INSTITUT OBERFLÄCHENTECHNIK

Lehrstuhl für Oberflächentechnik im Maschinenbau
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

# Metallisch dichtende Beschichtungen im Armaturenbau

Marvin Schulz

März 2024

**Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 79**

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
OBERFLÄCHENTECHNIK

RWTH AACHEN UNIVERSITY

# Metallisch dichtende Beschichtungen im Armaturenbau

# Metal Sealing Coatings in the Valve Industry

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Marvin Schulz

Berichter/in: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Tag der mündlichen Prüfung:18.07.2023

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 79

**Marvin Schulz**

# Metallisch dichtende Beschichtungen im Armaturenbau

Shaker Verlag
Düren 2024

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2023)

Copyright Shaker Verlag 2024
Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-9430-5
ISSN 1864-0796

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren
Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Rahmen der öffentlich geförderten Projekte „Kostengünstige Beschichtungen für Armaturen mit optimierten Reib-, Verschleiß-, und Korrosionsverhalten“ (19668 N) und „Nachbearbeitungsarme Feinstpulverbeschichtungen für den Korrosions- und Verschleißschutz im Armaturenbau“ (21927 N).

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich unterstützt und diese Arbeit ermöglicht haben. Dabei gilt mein erster Dank Frau Prof. Bobzin für die Möglichkeit am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der RWTH Aachen University zu promovieren. Ich bedanke mich zudem für das von Ihr entgegengebrachte Vertrauen und die Betreuung. Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Oechsner für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn Prof. Jacobs für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ein weiterer Dank gilt meinen Projektpartnern, die durch die spannenden Diskussionen bei den Projekttreffen mein Interesse für den Armaturenbau immer weiter festigen konnten. In diesem Zusammenhang möchte ich mich insbesondere bei Herrn Tembrink für die stets gelungene Organisation und Durchführung der Projekttreffen bedanken. Des Weiteren gilt ein großer Dank meinen Kollegen in Darmstadt vom Institut für Werkstoffkunde und Materialprüfanstalt (MPA-IfW), Herrn Dr.-Ing. Engler, Herrn Dr. rer. nat. Scheerer und Herrn Joung.

Ganz herzlich bedanke ich mich zudem bei meinen Arbeitskollegen am IOT. Ich habe immer den wissenschaftlichen Austausch geschätzt und bin mir sicher, dass die geknüpften Freundschaften auch nach meiner Zeit am Institut überdauern werden. Gerne werde ich mich an die zahlreichen witzigen Gespräche bei den täglichen Spaziergängen oder im Büro mit Herrn Dr.-Ing. Julian Hebing oder Herrn Dr.-Ing. Andreas Schacht erinnern. Besonders danken möchte ich zudem Frau Elisa Burbaum, Herrn Dr.-Ing. Martin A. Knoch, Herrn Dr.-Ing. Hendrik Heinemann, Herrn Dr.-Ing. Wolfgang M. Wietheger und Herrn Dr.-Ing. Mehmet Öte, die mir mit der stetigen Unterstützung, dem fachlichen Austausch und dem entgegengebrachten Vertrauen ermöglicht haben mich stetig weiterzuentwickeln. Herrn Dr.-Ing. Wolfgang Wietheger und Herrn Dr.-Ing. Martin A. Knoch danke ich zudem nochmals für das

Korrekturlesen meiner Arbeit. Ein weiterer Dank gilt Frau Beate Böker und Frau Andrea Kuchenbuch, die mir bei dem Kampf gegen diverse Kommaregeln zur Seite gestanden sind.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden. Ohne eure Unterstützung wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Der größte Dank gilt meiner zeitweisen unfreiwillig gewählten Sekretärin, Lebensretterin in buchstäblichen Höhen und metaphorischen Tiefen, sowie größten Unterstützerin, meiner Freundin Michelle.

## Zusammenfassung

In nahezu allen Industriezweigen werden Armaturen für die Regulation von verschiedenen Medienströmen verwendet, weshalb der Armaturenbau einer der wichtigsten Wirtschaftszweige in Deutschland darstellt. Der Armaturenmarkt ist jedoch stark umkämpft. Neuartige Beschichtungen bieten die Möglichkeit die Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit zu steigern.

In dieser Arbeit werden zwei Konzepte zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit durch die Entwicklung von thermisch gespritzten Armaturenbeschichtungen vorgestellt. Zum einen werden Festschmierstoffe in etablierte Verschleißschutzschichten des Armaturenbaus integriert und zum anderen werden nachbearbeitungsärmere Armaturenbeschichtungen entwickelt. Armaturen werden zumeist mit Hilfe eines Stellmotors betrieben, wodurch Energie bei jeder Schaltung in Form von Wärme verloren geht. Durch die Integration von Graphit und hexagonalem Bornitrid wurde die Reibung und der Verschleiß gegenüber konventionell eingesetzten Armaturenbeschichtungen reduziert. Mit Hilfe von Feinstpulvern wurden endkonturnahe Beschichtungen entwickelt, bei denen die notwendigen Oberflächengüten, ohne das kostenintensive Schleifen, durch direktes Polieren erzielt werden. Untersuchungen der Abrasionsbeständigkeit zeigen, dass die entwickelten Beschichtungen einen höheren Verschleißwiderstand als konventionelle Armaturenbeschichtungen aufweisen. Bei den festschmierstoffhaltigen Beschichtungen wird dieser erhöhte Widerstand durch die Reduktion der Schubspannungen durch die Festschmierstoffe und bei den Feinstpulverbeschichtungen durch die höhere Kohäsion der Beschichtung und den feiner verteilten Karbiden begründet. Elektrochemische Korrosions-, Erosions- und Kavitationsuntersuchungen zeigen, dass durch die Integration von Festschmierstoffen die Beständigkeit reduziert wird. Gründe hierfür sind die geringe Kohäsion der Festschmierstoffe und die zusätzlich eingebrachten Pfade, an denen der Elektrolyt in die Beschichtung eindringen kann. Durch eine Prozessentwicklung und die Integration feiner Festschmierstoffnester kann jedoch eine ausreichende Beständigkeit erzielt werden. Durch dichte Schichtstrukturen weisen die endkonturnahen Beschichtungen eine höhere Beständigkeit gegen Erosion, Kavitation und Korrosion im Vergleich zu konventionell eingesetzten Armaturenbeschichtungen bei den untersuchten Prüfbedingungen auf. Durch einen Demonstratortest wurde zudem der Einsatz der vielversprechendsten festschmierstoffhaltigen Beschichtung für den Einsatz im Armaturenbau qualifiziert.

## Abstract

In almost all industrial sectors, valves are used for the regulation of various media flows, which is why the valve production is one of the most important economic sectors in Germany. However, the valve market is highly competitive. New types of coatings offer the possibility to increase economic efficiency and competitiveness.

In this thesis, two concepts are presented for increasing the economic efficiency and competitiveness through the development of thermally sprayed valve coatings. On the one hand, solid lubricants are integrated into established wear protective coatings that are commonly used in valves, and on the other hand, valve coatings that require less post-processing steps are developed. Valves are usually controlled by an actuator, whereby energy is lost in the form of heat during each switching operation. By integrating graphite and hexagonal boron nitride, friction and wear are reduced compared to conventionally used valve coatings. By the use of powders with a finer particle size distribution, near-net-shape coatings have been developed in which the necessary surface quality is achieved by direct polishing, without the need for the cost-intensive grinding process. Abrasion resistance tests show that the developed coatings have a higher wear resistance than conventionally used valve coatings. In the case of solid lubricant containing coatings this increased resistance is attributed to the reduction of shear stresses due to the solid lubricants and in the case of the fine powder coatings due to the higher cohesion of the coating and the more finely dispersed carbides. Electrochemical corrosion, erosion and cavitation tests show that the integration of solid lubricants reduces these resistances. The reason for this is the low cohesion of the solid lubricants and the additionally introduced paths at which the electrolyte can infiltrate the coating. However, a sufficient resistance can be achieved through a process development and the integration of finer solid lubricants. Due to the dense coating structure, the near-net-shape coatings exhibit a higher resistance to erosion, cavitation and corrosion compared to conventionally used valve coatings under the investigated test conditions. A demonstrator test qualified the most promising solid lubricant containing coating for the use in the valve industry.

## Inhaltsverzeichnis


**1 Einleitung 1**

**2 Stand der Technik 5**
2.1 Aufbau, Funktionsweise und Anwendungsfelder von Armaturen 5
2.1.1 Aufbau und Funktionsweise von Armaturen 6
2.1.2 Anwendungsfelder von Armaturen 9
2.2 Belastungen im Armaturenbau 13
2.3 Konventionelle Werkstoffsysteme und Beschichtungstechnologien im Armaturenbau 22
2.3.1 Auftragschweißen 22
2.3.2 Beschichtungsabscheidungen aus der Dampfphase 25
2.3.3 Thermisches Spritzen 27
2.4 Anforderungen 37

**3 Motivation und Zielsetzung 39**

**4 Applikation und Grundcharakterisierung thermisch gespritzter Armaturenbeschichtungen 43**
4.1 Werkstoffauswahl und Pulvercharakterisierung 43
4.2 Prozessauswahl und Charakterisierung der Schichtstruktur 46
4.3 Röntgenografische Analyse der Phasenzusammensetzung 63
4.4 Untersuchung der Mikrohärte 68
4.5 Zwischenfazit zu der Applikation und Grundcharakterisierung thermisch gespritzter Armaturenbeschichtungen 72

**5 Untersuchung des tribologischen Verhaltens der Armaturenbeschichtungen im Modellversuch 75**
5.1 Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit 75
5.2 Untersuchung des tribologischen Verhaltens in Modellversuchen mit reduziertem Abstraktionsgrad 89
5.3 Zwischenfazit zu den tribologischen Untersuchungen 92

**6 Untersuchung des elektrochemischen Korrosionsverhaltens von Armaturenbeschichtungen 93**

**7 Validierung der Armaturenbeschichtungen unter anwendungsnahen Lastfällen 99**
7.1 Erosions- und Kavitationsuntersuchungen 99
7.2 Untersuchung des Reibungsverhaltens und der Gasdichtigkeit in einer Kugelhahnarmatur 105
7.3 Fazit zur Validierung der Beschichtungen unter anwendungsnahen Lastfällen 108

**8 Weiterentwicklung endkonturnaher Armaturenbeschichtungen 111**

**9 Zusammenfassung 121**

**10 Ausblick 125**

**11 Literaturverzeichnis 127**

**12 Verzeichnisse 147**
12.1 Abbildungsverzeichnis 147
12.2 Tabellenverzeichnis 153
12.3 Abkürzungsverzeichnis 155
12.4 Formelzeichen 157

**13 Anhang 159**

# 1 Einleitung

In nahezu jeder Industrie müssen Medienströme geregelt oder gesperrt werden. Armaturen erfüllen diese Aufgabe und sind nach Norm DIN EN731-1 wie folgt definiert [DIN18d]:

*„Rohrleitungsteil, das den Medienstrom durch Öffnen, Schließen oder teilweises Absperren des Durchflusskanals oder durch Teilen oder Mischen des Medienstroms beeinflusst.“*

Typischerweise werden Armaturen in Rohrleitungssysteme integriert und über eine Steuereinheit mit einem Stellantrieb betrieben. Abbildung 1 zeigt eine 3-Wege-Armatur, die zur Umlenkung von Medienströmen genutzt wird. Sollte es zu einem Fehler oder einer Wartung in einer Produktionslinie kommen, können solche Armaturen genutzt werden, um den Medienstrom umzulenken. In vielen Fällen können solche Fehler über Sensoren, die beispielsweise einen Druckabfall registrieren, erkannt werden. Die Umlenkung des Medienstroms erfolgt in diesem Fall zumeist über den Stellantrieb vollautomatisch. Industriearmaturen sind somit eine wichtige Regelungseinheit für eine Produktionsanlage. Zudem sind Armaturen essentiell für die Grundversorgung wichtiger Medienströme, wie Gas oder Fernwärme. Allein in Deutschland besitzt das Gasnetz eine Länge von 600.000 km [Sta22], bei der in einem Abstand von rund 100 km [Sch19] Gasverteiler- und Verdichterstationen angebracht sind, die auf den Einsatz von Armaturen angewiesen sind.

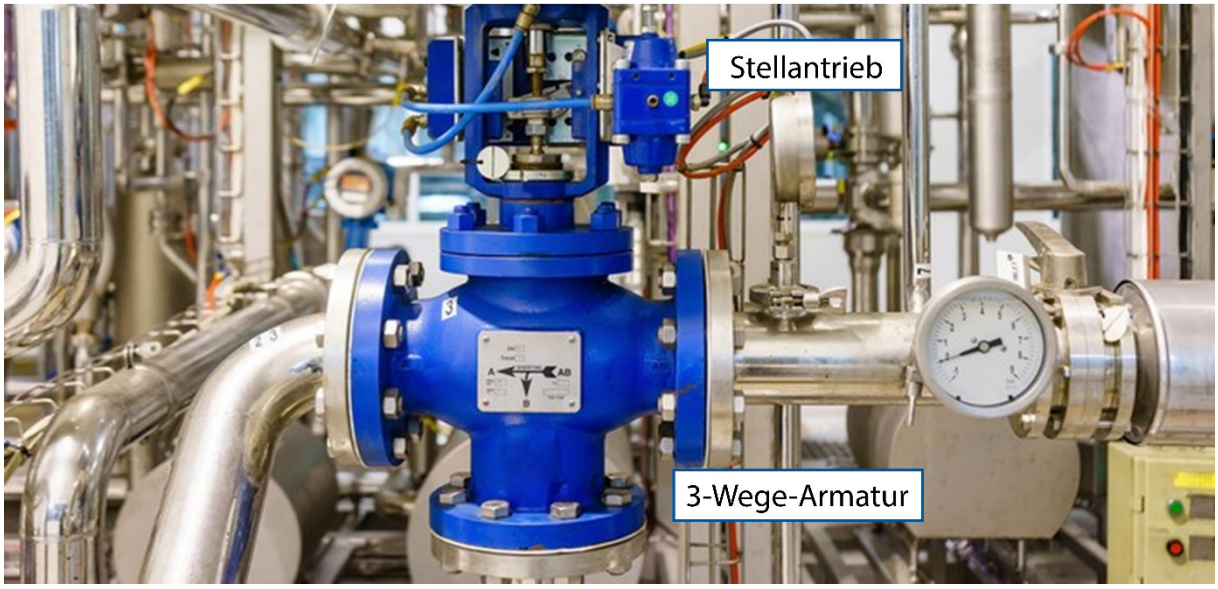



Abbildung 1: Pneumatisches 3-Wegesteuerventil in einem Dampfheizungssystem [SMC22]

Je nach zu regelndem Medium und den vorliegenden Betriebsbedingungen, z.B. Temperatur und Druck, können Ausfälle durch Verschleiß oder Korrosion resultieren. Ausfälle bedeuten in der Regel einen hohen wirtschaftlichen Schaden, da die nachgelagerte Produktionslinie zumeist ausfällt. In einer Studie aus dem Jahr 2017 wurde der weltweite volkswirtschaftliche Schaden allein durch Verschleiß auf 680 Mrd. € [HE17] bestimmt. Besonders schwerzugängliche Armaturen können bei einem Ausfall einen erheblichen Schaden verursachen. BP schätzte die Kosten für den Austausch besonders schwerzugänglicher Armaturen im Offshorebereich auf bis zu 580.000 € [WJM+01]. Neben den direkten Kosten durch den Austausch der Armatur und dem Produktionsausfall, können im Fall einer Leckage auch ökologische Schäden entstehen. Je nach Anwendungsfall werden derzeit verschiedene Werkstoffe und Prozesse zur Herstellung von Armaturen verwendet. Die gebräuchlichsten Werkstoffe sind Grauguss, Rotguss, Bronzen, Aluminiumlegierungen, Edelstähle und Kunststoffe [Kün07].

Der Armaturenbau stellt einen wichtigen Wirtschaftszweig in Deutschland dar. Laut einer Studie des Statistischen Bundesamtes aus dem Jahr 2021 lag der Umsatz der Armaturenhersteller 2018 bei 11,9 Mio. € in Deutschland [Sta21]. International belegt Deutschland im Armaturenbau mit 14,9 % des Welthandelsanteils den zweiten Rang [WSH20]. Dies verdeutlicht die große wirtschaftliche Bedeutung von Armaturen in Deutschland. Um die Wirtschaftlichkeit und Konkurrenzfähigkeit zu steigern, sind neue Werkstoffkonzepte und Prozesse im Armaturenbau notwendig. Neuartige Beschichtungen können die Lösung sein, um bei Armaturen das tribologische Verhalten im Betrieb anzupassen und zudem einen ausreichenden Schutz gegen typische Schadensformen wie z.B. Kavitation oder Erosion zu gewährleisten, ohne den Grundwerkstoff der Armaturenelemente zu ändern.

