im Schleiftest und Miller-Test tendenziell mit steigender Carbidgröße und zunehmendem Carbidanlösungsgrad (Verfestigung der Primcarbidzwischenräume) zunahm. Lediglich für den Schleiftest ließ sich eine leichte Erhöhung des Verschleißwiderstandes mit zunehmender Beschichtungshärte feststellen. Zudem lag in diesem Verschleißsystem eine starke lineare Abhängigkeit des Verschleißwiderstandes von der Carbidrundheit im pulverförmigen Ausgangszustand vor.

Im Reibrad-Test verringerte dagegen eine Erhöhung der Schichthärte den Verschleißwiderstand, während sich ein Anstieg der Carbidrundheit positiv auf diesen auswirkte. Eine Verfeinerung der WSC-Gefügedispersität der blockigen Wolframschmelzcarbide erhöhte tendenziell den Verschleißwiderstand der gesamten PTA-Beschichtung in den Verschleißsystemen des Schleif-, Reibrad- und Verschleißtopf-Tests.

Tabelle 41: Korrelationskoeffizienten r _{Pearson}	zwischen den untersuchten mikrostukturellen Parametern
und den Verschleißwiderständen	der PTA-Beschichtungen

Mit dem Verschleißwiderstand W der PTA-	Korrelationskoeffizient r _{Pearson}			
Beschichtungen korreliertes Merkmal	Schleiftest	Reibrad-	Miller-	Verschleißtopf-
		Test	Test	Test
W-Carbidgehalt (berechnet)	-0,4	0,5	-0,5	0,6
W-Carbidquerschnitt A _q (PTA-Schicht)	0,9	-0,1	0,6	0,0
W-Carbid-Kreisformfaktor fc (PTA-Schicht)	-0,1	0,6	-0,1	-0,5
mittlere freie Weglänge (L _{Matrix})	0,5	-0,7	0,1	-0,6
Carbidanlösungsgrad	0,7	-0,1	0,8	-0,7
PTA-Schichthärte	0,4	-0,8	-0,1	0,1
W-Carbidquerschnitt A_q (AZ*)	0,6	-0,1	0,6	-0,6
W-Carbid-Kreisformfaktor f _c (AZ*)	1,0	-0,5	0,6	-0,3
WSC-Gefügedispersität (L _S) (WSC-blockig) (AZ*)	-0,5	-0,7	0,8	-0,8

* pulverförmiger Ausgangszustand

6 Zusammenfassende Bewertung des Einflusses der Morphologie der Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit von Plasmapulverauftragschweißungen

Beim Brechen, Mischen und Zerkleinern von Feststoffen tritt eine Überlagerung verschiedener Verschleißarten und -mechanismen auf, die sowohl auf die NiBSi-Matrix als auch auf die makrokristallinen Wolframcarbide derartiger Pseudolegierungen einwirken. Im Verlauf der Entwicklung dieser Legierungen hat sich ein W-Carbidgehalt von 60 Gew.-% zur Erzielung höchster Verschleißbeständigkeit als am besten geeignet für den Einsatz in der Tagebauindustrie erwiesen, da einerseits der hohe Gehalt der harten Carbide dem furchenden Angriff der Abrasivpartikel widersteht und andererseits ein hinreichendes Maß an Duktilität dieser Legierung vorliegt, um ein sprödes Versagen zu vermeiden.

Da die Verschleißbeständigkeit dieser Kompositwerkstoffe durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird, ist eine präzise Erforschung des Gefüges je nach W-Carbidart und W-Carbidgehalt von großer Bedeutung. Diesem Umstand Folge leistend, hatte die vorliegende Arbeit das Ziel, den Einfluss der Morphologie der Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit von PTA-geschweißten Pseudolegierungen zu untersuchen. Eine detaillierte Untersuchung der durch den PTA-Prozess verursachten Veränderungen der W-Carbide ließ Schlussfolgerungen über die Zusammenhänge zwischen den Gefügen und den daraus resultierenden Verschleißeigenschaften der Beschichtungen zu.

Zur Realisierung dieser Aufgabenstellung wurden praxisrelevante pulverförmige blockige Monowolframcarbide sowie blockige und kugelige Wolframschmelzcarbide (WSC) unterschiedlicher Form, Größe und Herstellungsqualität für die Untersuchungen ausgewählt. Zu deren Charakterisierung erfolgte zunächst die Bestimmung ihrer chemischen Zusammensetzung, Fließdauer, Fülldichte und Korngrößenverteilung. Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen sowie ergänzende Bildanalysen der Makro- und Mikrostruktur dienten zur qualitativen und quantativen Bewertung der Form, Größe und Mikrostruktur im pulverförmigen Ausgangszustand. Durch Mikrohärte- und Nanoindentationsmessungen an polymereingebetteten W-Carbiden wurden deren mechanische Eigenschaften sowie die unterschiedlicher Gefügezustände der Wolframschmelzcarbide bestimmt. Gezielte Nanoindentierungen der Carbidphasen dienten zur Beurteilung des mechanischen Verhaltens. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnten die Wolframcarbide hinsichtlich ihrer Morphologie (Makro- und Mikrostruktur) quantifiziert werden.

Für eine erstmals durchgeführte quantitative Bewertung der Feinheit der zweiphasigen WSC-Mikrostruktur wurde ein bildanalytisches Linienschnittverfahren im W-Carbidquerschnitt angewendet, in dessen Ergebnis die mittlere Schnittsegmentlänge der β -W₂C-Phasen die Feinheit des WSC-Phasengemisches angibt. Der Zusammenhang zwischen der Gefügedispersität und der Mikrohärte der WSC ließ erkennen, dass durch eine Gefügeverfeinerung die Mikrohärte des WSC infolge von Versetzungsverfestigung erhöht wird.

Um den Einfluss der verwendeten Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit derartiger Pseudolegierungen auf NiBSi-Basis zu ermitteln, erfolgte die Herstellung ein- und zweilagiger Beschichtungen mittels Plasmapulverauftragschweißen.

In der zunächst durchgeführten Phase der Prozessparameteroptimierung wurde der Einfluss der Schweißstromstärke, Schweißgeschwindigkeit, Plasmagasmenge, Pendelfrequenz sowie der Art der Pulverzuführung auf die Beschichtungsqualität und das Auflösungsverhalten der WSC dargelegt. Dabei war insbesondere der große Einfluss der Schweißstromstärke auf den Carbidanlösungsgrad von Wolframschmelzcarbid bedeutend. Unter bestimmten Bedingungen konnte ein höherer Carbidanlösungsgrad kleinerer WSC festgestellt werden.

Aufgrund des unterschiedlichen Schweißverhaltens der W-Carbide und der daraus resultierenden Schmelzbadausbildung musste abweichend von der Forderung zur Fertigung aller PTA-Hauptschweißungen mit konstanten Prozessparametern, die Schweißstromstärke in geringem Maße für 3.BII variiert werden. Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen der angefertigten zweilagigen PTA-Hauptschweißungen ergaben, dass sich grundlegende mikrostrukturelle Veränderungen durch den PTA-Prozess nur bei den WSC einstellten. Der prozessbedingte Schädigungszustand der WSC in der NiBSi-Matrix wurde in drei Gruppen unterteilt. Mischcarbidsaumbildung am WSC-Rand kennzeichnete den geringsten Schädigungszustand, während eine höhere thermische Beeinflussung in Abhängigkeit von der Carbidgröße zu vollständiger Mischcarbidumwandlung des WSC, zum strukturellen Zerfall des Carbidsaumes und zum strukturellen Zerfall des gesamten WSC-Teilchens führte.

Größere WSC-Teilchen zeigten während des PTA-Prozesses eine höhere thermische Stabilität als kleinere WSC. Durch eine WSC-Gefügefeinung konnte zumindest tendenziell eine Verringerung des Carbidanlösungsgrades der WSC in der NiBSi-Matrix festgestellt werden.

Die blockigen Monowolframcarbide lagen aufgrund höherer thermischer Beständigkeit hinsichtlich ihrer Form, Größe und Mikrostruktur nahezu unverändert in der NiBSi-Matrix vor. Dagegen war die Härte des Mischcarbidsaumes am WSC-Rand deutlich um bis zu 1000 HV0,1 gegenüber dem thermisch unbeeinflussten WSC-Kern reduziert. Die strukturell zerfallenen Bereiche der WSC wiesen eine Härte auf dem Niveau der jeweiligen NiBSi-Matrix auf.

Infolge der An- und Auflösung der WSC schieden sich zudem durch C- und W-Diffusion Sekundärcarbide vom Typ M_6C und δ -WC in der NiBSi-Matrix aus. Weiterhin ließ sich für blockige WSC feststellen, dass bei einem erhöhten Kohlenstoffgehalt des WSC-Pulvers deren Carbidanlösungsgrad in der NiBSi-Matrix abnahm.

Das Verschleißverhalten der PTA-Hauptschweißungen wurde in den Modellversuchen des Schleif-, Reibrad-, Miller- und Verschleißtopf-Tests untersucht. Zur Simulation elementarer Abrasionsprozesse dienten Scratchtests bei Raumtemperatur in fünf Laststufen. Im Ergebnis dieser Ritzversuche deutete häufigeres Mikrobrechen der blockigen WC auf ein spröderes Bruchverhalten gegenüber den WSC hin. Desweiteren trat bei allen Lasten eine stärkere plastische Verformung der WC-haltigen PTA-Schweißung auf. Die von einer leichten Variation der Schweißstromstärke verursachte stärkere Sekundärcarbidausscheidung sowie der ausgeprägtere strukturelle Zerfall der kugeligen WSC hatten eine Teilchenverstärkung der Primärcarbidzwischenräume und somit eine Verfestigung von 3.BII zur Folge.

Im Reibrad-Test wirkte sich die höhere thermische Beständigkeit der blockigen WC (nahezu unveränderten Carbidmorphologie) positiv auf den Verschleißwiderstand der PTA-Schweißung 3.A aus. Das gegenüber den WSC-haltigen PTA-Schweißungen erhöhte Carbidvolumen führte zu verkürzten Carbidabständen, wodurch die Furchung der NiBSi-Matrix effektiv behinderte wurde. Zudem lag eine erhöhte Stützwirkung der dichter nebeneinander liegenden WC vor. Es wurde in diesem Verschleißtest deutlich, dass der Verschleißwiderstand der Beschichtungen maßgeblich von der Verteilung und dem Gehalt der W-Carbide und weniger von der Abrasionsbeständigkeit der verwendeten W-Carbidart abhängig war. Dennoch ließ die geringere Festigkeit der WC-Teilchen eine geringere Abrasionsbeständigkeit gegenüber den WSC-Teilchen erwarten. Der Verschleißwiderstand der WSC-haltigen PTA-Beschichtungen nahm mit zunehmender Carbidschädigung ab, da kleinere Sekundärcarbide und strukturell zerfallene WSC von den wesentlich größeren Abrasivpartikeln erleichtert und stets vor dem thermisch unbeeinflussten WSC-Kern abgetragen wurden. Die Mischcarbidsäume der WSC stellten ebenfalls Schwachstellen dar. Unterschiede im Verschleißverhalten blockiger und kugeliger WSC in vergleichbarem Schädigungszustand ließen sich nicht feststellen.

Im milder wirkenden Verschleißsystem des Miller-Tests beeinflusste ein erhöhter Schädigungszustand der WSC den Verschleißwiderstand in bestimmten Grenzen positiv. Dies wurde hauptsächlich auf die furchungsunterbrechende Wirkung der Sekundärcarbide und der Bestandteile zerfallener WSC zurückgeführt, die feinverteilt zwischen den primär eingelagerten WSC vorlagen und dadurch den Abtrag der NiBSi-Matrix reduzierten. Die Verschleißbeständigkeit der WC-haltigen Beschichtung war mit denen der blockigen WSC-Schichten vergleichbar.

Im Schleiftest zeigten die PTA-Schichten ein ähnliches Verschleißverhalten wie im Miller-Test, wobei sich in diesem die Partikelverstärkung der Primärcarbidzwischenräume stärker auf den Verschleißwiderstand auswirkte.

Den größten Einfluss übte die in der NiBSi-Matrix eingelagerte W-Carbidart im Verschleißtopf-Test aus. Aufgrund einer überlagerten Gleit- und Stoßbeanspruchung des Abrasivs wirkte das sprödere Bruchverhalten der WC verschleißerhöhend, da diese im Gegensatz zu den WSC vom aufprallenden Abrasiv großflächig aus der NiBSi-Matrix herausgebrochen wurden. Der Verschleißwiderstand der WSC war abhängig vom prozessbedingten Schädigungszustand. Die WSC-Schädigungszustände II und III erwiesen sich als nachteilig für die Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schicht, da das Herauslösen kleinerer Sekundärcarbide und WSC-Zerfallsbestandteile Rissbildung in der NiBSi-Matrix verursachte. Im Verschleißtopf-Test nahm die Verschleißbeständigkeit der PTA-Schweißungen mit zunehmender WSC-Schädigung ab.
Eine Gefügeverfeinerung der blockigen WSC erhöhte deren Verschleißbeständigkeit im Reibrad- und Verschleißtopf-Test. Die mit der Pulverkombination aus blockigen und kugeligen WSC geschweißte PTA-Beschichtung 3.BI-2+BII zeigte in allen durchgeführten Verschleißtests eine hohe Verschleißbeständigkeit. Dies wurde im Wesentlichen auf eine hohe mittlere Härte, Zähigkeit und Teilchengröße der verwendeten WSC, eine sehr homogene Carbidverteilung sowie die geringe mittlere freie Weglänge der NiBSi-Matix zurückgeführt.

Die Ergebnisse des Verschleißtopf-Tests verdeutlichten jedoch, dass auch ohne den Einsatz kugeliger WSC bei hinreichend geringer prozessbedingter Schädigung der blockigen WSC eine vergleichbare Verschleißbeständigkeit von PTA-Schweißungen auf NiBSi-Basis erzielbar ist.

Am Beispiel ausgewählter Wolframcarbide wurden makro- und mikrostrukturelle Parameter der Beschichtungen mit deren Verschleißwiderständen korreliert, um die jeweiligen Wechselwirkungen in unterschiedlichen Verschleißsystemen aufzuzeigen.

Als wesentliche Erkenntnisse dieser Arbeit sind zu nennen:

- blockige Monowolframcarbide besitzen eine geringere Härte als Wolframschmelzcarbide
- die Härtezunahme der WSC mit der Verfeinerung ihrer Mikrostruktur wurde quantitativ durch die Verkürzung der mittleren Schnittsegmentlänge der β-W₂C-Phasen nachgewiesen
- die Härteverringerung im thermisch unbeeinflussten WSC-Kern betrug nach dem PTA-Schweißen weniger als 2 % gegenüber dem Ausgangszustand
- blockige Monowolframcarbide wiesen aufgrund ihrer Einphasigkeit ein spröderes Bruchverhalten als Wolframschmelzcarbide unter den vorliegenden abrasiven Beanspruchungen auf
- eine hohe Abrasionsbeständigkeit der PTA-Schicht in unterschiedlichen Verschleißsystemen konnte durch die Verwendung einer Pulverkombination aus blockigen und kugeligen WSC erreicht werden
- eine Gefügeverfeinerung der blockigen WSC sowie die Erhöhung des W-Carbidgehaltes wirkten sich im Reibrad- und Verschleißtopf-Test verschleißmindernd aus
- bei einer Überlagerung von Gleit- und Stoßvorgängen durch loses Abrasiv führten WSC unter der Voraussetzung einer minimalen thermischen Veränderung während des PTA-Prozesses zu einem höheren Verschleißwiderstand der untersuchten PTA-Beschichtungen (60 Gew.-% W-Carbide) als blockige WC
- eine stärkere thermische Veränderung der WSC wirkte sich in den Verschleißsystemen des Schleif- und Miller-Tests aufgrund einer Teilchenverfestigung der Primärcarbidzwischenräume positiv auf den Verschleißwiderstand der PTA-Schichten aus
- aufgrund der hohen thermischen Beständigkeit und geringeren Dichte der WC gegenüber den WSC zeigte die WC-haltige PTA-Schicht bei gleichen W-Carbidmasseanteilen ein höheres W-Carbidvolumen, wodurch die Matrixfurchung bei abrasiver Beanspruchung infolge verkürzter Primärcarbidabstände reduziert wurde
- blockige Monowolframcarbide wiesen eine geringere Verschleißbeständigkeit als blockige und kugelige Wolframschmelzcarbide auf
- bei rein gleitender abrasiver Beanspruchung wirkte sich eine gleichmäßige Verteilung sowie eine Verringerung der Abstände der W-Carbide bei vollständiger Anbindung der Hartstoffe in der NiBSi-Matrix unabhängig von deren Art und Form verschleißmindernd auf die Beschichtungen aus

In der Tabelle 42 ist eine zusammenfassende Bewertung der in dieser Arbeit ermittelten Zusammenhänge zwischen morphologischen Aspekten der Wolframcarbide und dem Verschleißverhalten der untersuchten PTA-Beschichtungen für ausgewählte Verschleißsysteme dargestellt. Dieser Überblick fasst keine allgemeingültigen Aussagen zur Abrasionsbeständigkeit derartiger PTA-Schweißungen zusammen, sondern stellt die unterschiedlichen Wirkmechanismen morphologischer Aspekte in den untersuchten Verschleißsystemen gegenüber. Tabelle 42: Tendenzielle Wirkungen morphologischer Aspekte auf das Verschleißverhalten der untersuchten PTA-Beschichtungen

Morphologie der	Tendenzieller Einfluss auf den Verschleißwiderstand der PTA-					
Wolframcarbide und	Beschichtungen be	i einer Verschleiß	beanspruchung (vo	orwiegend)		
nnkrostrukturene Parameter der	wineraigieitver-	Minorolaloit	Minorolgloit	wineralstop-		
PTA-Reschichtungen	mit losem Korn	verschleiß	verschleiß mit	schleiß mit		
	(Reibrad-Test)	(Miller-Test)	gebundem	losem Kies		
	(110101000 1000)	(111101 1000)	Korn	(Verschleiß-		
			(Schleiftest)	topf-Test)		
11 11						
blockige		0				
hloakiga	+	0	-			
Wolframschmelzcarbide	0	0	0	+		
kugelige	0	0	0	I		
Wolframschmelzcarbide	-	+	+ +	-		
blockige + kugelige		'				
Wolframschmelzcarbide	+ +	+ +	+ +	+		
Erhöhung der Härte bzw.						
Gefügedispersität der	+ +	0	+	+ +		
Wolframschmelzcarbide						
Erhöhung des C-Gehaltes						
des WSC-Pulvers (Zunahme	+	-	-	+ +		
des δ -WC-Anteils im WSC)						
Zunahme der An- und Auf-						
lösung der Wolframschmelz-		+	+			
carbide in der NiBSi-Matrix						
höhere thermische Stabilität						
der WC gegenüber WSC	+ +	+	0	0		
Zunahme der						
Wolframcarbidgröße	0	+	+	+		
Zunahme der Rundheit der						
blockigen Wolframcarbide	+	+	0	0		
Zunahme des Wolframcarbid-						
gehaltes der NiBSi-Matrix	+ +	+	++	+		
Verkürzung der mittleren						
freien Weglänge der NiBSi-	+ +	++	+ +	+		
Matrix						
Homogenisierung der Ver-						
teilung der Wolframcarbide	+	++	++	+		
Erhöhung der Härte der						
PTA-Beschichtung	-	+	+	0		
Erhöhung der Härte der						
NiBSi-Matrix	+	+	0	0		
Zunahme der Kohäsion		0				
zwischen Wolframcarbiden	+	U	+	+		
und NiBSi-Matrix						
Rissbildung in den						
PTA-Beschichtungen	-	-	-			