Mit dem Thermischen Spritzen (TS) werden in dieser Arbeit neuartige Beschichtungen für den Armaturenbau entwickelt und untersucht. Dafür werden vielversprechende Spritzzusatzwerkstoffe ausgewählt und mit Festschmierstoffen versetzt, um neue Kompositwerkstoffe zu entwickeln. Die aus diesen Kompositwerkstoffen hergestellten thermisch gespritzten Beschichtungen werden für ihre Eignung im Armaturenbau in tribologischen und korrosiven Versuchen analysiert. Mittels TS können 3D-geformte und große Dichtflächen direkt beschichtet werden. Zudem lassen sich mit diesem Beschichtungsverfahren Werkstoffsysteme, die schmelzmetallurgisch nicht herstellbar sind, applizieren. Insbesondere die Integration von Festschmierstoffen stellt eine Möglichkeit dar das tribologische Verhalten anzupassen. Das

primäre Ziel dieser Arbeit ist Beschichtungen mit reibungsreduzierender Wirkung und vereinfachter Nachbearbeitung bei erhöhtem Verschleiß- und Korrosionswiderstand zu entwickeln sowie das Korrosions- und Verschleißverhalten zu analysieren und diese Beschichtungen für den Einsatz im Armaturenbau zu qualifizieren. Dieser Nachweis erfolgt in mehrstufigen Tests mit sinkendem Abstraktionsgrad. Einfache Modellversuche im Stift-Scheibe-Tribometer gegen einen $Al_2O_3$-Gegenkörper werden genutzt, um die Abrasionsbeständigkeit der Beschichtungen zu bewerten. Im Armaturenbau werden zumeist die im tribologischen Kontakt stehenden Dichtflächen mit derselben Beschichtung appliziert. Um das Reibungsverhalten zielführend zu analysieren, wurden Verschleißuntersuchungen mit den WC/CoCr- und $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen durchgeführt, bei denen der Gegenkörper mittels TS mit WC/CoCr beziehungsweise $Cr_3C_2$/NiCr beschichtet wurde. Diese Versuche werden im Folgenden als tribologische Versuche mit artgleichem Kontakt definiert und wurden von der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Darmstadt und dem Institut für Werkstoffkunde (MPA-IfW) im Rahmen eines gemeinsamen Projektes durchgeführt. Das Verhalten der vielversprechendsten Beschichtung wurde zudem in einer realen Armatur analysiert.

# 2 Stand der Technik

In Armaturen wird durch Reibung bei jedem Schaltvorgang ein Teil der für die Schaltung notwendigen Energie in Wärme dissipiert. Diese Schaltverluste reduzieren die Wirtschaftlichkeit der Armaturen im Betrieb. Im kontinuierlichen Regelbetrieb können diese Schaltverluste aufgrund der vielen Schalt- und Regelvorgänge besonders ausgeprägt sein. Insbesondere Armaturen, bei denen die Schaltung über eine rotatorische Bewegung des Regelkörpers durchgeführt wird, z. B. Kugelhahnarmaturen oder Drehstellventile, weisen hohe Schaltverluste auf. Durch die Integration von Festschmierstoffen sollen die Reibung und damit die Schaltverluste reduziert werden. Zur Erreichung des Ziels werden in diesem Kapitel die Grundlagen der hochbelasteten Armaturen, der verwendeten TS-Verfahren und der Spritzzusatzwerkstoffe dargestellt, um daraus die Anforderungen an die thermisch gespritzten Beschichtungen abzuleiten und geeignete Werkstoffsysteme und Prozesse auszuwählen. Der Stand der Technik bildet somit die Basis für die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Entwicklung mit Hilfe des Thermischen Spritzverfahrens von Beschichtungen für den Einsatz im Armaturenbau.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden der Aufbau und die Funktionsweise von Armaturen erläutert. Es wird aufgezeigt, in welchen Bereichen die Armaturen Anwendung finden und welchen Belastungen sie im Betrieb ausgesetzt sind. Im Anschluss erfolgt eine Darstellung der derzeit eingesetzten und der neuentwickelten Werkstoffsysteme. Es werden die eingesetzten Verfahrensvarianten des Thermischen Spritzens dargestellt und die Grundlagen zur Bewertung des tribologischen und korrosiven Verhaltens erörtert. Abschließend erfolgt eine Auflistung der Anforderungen an thermisch gespritzte Beschichtungen für den Einsatz im Armaturenbau.

## 2.1 Aufbau, Funktionsweise und Anwendungsfelder von Armaturen

Per Definition werden unter dem Begriff Armatur alle Komponenten in einem Rohrleitungssystem bezeichnet, die Medien regeln oder sperren [DIN18d]. Aufgrund der Vielzahl an zu regelnden Medien und Betriebsweisen wurden unterschiedliche Armaturen entwickelt. Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht der Grundbauformen gegeben. Ein Kugelhahn, welcher in der Industrie häufig verwendet wird, wurde in dieser Arbeit als Demonstratoranwendung ausgewählt. Dieser wird daher in diesem Kapitel genauer beschrieben.

### 2.1.1 Aufbau und Funktionsweise von Armaturen

Bei allen Armaturen erfolgt die Regulation beziehungsweise Absperrung durch eine translatorische oder rotatorische Bewegung des Abschlusskörpers oder durch eine Verformung einer Membran gegen eine Sitzfläche. Die grundlegende Unterscheidung der Armaturen erfolgt nach der Strömungsrichtung des Mediums und der Bewegung des Abschlusskörpers [DIN18d]. Bei der translatorischen Bewegung des Abschlusskörpers wird zwischen einem Schieber – Strömungsrichtung des Mediums ist senkrecht zur Bewegungsrichtung des Abschlusskörpers – und einem Ventil – Strömungsrichtung des Mediums ist kollinear zur Bewegungsrichtung des Abschlusskörpers – unterschieden. Durchströmt das Medium den Abschlusskörper bei einer rotatorischen Bewegung des Abschlusskörpers wird diese Armatur per Definition als Hahn deklariert, wohingegen bei einer Umströmung des Abschlusskörpers die Armatur als Klappe definiert ist. Eine Armatur, bei der eine Verformung des Abschlusskörpers, stattfindet wird als Membranarmatur deklariert. Innerhalb dieser Armaturenklassen sind verschiedene Ausführungen vorhanden. In Abbildung 2 sind die grundlegenden Formen schematisch dargestellt.

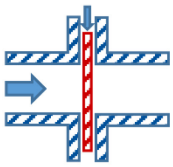
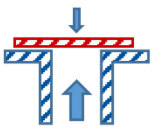
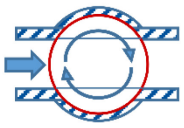
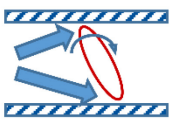
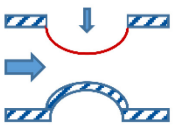
| Arbeitsweise des Regelkörpers | Geradlinige Bewegung | | Drehung um eine Achse senkrecht zur Strömungsrichtung | | Deformation eines flexiblen Bauteils |
|---|---|---|---|---|---|
| Strömungsrichtung zur Sitzoberfläche | Senkrecht zur Arbeitsbewegung des Regelkörpers | Parallel zur Arbeitsbewegung des Regelkörpers | Durch den Regelkörper | Um den Regelkörper | Ja nach Ausführung |
| Schemadarstellung |  |  |  |  |  |
| Grundbauart | Schieber | Ventil | Hahn | Klappe | Membranarmatur |
| Strömungsrichtung des Mediums<br>Arbeitsbewegung des Regelkörpers | | | Regelkörper<br>Armaturengehäuse | | |

Abbildung 2: Grundbauarten der Armaturen nach [DIN18d]

In dieser Arbeit wird eine Kugelhahnarmatur als Demonstratoranwendung untersucht, weshalb im Folgenden eine Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise erfolgt. Für detaillierte Informationen sei auf die in diesem Kapitel verwendeten Referenzen [Thi97, Stä20, Sti91] verwiesen. Abbildung 3 zeigt den schematischen Aufbau einer Kugelhahnarmatur. Jede Kugelhahnarmatur besteht aus vier fundamentalen Bestandteilen:

1) Einer Schaltkugel, die vom Medium durchströmt werden kann und den Regelkörper darstellt.
2) Einem oder zwei Sitzringen, die im Kontakt zum Regelkörper die Dichtigkeit der Armatur gewährleisten.
3) Einem Gehäuse, das auch als Anschlusskörper bezeichnet wird.
4) Einer Schaltwelle über welche die Schaltung mit Hilfe eines Aktuators oder im Handbetrieb betätigt wird.

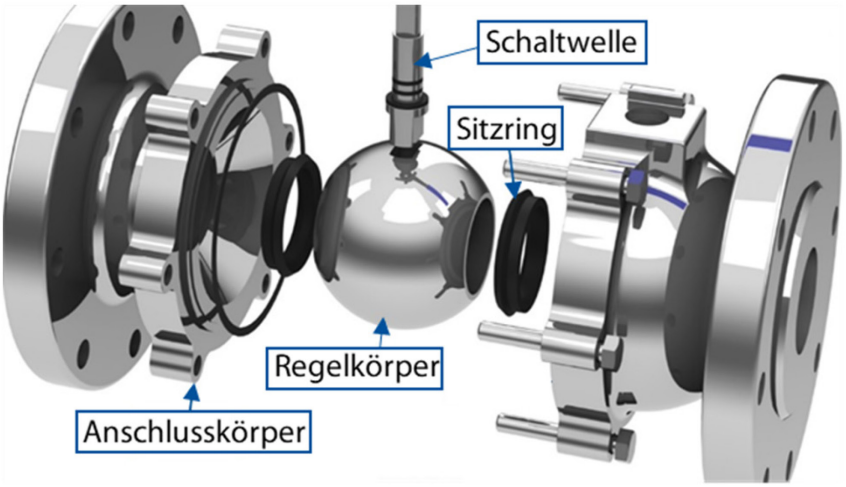



Abbildung 3: Aufbau einer schwimmenden Kugelhahnarmatur nach [EOG21]

Konventionelle Kugelhähne weisen einen Hohlraum zwischen Schaltkugel und Gehäuse auf, den sogenannten Totraum. In diesem Bereich kann es zu einer Ablagerung und Sedimentation des Mediums kommen. Insbesondere bei geringen Schaltzyklenzahlen können Medien auskristallisieren, sich verfestigen und nachfolgende Schaltungen erschweren. Bei temperaturbedingten Volumenänderungen des im Totraum befindlichen Mediums können zudem Schädigungen durch einen Druckaufbau auftreten. Des Weiteren kann es an dem stehenden Medium zu einem mikrobiologisch induzierten Angriff von Pilzen und Bakterien kommen, weshalb für viele Anwendungen ein Einsatz von totraumbehafteten Armaturen aus gesundheitstechnischen Gründen vermieden werden muss.

Zur Vermeidung von Toträumen können halbseitige Schalen, die den Totraum zwischen Schaltkugel und Gehäuse ausfüllen, verwendet werden. Durch die größere Auflagefläche kann jedoch die Reibung erhöht werden und ein Verklemmen bei temperaturbedingten Dehnungen auftreten. Zudem besteht die Möglichkeit, dass das Medium zwischen die Schale und das Gehäuse gelangt. Daher sind bei kunststoffbasierten Dichtsystemen auch Kompaktbauformen vorhanden, bei denen ein Kunststoff, meist Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Perfluoralkoxy (PFA), die Rohrinnenseite und die Gehäuseschale nahtlos abdichtet. Konstruktiv können zudem Entlastungsbohrungen vorgesehen werden, um das Medium aus den Toträumen zu entfernen.

Hinsichtlich der Bauform werden schwimmende und geführte Kugelhahnarmaturen unterschieden. Bei der schwimmenden Bauform wird die Schaltkugel durch einen vor- und nachgelagerten Sitzring in Position gehalten. Solche Bauformen ermöglichen einen schnelleren Austausch der Schaltkugel und sind in der Industrie vermehrt zu finden. Dem gegenüber stehen die zweiteiligen Bauformen, bei denen die Kugel über einen der Schaltwelle gegenüberliegenden Zapfen geführt wird, weshalb nur ein Sitzring zur Abdichtung notwendig ist.

Durch das Öffnen der Kugelhahnarmatur hebt sich die Schaltkugel vom Sitzring ab, wodurch es zu einer Teilströmung im entstehenden Ringspalt kommt. Eine Wirbelbildung und Ablöseerscheinungen im Leitrohr werden durch die Umströmung der Schaltkugel unterdrückt. Schwingungen werden beim Schaltvorgang durch diesen Mechanismus vermieden, was eine genaue Betätigung der Armatur ermöglicht. Zudem zeichnen sich Kugelhahnarmaturen durch ihre sehr geringen Druckverluste in der geöffneten Stellung aus. Viele Kugelhahnarmaturen werden zudem mit einem leistungsfähigen Stellmotor betrieben. Durch den sehr kurzen Schaltweg von $\alpha = 90°$ bei einer Durchgangsarmatur kann in Kombination mit dem Stellmotor eine sehr schnelle Schließung der Armatur ermöglicht werden. Durch die robuste Bauweise ist ein Schnellschluss mit bis zu 70 % des maximalen Differenzdrucks möglich. Bei einer Klappe beispielsweise kann solch ein Schnellschluss zu einem starken kavitativen Schaden führen, weshalb bei Klappen ein Schnellschluss bis zu 80 % der Schließfläche durchgeführt wird, ehe die letzten 20% der Schließung deutlich langsamer erfolgen. Der Verlust des Mediums beim langsamen Schließen wird dabei als wirtschaftlicher Schaden in Kauf genommen. Die größten Nachteile der Kugelhahnarmaturen sind die hohen Investitionskosten, der höhere Bauraum der Kugel mit der fast zweifachen Größe der Kugel im Vergleich zur Nennweite des Leitrohrs und

die Schaltverluste. Letzteres soll durch die in dieser Arbeit entwickelten Beschichtungen reduziert werden und ist ein Teilaspekt dieser Arbeit.

### 2.1.2 Anwendungsfelder von Armaturen

In fast jedem Industriezweig finden Armaturen Anwendung. Die wichtigsten Einsatzgebiete können nach den Regelwerken des deutschen Vereins des Gas- und Wasserfaches (DVGW) unterteilt werden:

- Absperren von Medienströmen: Das Absperren von Medienströme ist eines der häufigsten Einsatzgebiete von Armaturen. Für Nennweiten bis $d_N \leq 300$ mm werden hauptsächlich Schieber und darüber hinaus die kostenintensiveren Klappen verwendet. (DVGW W 232)
- Regeln von Medienströmen: Bei der Regulierung von Medienströmen wird zwischen der Druckregelung, bei der ein konstanter Solldruck gehalten werden soll, und der Wasserstandsregelung, bei der ein gewisser Sollfüllstand gehalten werden soll, unterschieden. Eine vielverwendete Armatur für diesen Bereich ist der Kugelhahn. (DVGW W 335)
- Sperrung von Rückströmen: In vielen Anwendungen darf ein Medienstrom nur in eine Richtung fließen. In diesem Fall finden Rückschlagklappen und -ventile Anwendung. (DVGW W 332)
- Be- und Entlüftung: Das gezielte Ablassen von Medien zur beispielhaften Vermeidung eines Überdrucks wird zumeist mit Hilfe von Ventilen gewährleistet. (DWGW 334 oder 400)

Das Belastungskollektiv ist je nach Anwendungsfall unterschiedlich. Wasserdampf gehört zu den am häufigsten zu regulierenden Medien. Im Folgenden werden die Belastungen am Fallbeispiel von Armaturen im Dampfkraftbereich beschrieben.

#### Dampfkraftwerke

Durch Änderungen in der Energiepolitik, den höheren Stromgestehungskosten und den Anstieg der Energienachfrage sind Hersteller von Dampfkraftwerken gezwungen den Wirkungsgrad ihrer Anlagen zu erhöhen. Dazu werden stetig höhere Dampftemperaturen und -drücke verwendet [SKS+05]. Zudem hat sich die Betriebsweise von Kraftwerken verändert. Durch Gesetze wie dem Erneuerbare-Energien-Gesetz müssen erneuerbare Energien vorrangig eingespeist werden. Kraftwerksbetreiber sind dadurch gezwungen, die Anlagen, welche ursprünglich für den Grundlastbetrieb ausgelegt waren, alternierend zu betreiben [KBL+12].