++ : sehr vorteilhafte Wirkung

- + : vorteilhafte Wirkung
- o : keine eindeutige Wirkung oder Tendenz festgestellt
- : nachteilige Wirkung
- -- : sehr nachteilige Wirkung

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der Einfluss der Morphologie der Wolframcarbide auf die Verschleißbeständigkeit derartiger Legierungen immer vom Verschleißsystem abhängig ist und aus diesem Grund keine allgemeinen Voraussagen zu deren Standzeit gegeben werden können. Die jeweiligen Einsatzbedingungen bzw. Anwendungsfälle entscheiden über die Auswahl eines geeigneten Wolframcarbidpulvers für derartige Hartauftragungen. Bei den in dieser Arbeit aufgetretenen abrasiven Beanspruchungen erhöhte sich der Verschleißwiderstand der WSC-haltigen Beschichtungen mit einer Vergrößerung der wirkenden Gesamtfläche der thermisch unbeeinflussten WSC-Kerne. Eine Minimierung der Rissbildung wirkte sich generell positiv aus.

7 Ausblick

Zukünftige wissenschaftliche Untersuchungen sollten sich mit der Abrasionsbeständigkeit dieser Pseudolegierungen unter realen Beanspruchungsbedingungen befassen. Um den Einfluss der Morphologie der Wolframcarbide deutlicher herauszustellen und dichtebedingte Unterschiede der Carbidvolumen in der NiBSi-Matrix zu vermeiden, sollten nachfolgende PTA-Schweißungen mit konstanten W-Carbidpulvervolumen erfolgen. Zur Gewährleistung des Praxisbezugs könnten industriell angewendete Prozessparameter eingesetzt werden, die jedoch für alle Schweißungen konstant zu halten sind.

Im Hinblick auf den bedeutenden Einfluss der Furchung der NiBSi-Matrix auf die Verschleißbeständigkeit dieser Legierungen könnte durch eine Optimierung der W-Carbid-Teilchenfraktion eine höhere Carbidbesetzungsdichte erzielt werden. Dabei erscheint eine Erhöhung des W-Carbidgehaltes oder eine Reduzierung der Teilchengröße bei einem W-Carbidgehalt von 60 Gew.-% als sinnvoll.

Eine Erhöhung des matrixeigenen Hartstoffgehaltes der NiBSi-Legierung durch Veränderung der Legierungszusammensetzung oder durch thermische Nachbehandlung der PTA-Schweißungen sowie eine Substitution durch abrasionsbeständigere Legierungsvarianten könnte unter Berücksichtigung einer möglichst geringen thermischen Veränderung der Wolframcarbide zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes beitragen.

Hinsichtlich der PTA-Prozessführung könnte eine homogenere Verteilung der Wolframcarbide in den Beschichtungen durch die Auswahl eines geeigneten Plasmabrenners für die Herstellung feinerer Matrix-Hartstoff Gemische realisiert werden. Zudem sind weitere Untersuchungen zum Einfluss der Pulverzuführungsart (vor, nach oder konzentrisch um den Plasmabogen) auf die Ausbildung und Eigenschaften derartiger Beschichtungen notwendig.

Im Hinblick auf die thermische Stabilität der WSC und WC in der NiBSi-Matrix sollte eine weiterführende Erforschung unter den Bedingungen erhöhter Wärmeeinbringung erfolgen.

Untersuchungen zum Einfluss industriell angewendeter PTA-Prozessparameter auf die Verschleißbeständigkeit derartiger Beschichtungen sind unverzichtbar für den späteren praktischen Einsatz solcher Panzerungen.

Um die verschleißhemmende Wirkung der blockigen Monowolframcarbide, die einzig im Reibrad-Test eine hohe Verschleißbeständigkeit der Beschichtung verursachten, zu bewerten, sind weitere Verschleißversuche notwendig. Dabei könnte die Verwendung eines Stahlrades ohne Polymerlauffläche als Gegenkörper im Reibrad-Test neue Erkenntnisse liefern.

8 Literatur

- [1] Aydin, I.; Dören, H.; Küpper, H.: Plasma-Auftragschweißen mit wolframschmelzcarbidhaltigen Metallpulvern und ihre Einsatzgebiete. DVS-Berichte Bd. 175 (1996), S. 137-142
- [2] Knotek, E.; Lugscheider, E.; Eschnauer, H.: Hartlegierungen zum Verschleißschutz. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1975)
- [3] Lugscheider, E. et al.: Verarbeitung wolframcarbidverstärkter Nickelhartlegierungen durch Flammspritzen. Schweißen und Schneiden 45 (1993), H. 11, S. 601-604
- [4] Luft, A. et al.: Gefügeausbildung beim Laserstrahlauftragschweißen wolframcarbidverstärkter Nickelhartlegierungen. Schweißen und Schneiden 47 (1995), H. 2, S. 124-132
- [5] Lugscheider, E. et al.: Gefügeausbildung beim Auftragen von hartstoffverstärkten Nickelbasislegierungen durch Plasma-Pulver-Auftragschweißen. DVS-Berichte Bd. 175 (1996), S. 430-432
- [6] Kieffer, R.: Hartstoffe. Springer Verlag Wien (1963)
- [7] Zhudra, A.; Belyj, A.: Neue Kompositionswerkstoffe und Untersuchungsergebnisse ihrer Eigenschaften. Theoretische und technologische Grundlagen des Auftragschweißens. Nauka Verlag (1977), S. 151-157
- [8] Draugelates, U.; Bouaifi, B. et al.: Verschleißschutz gegen komplexe Beanspruchungen durch Plasma-Pulver-Auftragschweißungen mit einstellbaren Hartstofflegierungen. DVS-Berichte Bd. 175 (1996), S. 143-146
- [9] Alaluss, K.; Riedel, F. et al.: Verbesserung der Bauteileigenschaften durch Auftragschweißen von hartstoffverstärkten Legierungen mit unterschiedlichen Hartstoffanteilen. DVS-Berichte Bd. 237 (2005), S. 327-331
- [10] AiF-Schlussbericht Vorhaben-Nr. 15.232B / DVS-Nr.: 02.043: Untersuchung des Einlusses der Morphologie der Wolframcarbide auf die Eigenschaften von Verschleißschichten am Beispiel des Plasmapulverauftragschweißens. Institut für Werkstoff- und Fügetechnik. Universität Magdeburg (2009)
- [11] Som, A.; Herold, H.; Irmer, W.; Oboukhov, V.: Herstellung hochverschleißbeständiger Beschichtungen durch Plasma-Pulver-Auftragschweißen. Vortragsband zur Großen Schweißtechnischen Tagung 2002, Kassel, S. 138-142
- [12] Schreiber, F.: Verschleißschutz durch Auftragschweißen Werkstoffauswahl und Anwendungstechnik. ITSC 2002
- [13] Suchodoll, D.; Lindenhoven, W.: Technologien zum Verschleißschutz im Braunkohlenbergbau der RWE Power AG. 7. Fachtagung "Verschleißschutz von Bauteilen durch Auftragschweißen", Mai 2008, Tagungsband S. 71-74
- [14] Prospektmaterial, Firma DETLOFF GmbH
- [15] Riegger, H.; Wahl, W.: Die Verschleißverbundplatte das Halbzeug zum erfolgreichen Einsatz gegen Abrasion. Sonderdruck "Aufbereitungstechnik", H. 10 (2006), S. 6-16
- [16] Information der Fa. RWE Power AG, 18.03.2009
- [17] Wielage, B.; Wank, A.; Wilden, J.: In: Metallische Verbundwerkstoffe: herausgegeben von K.
 U. Kainer: Herstellung von Verbundwerkstoffen bzw. Werkstoffverbunden durch thermische Beschichtungsverfahren. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, S. 124-159
- [18] Ait-Mekideche, A.: Plasma-Pulver-Auftragschweißen verschleißfester Pseudohartlegierungssysteme auf Cobalt-Chrom-Wolfram-Kohlenstoff-Basis. Dissertation. RWTH Aachen (1989)
- [19] Woka GmbH Verfahren zur Herstellung von Wolframschmelzcarbid-Kugeln; Offenlegungsschrift DE 3835234 A1
- [20] Eschnauer, H.: Die morphologische Struktur von pulverförmigen Spritzwerkstoffen. Habilitationsschrift, RWTH Aachen (1982)
- [21] Pelz, A.: Optimierung des Schichtaufbaus und der Eigenschaften wolframcarbidhaltiger Beschichtungen. Diplomarbeit. Universität Magdeburg (2004)
- [22] Plegge, T.: Beitrag zur Herstellung von Verschleißschutzschichten durch gezielte Hartstoffeinbringung in eine metallische Matrix. Dissertation. Technische Universität Clausthal (1994)
- [23] Castolin S.A. Pulverförmiger Beschichtungswerkstoff zum thermischen Spritzen; Patentschrift DE 3152549 C2
- [24] www.goodfellow.com/G/Nickel.html

- [25] www.uni-due.de/wt/ Präsentation: Nickel und -legierungen. Institute of product engineering. Universität Duisburg-Essen (Quelle: Bargel/Schulze: Werkstoffkunde)
- [26] www.goodfellow.com/G/Bor.html
- [27] www.goodfellow.com/G/Silicium.html
- [28] Seliga, T.: Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe-)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700°C. Dissertation. RWTH Aachen (2005)
- [29] Rupprecht, C.: Ganzheitliche Verfahrens- und Schichtoptimierung für das Hochgeschwindigkeitsdrahtflammspritzen. Dissertation. TU Chemnitz (2008)
- [30] ASM International, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition + updates
- [31] Knotek, O.; Lugscheider, E.; Reimann, H.: Ein Beitrag zur Beurteilung verschleißfester Nickel-Bor-Silicium-Hartlegierungen. Z. Werkstofftech. 8, Verlag Chemie, GmbH. Weinheim. S. 331-334 (1977)
- [32] Lugscheider, E.; Reimann, H.; Knotek, O.: Monatshefte für Chemie 106 (1975), S. 1155-1165
- [33] Lugscheider, E.: Proc. Conf. BABS, London (1975) 3
- [34] Frumin, J.; Gladkij, P.; Jeremeew, W.; Pereplotschikow, E.: DVS-Bericht 32 (1974), S. 331-339
- [35] Van Acker, K.; Vanhoyweghen, D.; Persoons, R.; Vangrunderbeek, J.: Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings. Wear 258 (2005), S. 194-202
- [36] Liao, H.; Normand, B.; Coddet, C.: Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings. Surf. Coat. Technol. 124 (2-3) (2000), S. 235-242
- [37] Lebaili, S.; Durand-Charre, M.; Hamar-Thibault, S.: The metallurgical structure of assolidified Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloys. Journal of Material Science 23 (1988), S. 3603-3611
- [38] AiF-Schlussbericht: Vorhaben-Nr. 12577 BG/4: Untersuchungen zur Festigkeitsoptimierung hochverschleißbeständiger Schutzschichten. Gesellschaft für Fertigungstechnik und Entwicklung e.V. Schmalkalden, ISAF-TU Clausthal (2002)
- [39] Theiler, C.; Holstein, D.; Schubert, E.; Sepold, G.: Gefügeausbildung und physikalische Eigenschaften von gradierten Chromkarbid-verstärkten Ni-Basislegierungen. BIAS Bremer Institut für angewandte Strahltechnik, Bremen
- [40] Wollmann, M.: Hartstoffe und deren Verwendung. Veröffentlichung. TTZ Northeim, S. 1-12
- [41] Schatt, W.; Wieters, K., P.; Kieback, B.: Pulvermetallurgie: Technologie und Werkstoffe (VDI-Buch), 2.Auflage (2007), Springer-Verlag, Berlin, S. 53ff, 100ff, 104ff, 505-540
- [42] Richter, V.; Holke, R.; v. Ruthendorf, M.; Schmidt, J.; Grin, Y.: Properties of binderless hardmetal densified by sinterHIP, hot pressing and SPS, Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress 2004, Wien, Österreich, Vol. 3, S. 573-577
- [43] Holleck, H.: In: Proc. 12th Int. Plansee Seminar '89, Reutte, Metallwerk Plansee 1989, V.3, C3
- [44] http://de.wikipedia.org/wiki/Wolfram
- [45] Sacks, N.: Das Verschleiß- und Korrosions-Verschleißverhalten von Wolframkarbid-Kobalt-Hartmetallen bei der Holzzerspanung und unter Drei-Körper-Abrasivverschleiß. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg (2002)
- [46] Firmenprospekt Plansee: Wolfram: Werkstoffeigenschaften und Anwendungen
- [47] Kurlov, A.S.; Gusev, A.I.: Neutron and x-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W₂C. Physical Review B 76, 174115 (2007), S. 1-16
- [48] Kurlov, A.S.; Gusev, A.I.: Tungsten Carbides and W-C Phase Diagram. Inorganic Materials Vol. 42 (2006) No. 2, S. 121-127. Pleiades Publishing, Inc.
- [49] Rempel, A. A.; Würschum, R.; Schaefer, H.-E.: Atomic Defects in Hexagonal Tungsten Carbide Studied by Positron Annihilation. Physical Review B: Condens. Matter (2000), Vol. 61, No. 9, S. 5945-5948
- [50] Nabarro, F. R. N. et al: Slip in tungsten monocarbide I. Some experimental observations. Materials Science and Engineering A 483-484 (2008), S. 139-142
- [51] Rudy, E.; Windisch, S.: Journal of American Ceramic Society 50 (1967), S. 272
- [52] Rudy, E.; Hoffman, J. R.: Planseeberichte Pulvermetallurgie 15 (1967), S. 174

- [53] Rudy, E.: Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Compendium of Phase Diagram Data, Final Tech. Report AFML Report No. TR-65-2 (Air Force Materials Laboratory, Ohio, 1969), S. 735
- [54] Kublii, V. Z.; Velikanova, T.: Powder Metall. Met. Ceram. 43 (2004), S. 630
- [55] Gleiser, M.; Chipman, J.: Trans. Metall. Soc. AIME 224 (1962), S. 1278
- [56] Schreiber, F.: Wolfram-Schmelzcarbid im Verschleißschutz: Besonderheiten bei der schweißtechnischen Verarbeitung und Qualitätssicherung. Durum Verschleiß-Schutz GmbH, Krefeld
- [57] Exner, H. E.: Physical and chemical nature of cemented carbides. International Materials Review 24 [4] (1979), 149-173
- [58] Schreiber, F.: Wolfram-Schmelzcarbid im Verschleißschutz: Besonderheiten bei der schweißtechnischen Verarbeitung und Qualitätssicherung. Vortragsband zur 3. Fachtagung "Verschleißschutz von Bauteilen durch Auftragschweißen", Halle (2000)
- [59] Reiter, R.; Schreiber, F.; Wernicke, K.: Verschleißeigenschaften von Wolframkarbid-Hartlegierungen. 7. Werkstofftechnisches Kolloquium, Chemnitz, 2004, Tagungsband, S. 201-206
- [60] Schultze, S.; Göllner, J.; Bouaifi, B.; Schreiber, F.: Untersuchungen zum Korrosions- und Verschleißverhalten von hartstoffverstärkten "Duplexstahl"-Schutzschichten, Materials and Corrosion 50, 1999, S. 315-325
- [61] Friedrich, C.; Berg, G.; Broszeit, E.; Berger, E.: Datensammlung zu Hartstoffeigenschaften, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 28, 1997, S. 59-76
- [62] Jia, K.; Fischer, T. E.: Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites. Nanostructured Materials 10[5] (1998), S. 875-891
- [63] Wu, P. et al: Influence of WC particle behavior on the wear resistance properties of Ni-WC composite coatings. Wear 257 (2004), S. 142-147
- [64] Schedler, W.: Hartmetall für den Praktiker. VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988
- [65] Engqvist, H.; Ederyd, S.; Axén, N.; Hogmark, S.: Grooving wear of single-crystal tungsten carbide. Wear 230 (1999), S. 165-174
- [66] Berns, H.: Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (1998)
- [67] Castolin S.A: Pulverförmiger Beschichtungswerkstoff zum thermischen Spritzen. Patentschrift DE 3152549 C2
- [68] Franco, S. D.: Wechselwirkung zwischen Matrix und Hartphasen beim Warmverschleiß. VDI-Verlag Düsseldorf 1996, VDI Reihe 5, Nr. 435.
- [69] Hähn, R. et al.: Neues Verfahren zur Herstellung von Wolframschmelzkarbid. Metall 40 (1986), Heft 10, S. 1009-1011
- [70] Woka GmbH Verfahren zur Herstellung von Wolframschmelzcarbid-Kugeln; Offenlegungsschrift DE 3835234 A1
- [71] H.C. Starck: Verfahren zur Herstellung von Hartstoffen, bestehend aus WC und W2C in eutektischen Mischungen und deren Verwendung; Patentschrift DE 3626031 C2
- [72] Voorhies, J.: Electrochemical and chemical corrosion of tungsten carbide (WC). Journal of Electrochemical Society 119(2) (1972), S. 219-222
- [73] Ghandehari, M.: Anodic behaviour of cemented WC-6% Co alloy in phosphoric acids solutions. Journal of Electrochemical Society. 127(10) (1980), S. 2144-2147
- [74] Tomlinson, W.; Linzell, C.: Anodic polarization and corrosion of cemented carbides with cobalt and nickel binders. Journal of Materials Science 23 (1988), S. 914-918
- [75] Bouaifi, B.: Eigenschaftsvorhersage hartstoffverstärkter Schutzschichten durch werkstoff- und prozeßbezogene Modellierung der Karbidauflösung. Habilitationsschrift. TU Clausthal-Zellerfeld (2000)
- [76] Bouaifi, B.; Günster, J.; Schreiber, F.: Mikrostrukturelle Untersuchungen an wolframcarbidverstärkten Nickel- und Eisenbasislegierungen. Schweissen und Schneiden 49 (1997), Heft 11, S. 858-866
- [77] Luft, A.; Techel, A.; Nowotny, S.; Reitzenstein, W.: Gefügeausbildung und Karbidauflösung beim Laserbeschichten von Stahl mit Wolframkarbid-verstärkten Ni- und Co-Hartlegierungen. Praktische Metallographie 32 (1995), Heft 5, S. 235-247