Durch die volatile Energieeinspeisung der erneuerbaren Energien werden konventionelle Kraftwerke schnell hoch- und heruntergefahren. Bei diesem Vorgang werden die Dampfleitungen und Armaturen großen Druck- und Wärmebelastungen ausgesetzt, weshalb vorzeitige Schäden an Armaturen und ein Anstieg der Betriebs- und Wartungskosten bei diesen Kraftwerken beobachtet werden [KBL+12]. Aufgrund dieser neuen Betriebsweise stellt die Entwicklung neuer Werkstoffe bei Dampfkraftwerken einen neuen Forschungsschwerpunkt dar [SKS+05]. Insbesondere die Applikation neuer oxidationsbeständiger Beschichtungen steht dabei im Fokus der Forschung [SKS+05]. Die Anforderungen an diese Beschichtungen richten sich nach den Betriebsweisen und variieren bei den Betriebstemperaturen von $T = 220\ °C$ [LJZ12] bis $T = 675\ °C$ [VLP+13] und bei den Betriebsdrücken von $p = 3{,}7\ MPa$ [LSB+14] bis $p = 26{,}2\ MPa$ [How06]. Dabei sind die Armaturen für den Einsatz von bis zu $t = 15$ Jahre ausgelegt [MP00].

Konventionelle Armaturenbeschichtungen in diesem Anwendungsfeld sind auftraggeschweißte Kobalthartlegierungen [WW96]. Diese Beschichtungen haben sich aufgrund der hohen Beständigkeit gegen abrasiven und adhäsiven Verschleiß bewährt. Letzteres ist insbesondere aufgrund der hohen vorliegenden Flächenpressungen zwischen dem Sitzring und dem Regelkörper von Bedeutung. Aufgrund der zusätzlichen hohen Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit haben sich in diesem Anwendungsfeld vornehmlich Beschichtungen des Typs Co27Cr5W1C durchgesetzt [Bir10]. Durch die neuen Betriebsweisen können jedoch vermehrt Risse an den Armaturenbeschichtungen beobachtet werden. Diese zeigen je nach Betriebsweise einen kohäsiven Schaden [JA19, VLP+13] oder ein adhäsives Schichtversagen am Interface zum Substrat auf [LSB+14]. Abbildung 4 zeigt beispielhaft ein adhäsives Schichtversagen eines Schichtsystems aus Kobalthartlegierungen nach einer Betriebszeit von $t = 60.000\ h$ zur Regulation von Heißdampf bei einer Temperatur von $T = 566\ °C$ und einem Druck von $p = 3{,}66\ MPa$. Durch die Aufheiz- und Abkühlvorgänge wurde eine Delamination zwischen dem Substrat aus X10CrMoVNb9-1 und einer Beschichtung aus Co27Cr5Mo0,2C beobachtet. Solche Delaminationen sind bei auftraggeschweißten Kobalthartlegierungen typisch und können auf Spannungen durch die Diskrepanz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrats und der Kobalthartlegierung zurückgeführt werden [BLB07, WRP+00]. Schichtausbrüche können in nachgelagerte Anlagen gelangen und den Betrieb behindern oder im schlimmsten Fall schädigen.

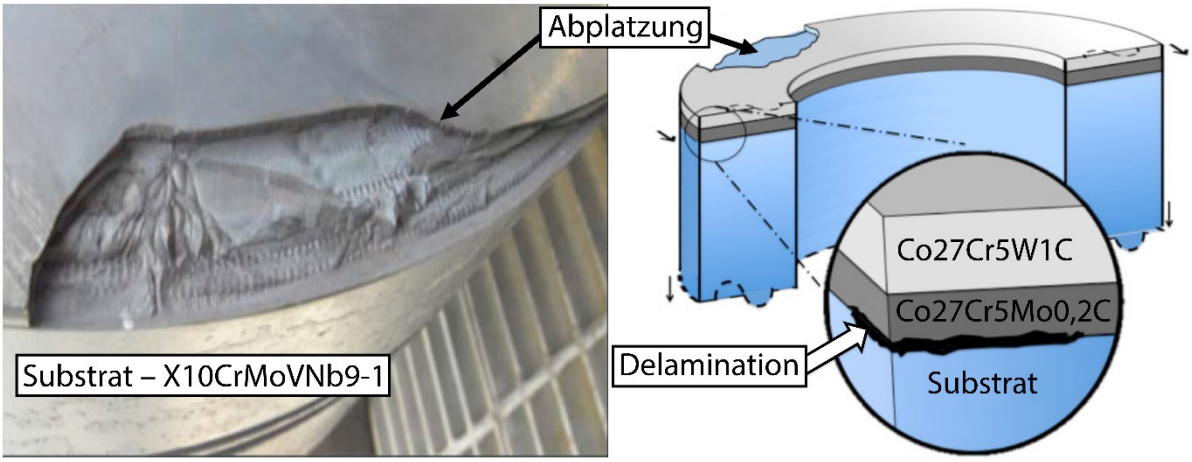



Abbildung 4: Abplatzung einer Kobalthartlegierung nach einer Betriebszeit von t = 60.000 h zur Regulation von Heißdampf bei einer Temperatur von T = 566 °C und einem Druck von p = 3,66 MPa nach [LSB+14]

In einer im Jahr 2000 durchgeführten Studie wurden alternative Werkstoffsysteme für Schieber im Heißwasserdampfbetrieb bei T = 550 °C und p = 18 MPa untersucht [MP00]. Betrachtet wurden ein nitrierter X20CrMoV121-Stahl, eine auftraggeschweißte Hartlegierung aus Co27Cr5W1C sowie thermisch gespritzte Cermetbeschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr, keramische Schichtsysteme aus $Al_2O_3$, $Cr_2O_3/TiO_2$ und $Cr_2O_3/TiO_2/SiO_2$ und eine metallische Beschichtung aus NiCrAlY. Um das Verschleißverhalten zu untersuchen, wurden die Beschichtungen im Schwing-Verschleiß-Tribometer bei einer Last von F = 100 N, einer Temperatur von T = 550 °C und einer Prüfzeit von t = 3 h getestet. Die Beschichtungen wurden gegen eine Co27Cr5W1C -Beschichtung geprüft. Der Hubweg in diesem Test betrug h = 2 mm bei einer Frequenz von f = 25 Hz. Insbesondere durch die thermisch gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr und $Cr_2O_3/TiO_2$ konnte ein hoher Verschleißwiderstand gewährleistet werden. Die Variante aus $Cr_2O_3/TiO_2$ wies den geringsten Verschleiß auf. Jedoch zeigt diese Beschichtung lediglich einen geringen Widerstand bei thermischen Wechselbelastungen, weshalb eine mittels Detonationsspritzens applizierte $Cr_2C_3$/NiCr-Beschichtung sich für diese Anwendung als am vielversprechendsten erweist. Im Gegensatz zum Auftragschweißen kann durch die geringe thermische Belastung des Substrats ein Verzug vermieden werden, weshalb sich thermisch gespritzte Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr als Alternative zu auftraggeschweißten Kobalthart-legierungen im Dampfbetrieb teilweise bereits durchgesetzt haben [MP00].

Vernhes et al. [VLP+13] führten tiefergehende Untersuchungen zu dem Verschleißverhalten von $Cr_3C_2$/NiCr–Beschichtungen auf Absperrkugelhähnen zur Regulation von überkritischem Wasserdampf bei einer Temperatur von T = 675 °C und einem Wasserdampfdruck von p = 15 MPa durch. Sie beobachteten an einer Kugel nach einem einjährigen Betrieb ein kohäsives Versagen der Beschichtung, siehe Abbildung 5. Sie führen die Rissbildung auf Karbidausscheidungen zurück, die während der Thermoschockbelastung entstehen. Dieser Vorgang sorgt für eine Versprödung der Beschichtung. Durch prozessbedingte Eigenspannungen und überlagerte thermische und mechanische Spannungen im Betrieb, werden Risse initiiert. Abbildung 5 zeigt, dass sich die Risse vornehmlich an Poren und Partikelgrenzen im Gefüge ausbreiten.

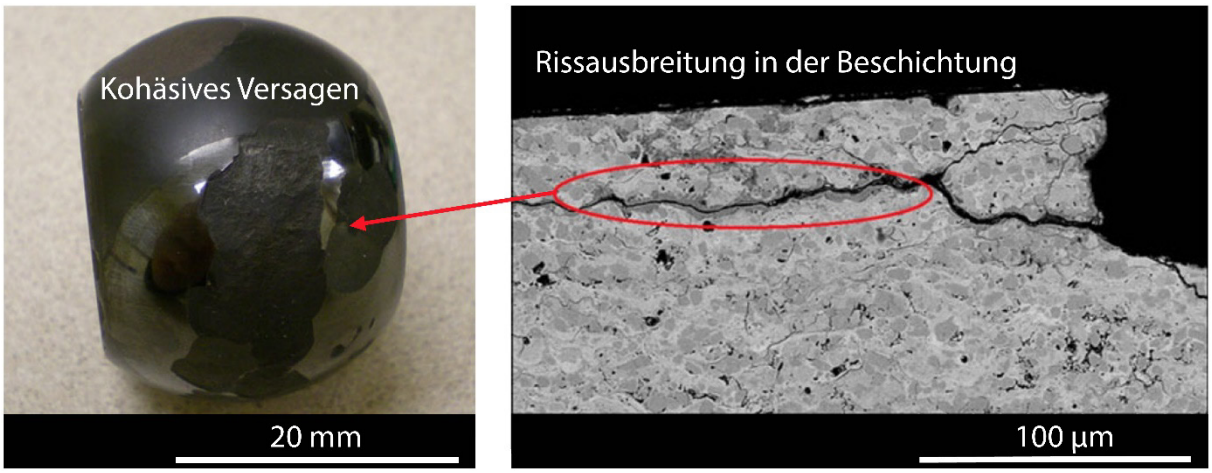



Abbildung 5: Kohäsives Versagen einer HVOF-gespritzten $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung nach einjährigem Betrieb in Heißdampf [VLP+13]

Für den Kohlenstoff, der die Karbidausscheidungen ermöglicht, werden zwei Quellen vermutet: Zum einen werden Chromkarbide teilweise aufgelöst, wodurch der Kohlenstoffgehalt innerhalb der Beschichtung variiert. Zum anderen wird dieser im Herstellungsprozess über den kohlenstoffreichen Brennstoff eingebracht. Der Kohlenstoff wird durch die schnellen Abkühlraten beim TS zwangsgebunden und kann durch die nachfolgenden thermozyklischen Belastungen zur Bildung von Ausscheidungen beitragen.

Die dargestellten Forschungsergebnisse zeigen, dass Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr einen hohen Schutz in Armaturen zur Regulation von Wasserdampf bieten. In [VLP+13] wird jedoch

auch aufgezeigt, dass bei thermozyklisch beanspruchten Armaturen zur Wasserdampfregulation thermisch gespritzte und eingeschmolzene NiWCrBSi-Beschichtung einen höheren Schutz liefern.

Die Untersuchungen zeigen, dass Thermisches Spritzen ein vielversprechendes Verfahren für den Schutz von hochbelasteten Armaturen sein kann. Die entwickelten Beschichtungen müssen jedoch dafür unter Einbezug des tribologischen und korrosiven Verhaltens entwickelt werden, um einen ausreichenden Schutz in Armaturen zu gewährleisten.

## 2.2 Belastungen im Armaturenbau

Eine Hauptanforderung an Armaturen ist die Dichtigkeit im Betrieb über mehrere Jahre zu gewährleisten. Neben der Vorspannung werden durch den Druck des Mediums hohe Pressungen zwischen dem Regelkörper und dem Sitzring erreicht. Daher müssen die verwendeten Werkstoffe im Armaturenbau insbesondere einen hohen Verschleißwiderstand aufweisen. Bei der Regelung von korrosiven Medien ist zudem eine hohe Korrosionsbeständigkeit notwendig. In vielen Fällen liegen Korrosion und Verschleiß überlagert vor, wodurch der Verschleiß und die Korrosion jeweils zusätzlich begünstigt werden. Durch die hohen Pressungen entsteht zumeist eine hohe Reibung, die sich direkt auf die Wirtschaftlichkeit der Armatur auswirkt. In vielen Fällen erfüllen weichdichtende Werkstoffsysteme, wie PTFE, die Anforderungen. Bei höheren Belastungen, wie z.B. erhöhten Betriebstemperaturen oder -drücken, werden jedoch zumeist metallische dichtende Werkstoffsysteme, bei denen die Dichtflächen aus einem Metall bestehen, verwendet. Häufig werden hierfür Beschichtungen genutzt, wobei Sitzring und Regelkörper zumeist mit derselben Beschichtung appliziert werden. In den folgenden Absätzen werden die Grundlagen von Verschleiß, Reibung und Korrosion mit Bezug zum Armaturenbau vorgestellt.

### Verschleiß

Bei der Schaltung einer Armatur tritt nahezu unvermeidlich Verschleiß auf. Verschleiß ist dabei wie folgt definiert [DFS+02]:

*„Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch tribologische Beanspruchungen, d. h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.*“

Je nach tribologischer Beanspruchung können verschiedene physikalische und chemische Wechselwirkungen auftreten. Diese Wechselwirkungen werden unter dem Begriff Verschleißmechanismen zusammengetragen und können nach [DFS+02] in vier Formen unterschieden werden, siehe Abbildung 6.

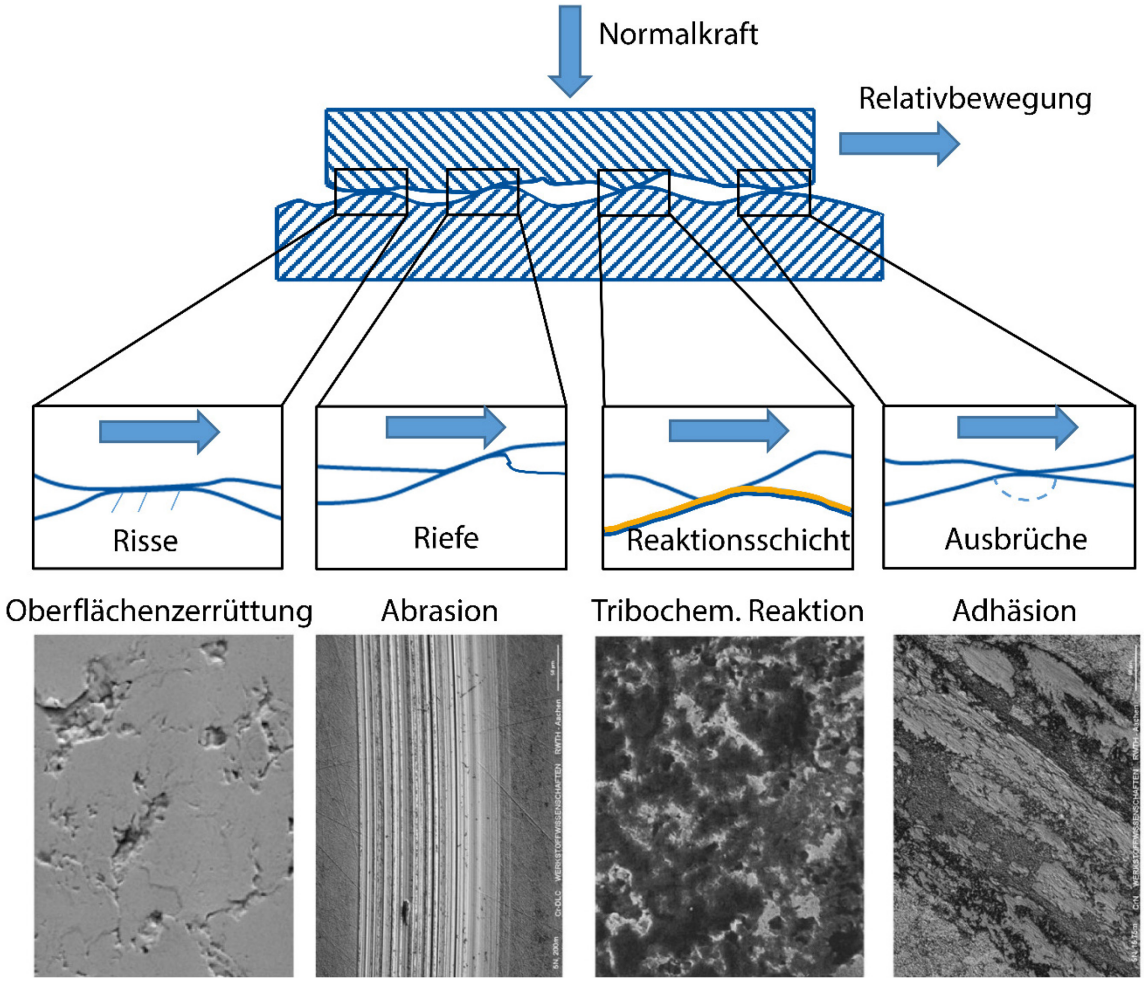



Abbildung 6: Schematische Darstellung der Verschleißmechanismen und entsprechende Verschleißbilder nach [Bob13]

In tribologischen Systemen müssen die in Kontakt stehenden Oberflächen, die mit der Relativbewegung der Kontaktpartner eine Werkstoffbeanspruchung verursachen, Kräfte aufnehmen. Durch die zumeist periodische Beanspruchung kann es in diesem Fall zu einer Schadensakkumulation im Sinn einer Werkstoffermüdung in der Randzone kommen, die zu einer Rissbildung führt und eine Oberflächenzerrüttung zur Folge hat.

Befinden sich zwei Gegenkörper in Kontakt, bei dem einer der beiden tribologischen Kontaktkörper deutlich rauer und härter ist, dringt dieser in den weicheren Werkstoff ein und

verursacht durch die Relativbewegung verschiedene Abtragungsprozesse, die als Abrasion bezeichnet werden. Nach Zum Gahr können diese Abtragungsprozesse weiter in Mikropflügen, Mikroermüden, Mikrospanen und Mikrobrechen unterteilt werden [Zum82].

Stehen zwei Gegenkörper mit ähnlichen Bindungsmechanismen [MBB11] in Kontakt können durch die hohe Pressung und Reibungswärme Oberflächendeckschichten durchbrochen werden [Gee87]. Bei diesem Vorgang können lokale Grenzflächenbindungen entstehen, die eine höhere Festigkeit als die Bindung innerhalb der Kontaktpartner besitzen. Folglich kann es durch die Relativbewegung zu einem Bruch unterhalb der Oberfläche des Kontaktpartners mit der schwächeren Bindung kommen, wodurch ein Materialübertrag von einem auf den anderen Kontaktpartner stattfindet. Diese Verschleißform wird als adhäsiver Verschleiß bezeichnet.

Durch die tribologischen Belastungen können auch chemische Reaktionen mit dem Umgebungsmedium und/oder dem Zwischenstoff auftreten. Solche Vorgänge werden als tribochemische Reaktionen bezeichnet. Bei diesem Vorgang kommt es zu einer stofflichen Veränderung der Oberfläche. Durch die mechanische Belastung werden die obersten Reaktionsschichten abgetragen und hochenergetische Oberflächenbereiche freigelegt. An solchen Bereichen mit einer erhöhten Reaktionsbereitschaft finden bevorzugt tribochemische Reaktionen statt und können die Bildung häufig beobachteter Oxidinseln in der Verschleißspur erklären. Solche Reaktionsprodukte sind zumeist sehr hart und spröde, wodurch solche Bereiche im tribologischen Kontakt ausbrechen können. Diese Partikel verbleiben zumeist in der Verschleißspur und können einen Drei-Körper-Kontakt verursachen, der den abrasiven Verschleiß wiederum begünstigt [DSI94].

**Reibung:**

Bei jeder Schaltung einer Armatur wird ein gewisser Anteil der Schaltenergie in Wärme dissipiert. Grund hierfür ist die entstehende Reibung zwischen den Kontaktflächen. Reibung wird in [DFS+02] wie folgt definiert:

*„Reibung ist eine Wechselwirkung zwischen sich berührenden Stoffbereichen von Körpern. Sie wirkt einer Relativbewegung entgegen. Bei äußerer Reibung sind die sich berührenden Stoffbereiche verschiedenen Körpern, bei innerer Reibung ein und demselben Körper zugehörig.“*

Die innere Reibung beschreibt die Vorgänge auf atomarer Ebene durch Verformungsvorgänge an beispielsweise Versetzungsgrenzen eines Kristallgitters oder zwischen Polymerketten bei der Scherung innerhalb von polymeren Festschmierstoffen. Die äußere Reibung hingegen stellt den Widerstand gegen eine Bewegung von zwei Kontaktflächen dar. Innere und äußere Reibungsvorgänge beruhen auf Energietransformationsprozesse und sind als Reibungsmechanismen deklariert. In der Fachliteratur, z.B. [CH15], werden vier solcher Mechanismen unterschieden:

- Adhäsion und Scheren:
  Energietransformation durch die Bildung und Auflösung von Adhäsionsbindungen in der Kontaktfläche [CH15].
- Plastische Deformation:
  Energietransformation durch dissipative Prozesse durch die plastische Deformation der in Kontakt stehenden Flächen [GE25].
- Furchung:
  Energietransformation basierend auf dissipativen Furchungsvorgängen. Diese können durch das Eindringen einer Rauheitsspitze eines Gegenkörpers in einen weicheren Kontaktkörper – als Gegenkörperfurchung definiert – oder durch ein in der Kontaktfläche eingebetteten Verschleißpartikel – als Teilchenfurchung definiert – resultieren.
- Elastische Hysterese und Dämpfung:
  Energietransformation durch den Auf- und Abbau von Spannungs- und Schwingungsfeldern.

Die beschriebenen Energiedissipationsvorgänge resultieren neben der Emission akustischer Wellen [GS73] maßgeblich in der Entwicklung von Wärme. Zur Beschreibung des Reibungszustandes dient das Amontons'sche Reibungsgesetz. Amonton postulierte, dass die Reibungskraft $F_R$ sowohl von der Relativgeschwindigkeit als auch der Reibungsfläche unabhängig ist, jedoch proportional von der Normalkraft abhängt:

Formel 1: Amontons'sches Reibungsgesetz

$$F_R = \mu \cdot F_N$$

$F_R$: Reibungskraft

$F_N$: Normalkraft

$\mu$: Reibungskoeffizient

Durch den Einsatz von Schmierstoffen treten in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit verschiedene Reibungszustände auf. Diese Reibungszustände wurden erstmals von Stribeck et al. in Relation zu den Relativgeschwindigkeiten und Reibungskoeffizienten in sogenannten Stribeck-Kurven dargestellt [Str02], siehe Abbildung 7.

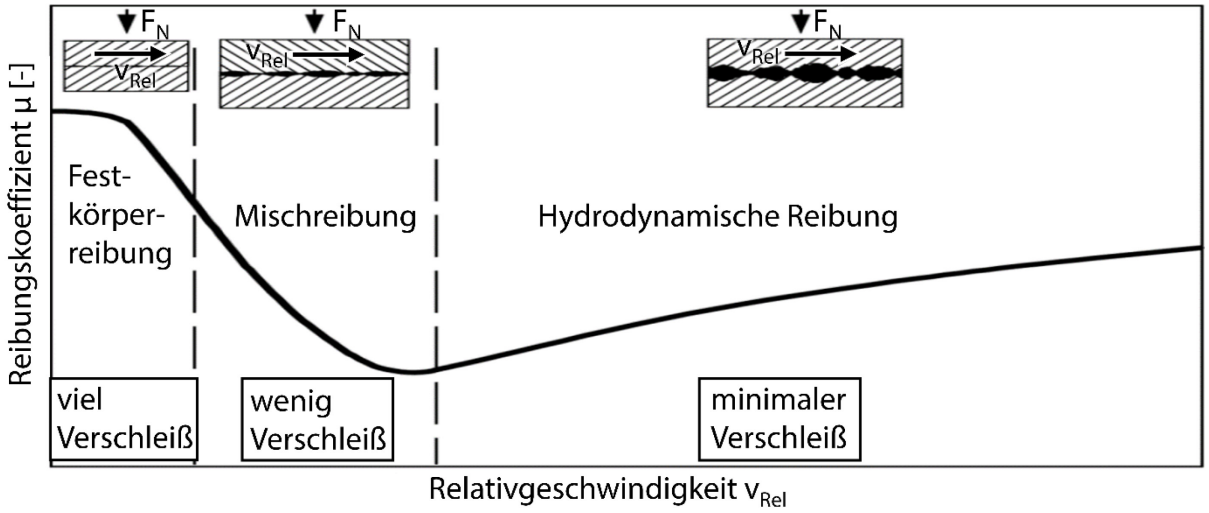



Abbildung 7: Verlauf-der Stribeck-Kurve, T = konst. und p = konst. nach [DSM+03]

In Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit werden drei verschiedene Bereiche definiert. Stehen zwei Körper unmittelbar in Kontakt liegt eine Festkörperreibung vor. Die Festkörperreibung wird in Haftreibung und Grenzreibung unterschieden. Ersteres liegt vor, wenn keine Relativbewegung stattfindet. Wird die Relativgeschwindigkeit erhöht, beginnt der Bereich der Grenzreibung. Bei dieser Form haben sich eigenschaftsändernde Schichten, z. B. Reaktionsschichten oder erste Festschmierstoffmoleküllagen, zwischen den Kontaktpartnern gebildet.

Durch die weitere Erhöhung der Relativgeschwindigkeit werden die Gegenkörper durch den Schmierstoff getrennt. Dieser Mischreibungsbereich ist durch einen starken Abfall des Reibungskoeffizienten gekennzeichnet. Sobald der Schmierfilm die Kontaktflächen vollständig voneinander trennt, ist der Ausklinkpunkt erreicht.

Ab dem Ausklinkpunkt wird von einer Flüssigkeitsreibung, beziehungsweise Gasreibung, durch die vollständige Trennung des gasförmigen oder flüssigen Zwischenmediums gesprochen. Durch die weitere Steigerung der Relativgeschwindigkeit gleiten zunehmend mehr Schichten des Schmierfilms aufeinander ab, wodurch die Reibung in diesem Bereich wieder

ansteigt. Aufgrund der höheren Betriebssicherheit werden viele Gleitsysteme für einen Betriebspunkt oberhalb des Ausklinkpunkts ausgelegt [GBG18]. Tiefergehende Informationen zum Verschleiß und Reibungsverhalten können der gängigen Fachliteratur, beispielsweise [Bob13, CH15, DFS+02] entnommen werden.

### Korrosion

Die weltweiten Kosten von Korrosion wurden für das Jahr 2014 auf 3,4 % des globalen Bruttoinlandsprodukts geschätzt, was einer Summe von rund 2,3 Bil. € entspricht [KVT16]. Durch Korrosionsschutzmaßnahmen, wie der Applikation von Korrosionsschutzschichten, könnten diese Kosten um bis zu 35 % reduziert werden [KVT16]. Der Begriff der Korrosion ist genormt und wie folgt definiert [DIN20]:

*„Physikochemische Wechselwirkung zwischen einem metallenen Werkstoff und seiner Umgebung, die zu einer Veränderung der Eigenschaften des Metalls führt und die zu erheblichen Beeinträchtigungen der Funktion des Metalls, der Umgebung oder des technischen Systems, von dem diese einen Teil bilden, führen kann.“*

Korrosive Vorgänge werden in der gängigen Grundlagenliteratur in die Bereiche metallphysikalische Korrosion, Hochtemperaturkorrosion und elektrochemische Korrosion unterteilt [Tos05, Nür95, RS77]. Da insbesondere die elektrochemische Korrosion für den Armaturenbau bedeutsam ist, wird diese Form im Folgenden genauer beschrieben.

Korrosionsvorgänge sind Phasengrenzreaktionen mit der Bestrebung jeder Phase durch Reaktionen einen energetisch niedrigeren Zustand zu erreichen. Um das Korrosionsverhalten einer Armatur bewerten zu können, müssen alle Aspekte, die an der Phasengrenzreaktion beteiligt sind, berücksichtigt werden. Diese sind, neben dem Einfluss durch die Wahl des Armaturenwerkstoffs, der Einfluss des Umgebungsmediums sowie die vorherrschenden Umgebungsbedingungen. Da diese Einflüsse für jede Armatur unterschiedlich sind, werden im Folgenden nur die grundlegenden Vorgänge beschrieben.

Elektrochemische Korrosionsvorgänge sind auf die Ausbildung makro- oder mikroskopischer galvanischer Korrosionselemente zurückzuführen [Tos05]. Ein solches galvanisches Element besteht aus einer Anode und einer Kathode, die in einem elektrischen Kontakt stehen und von

einem Elektrolyten umgeben sind. Abbildung 8 zeigt den schematischen Aufbau und die Reaktionsvorgänge in einem galvanischen Element.

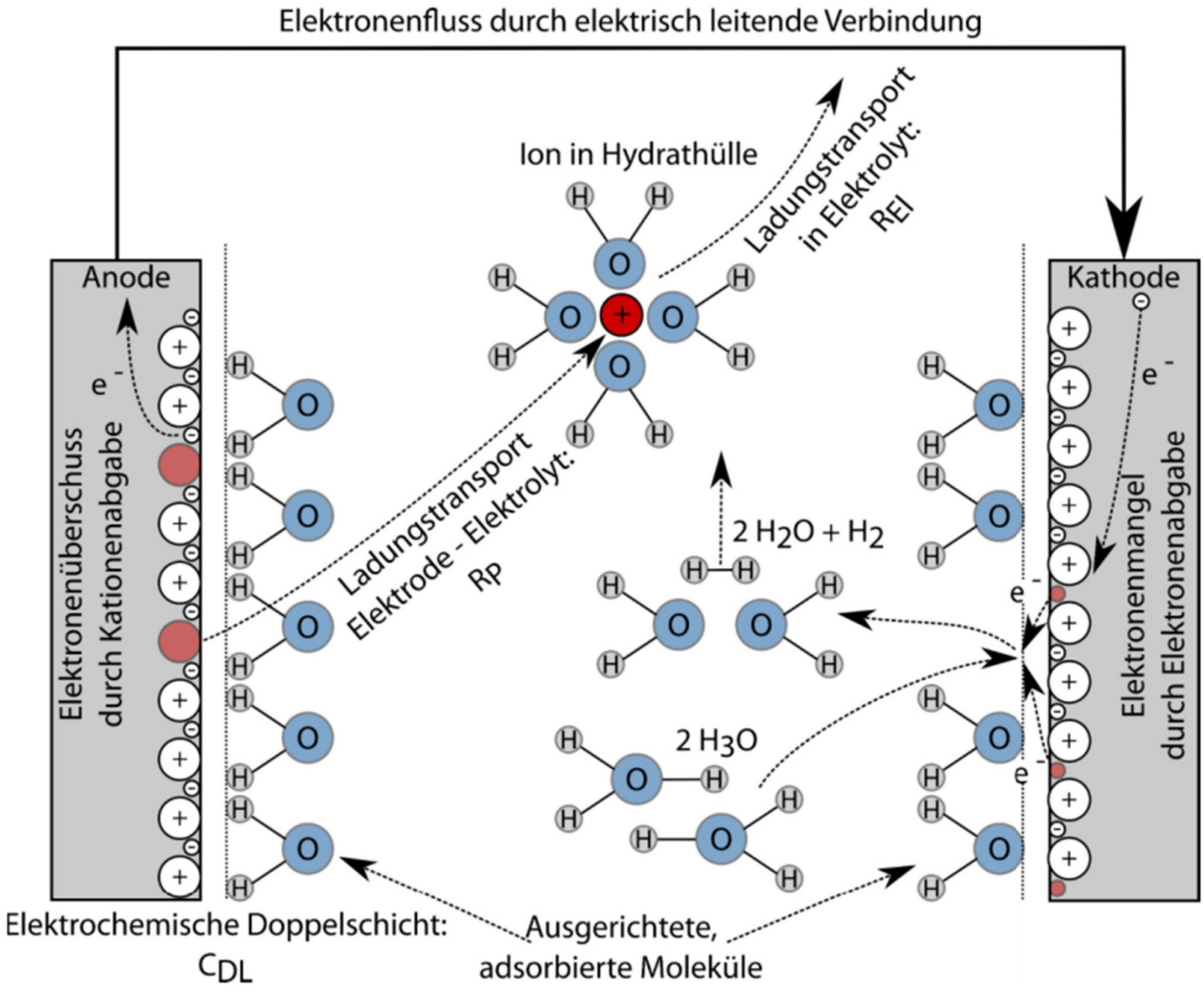



Abbildung 8: Schematische Reaktionsabläufe in einem galvanischen Element nach [Kno19]

Die Korrosion ist die Wirkung des Werkstoffbestrebens einen energetisch niedrigeren Zustand zu erreichen. Auf der Anodenseite werden dazu Kationen aus dem Gitter der Anode herausgelöst und Elektronen freigesetzt. Es handelt sich somit bei der anodischen Teilreaktion per Definition um eine Oxidation. Durch die Ladung der freigesetzten Kationen lagern sich Wassermoleküle mit ihrem negativen Dipol am Kation an und transportieren diese in Form einer Hydrathülle im Elektrolyten. Das gelöste Kation weist dabei eine geringere potentielle Energie als im Metall gebunden auf, wodurch das Bestreben eines energetisch niedrigeren Levels erfüllt wird. Dieser Vorgang ist mit einer Aktivierungsenergie verbunden, um den metastabilen Zustand zu überwinden. Die Aktivierungsenergie resultiert zumeist durch die

Potentialdifferenzen bei der Ausbildung galvanischer Elemente und kann durch äußere Spannungen, Materialunterschiede oder Konzentrationsunterschiede bereitgestellt werden. Die freigesetzten Elektronen wandern über den elektrischen Schluss zur Kathode und sind dort an den kathodischen Teilreaktionen beteiligt. Es handelt sich somit per Definition um eine Reduktion. Im vorliegenden Bespiel werden die Hydronium-Ionen $H_3O^+$ mit den Elektronen zu Wasserstoff $H_2$ und Wasser $H_2O$ reduziert. Wird der elektrische oder elektrolytische Ladungstransport unterbrochen, stoppen die Korrosionsvorgänge.