- [78] Draugelates, U.; Bouaifi, B; Ouaissa, B.: Einfluss der Carbidauflösung auf die Eigenschaften harstoffverstärkter Schutzschichten. Schweißen und Schneiden 52 (2000), Heft 1, S. 12-17
- [79] Van Acker, K.; Vanhoyweghen, D.; Persoons, R.; Vangrunderbeek, J.: Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings. Wear 258 (2005), S. 194-202
- [80] Lugscheider, E.; Sicking, R.: Auflösungsverhalten von Wolframcarbid in NiCrBSi-Legierungen. DVS-Berichte Bd. 192 (1998), S. 252-257
- [81] Lugscheider, E.; Sicking, R.: Auflösungsverhalten von Wolframcarbid in NiCrBSi-Legierungen. Fizika Metallov i Metallovedenie 84 (1997) 4, S. 39-52
- [82] Bouaifi, B.; Gebert, A. et al.: Schutzschichten mit beanspruchungsgerechten Hartstoffeinlagerungen. DVS-Berichte Bd. 237 (2005), S. 332-337
- [83] Czichos, H.: Tribologie. Übersicht über ein interdisziplinäres Wissenschafts- und Technikgebiet. Festschrift (50 Jahre GfT) zum Plenarvortrag auf der Fachtagung Tribologie 2009, Berlin
- [84] DIN 50320: Verschleiß-Begriffe, Systemanalyse von Verschleißvorgängen, Gliederung des Verschleißgebietes. Beuth Verlag, Berlin (1979)
- [85] Popov, V.: Skript Reibungsphysik. TU Berlin (2009)
- [86] Zum Gahr, K.-H.: Entwicklung und Einsatz verschleißfester Werkstoffe. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 19 (1988), S. 223-230
- [87] Magnee, A.: Modelization of damage by abrasion. Wear 162-164 (1993), S. 848-855
- [88] Mewes, D.: Einfluß der relativen Anteile von Mikrospanen zu Mikropflügen auf den abrasiven Verschleißwiderstand duktiler Metalle. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 101, VDI-Verlag, Düsseldorf (1986)
- [89] Murray, M. J. et al.: Abrasive Wear Mechanism in Steels. Journal of Lubrication Technology, Transaction of ASME 104 (1982), S. 9-16
- [90] Shetty, H. R. et al.: A Study of abrasive wear mechanism using Diamond and Alumina Scratch Tests. Wear 80 (1982), S. 347-376
- [91] Ahman, L.; Oberg, A.: Mechanisms of Micro-Abrasion In-situ studies in SEM. Proc. Int. Conf. on the Wear of Materials (1983), S. 112-120
- [92] Prasad, S.; Kosel, T.: A Comparison of Carbide Fracture during Fixed Depth and Fixed Load Scratch Tests. Proc. Int. Conf. on the Wear of Materials (1985), S. 59-66
- [93] Kleff, J.: Warmritzen metallischer Werkstoffe. VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 340, VDI-Verlag, Düsseldorf (1994)
- [94] Axen, N.: Abrasive wear of metal matrix composites. Acta Universitates Upsaliensis, Uppsala (1993)
- [95] Zum Gahr, K.-H.: Furchungsverschleiß duktiler Metalle. Z. Metallkunde 73 (1982) 5, S. 267-275
- [96] Bauschke, H.-M.; Hornbogen, E.; Zum Gahr, K.-H.: Abrasiver Verschlei
 ß austenitischer St
 ähle. Z. Metallkunde 72 (1981) 1. S. 1-12
- [97] Mutton, P.; Watson, J.: Some Effects of Microstructure on the Abrasion Resistance of Metals. Wear 48 (1978), S. 358-398
- [98] Xu, L.; Kennon, N.: A study of the abrasive wear of carbon steels. Wear 148 (1991), S. 101-112
- [99] Weber, K.: Beanspruchungsgerechte Gefügeanalyse und zerstörungsfreie Prüfung von Chromgusseisen. Dissertation. Universität Magdeburg (2004)
- [100] Wuttke, W.: Metallpysikalische Grundlagen des Verschleißes. Freiberger Forschungshefte B 245, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1985), S. 9-19
- [101] VDI-Richtlinien 3822: Schadensanalyse, Schäden durch tribologische Beanspruchungen. VDI-Verlag, Düsseldorf (1984)
- [102] Pohl, M.: Werkstoffschäden durch Verschleiß. in: Systematische Beurteilung technischer Schadensfälle. Hrsg. G. Lange, DGM-Verlag, Oberursel (1987), S. 299-328
- [103] Ibach, A.: Verschleißverhalten von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen -Abrasion und Erosion. Dissertation. Ruhr-Universität Bochum (1994)
- [104] Kohley, T.; Heitz, E.: Erosionskorrosion von Eisenwerkstoffen in feststoffhaltigen Flüssigkeiten, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 20 (1989), S. 277-284

- [106] Czichos, H.; Habig, K. H.: Tribologie Handbuch: Systemanalyse, Prüftechnik, Werkstoffe und Konstruktionselemente. Wiesbaden, Vieweg Verlag, 1992
- [107] Hutchings, I. M.: Tribology: Friction and wear of engineering materials. Cambridge (1992)
- [108] Zum Gahr, K.-H.: Microstructure and wear of materials. Elsevier, Amsterdam, 1987
- [109] Uetz, H.; Föhl, J.: Gleitverschleißuntersuchungen an Metallen und nichtmetallischen Hartstoffen unter Wirkung körniger Stoffe. Wärme und Energie 21 (1969), S. 10-18
- [110] Wahl, H.: Verschleißprobleme im Braunkohlenbergbau. Braunkohle, Wärme und Energie 5/7 (1951), S. 75-87
- [111] Wellinger, K.; Uetz, H.: Gleitverschleiß, Spülverschleiß, Strahlverschleiß unter der Wirkung von körnigen Stoffen. VDI-Forschungsheft 449B, Bd.21 (1951)
- [112] Herr, M.: Tribologisches Verhalten von ultra-feinkörnigen Hartmetallen mit verschiedenen Binderlegierungen. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg (2002)
- [113] Zum Gahr, K.-H.: Wear by hard particles. Tribology International 31 No. 10 (1998), S. 587-596
- [114] Harsha, S. et al.: Performance of Flame Sprayed Ni-WC Coating under Abrasive Wear Conditions. Journal of Materials Engineering and Performance. ASM International. 17 (2008), S. 104-110
- [115] Simm, W.; Freti, S.: Abrasive wear of multiphase materials. Wear 129 (1989), S. 105-121
- [116] Zum Gahr, K.-H.: Einfluß des Makroaufbaus von Stahl / Polymerfaserverbund-Werkstoffen auf den Abrasivverschleiß. Wear 157 (1985), S. 296-305
- [117] Engqvist, H.: Microstructural aspects on wear of cemented carbides. Dissertation. Universität Uppsala (2000)
- [118] Habig, K. H.: Zur Struktur und Orientierungsabhängigkeit der Adhäsion und der trockenen Gleitreibung von Metallen. Materialprüfung 10 (1969), S. 417
- [119] Larson-Basse, J.: Binder extrusion in sliding wear of WC-Co Alloys. Wear 105 (1985), S. 247 -256
- [120] Roebuck, B.: Terminologie, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals. J. of Refractory Metals & Hard Materials 13 (1995), S. 265-279
- [121] Firmenprospekt: Fa. Boehlerit: Hartmetall-Rohlinge und -Halbzeuge. Tungsten Carbide Finished und Semifinished Products. unter: www.boehlerit.com/Dokumente_Global/HM_Rohlinge_DE1.pdf
- [122] Laugier, M. T.: Comparison of toughness in WC-Co determined by a compact tensile technique with model predictions. Journal of Material Science Letters 6 (1987), S. 779-780
- [123] Muir, K.: Micromechanics and Microstructure of WC Hard Metals. University of Rochester-Laboratory for Laser Energetics
- [124] Oligmüller, J.: Untersuchungen zum Strahlverschleiß an mehrphasigen Verschleißschutzwerkstoffen. Dissertation. TU Clausthal (2008)
- [125] Som, A. et al.: Herstellung hochverschleißbeständiger Beschichtungen durch Plasmapulverauftragschweißen. DVS-Berichte 220 (2002), S. 138-142
- [126] Schreiber, F.: Mobiles Plasma-Pulverauftragschweißen: Erfahrungen aus der Praxis, ITSC 2002, S. 273-278
- [127] Gebert, A. et al.: Festigkeit hoch verschleißbeständiger Beschichtungen optimiert. Der Praktiker 2 (2003), S. 52-54
- [128] Winkelmann, R.: Untersuchungen zum Abrasionsverschleiß von Plasma-Pulver-Auftragschweißungen. Schweißen und Schneiden 53 (2001), Heft 12, S. 784-789
- [129] Uetz, H.: Abrasion und Erosion. Carl Hanser Verlag 1986
- [130] Harper, D. et al: Plasma transferred arc overlays reduce operating costs in oil sands processing. Proceedings International Thermal Spray Conference (2002), S. 278-283
- [131] Fa. Smith International, Rock bit with hardfacing material incorporating spherical cast carbide particles, U.S. Patent 5791422
- [132] Fa. Sandvik: Cemented carbide body with improved high temperature and thermomechanical properties, EP 0819777 B1