### Armaturenbezogene Schadensfälle

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die tribologischen und korrosiven Grundlagen geklärt. Die in diesen Abschnitten beschriebenen Verschleiß- und Korrosionsmechanismen können an realen Armaturenbauteilen beobachtet werden, siehe Abbildung 9. Oberflächenzerrüttung und adhäsiver Verschleiß konnten an einer Schaltkugel mit einer thermisch gespritzten Beschichtung aus WC/Co zur Regulation von Sauerstoff bei einem Differenzdruck von p = 40 bar beobachtet werden, siehe Abbildung 9a und b.

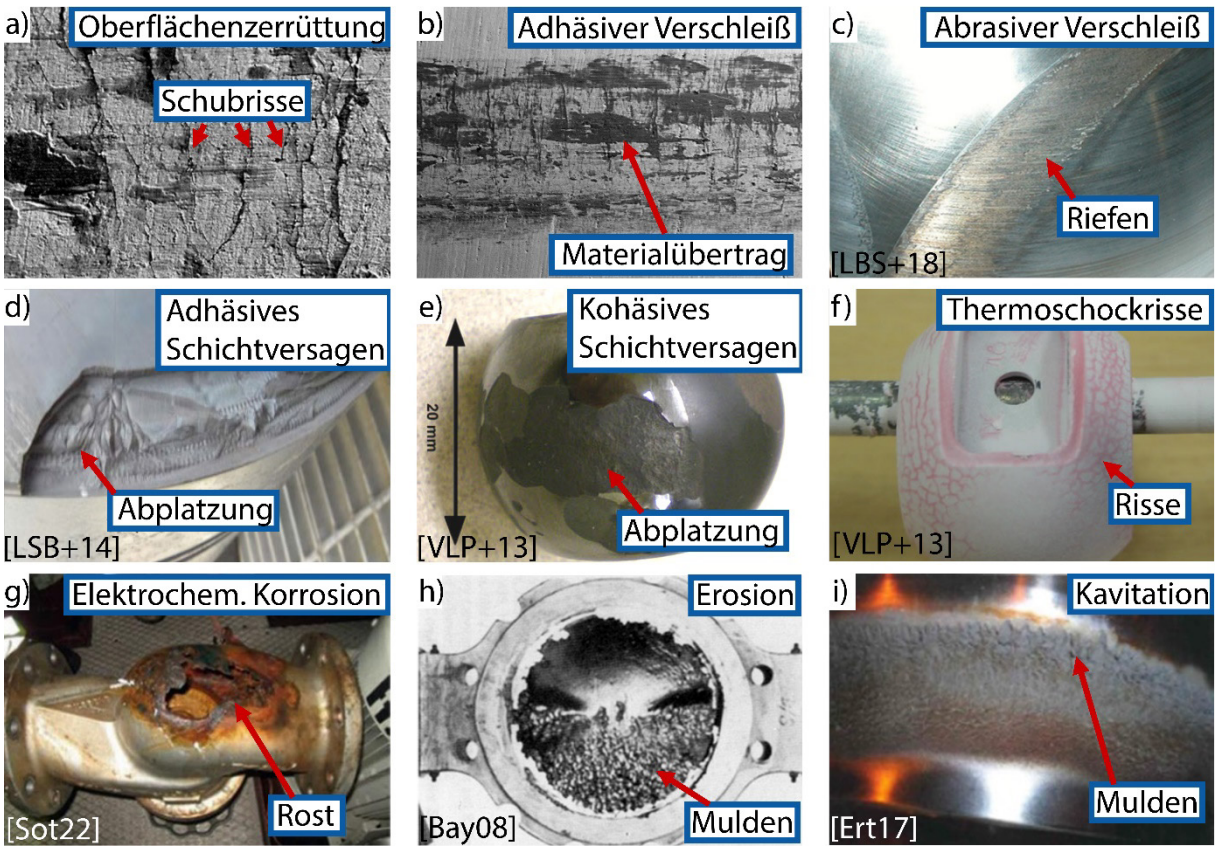



Abbildung 9: Schadensfälle im Armaturenbau

Abrasiver Verschleiß ist eine der häufigsten Verschleißformen im Armaturenbau. Zum einen entsteht diese Verschleißform durch die Rauheitsspitzen an dem Regelkörper und dem Sitzring, wobei diese Form durch die hohen Pressungen begünstigt wird. Zum anderen können durch Verunreinigungen im Medium harte Partikel zwischen die Dichtflächen gelangen und so ebenfalls abrasiven Verschleiß initiieren. In Abbildung 9c ist beispielhaft der abrasive Verschleiß einer CVD-W/WC-beschichteten Schaltkugel einer Kugelhahnarmatur nach n = 2.000 Schaltvorgängen in Wasserdampf dargestellt [LBS+18].

Schichtabplatzungen können bei Armaturen insbesondere bei prozessbedingten Eigenspannungen beobachtet werden. Typische Beschichtungen, bei denen dieser Schadensfall vermehrt beobachtet werden kann, sind auftraggeschweißte Kobalthartlegierungen [LSB+14], siehe Abbildung 9d. Ebenfalls können solche Ablösungen innerhalb einer Beschichtung in Form eines kohäsiven Schichtversagens auftreten. In Abbildung 9e ist solch eine Schadensform anhand einer Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr dargestellt [VLP+13]. Poren oder Splatgrenzen stellen innerhalb der Beschichtung Schwachstellen dar und können folglich ein kohäsives Schichtversagen begünstigen.

Thermoschockrisse können bei zyklischen Auf- und Abheizvorgängen entstehen. Abbildung 9f zeigt solche Risse anhand einer $Cr_3C_2$/NiCr-beschichteten Kugelhahnarmatur im einjährigen Betrieb zur Regulation von Wasserdampf.

Korrosive Beschädigungen können vermehrt bei der Regulation von aggressiven Medien beobachtet werden. In Abbildung 9g ist ein Rückschlagventil nach dem Betrieb im Offshorebereich mit einem Armaturengehäuse aus X2CrNiMo17-12-2 dargestellt [Sot22a]. Chloridionen können die Passivschicht des Edelstahls schädigen, wodurch nach einer gewissen Betriebszeit ein korrosiver Schaden an der Armatur beobachtet wird.

Erosion und Kavitation sind zwei weitere Schadensformen, die bei vielen Armaturen beobachtet werden. Erosion wird bei nahezu jeder Armatur beobachtet, bei der Partikelverunreinigungen im Medium vorliegen. Abbildung 9h zeigt beispielhaft solch einen Schaden an einer Regelklappe [Bay08]. Bei der Erosion kommt es zu einem mechanischen Verschleiß durch die aufprallenden Partikel des verunreinigten Mediums. Kavitation wiederum tritt hauptsächlich an Bauteilen auf, bei denen eine starke Umlenkung des Medienstroms stattfindet.

Insbesondere bei Klappen [Ert17] und Schiebern [LJZ12] kommt es durch die starke Umlenkung des Medienstroms zu einem Druckabfall des statischen Drucks unterhalb des Dampfdruckes der Flüssigkeit. Hierdurch bilden sich Dampfblasen im Medium, die nach Überschreiten des Dampfdrucks durch den Abfall der Fluidgeschwindigkeit hinter der Umlenkung implodieren. Diese Implosion regt Druckwellen an, die eine muldenförmige Schädigung des Schiebers bzw. der Klappe verursachen. In Abbildung 9i ist solch ein Kavitationsschaden an einer Klappe dargestellt.

## 2.3 Konventionelle Werkstoffsysteme und Beschichtungstechnologien im Armaturenbau

Je nach Belastungsfall haben sich im Armaturenbau unterschiedliche Beschichtungssysteme etabliert. Im folgenden Kapitel werden die gängigsten Beschichtungssysteme und -prozesse im Armaturenbau beschrieben. Darauf aufbauend wird das Potential thermisch gespritzter Beschichtungen abgeleitet.

### 2.3.1 Auftragschweißen

Beim Auftragschweißen werden das Substrat und der Schichtwerkstoff aufgeschmolzen, wodurch eine schmelzmetallurgische Verbindung hergestellt wird. Insofern keine Spröd-phasen, Risse oder anderweitige Fehlstellen initiiert werden, können mit diesem Verfahren die höchsten Haftfestigkeiten im Vergleich zu den anderen Verfahren erzielt werden [BML+05]. Die im Armaturenbau am häufigsten verwendeten Verfahren sind das Plasma-Pulver-Auftragschweißen (PTA, engl. **P**lasma **T**ransferred **A**rc Welding) und das Laserauftrag-schweißen (LA). Insbesondere letzteres Verfahren findet aufgrund der geringeren thermischen Belastung und damit der Vermeidung eines möglichen Verzugs am häufigsten Anwendung. Abbildung 10 zeigt die beiden am häufigsten verwendeten Verfahren.

Beim PTA-Verfahren wird zwischen einer Wolframelektrode und einer Kupferdüse ein erster Pilotlichtbogen gezündet. Das Plasmagas strömt durch diesen Lichtbogen, wodurch es dissoziiert und ionisiert wird. Ein zweiter Lichtbogen wird zwischen der Wolframelektrode und dem Substrat gezündet, wodurch letzteres an der Oberfläche aufgeschmolzen wird. In das entstandene Schmelzbad wird der pulverförmige Spritzzusatzwerkstoff eingeleitet. Dieser wird bei dem Vorgang durch den Lichtbogen aufgeschmolzen und bildet mit dem Substrat eine schmelzmetallurgische Verbindung. Durch einen äußeren Ringspalt strömt ein Schutzgas,

wodurch ungewünschte Reaktionen mit der Umgebung reduziert werden. Typische Beschichtungsdicken von bis zu s = 6 mm können mit Auftragsraten von bis zu $\dot{m}$ = 30 kg/h erreicht werden.

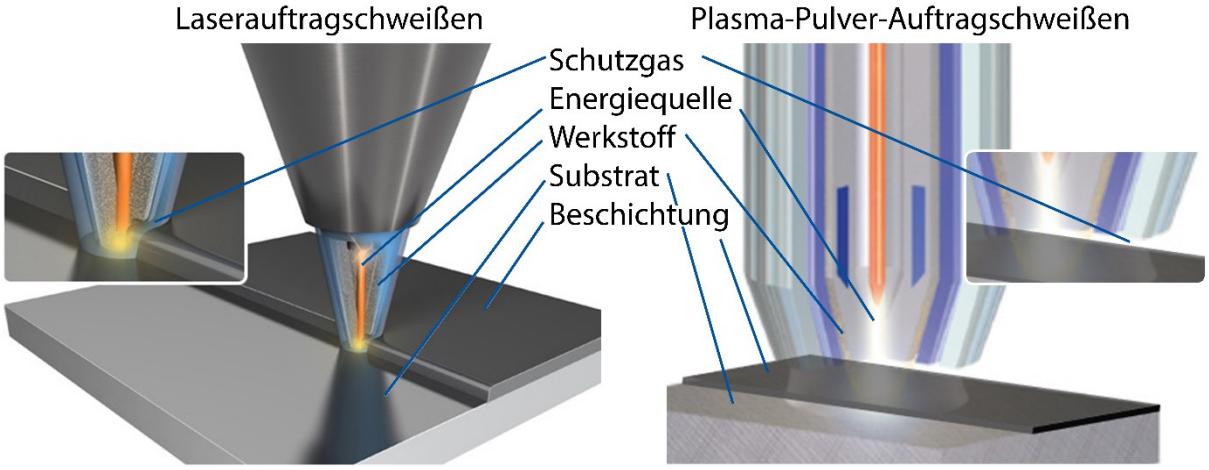



Abbildung 10: Schematische Darstellung des Laserauftragschweißens (links) nach [Mar22] und des Plasma-Pulver-Auftragschweißens (rechts) nach [Del17]

Beim LA-Verfahren wird eine Legierung oder eine Verbundschicht mit Hilfe eines kohärenten und hochintensiven Laserstrahls auf die Oberfläche aufgeschmolzen. Durch die hochpräzise Steuerung des Lasers kann die thermische Belastung des Substrats auf ein Minimum reduziert werden, wodurch die Gefahr eines Verzugs des Bauteils verringert wird.

Die mit Abstand am häufigsten auftraggeschweißten Werkstoffe im Armaturenbau sind Kobalthartlegierungen. Insbesondere Beschichtungen aus Co27Cr5W1C werden wegen des hohen Widerstands gegen adhäsiven Verschleiß bei dem im Armaturenbau üblichen artgleichen Kontakt verwendet. In einigen Anwendungen, bei denen höhere Betriebstemperaturen beziehungsweise der Einsatz von Kobalt vermieden werden sollen oder Kobalthartlegierungen die Anforderungen im Betrieb nicht erfüllen, finden alternative auftraggeschweißte Schichtsysteme Anwendung. In Tabelle 1 ist eine Übersicht konventionell eingesetzter auftraggeschweißter Schichtsysteme im Armaturenbau abgebildet.

Tabelle 1: Übersicht auftraggeschweißter Schichtsysteme im Armaturenbau

| Schichtsystem | Anwendung | Quelle |
|---|---|---|
| CoCrWC (Stellite 6) | Geringe Reibung im artgleichen Kontakt, hoher Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß und Erosion | [Sot22c, SPL+19] |
| NiCrFeSiBC (Deloro 40/50)) | Moderater Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß, hohe Korrosionsbeständigkeit | [Vik94, BHB+04] |
| FeCrNiMnSiMoC (Norem) | Für Armaturen in Kernkraftwerken (Vermeidung von Co), hohe Korrosionsbeständigkeit, hohe Beständigkeit gegen Kavitation, hoher Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß, neigt unter tribologischen Belastungen zur Rissbildung | [Vik94, QAV+22, PJH03, KK00] |
| FeCrNiSiMoMn (Nelsit) | Für Armaturen in Kernkraftwerken (Vermeidung von Co), Hoher Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß | [Vik94] |
| FeCrMoC (Everit 50) | Hoher Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß, hohe Korrosionsbeständigkeit | [Vik94, SB14] |
| FeCrNiMnSi (Antinit Dur 300) | Moderate Beständigkeit gegen Abrasion, Erosion und Korrosion | [ELA16, Ock95] |
| CoMoCrSi (Tribaloy) | Hohe Oxidationsbeständigkeit, hoher Widerstand gegen adhäsiven Verschleiß, gute Korrosionsbeständigkeit in sauren Medien | [AW16, Tuo09] |
| NiCrMoNb (Inconel 625) | Hohe Korrosionsbeständigkeit insbesondere in Meerwasser und Hochtemperaturanwendungen, moderate Verschleißbeständigkeit | [Sot22b, TVM+03] |
| Edelstähle, z. B. X2CrNiMo17-12-2, X2CrNiMoN22-5-3 | Hohe Korrosionsbeständigkeit, geringe Verschleißbeständigkeit | [Sot22b] |

Im Vergleich zu anderen Verfahren können dichte Beschichtungen mit einer hohen Haftfestigkeit zum Substrat erzielt werden. Das Verfahren ist aufgrund der hohen Auftragsraten zudem für die reine Applikation der Beschichtung wirtschaftlich interessant. Thermischer Verzug und der höhere Nachbearbeitungsaufwand stellen jedoch eine Problematik im Armaturenbau dar, weshalb alternative Beschichtungsprozesse im Armaturenbau Anwendung finden.