- [133] Badisch, E.; Kirchgaßner, M.: Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide. Surface & Coatings Technology 202 (2008), S. 6016-6022
- [134] Wesling, V.; Reiter, R.; Oligmüller, J.: Untersuchungen zum Erosionsverschleiß an schweißtechnisch hergestellten Beschichtungen. Materialwissenschaft u. Werkstofftechnik 39 (2008), No.1, S. 83-87
- [135] Hübner, A.; Schirinow, E.; Böbe, A.: Einfluss unterschiedlicher Wolframcarbidarten auf das Verschleißverhalten von Plasmapulverauftragschweißungen. Schweißen und Schneiden 62 (2010) [1], S. 18-25
- [136] Lieferzeugnis NiBSi-Pulver der Qualität 1559-02 SP329 (63-180 µm). Fa. Höganäs Belgium.
- [137] Lieferzeugnis des Grundwerkstoffes S235J0+N. Fa. Jinan Iron and Steel Company Ltd.
- [138] Pahl, M. H.; Hoffmann, T.: Qualitätssicherung in der Mischtechnik Aufbereitungstechnik 33 (1992), S. 605ff
- [139] DIN EN ISO 3954: Pulver für die Pulvermetallurgie Probenahme. Ausgabe 2007, Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [140] DIN EN ISO 4490: Metallpulver. Ermittlung der Fließdauer mit Hilfe eines kalibrierten Trichters (Hall flowmeter). Ausgabe 2001. Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [141] DIN ISO 3923 Teil 1: Metallpulver. Ermittlung der Fülldichte. Teil 1: Trichterverfahren. Ausgabe 1980, Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [142] DIN ISO 4497: Metallpulver. Bestimmung der Teilchengrößen durch Trockensiebung. Ausgabe 1991, Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [143] DIN 66165 Teil 1 und 2: Partikelgrößenanalyse, Siebanalyse: Grundlagen und Durchführung. Ausgabe 1987, Beuth-Verlag GmbH, Berlin
- [144] Beckert, M.; Klemm, H.: Handbuch der metallographischen Ätzverfahren. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 4. Auflage (1985), S. 174ff
- [145] Moore, R. L. et al.: Surface analysis of diffusion zones in multiple chemical vapor deposition coatings. J. Vac. Sc. Technol. A3 (1985), S. 2426
- [146] Steffens, H.-D. et al.: AES-Untersuchungen der Grenzflächen metallischer und metallkeramischer Schichtverbundwerkstoffe. DVS Bericht 152. DVS-Verlag, Düsseldorf, 1993, S. 444-446
- [147] Informationsmaterial: Institut für experimentelle Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Magdeburg
- [148] Lattemann, M.: Herstellung und Charakterisierung kovalent gebundener Ein- und Viellagenschichten aus dem System B-C-N-Si. Dissertation (2004), Universität Karlsruhe
- [149] Hertz, H.: Ueber die Berührung fester elastischer Körper. J. reine angewandte Mathematik 92 (1881), S. 156-171
- [150] Zimmermann, I.: Pharmazeutische Technologie. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998
- [151] Bhushan, B.: Handbook of Micro/Nanotribology. 2nd edition, CRC Press, Boca Raton, 1999
- [152] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1994
- [153] Steier, K.; Schönert, K.: Verformung und Bruchphänomene unter Druckbeanspruchung von sehr kleinen Körnern aus Kalkstein, Quarz und Polystyrol. Dechema Monographien, Band 69, 1(1972), S. 167-192
- [154] Pahl, M. H.: Zerkleinerungstechnik. 2. Auflage, Verlag TÜV Rheinland, Köln, Fachbuchverlag, Leipzig, 1993
- [155] Behncke, H.-H.: Kraft-Eindringtiefen-Verfahren. Wie vergleichbar sind Härtewerte? In VDI Berichte 1194, Härteprüfung in Theorie und Praxis, 1995, S. 33-46
- [156] Taube, K.: Messung mechanischer Kenngrößen dünner Schichten mit einer Ultramikro-Eindruckmethode. Jahrbuch der Optik und Feinmechanik, 1991, S. 269-310
- [157] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, Volume 7, 6 (1992), S. 1564-1583
- [158] Entwurf zu: ISO 14577-1: Metallische Werkstoffe Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter: Teil 1 Prüfverfahren, 6 (2001), S. 1-23

- [159] Tsui, T. Y.; Pharr, G. M.: Substrat effects on nanoindentation mechanical property measurement of soft films on hard substrates. Journal of Materials Research 14 (1999), S. 292-301
- [160] Micro Materials NanoTest User Manual. copyright of Micro Materials Ltd., Unit 3, The Byre, Wrexham Technology Park, Wrexham, LL13 7YP, United Kingdom, S. 4ff, 64ff
- [161] Bhushan, B.: Springer Handbook of Nanotechnology. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,1. Auflage, 2004, S. 526ff, 674ff, 687ff, 696ff, 707, 736
- [162] Zügner, S.: Untersuchungen zum elastisch-plastischen Verhalten von Kristalloberflächen mittels Kraft-Eindringtiefen-Verfahren. Dissertation. Universität Würzburg (2002)
- [163] http://www.memsnet.org/material/tungstencarbidewcbulk/
- [164] Oliver, W. C.; Pharr, G. M.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinement of methodology', J. Mater. Res. (2004) Vol. 19, S. 3-20
- [165] Böbe, M.: Erstellung einer Software als Desktop-Applikation mit Datenbankanbindung zur quantitativen Bestimmung der Mikrostruktur von Wolframschmelzcarbiden. Praktikumsbericht (IHK-Abschlussprüfung: Softwareentwickler für Anwendungsentwicklung). Universität Magdeburg (2008)
- [166] DIN EN ISO 6507-1: Metallische Werkstoffe Härteprüfung nach Vickers Teil 1: Prüfverfahren. Berlin. Beuth Verlag, 2006
- [167] DIN EN ISO 6508-1: Metallische Werkstoffe Härteprüfung nach Rockwell Teil 1: Prüfverfahren (Skalen A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T). Berlin. Beuth Verlag, 2006
- [168] Gladkij, P. V.; Pavlenko, A. V.: Mathematische Simulation der Teilchenbewegung und Teilchenerwärmung im Plasmalichtbogen, Avtomaticheskaja svarka, Heft 11/1998, S. 17-21
- [169] Makarenko, N. A.: Plasma-Auftragschweißen mit axialer Pulverzuführung, Avtomaticheskaja svarka, H. 12/1998, S. 52-53
- [170] Som, A.: Neue Plasmabrenner zum Plasma-Pulver-Auftragschweißen, Avtomaticheskaja svarka, H. 7/1999, S. 44-48
- [171] Firma Castolin: Verfügbare Plasmadüsen für GAP E 52 / E 54 D/DL.
- [172] Oboukhov, V.: Simulationsmodell zur Optimierung des Plasma-Pulver-Auftragschweißprozesses kreisringförmiger Beschichtungen. Dissertation. Universität Magdeburg (2003)
- [173] ASTM G65-04: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM International. Beuth Verlag
- [174] www.isaf.tuclausthal.de/de/abteilungen/verschleisspruefung/reibradverfahren-astm-g65-04/
- [175] ASTM G75-01: Standard Test Method for Determination of Slurry Abrasivity (Miller Number) and Slurry Abrasion Response of Materials (SAR Number). ASTM International. Beuth Verlag
- [176] Röthig, J.: Mineralgleitverschleißuntersuchungen an den Auftragschweißschichten 3.A-1,
 3.BI-1, 3.BI-2, 3.BI-3, 3.BII-1 und 3.BI-2+BII-1 sowie dem Grundwerkstoff S235J0+N.
 Ergebnisbericht, Fa. IRAtec GmbH (2009)
- [177] Datenblatt Technovit 4006: http://www.kulzer-technik.de/index.php/fuseaction/download/ lrn_file/pdb_ger_technovit_4006.pdf
- [178] Czichos, H.; Habig, K.-H.: Tribologie Handbuch Reibung und Verschleiß. Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden, 1992
- [179] Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, Stuttgart, 6. Auflage, 1994, S. 220-222
- [180] S. Soemantri, "The mechanismus of abrasive wear in steels." Bulk Solids Handling 14 (1994) 2, S. 361-363
- [181] Wielage, B.; Lampke, T.; Müller, T.; Weber, D.: Verifizierung numerischer Verfahren zur Modellierung abrasiver Verschleißprozesse durch Berechnung von Scratchtests. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2008, 39, No. 12, S. 963-966
- [182] www.csm-instruments.com (Produktbeschreibung: Revetest, CSM Instruments SA, Advanced Mechanical Surface Testing)
- [183] Patzelt, B., Hemmann, U.: Scratch-Test zur Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit. Mat.wiss. u. Werkstofftech. 28, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, S. 500-504 (1997)
- [184] Fleischer, G.: Zur Energetik der Reibung. Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Magdeburg 34 (1990) Heft 8, S. 55-66