### 2.3.2 Beschichtungsabscheidungen aus der Dampfphase

Bei den Verfahren zur Dampfphasenabscheidung kann zwischen der physikalischen (PVD, engl. **P**hysical **V**apour **D**eposition) und chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD, engl. **C**hemical **V**apour **D**eposition) unterschieden werden. Beide Verfahren finden im Armaturenbau Anwendung und sind in schematischer Form in Abbildung 11 dargestellt.

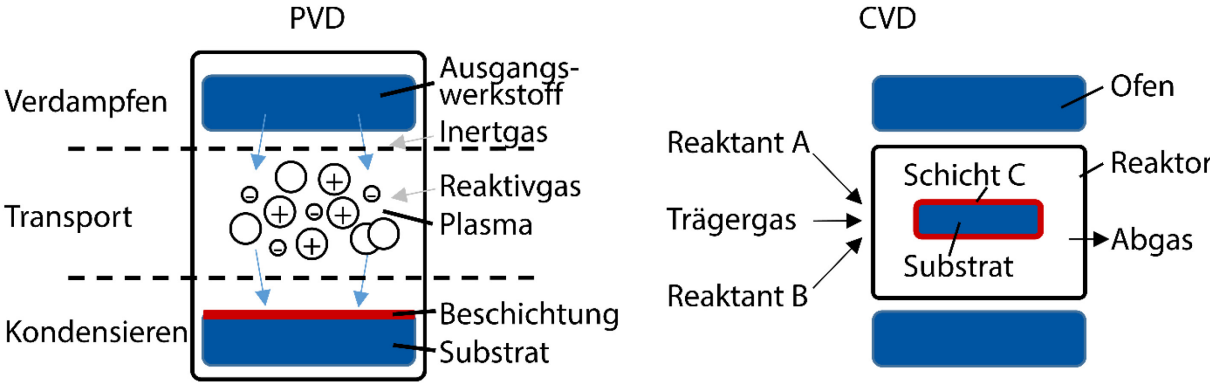



Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung des PVD- und CVD-Verfahrens nach [Bob13]

Beim PVD-Verfahren wird ein fester Ausgangswerkstoff mittels thermischer Energie oder Impulsaustausch in die Dampfphase überführt. In der anschließenden Transportphase werden die Teilchen zum Substrat geführt. Durch Reaktivgase kann es an der Oberfläche der Substrate zu Reaktionen der Teilchen kommen. In der letzten Phase, dem Kondensieren, werden die Teilchen auf dem Substrat abgeschieden.

Beim CVD-Verfahren werden Reaktanten mit Hilfe eines Trägergases zum Substrat geführt. Auf dem Substrat werden die Bestandteile der Gasphase zu einer Reaktion gebracht, wodurch ein Schichtaufbau auf der Oberfläche stattfindet. Die Energie für die chemischen Reaktionen wird in Form von Hitze, Licht oder einem Plasma bereitgestellt.

Die mitunter am häufigsten verwendeten Schichtsysteme im Armaturenbau sind DLC-Beschichtungen (engl. **D**iamond-**l**ike **c**arbon). Grund hierfür ist, dass bis zu Temperaturen von T = 350 °C ein hoher Widerstand gegen adhäsiven und abrasiven Verschleiß ermöglicht wird. Zudem können sehr geringe Reibungskoeffizienten im artgleichen Kontakt beobachtet werden.

Neben DLC-Beschichtungen haben sich je nach Anwendungsgebiet andere Schichtsysteme durchgesetzt, die in folgender Tabelle 2 dargestellt sind.

Tabelle 2: Übersicht von PVD- und CVD-Schichtsystemen im Armaturenbau

| Schichtsystem | Anwendung | Quelle |
|---|---|---|
| DLC | Geringer Reibungskoeffizient im artgleichen geschmiertem und trockenem Kontakt, hohe Verschleißbeständigkeit, moderate Temperaturbeständigkeit | [BKT+12, DK13, MVK13] |
| TiAlN | Moderater Reibungskoeffizient gegen Zinnbronze, hohe Verschleißbeständigkeit | [ZFW+21] |
| TiN | Moderater Verschleiß- und Korrosionsschutz | [MSS+20] |
| CrN | Moderater Reibungskoeffizient, moderater Verschleißschutz | [JGL+22] |

Durch PVD und CVD können für viele Anwendungsgebiete Beschichtungen mit einem hohen Verschleiß- und Korrosionswiderstand bereitgestellt werden. Dadurch, dass mit diesen Verfahren endkonturnahe Beschichtungen erzielt werden, können zudem Kosten für die Nachbearbeitung eingespart werden. Dieser Vorteil geht jedoch mit einem höheren Aufwand für die Vorbereitung der Substrate einher. Aufgrund der geringeren Verschleißbeständigkeit der Substrate gegenüber den Beschichtungen ist dieser Aufwand jedoch im Vergleich zur Nachbearbeitung der Beschichtungen geringer. Hinsichtlich der Applikationszeiten und der Größe der Armaturen sind diese Verfahren jedoch einigen Limitationen unterworfen. Erfahrungen aus der Industrie zeigen zudem, dass es bei bestimmten Anwendungsfällen und Lastspitzen zu Abplatzungen am Substrat nach wenigen Betriebsstunden kommt. Aufgrund der zumeist geringen Schichtdicken sind solche Abplatzungen insbesondere kritisch, da häufig direkt das Substrat freiliegt und eine korrosive Unterwanderung der Beschichtung stattfindet.

### 2.3.3 Thermisches Spritzen

Thermisches Spritzen ermöglicht die Applikation schmelzmetallurgisch nicht herstellbarer Beschichtungen und die Integration von Festschmierstoffen während der Applikation der Beschichtungen. Durch die geringere thermische Belastung kann ein Verzug der Armaturenbauteile vermieden werden. In dieser Arbeit werden thermisch gespritzte Beschichtungen für den Armaturenbau entwickelt, weshalb die verwendeten Thermischen Spritzverfahren in den folgenden Kapiteln genauer dargestellt werden.

Die am häufigsten verwendeten TS-Beschichtungen im Armaturenbau sind WC/CoCr für Anwendungen bis $T \leq 450$ °C und $Cr_3C_2$/NiCr für Anwendungen bis $T \leq 900$ °C. Aufgrund der vielseitigen Belastungen in den Anwendungen haben sich im Armaturenbau weitere Beschichtungssysteme etabliert. Die am häufigsten verwendeten thermisch gespritzten Beschichtungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Übersicht von thermisch gespritzten Beschichtungen im Armaturenbau

| Schichtsystem | Anwendung | Quelle |
|---|---|---|
| WC/CoCr | Hoher Schutz gegen Abrasion, moderater Korrosionsschutz, moderater Reibungskoeffizient im artgleichen Kontakt, hoher Schutz gegen Erosion | [WE16, MAM+06, MV06] |
| $Cr_3C_2$/NiCr | Moderater Schutz gegen Abrasion, hohe Oxidationsbeständigkeit, hoher Korrosionsschutz | [VLP+13, ZZL+17, BBB+16] |
| CoMoCrSi | Hoher Schutz gegen Adhäsion und Kavitation | [DW97] |
| NiCrBSi | Hoher Thermoschockwiderstand, hohe Dichtigkeit | [DW97, VLP+13] |
| CoCrWC | Hoher Schutz gegen Adhäsion, hoher Schutz gegen Erosion, gute Korrosionsbeständigkeit | [LBF+20] |

Die am häufigsten verwendeten Verfahren sind Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF), das Atmosphärische Plasmaspritzen (APS) und das Flammspritzen. Insbesondere das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen findet für die Applikation von WC/Co- bzw. WC/CoCr-Beschichtungen im Armaturenbau Anwendung. Grund hierfür ist, dass mit diesem Verfahren unerwünschte Phasenumwandlungen im Prozess vermieden und dichte WC/CoCr- bzw. WC/Co-Beschichtungen erzielt werden können. Da dieses Verfahren in dieser Arbeit

verwendet wird, werden die Grundlagen zum Thermischen Spritzen und eine genaue Beschreibung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens in den folgenden Kapiteln dargestellt. Das Flammspritzen und das Atmosphärische Plasmaspritzen sind nicht Teil dieser Arbeit, weshalb für eine detaillierte Beschreibung dieser und weiterer TS-Verfahrensvarianten auf die folgende Literatur verwiesen wird: [FHB14, LB02, VMA+16, Tuc13].

#### 2.3.3.1 Grundlagen des Thermischen Spritzens

Das Thermische Spritzen basiert auf einem Patent (Patent-Nr.: 49278, Schweiz) aus dem Jahre 1909 von Max Ulrich Schoop zur Applikation erster Beschichtungen aus Blei und Zinn. Seitdem hat sich die Anzahl der verarbeitbaren Werkstoffe und Verfahrensvarianten stetig weiterentwickelt. Das Thermische Spritzen ist heute nach DIN EN ISO 14917:2017 wie folgt definiert [DIN17]:

*„Verfahren, bei dem Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb der Spritzpistole/des Brenners bis zum plastischen oder geschmolzenen Zustand aufgeheizt und dann auf eine vorbereitete Oberfläche geschleudert werden."*

Durch die vielen Verfahrensvariationen beim Thermischen Spritzen kann mittlerweile eine große Bandbreite von Werkstoffen wie Kunststoffen, Metallen, Keramiken und deren Mischungen auf nahezu allen technisch interessanten Grundwerkstoffen appliziert werden. Dabei werden diese Werkstoffe in Form von Pulvern, Drähten, Stäben, Schnüren oder Suspensionen als Spritzzusätze verarbeitet. Jedem Thermischen Spritzverfahren ist jedoch gemein, dass den Spritzzusätzen vor der Applikation eine gewisse thermische und kinetische Energie zugeführt werden muss. Grundsätzlich wird das thermische Spritzverfahren nach der Art der Energiezufuhr durch eine Stromentladung in einen Lichtbogen, durch eine Verbrennung oder durch die Dekompression eines Gases unterschieden [Paw08]. Je nach Verfahren und Auswahl der Prozessparameter besitzen die Spritzpartikel im Flug unterschiedliche thermische und kinetische Energien. Nach den Untersuchungen von Voggenreiter hat die Ausprägung dieser Energien einen entscheidenden Einfluss darauf wie die Spritzpartikel auf der vorbereiteten Oberfläche abflachen und folglich den Schichtaufbau beeinflussen. Abbildung 12 zeigt die schematischen Splatformen in Abhängigkeit der thermischen und kinetischen Partikelenergien beim Aufprall.

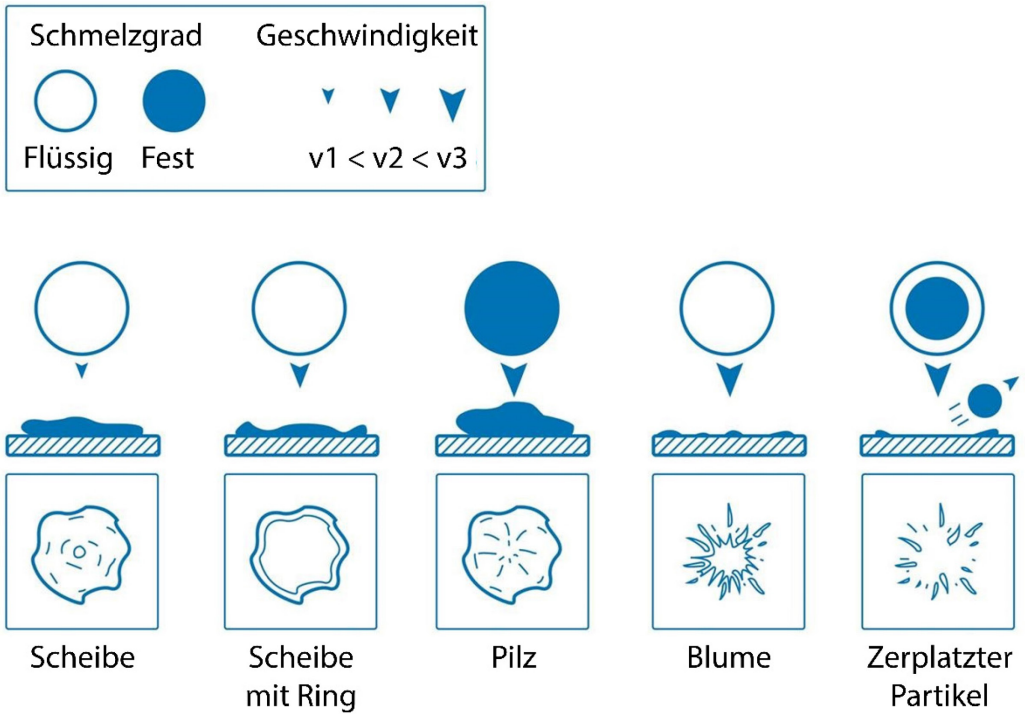



Abbildung 12: Einfluss der thermischen und kinetischen Partikelenergie auf die Splatbildung nach [Vog96]

Durch die plötzliche Wärmeabgabe der Partikel an das Substrat beim Aufprall werden hohe Abkühlraten erreicht, die in der Fachliteratur für Metalle in Größenordnungen von $10^8$ bis $10^9$ K/s angegeben werden [Tuc13, CF09]. Durch diese hohen Abkühlraten erstarren die Partikel in einem Bereich von $10^{-8} \leq t \leq 10^{-4}$ s, womit dieser Prozess auch als „rapid solidification process“ bezeichnet wird [Her02]. Durch die Auswahl der Prozessparameter können die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit eingestellt werden. Mit dem APS-Verfahren können beispielsweise die höchsten Partikeltemperaturen erzielt werden. Bei niedrigen Geschwindigkeiten entstehen scheibenförmige Splats beim Aufprall, wodurch dichte Beschichtungen möglich werden. Durch zu hohe Partikelgeschwindigkeiten hingegen kommt es zu einem Zerplatzen der Partikel beim Aufprall, was die Kohäsion der Beschichtung schwächen und die Porosität steigern kann. Beim HVOF-Verfahren können deutlich höhere Partikelgeschwindigkeiten als beim APS erzielt werden. Der Aufschmelzgrad der Partikel stellt daher bei diesem Verfahren einen entscheidenden Faktor dar, damit die Partikel beim Aufprall nicht zerplatzten oder abprallen. Tabelle 4 zeigt eine Übersicht der erreichbaren Prozess-temperaturen, Partikelgeschwindigkeiten und der maximalen Förderraten.

Tabelle 4: Vergleich von verschiedenen TS-Verfahrensvarianten nach [GAG+20, VB03, VB06, BÖK+17]

| TS-Verfahrensvariante | Prozess-temperatur [°C] | Partikelgeschwindigkeit beim Aufprall [m/s] | Maximale Förderraten [kg/h] |
|---|---|---|---|
| Flammspritzen | < 3.160 | 50 – 100 | 5 – 10 |
| Hochgeschwindigkeits-flammspritzen | < 3.160 | 500 - 800 | 6 – 15 |
| Hochgeschwindigkeits-flammspritzen in Luft | < 1.500 | 700 - 850 | 30 |
| Lichtbogendrahtspritzen | 4.000 - 5.000 | 150 - 240 | 10 - 120 |
| Atmosphärisches Plasmaspritzen | 16.000 | 150 - 700 | 5 – 12 |
| Kaltgasspritzen | < 1.000 | 200 - 1.200 | 18 |

Neben den von Voggenreiter gezeigten Einflüssen auf den Schichtaufbau können auch weitere Faktoren wie Eigenspannungen [Mut16], Substrattemperaturen [KDK95] und Substrat-vorbehandlungen [BÖK+17] den Schichtaufbau und die Systemeigenschaften in der Anwendung beeinflussen. Der Hauptmechanismus für die Anhaftung der Partikel auf dem Substrat ist die mechanische Verklammerung [THM+05]. Neben diesem Mechanismus können noch Mikroverschweißungen, Diffusion und Adhäsion unterschieden werden [Bob13]. Um die Haftung am Substrat zu verbessern, muss das Substrat vor der Applikation der Beschichtung aufgeraut werden. Hierzu wird in den meisten Fällen das Strahlen verwendet, wobei der Strahldruck, das Strahlmittel, der Strahlabstand und der Strahlwinkel einen entscheidenden Einfluss auf die Haftfestigkeit der Beschichtungen haben [BÖL+16]. Beim Strahlen wird die Oberfläche vergrößert und Hinterschneidungen erzeugt, an denen sich aufprallende Partikel mit dem Substrat verklammern können. Neben dem Strahlen können auch weitere mechanische Aufrauhungsverfahren, z. B. Rändeln [MAS10], chemische Aktivierung [BBS+22] oder Haftvermittlerschichten [LG07] genutzt werden, um die Haftfestigkeit der nachfolgenden Beschichtung zu steigern. Allen Verfahren gemein ist jedoch, dass Verschmutzungen oder Strahlmittelreste die Haftfestigkeit und das Einsatzverhalten negativ beeinflussen können [Tuc13]. Nach der Norm DIN EN 13507 [DIN18a] wird daher empfohlen, die Substrate vor dem Thermischen Spritzen zu entfetten und zu reinigen. Dazu werden Ethanol, Aceton und andere Lösungsmittel verwendet.