- [185] Patzelt, B.: Simulation einer stoßartigen Beanspruchung mit dem Pendelfurcher. Dissertation. Universitat Magdeburg (1995)
- [186] Wielage, B.; Steinhäuser, S.; Epperlein, D.: Zusammenhang zwischen Werkstoffaufbau und Verschleißverhalten von thermisch gespritzten Schichten. DVS-Berichte 175 (1996), S. 372-374
- [187] Enders, S.: Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von spröden Schicht- und Kom paktsystemen durch Deformation kleiner Volumina. Dissertation. Universität Halle-Wittenberg (2000)
- [188] Johnson, K.: Contact mechanics. Cambridge: University Press 1989
- [189] www.vallen.de : Schallemissionsprüfung: Grundlagen Gerätetechnik Anwendungen
- [190] DIN 4672: Oberflächenrauheit, Begriffe, Oberflächen und ihre Kenngrößen. Berlin. Beuth Verlag, 1989
- [191] DIN 4768: Ermittlung der Rauheitskenngrößen Ra, Rz, Rmax mit elektrischen Tastschnittgeräten. Berlin. Beuth Verlag, 1990
- [192] DIN EN ISO 3274: Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten. Berlin. Beuth Verlag, 1998
- [193] DIN EN ISO 4287: Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren Benennungen, Definitionen und Kenngrößen. Berlin. Beuth Verlag, 1998
- [194] ASME B46.1 1-2002: Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)
- [195] DIN EN ISO 4288: Geometrische Produktspezifikation (GPS) Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit. Berlin. Beuth Verlag, 1998
- [196] Steinborn, C; Böschen, V.; Laser C.-D.: Untersuchungen zur Mischzeit und Mischgüte an einem diskontinuierlich betriebenen Mischer. Verfahrentechnisches Labor. Institut für Partikeltechnik, TU Braunschweig
- [197] Mann, A. B.; Pethica, J. B.: The effect of tip momentum on the contact stiffness and yielding during nanoindentation testing. Philosophical Magazine A, Volume 79, 3 (1999), S. 577-592
- [198] Kendall, K.; Weihs, T. P.: Adhesion of nanoparticles within spray-dried agglomerates. Journal of Physics D: Applied Physics 25 (1992), S. A3-A8
- [199] Irwan, R.; Huang, H.: Mechanical properties and fracture characteristics of cemented tungsten carbide with fine microstructure studied by nanoindentation. Int. J. Surface Science and Engineering, Vol.2, Nos. 1/2 (2008), S. 29-40
- [200] Qu, J.; Riester, L.; Shih, A. J.; Scattergood, R. O.; Lara-Curzio, E.; Watkins, T. R.: Nanoindentation characterization of surface layers of electrical discharge machined WC-Co. Material Science and Engineering A344 (2003), S. 125-131
- [201] Zambrano, G.; Prieto, P.; Perez, F.; Rincon, C.; Galinda, H.; Cota, A. L.; Esteve, J.; Martinez, E.: Hardness and morphological characterization of tungsten carbide thin films. Surface and Coatings Technology (1998), S. 323-327
- [202] Jehn, H.; Reiners, G. et al.: Charakterisierung dünner Schichten. DIN-Fachbericht 39. Berlin. Beuth Verlag, 1993, S. 134, 155, 171
- [203] Rother, B.; Vetter, J.: Plasma-Beschichtungsverfahren und Hartstoffschichten. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992, S. 171-172
- [204] Zhang, N.; Wang, V.: Dislocations and hardness of hard coatings. Thin Solid Films Vol. 214 (1992), S. 5
- [205] Keller, K.; Koch, F.: CVD-Beschichtung von Fließwerkzeugen. VDI-Z. 131 (1989) 10, S. 42-50
- [206] Weichert, R.: Anwendung von Fehlstellenstatistik und Bruchmechanik zur Beschreibung von Zerkleinerungsvorgängen. Zement-Kalk-Gips 45 (1992), S. 1-8
- [207] Nix, W. D.; Gao, H.: Indentation size effect in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. Journal of the Mechanics and Physics of Solids 46 (1998), S. 411-425
- [208] Nix, W. D.: Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques. Material Science and Engineering A 234-236 (1997), S. 37-44
- [209] Bolshakov, A.; Pharr, G. M.: Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. Journal of Material Research 13 (1998), S. 1049-1058

- [210] Backes, B.: Mikrostruktureller Einfluss auf das Indentierungsverhalten bei metallischen Werkstoffen - Experiment und Simulation -. Dissertation. Universität Erlangen-Nürnberg (2009)
- [211] Ma, Q. et al.: Size dependent hardness of silver single crystals. Journal of Material Research 10 (1995), S. 853-863
- [212] Grigorescu, C. et al.: Phase characterization in Ni alloy hard carbide composites for fused coatings. Surface and Coating Technology 77 (1995), S. 494-498
- [213] Knotek, O.; Reimann, H.; Lohage, P.: Reactions between Ni-Cr-B-Si Matrixes and Carbide Additives in Coatings during Fusion Treatment. Thin Solid Films, 83 (1981), S. 361-367
- [214] Lou, D.; Hellman, J.; Luhulima, D.; Liimatainen, J.; Lindroos, V. K.: Interactions between tungsten carbide (WC) particulates and metal matrix in WC-reinforced composites. Material Science and Engineering A340 (2003), S. 155-162
- [215] Underwood, E. E.: Quantitative stereology. Addison-Wesley series in metallurgie and materials (1970)
- [216] http://de.wikipedia.org/wiki/Korrelationskoeffizient

Anhang



Bild A1: Anwendungsbeispiele verschleißbeständiger Beschichtungen auf Wolframcarbidbasis

- (a) Schalenschneide eines Baggers aus dem Tagebau [12]
 - (b) Schaufelrad eines Schaufelradbaggers [13]
 - (c) Einsatz von Verbundplatten in Ventilatorrädern [14]



- Bild A2: Elementarzellen der Modifikationen β ''-W₂C und ϵ -W₂C des Diwolframcarbids [47] (a) geordnete rhombohedrale β ''-W₂C Phase
 - (1 W-Atome, 2 C-Atome, 3 Leerstellen im nichtmetallischen Teilgitter) (b) geordnete trigonale ε -W₂C Phase im Basisgitter
 - (1 W-Atome, 2 C-Atome, 3 Leerstellen im nichtmetallischen Teilgitter)



Bild A3: Häufigkeitsverteilungen von W-Carbidquerschnitt A_q (a) und W-Carbid-Kreisformfaktor f_c (b) von 300 Wolframcarbiden je Pulver

Prozessparameter	Probenabschnitt			
_	1.1A	1.1B	1.1C	
Schweißstromstärke I _S [A]	125	135	145	
Schweißspannung U _s [V]	27	27	27	
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35	35	
Pendelbreite b _P [mm]	15	15	15	
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	2,4	2,4	2,4	
Pulverdosierleistung [g/min]	29	29	29	
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	0,6	0,6	0,6	
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20	20	
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4	1,4	
Brennerabstand [mm]	10	10	10	
Pulverzuführung	vor LB*	vor LB	vor LB	

Tabelle A1: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Schweißstromstärke I_s auf eine WSC-haltige NiBSi-Schicht 1.1

*: Lichtbogen

Tabelle A2: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Schweißstromstärke I_s auf eine WSC-freie NiBSi-Schicht 1.2

Prozessparameter	Probenabschnitt				
	1.2A	1.2B	1.2C	1.2D	
Schweißstromstärke I _S [A]	105	120	135	145	
Schweißspannung U _S [V]	27	27	27	27	
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35	35	35	
Pendelbreite b _P [mm]	15	15	15	15	
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	2,4	2,4	2,4	2,4	
Pulverdosierleistung [g/min]	22	22	22	22	
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	0,6	0,6	0,6	0,6	
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20	20	20	
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4	1,4	1,4	
Brennerabstand [mm]	10	10	10	10	
Pulverzuführung	vor LB	vor LB	vor LB	vor LB	

Tabelle A3: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Schweißgeschwindigkeit v_s auf die WSC-haltige NiBSi-Schicht 1.3

Prozessparameter	Probena	Probenabschnitt		
	1.3A	1.3B		
Schweißstromstärke I _S [A]	150	150		
Schweißspannung U _S [V]	27	27		
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35		
Pendelbreite b _P [mm]	15	15		
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	3,8	3,3		
Pulverdosierleistung [g/min]	29	29		
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	0,6	0,6		
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20		
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4		
Brennerabstand [mm]	11	11		
Pulverzuführung	vor LB	vor LB		

Prozessparameter	Probenabschnitt		
	1.4A	1.4B	
Schweißstromstärke I _S [A]	130	130	
Schweißspannung U _S [V]	27	27	
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	55	55	
Pendelbreite b _P [mm]	15	15	
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	3,2	3,2	
Pulverdosierleistung [g/min]	29	29	
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	0,8	1	
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20	
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4	
Brennerabstand [mm]	11	11	
Pulverzuführung	vor LB	vor LB	

Tabelle A4: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Plasmagasmenge auf die WSC-haltige NiBSi-Schicht 1.4

Tabelle A5: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Pendelfrequenz f_P auf die WSC-haltige NiBSi-Schicht 1.5

Prozessparameter	Probenabschnitt		
	1.5A	1.5B	
Schweißstromstärke I _S [A]	120	120	
Schweißspannung U _S [V]	27	27	
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	55	81	
Pendelbreite b _P [mm]	15	15	
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	3,3	3,3	
Pulverdosierleistung [g/min]	29	29	
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	1,2	1,2	
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20	
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4	
Brennerabstand [mm]	11	11	
Pulverzuführung	vor LB	vor LB	

Tabelle A6: PTA-Prozessparameter zur Untersuchung des Einflusses der Art der Pulverzuführung auf die WSC-haltigen Auftragraupen 1.6 und 1.7

Prozessparameter	Auftra	agraupe
	1.6	1.7
Schweißstromstärke I _S [A]	140	140
Schweißspannung U _S [V]	27	27
Pendelfrequenz f _P [min ⁻¹]	35	35
Pendelbreite b _P [mm]	15	15
Schweißgeschwindigkeit v _s [cm/min]	2,8	2,8
Pulverdosierleistung [g/min]	29	29
Plasmagasmenge (Ar) [l/min]	0,9	0,9
Schutzgasmenge (Ar) [l/min]	20	20
Fördergasmenge (Ar) [l/min]	1,4	1,4
Brennerabstand [mm]	8	8
Pulverzuführung	vor LB	nach LB



 $\begin{array}{l} \mbox{Bild A4: Häufigkeitsverteilungen von W-Carbidquerschnitt A_q (a) und W-Carbid-Kreisformfaktor f_c (b) in den untersuchten PTA-Beschichtungen (300 W-Carbide je Beschichtung) } \end{array}$



Bild A5: Zusammenhang zwischen dem W-Carbid-Kreisformfaktor fc und dem Carbidanlösungsgrad blockiger und kugeliger WSC in ausgewählten PTA-Beschichtungen

PTA-Beschichtung	Probe ^{*1}	Masseverlust	Grundwerkstoff	Probe ^{*2}	Masseverlust
		$\Delta m [mg]$			$\Delta m [mg]$
3.A	R1	125,0	S235J0+N	R1	1975,5
	R2	150,3		R2	1994,6
	R3	169,3		R3	1883,3
3.BI-1	R 1	290,0			
	R2	293,5			
	R3	284,7			
3.BI-2	R 1	255,9			
	R2	271,0			
	R3	244,4			
3.BI-3	R 1	217,1			
	R2	184,2			
	R3	198,3			
3.BII	R 1	302,1			
	R2	289,0			
	R3	284,0			
3.BI-2+BII	R 1	145,3			
	R2	130,8			
	R3	136,3			

Tabelle A7: Masseverluste der PTA-Beschichtungen und des Grundwerkstoffes im Reibrad-Test

*1 : Probenentnahmepositionen siehe Bild 37
 *2 : Probenentnahme aus dem Grundwerkstoff erfolgte an unbeschichteten Blechen

PTA-Beschichtung.Probe	Verschleißvolumen [mm ³]				Masseverlust
	V _{vI}	V _{vII}	V _{vIII}	Vv	∆m [mg]
3.A.R2	0,63	16,71	0,63	17,97	150,3
3.BI-1.R1	1,11	35,89	0,49	37,49	290,0
3.BI-2.R1	1,82	25,60	2,13	29,55	255,9
3.BI-3.R1	1,95	14,60	0,97	17,52	217,1
3.BII.R2	1,13	30,82	0,32	32,27	289,0
3.BI-2+BII.R3	0,04	13,42	0,02	13,48	136,3

Tabelle A8: Gegenüberstellung der modellierten Volumenverluste (V $_{\rm v}$) und Masseverluste ausgewählter Proben im Reibrad-Test

Tabelle A9: Masseverluste von PTA-Beschichtungen und Grundwerkstoff im Miller-Test

PTA-Beschichtung	Probe	Masseverlust [mg] nach					
		4h	8h	12h	16h	20h	24h
3.A	M1	38,2	66,0	91,0	113,6	136,2	159,7
	M2	58,5	93,0	123,4	150,3	178,1	203,5
	M3	55,9	96,1	126,6	154,4	181,9	206,7
	M4	42,5	73,9	99,7	123,4	145,7	168,7
3.BI-1	M1	50,0	82,0	108,2	133,6	160,2	189,3
	M2	54,3	90,3	118,5	144,2	169,2	195,1
	M3	44,1	71,8	97,9	121,1	144,1	166,2
	M4	36,2	63,5	86,0	107,8	129,0	152,6
3.BI-2	M1	47,4	77,6	105,2	133,0	159,5	184,9
	M2	46,5	82,3	113,8	143,4	173,3	205,2
	M3	35,2	65,5	94,6	123,7	151,8	184,0
	M4	30,5	59,0	86,0	112,3	139,1	163,8
3.BI-3	M1	35,1	64,1	91,7	117,8	145,3	181,9
	M2	40,8	72,3	100,9	128,9	157,7	197,0
	M3	50,6	85,9	114,8	143,9	175,2	216,4
	M4	59,4	95,2	124,7	151,7	180,1	207,2
3.BII	M1	51,8	79,7	106,2	132,6	155,7	180,1
	M2	48,8	81,8	108,5	130,8	153,7	172,7
	M3	44,9	71,2	98,1	125,0	150,8	175,8
	M4	52,0	75,6	98,1	119,3	140,5	161,1
3.BI-2+BII	M1	41,3	66,3	87,0	104,0	120,8	135,5
	M2	51,2	90,0	119,6	144,1	166,7	181,7
	M3	52,3	80,3	105,6	125,5	144,8	162,0
	M4	61,2	88,3	112,6	132,0	149,4	165,8
Grundwerkstoff	M1	325,4	577,2	805,0	991,9	-	-
	M2	365,7	647,6	884,5	1066,1	-	-
	M3	280,0	520,0	720,0	886,0	-	-
	M4	251,0	467,0	651,0	790,0	-	-

Tabelle A10: Arithmetische Mittelwerte der berechneten Volumenverluste für PTA-Beschichtunge	n
in ausgewählten Versuchszeiträumen des Miller-Tests	

PTA-Beschichtung	Volumenverlust [mm ³]					
	0 - 8 h	8 - 16 h	16 - 24 h			
3.A	$7,0 \pm 1,2$	$4,5 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,3$			
3.BI-1	$6,4 \pm 1,0$	$4,1 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,4$			
3.BI-2	$5,9 \pm 0,9$	$4,7 \pm 0,3$	$4{,}7\pm0{,}5$			
3.BI-3	6,6 ± 1,2	$4,7 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,6$			
3.BII	$6,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,4$	$3,8 \pm 0,4$			
3.BI-2+BII	$6,7 \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,2$			



Bild A6: Stereomikroskopische Aufnahmen der Probe 3.BI-2.V1 nach dem Verschleißtopf-Test

PTA-Beschichtung	Probe	Masseverlust [mg] nach		
		4h	8h	12h
3.A	V1	1210	1740	2990
	V2	1270	2410	3050
	V3	1420	2180	2860
	V4	1030	1980	4210
3.BI-1	V1	720	1490	2770
	V2	890	2170	2820
	V3	1430	2010	2670
	V4	800	1940	2670
3.BI-2	V1	600	1200	2200
	V2	740	1810	2210
	V3	1080	1580	2050
	V4	1290	1890	2700
3.BI-3	V1	510	960	1730
	V2	470	1320	1670
	V3	910	1300	1670
	V4	500	1080	2040
3.BII	V1	710	1620	3120
	V2	830	2490	3220
	V3	1400	2070	2850
	V4	770	1900	2600
3.BI-2+BII	V1	470	1070	1910
	V2	540	1430	1800
	V3	750	1190	1790
	V4	1010	1470	2080
3.BI-1*	V1	1614	2512	3426
	V2	2853	3507	4366
	V3	1932	3379	3934
	V4	1233	2222	3505
3.BI-2*	V1	1130	2132	2608
	V2	913	1974	3209
	V3	1629	3219	3722
	V4	2081	2688	3342
3.BI-3*	V1	1313	1789	2442
	V2	679	1417	2372
	V3	1104	2201	2671
	V4	1361	1983	2654

Tabelle A11: Masseverluste der PTA-Beschichtungen im Verschleißtopf-Test



Bild A7: Berechnete Volumenverluste der untersuchten PTA-Beschichtungen in den drei Versuchszyklen des Verschleißtopf-Tests (Arithmetische Mittelwerte)



Bild A8: Verläufe der akustischen Emissionen AE über den Ritzweg bei Normalkräften von 30,4 N (a) und 69,7 N (b)



Bild A9: Zusammenhang zwischen den bei $F_N = 69,7$ N bestimmten Ritzbreiten und Ritzkoeffizienten μ^* der untersuchten PTA-Beschichtungen (arithmetische Mittelwerte)



Höhe der Verschleißfläche gegenüber Bezugsebene [µm]





Bild A10: Verteilung der Profiltäler und Profilspitzen auf Verschleißflächenausschnitten ausgewählter PTA-Beschichtungen nach abrasiver Beanspruchung im

- (a) Reibrad-Test
- (b) Miller-Test
- (c) Verschleißtopf-Test

Danksagung

Als erstes möchte ich Frau Prof. Dr. Doris Regener und Frau Prof. Dr. Irmhild Martinek für die unermüdliche Förderung und Unterstützung meiner Forschungsarbeit danken. Zahlreiche fachliche Diskussionen zu den Themen Werkstoffeigenschaften und Verschleiß bildeten die Basis zur Anfertigung dieser Arbeit.

Zu großem Dank bin ich auch Herrn Prof. Dr. Werner Irmer verpflichtet. Die vielen fachlichen Anregungen und Hinweise zur Thematik des Plasmapulverauftragschweißens stellten eine unverzichtbare Hilfe dar.

An dieser Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Volker Wesling von der Technischen Universität Clausthal für die Begutachtung meiner Dissertation.

Herrn Dr. Hartmut Heyse danke ich für seine hilfreichen Hinweise bei umfangreichen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop.

Für die Ermöglichung der AES-Untersuchungen danke ich Herrn Dipl.-Phys. Bernd Garke vom Institut für Experimentelle Physik der Universität Magdeburg.

Auch den Herren Dipl.-Ing. Hartmut Bosse, Dipl.-Ing. Frank Fiedler und Dipl.-Ing. Guido Kuhlemann vom Insititut für Maschinenkonstruktion der Universität Magdeburg danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung von Oberflächenmessungen.

Herrn Dr. Sergij Kozhar danke ich für seine Unterstützung bei mathematischen und softwarespezifischen Fragestellungen.

Nicht zuletzt möchte ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des IWF danken, die mich jederzeit in den unterschiedlichsten Fachbereichen unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt schließlich meiner Familie, die während dieser Zeit stets für mich da war.