Prozessbedingt werden beim Thermischen Spritzen Eigenspannungen induziert. Diese können je nach Art des Verfahrens und der verwendeten Werkstoffe als Zug- oder Druckeigenspannungen in den Beschichtungen vorliegen. Nach dem wissenschaftlichen Konsens wird der Eigenspannungszustand in einer Beschichtung durch die Superposition von Abschreckspannungen, thermischen Spannungen, Phasenumwandlungsspannungen und mechanischen Spannungen aufgebaut [MS03, KC91, TC97, Mut16]. Über verschiedene Spannungsrelaxationsmechanismen wird der resultierende Eigenspannungszustand in der Beschichtung beeinflusst [KC91]. Ein solcher Mechanismus ist die Mikrorissbildung, welche typischerweise in keramischen Beschichtungen identifiziert werden kann und sich insbesondere durch in die Tiefe gerichtete Risse äußert [Méz03, KBL+00]. Solche Risse sind insbesondere bei überlagerten korrosiven Medien kritisch, können jedoch auch unter bestimmten Anwendungen die Temperaturwechselbeständigkeit erhöhen [CAH+08]. Für bestimmte Anwendungen können Wärmebehandlungen durchgeführt werden, um solche Eigenspannungen zu reduzieren [TSR+18].

#### 2.3.3.2 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen in Luft und Sauerstoff

Hochgeschwindigkeitsflammspritzen gehört zu den Thermischen Spritzverfahren, mit denen mitunter die höchsten Partikelgeschwindigkeiten erreicht werden. Bei diesem Verfahren wird ein gasförmiger oder flüssiger Brennstoff in einer offenen Brennkammer geleitet. Beim sauerstoffbasierten Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF, **h**igh **v**elocity **o**xy-**f**uel) wird der in der Brennkammer befindliche Brennstoff mit Sauerstoff gezündet, siehe Abbildung 13. Die derzeit meist verwendeten Brennstoffe sind Methan, Acetylen, Propylen, Propan, Wasserstoff und verschiedene Kerosine [BFH21]. Bei der Verbrennung können je nach Betriebsweise und Brennstoff mit konventionellen TS-Anlagen Kammerdrücke von bis zu $p = 10$ bar erreicht werden [Tuc13, LB02]. Durch die Leitung des expandierenden Verbrennungsgases durch einen kritischen Durchmesser wird eine Gasgeschwindigkeit von bis zu $v = 2.000$ m/s [LB02] erreicht. Der zu applizierende Spritzzusatzwerkstoff wird beim kerosinbetriebenen System radial in das Verbrennungsgas hinter dem kritischen Querschnitt, Punkt des geringsten statischen Druckes, eingeleitet, wodurch dieser im Gasstrahl vor dem Aufprall auf das Substrat auf Geschwindigkeiten von bis zu $v = 800$ m/s [BÖK+17] beschleunigt wird.

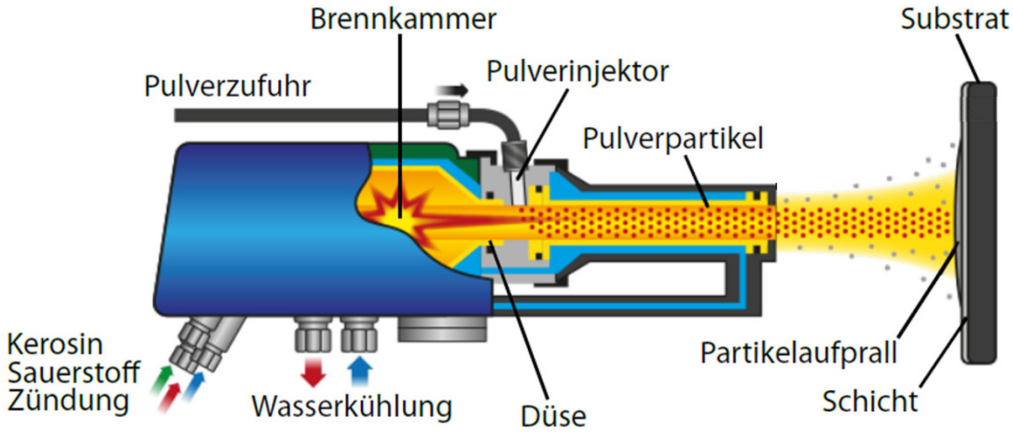



Abbildung 13: Schematischer Aufbau des HVOF-Verfahrens [PLA22]

Durch dieses Verfahren können dichte, festhaftende Beschichtungen ohne unerwünschte Phasenumwandlungen des Spritzzusatzwerkstoffes im Prozess erzielt werden. Die Partikel werden durch die kurzen Verweilzeiten und die im Vergleich zum APS geringen Gastemperaturen weniger erhitzt, sodass die Partikel den schmelzflüssigen Zustand nicht erreichen bzw. nicht übermäßig überschreiten. In Kombination mit den kurzen Verweilzeiten im Gasstrahl kann eine Reaktion mit der Umgebung reduziert und unerwünschte Phasen in den resultierenden Beschichtungen vermieden werden. Durch die hohen Partikelgeschwindigkeiten können die Partikel bei vorausgesetzter plastischer Verformbarkeit auch größere Hinterschneidungen ausfüllen, wodurch die Haftfestigkeit und Dichte der Beschichtung gesteigert werden kann.

Anfang der 90er Jahre wurde ein neuartiges „Hypervelocity Impact Fusion"-Verfahren vorgestellt, das in der Entwicklung des heutigen HVAF-Verfahrens [Bro91a, Bro91b, Bro92] mündete. Durch die Verwendung von Luft als Oxidationsmittel können rund $\Delta T = 1.000$ °C kältere Partikel beim Aufprall resultieren. Dies ermöglicht prinzipiell die Applikation feinerer Partikelfraktionen, was unter anderem dazu genutzt wird, endkonturnahe Beschichtungen zu applizieren [KKS+16]. Im Armaturenbau stellt die Nachbearbeitung einen erheblichen Kostenfaktor dar, weshalb dieser Ansatz genutzt werden kann, um Bauteilkosten zu reduzieren. Durch die geringere Partikeltemperatur kann zudem der Sauerstoffanteil in der Beschichtung auf niedrigem Niveau gehalten werden [BHK+14]. Beim HVAF wird, in Analogie zum HVOF-Verfahren, ein Brennstoff, Propan, und ein Oxidationsmittel, Druckluft, in eine Brennkammer geleitet und gezündet, siehe Abbildung 14. Wasserstoff kann ebenfalls im Prozess verwendet werden. Dies wird dem Trägergas zugeleitet. Alle Gase werden in der Mischkammer vermischt

und durchschreiten die Brennkammer durch eine keramische Katalysatorscheibe. Diese erhitzt sich während des Prozesses, sodass im laufenden Prozess das Gasgemisch kontinuierlich entzündet wird. Die Initialzündung erfolgt in der Brennkammer zunächst über eine Zündkerze.

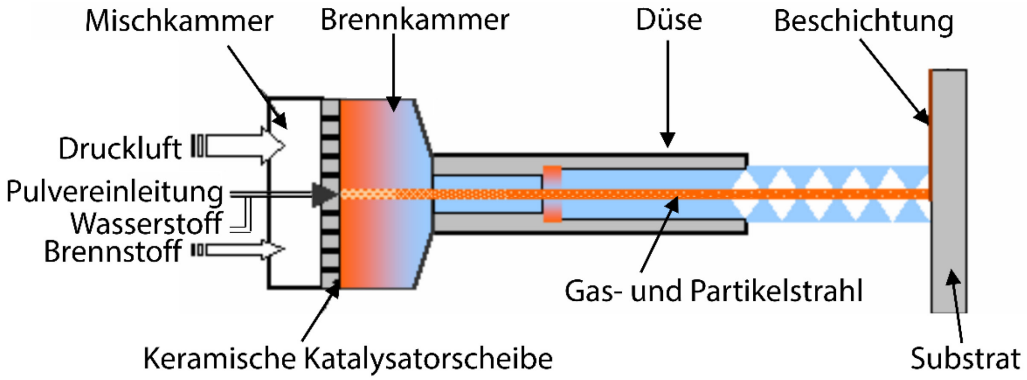



Abbildung 14: Schematischer Aufbau des HVAF-Verfahrens nach [VB06]

In neuster Zeit wurde zudem ein modifizierter kerosinbetriebener HVOF-Brenner auf den Markt gebracht. Durch die höheren Brennkammerdrücke von $p = 18$ bar können höhere Partikelgeschwindigkeiten erreicht werden, wodurch auch mit dem als UHVOF bezeichneten Verfahren Feinstpulver appliziert werden können.

#### 2.3.3.3 Applikation festschmierstoffhaltiger Beschichtungen

Durch die Applikation reibungsreduzierender Beschichtungen könnte ein erheblicher Anteil der derzeit notwendigen Energie für die Schaltung von Armaturen eingespart werden. Der Reibungszustand kann nach den Grundlagen in Kapitel 2.2 über die anliegende Normalkraft, die Relativgeschwindigkeit oder den Reibungskoeffizienten des in Kontakt stehenden tribologischen Systems beeinflusst werden. Die Normalkraft wird über die Pressung und den Druck des anliegenden Mediums vorgegeben und kann aus funktionellen Gründen nicht beliebig reduziert werden. Über die Schaltgeschwindigkeit wird die Regelung beeinflusst, weshalb die resultierende Relativgeschwindigkeit ebenfalls nur bedingt geändert werden kann. Schnellere Schaltgeschwindigkeiten sind mitunter gewünscht, um kürzere Regelzeiten zu erzielen oder um einen Schnellschluss zu ermöglichen. Die Beeinflussung des Reibungskoeffizienten ist daher der vielversprechendste Ansatz für den Armaturenbau. Durch die Integration von Festschmierstoffen kann eine reibungsreduzierende Wirkung aus der Beschichtung selbst gewährleistet werden, weshalb dieser Ansatz in dieser Arbeit untersucht

wird. In den folgenden Abschnitten werden die untersuchten Festschmierstoffe und der Stand der Technik für die Integration von Festschmierstoffen mittels TS vorgestellt.

### Graphit

Graphit ist einer der am häufigsten verwendeten Festschmierstoffe in technischen Systemen und findet im Bereich von Spindelabdichtungen [Ott10] bereits im Armaturenbau Verwendung. Es kann den Festschmierstoffen mit basaler Schichtgitterstruktur zugeordnet werden, siehe Abbildung 15. Innerhalb der Basalebenen, die als Graphen bezeichnet werden, liegen hohe kovalente Bindungskräfte vor. Zwischen den Graphenlagen herrschen jedoch nur schwache Van-der-Waals-Kräfte, die ein leichtes Abgleiten der Graphenlagen aufeinander ermöglichen.

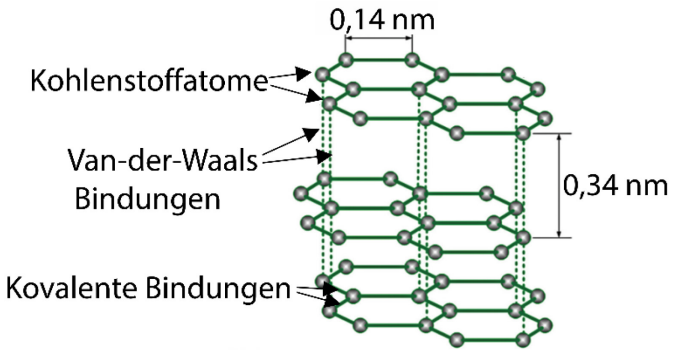



Abbildung 15: Schematischer Aufbau von Graphit nach [Bus17]

Zwar ermöglicht Graphit auch im trockenen Zustand bereits eine gewisse Reibungsreduktion, jedoch steigt diese reibungsreduzierende Wirkung in Umgebungen mit höherer Luftfeuchtigkeit. Wassermoleküle können sich zwischen den Graphenlagen interkalieren und so die Van-der-Waals-Kräfte reduzieren. Durch diesen Vorgang kann die reibungsreduzierende Wirkung um mehr als das 2,5-fache gesteigert werden [Buc81]. Bei höheren Temperaturen bis $T \leq 500$ °C kann Wasser nicht zwischen den Basalebenen gehalten werden. In diesem Bereich ist die reibungsmindernde Wirkung auf eine Interaktion mit Metalloxiden des tribologischen Gegenkörpers zurückzuführen [Lan94]. Oberhalb von $T \geq 500$ °C oxidiert Graphit und verliert die reibungsmindernde Wirkung. Graphit ist gegenüber vielen Säuren und Laugen inert und wird daher als Festschmierstoff in Systemen mit aggressiven Medien verwendet [BK12]. Graphit ist jedoch auch sehr edel und besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit, was die Bildung von galvanischen Elementen innerhalb der Beschichtung begünstigt.

### Hexagonales Bornitrid

Hexagonales Bornitrid (hBN) kann wie Graphit den Festschmierstoffen mit basaler Schichtgitterstruktur zugeordnet werden. Es ist vom Aufbau und Wirkweise dem Graphit sehr ähnlich und wird daher mitunter als „weißer Graphit“ bezeichnet. Im Gegensatz zu Graphit kann mit hBN ein konstanter Reibungskoeffizient über einen breiten Temperaturbereich gewährleistet werden, weshalb hBN als Festschmierstoff bei Temperaturen von bis zu $T \leq 1.200\,°C$ Anwendung findet [MRO22]. Die Bindungen zwischen den Basalebenen sind ähnlich wie bei Graphit im reinen Zustand stärker. Durch die Interkalation von Wasser [SH00], feuchter Luft [MLC+92], Ölen [KWO+99], verschiedenen Dämpfen [Row60] oder bei höheren Temperaturen [ZZG+08], wie sie auch lokal in der tribologischen Kontaktfläche entstehen können, verringern sich diese Bindungskräfte. Neben der hohen thermischen Beständigkeit ist hBN für den Einsatz in vielen aggressiven Medien geeignet. Hexagonales Bornitrid ist in vielen Medien inert und dielektrisch, was den Aufbau eines galvanischen Elements verhindert.

### Integration von Festschmierstoffen mittels Thermischen Spritzens

Aufgrund der hohen Temperaturbeständigkeit von hBN kann dieser Festschmierstoff ohne Umhüllungen mittels Thermischen Spritzens verarbeitet werden, weshalb in der Vergangenheit Untersuchungen zur Integrierbarkeit mittels Thermischen Spritzens durchgeführt wurden. Zudem weist hBN eine ausgeprägte reibungsreduzierende Wirkung in feuchten Umgebungen auf [CZL+17], was diesen Festschmierstoff insbesondere für den Armaturenbau vielversprechend macht. Du et al. [DHZ+11] integrierten hBN in einer $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung mittels APS. Sie untersuchten das Verschleißverhalten in einem Stift-Scheibe-Versuch bei einer Last von $F = 10\,N$ gegen einen $Si_3N_4$-Gegenkörper. Durch die Integration eines Massenanteils von $\omega_{hBN} = 5\,\%$ wurde der Verschleißkoeffizient um $\Delta K = 41\,\%$ gegenüber einer festschmierstofffreien APS-gespritzten Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr reduziert. Die Reduktion ist auf die Bildung eines Schmierstofffilms im tribologischen Kontakt zurückzuführen, wodurch Ausbrüche im tribologischen Kontakt reduziert werden. Zhu et al. [ZWH+19] zeigten im System NiCr + hBN in tribologischen Untersuchungen in einem Ring-Scheibe-Tribometer mit einem Gegenkörper aus X1Cr18Ni9Ti, dass der Reibwert unter $\mu \leq 0{,}45$ bis zu einer Temperatur von $T \leq 700\,°C$ gehalten wird. Ab höheren Temperaturen können bei dieser Werkstoffpaarung und den untersuchten Festschmierstoffgehalten ein adhäsiver Verschleiß und Tribooxidation nicht unterbunden werden, wodurch die Reibung ansteigt. Durch den Festschmierstoffanteil werden jedoch auch die Kohäsion und Haftzugfestigkeit zum Substrat

beeinflusst. Ab einem zu hohen Festschmierstoffanteil geht die reibungs- und verschleißreduzierende Wirkung verloren, sodass ein frühzeitiger kohäsiver Schaden oder ein adhäsives Schichtversagen, wie von Smid et. al. [SSW+12] beispielhaft an einer kaltgasgespritzten Beschichtung aus NiCr + hBN gezeigt, beobachtet werden kann. Durch die Integration von einem Massenanteil von $\omega = 15\ \%$ hBN in CoCr25Al5Y0,3Si1,8 [Wie21] konnte das Verschleißverhalten gegen 34CrNiMo6 in einem Demonstratorprüfstand für das Gleitlager einer Windenergieanlage angepasst werden. Nach n = 8.000 Anfahrvorgängen, entsprechend acht Jahren Betriebsdauer, konnten keine ausgeprägten Verschleißspuren bei diesem Beschichtungssystem identifiziert werden.

Graphit ist mit Molybdändisulfid ($MoS_2$) der am häufigsten verwendete Festschmierstoff. Aufgrund der im Vergleich zu hBN deutlich geringeren thermischen Beständigkeit wurde für die Integration von Graphit mittels Thermischen Spritzens ein nickelumhülltes Graphitpulver von Herstellern von Spritzzusatzwerkstoffen entwickelt. In [BWB+21a] wurde solch ein nickelumhülltes Graphitpulver in einer CuSn-Matrix mittels APS integriert. In einem Ring-Scheibe-Tribometer gegen C45 bei verschiedenen Pressungen zwischen p = 30 MPa und p = 100 MPa wird gezeigt, dass die Reibung und der Verschleiß gegenüber einer festschmierstofffreien Beschichtung reduziert werden. Diese Untersuchungen zeigen jedoch auch, dass durch zu hohe Graphitgehalte in der Beschichtung die Kohäsion zu stark geschwächt wird, wodurch ab einem gewissen Anteil der Verschleiß wieder zunimmt. Um eine Verschleiß- und Reibungsreduktion zu erzielen, muss der Festschmierstoffanteil auf die jeweiligen Belastungen für den Anwendungsfall angepasst werden. Diese Ergebnisse bestätigen frühere Untersuchungen an einer APS-gespritzten graphithaltigen $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung [BVC+07].

Neben hBN und Graphit wurden auch unterstöchiometrische Oxidphasen, wie Magnéli-Phasen der Form $Ti_nO_{2n-1}$, mittels Thermischen Spritzens in einer reduzierenden Umgebung appliziert [BWH+21b] oder im tribologischen Kontakt lokal gebildet [HW90]. Eine ausführliche Übersicht zu der Integration und dem tribologischen Verhalten von Magnéli-Phasen wird in [Woy19] dargestellt. Die reibungs- und verschleißreduzierende Wirkung ist auf lamellar angeordnete Sauerstoffvakanzen zurückzuführen. Untersuchungen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit zeigen, dass die reibungsreduzierende Wirkung durch die Hydroxylierung von Titanoxidpartikeln in der Verschleißspur verstärkt wird [Woy00]. Die Stabilität gegen eine Rückreduktion kann durch die Einbindung von Chrom bis T = 1.500 °C gesteigert werden.

Molybdändisulfid wurde ebenfalls viel erforscht und mittels Detonationsspritzens [SMV+12, DSH+07, DSH+06] oder HVOF [VM00] in verschiedene Beschichtungen integriert. $MoS_2$ ist wie Graphit und hBN ein Festschmierstoff mit basaler Schichtgitterstruktur, jedoch deutlich reaktiver an Luft. Bereits bei $T \geq 315$ °C oxidiert $MoS_2$ an Luft, weshalb für die Integration mittels Thermischen Spritzens Schutzgasatmosphären, genaue Prozessregelungen oder spezielle Spritzzusatzwerkstoffe benötigt werden. Darüber hinaus existieren noch Untersuchungen zu der Integration von $WS_2$ und $CaF_2$ [VM00, ZZH14].

## 2.4 Anforderungen

Armaturen werden bei verschiedenen Flächenpressungen und Betriebsweisen verwendet, weshalb an Armaturen eine Vielzahl von Anforderungen gestellt werden. Die folgende Liste gibt hierzu einen Überblick der in der Fachliteratur genannten Anforderungen an Armaturen [DK00, Thi97]:

- Gewährleistung der Dichtheit über viele Schaltzyklen:
  Eine hohe Dichtigkeit ist für eine genaue Prozessregulierung der nachgeschalteten Prozesskette unabdingbar. Im Falle gefährlicher Medien ist der leckagefreie Betrieb aus Gründen des Umweltschutzes zu gewährleisten.
- Hohe Schutzwirkung gegen Abrasion und Adhäsion:
  Abrasiver und adhäsiver Verschleiß sind typische Verschleißformen im Armaturenbau, die durch den artgleichen Gegenkörperkontakt und die hohen Flächenpressungen im Betrieb begünstigt werden [WE16].
- Ausreichende Schutzwirkung gegen Korrosion:
  Aufgrund der vielen korrosiv wirkenden Medien im Armaturenbau sind elektrochemische Korrosionsschäden ein häufig detektierbarer Schadensfall. In den meisten Anwendungsfällen können kunststoffbasierte Systeme, z.B. PTFE, genutzt werden, um die elektrochemischen Korrosionsvorgänge einzuschränken. Aufgrund hoher Betriebstemperaturen oder Flächenpressungen können diese Systeme in vielen Armaturen jedoch nicht verwendet werden. Elektrochemische Korrosionsvorgänge verstärken zumeist den Verschleiß, weshalb ein ausreichender Korrosionsschutz unabdingbar ist.
- Hohe Beständigkeit gegen Erosion und Kavitation:
  Bei der Schaltung einer Armatur entstehen insbesondere im verengenden Spalt zwischen den Dichtflächen hohe Strömungsgeschwindigkeiten. Dieser Bereich ist zumeist

kavitativen Angriffen ausgesetzt. Im Falle partikelhaltiger Medien liegt in diesem Bereich meist ein zusätzlich überlagerter erosiver Angriff vor. Eine hohe Beständigkeit gegen Erosion und Kavitation ist daher für Armaturenbeschichtungen unabdingbar, um eine ausreichende Dichtigkeit zu gewährleisten.

- Hohe Lebensdauer:
  Die Wirtschaftlichkeit einer Armatur hängt maßgeblich von der Lebensdauer ab, da neben den Kosten für eine neue Armatur ein Austausch zumeist mit dem Stillstand der nachgelagerten Anlagen verbunden ist.
- Keine unerwünschten Wechselwirkungen des Mediums mit der Armatur:
  Wechselwirkungen des Mediums mit der Armatur müssen vermieden werden, damit die Qualität des Mediums nicht beeinträchtigt wird.
- Leichte Instandhaltung:
  In Analogie zu einer hohen Lebensdauer reduzieren verkürzte Instandhaltungsintervalle den Ausfall der nachgeschalten Produktionskette und sind somit eine Anforderung an neue Armaturen
- Anforderungen an verwendete Werkstoffe und Herstellungsprozesse:
  Nachhaltigkeit und Verfügbarkeit sind für die zuverlässige und verantwortungsvolle Herstellung von Armaturen wichtige Aspekte. In diesem Zusammenhang müssen auch der Arbeitsschutz bei der Herstellung und die Toxizität verwendeter Werkstoffe Berücksichtigung finden.

Neben den in der Fachliteratur genannten Grundanforderungen an Armaturen, können durch Beschichtungsentwicklungen die Funktionalität und Wirtschaftlichkeit der Armatur weiter gesteigert werden. Diese sollen in dieser Arbeit verfolgt werden und sind folgend dargestellt:

- Reduktion der notwendigen Schaltmomente durch die Integration von Festschmier-stoffen
- Kostenreduktion durch die Applikation dünner und endkonturnaher Beschichtungen, um kostenintensive Schleifnachbearbeitungen zu vermeiden sowie die Prozesszeit und den Verbrauch des Beschichtungswerkstoffs einzusparen

# 3 Motivation und Zielsetzung

Armaturen sind ein wichtiges Maschinenelement in vielen Produktionsanlagen, um Medienströme zu regulieren. Eine Leckage kann zu langen Stillstandzeiten und damit zu hohen Produktionsausfällen führen. Im Falle gefährlicher Medien kann eine Leckage zudem zu Umweltschäden führen. Um solche Schäden zu vermeiden, können Beschichtungen genutzt werden. Diese müssen jedoch, wie in Kapitel 2.4 gezeigt, eine Vielzahl an Anforderungen erfüllen. Für die Entwicklung neuartiger metallisch dichtender Armaturenbeschichtungen, welche die genannten Anforderungen erfüllen, werden zielgerichtet Untersuchungen mit einem hohen Abstraktionsgrad bis hin zu einem Test in einer realen Armatur durchgeführt. Das schematische Vorgehen ist in Abbildung 16 gezeigt.

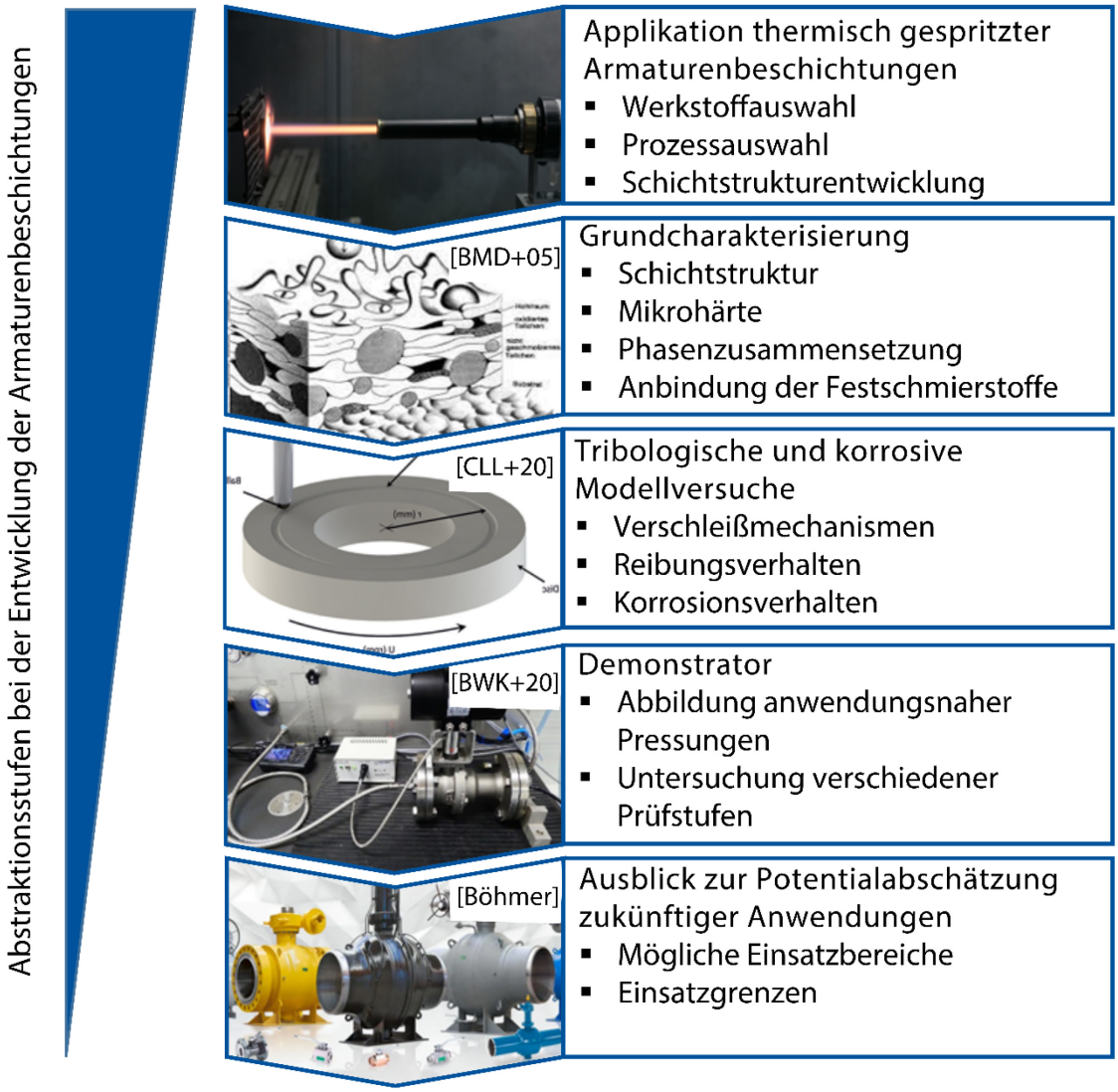



Abbildung 16: Vorgehensweise zur zielgerichteten Entwicklung von Armaturenbeschichtungen

In einem ersten Schritt erfolgt die Auslegung der Kompositwerkstoffe für die Applikation der Beschichtungen. Um eine höhere Abrasionsbeständigkeit zu erzielen, werden Hartmetallbeschichtungen zumeist den Kobalthartlegierungen vorgezogen. Die im Armaturenbau etablierten Beschichtungen aus WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr werden in dieser Arbeit als Basis für die Schichtentwicklung verwendet. Um das tribologische Verhalten anzupassen, werden die Festschmierstoffe Ni-C und hBN in die Basisbeschichtungen integriert. Als Verfahren für die Applikation der Beschichtung wird das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen verwendet. Die Entwicklung der Prozessparameter verfolgt das Ziel, dichte Beschichtungen ohne unerwünschte Phasenumwandlungen und mit einer guten Anbindung der Festschmierstoffe zu erzeugen.

Im zweiten Schritt wird eine Grundcharakterisierung der Beschichtungen vorgenommen. Dazu werden lichtmikroskopische Untersuchungen am Querschliff durchgeführt, um die Schichtstruktur und insbesondere die Anbindung der Festschmierstoffe zu bewerten. Die Mikrohärte der Beschichtungen wird bestimmt, um den Einfluss der Festschmierstoffe und der entwickelten Prozessparameter auf die Beschichtung zu evaluieren. Unerwünschte Phasenumwandlungen werden mit Hilfe röntgendiffraktometrischer Untersuchungen bestimmt.

In Modellversuchen mit einem hohen Abstraktionsgrad wird die Beständigkeit gegen Abrasion, die eine der Hauptanforderungen an Armaturenbeschichtungen darstellt, untersucht. Um das Reibungsverhalten zu untersuchen, werden die entwickelten Beschichtungen im artgleichen Kontakt, wie es im Armaturenbau üblich ist, untersucht. Die Korrosionsbeständigkeit wird mit Hilfe von elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen in einer 5 %-NaCl-Lösung bewertet. Diese Untersuchungen dienen als Qualifizierungsschritt für die Untersuchung der Beschichtungen unter erosiven und kavitativen Belastungen.

Kavitation und Erosion stellen in vielen Armaturen übliche Schadensfälle für den Ausfall dar, vgl. Kapitel 2.2. Im vierten Schritt werden diese Schadensfälle an den Armaturenbeschichtungen mit partikelhaltigem und freiem künstlichem Meerwasser initiiert und die Vorgänge bei der Schädigung der Beschichtungen untersucht. Meerwasser ist ein häufiges Medium im Armaturenbau, weshalb dieses Medium in den Untersuchungen verwendet wurde. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen eines gemeinsamen Projektes am MPA-IfW der TU Darmstadt durchgeführt. Die Dichtheit bei der Schaltung einer Armatur ist die wichtigste

Anforderung an eine Armatur. Um die Dichtheit zu überprüfen, wurden reale Armaturenbauteile beschichtet und in einer realen Armatur in Form eines Demonstrators getestet.

Aufbauend auf den Ergebnissen wird eine Weiterentwicklung hinsichtlich kosteneffizienter Beschichtungen vorgestellt. Zudem werden zusätzliche Entwicklungsschritte im Ausblick vorgestellt, um das Einsatzpotential der neuentwickelten Armaturenbeschichtungen weiter zu steigern.

In dieser Arbeit gilt es die folgenden Forschungsfragen zu beantworten:

- Welche thermisch gespritzten Werkstoffsysteme sind für den Einsatz im Armaturenbau geeignet?
- Wie werden die Verschleiß- und Korrosionsmechanismen durch die integrierten Festschmierstoffe und Basiswerkstoffe beeinflusst?
- Inwieweit können die entwickelten Beschichtungen auf reale Armaturenbauteile übertragen werden?
- Können die neu entwickelten thermisch gespritzten Armaturenbeschichtungen für den Einsatz qualifiziert werden?

# 4 Applikation und Grundcharakterisierung thermisch gespritzter Armaturenbeschichtungen

Wie in Kapitel 3 beschrieben, erfolgt die Entwicklung der Armaturenbeschichtungen durch Untersuchungen mit fallendem Abstraktionsgrad. In diesem Kapitel werden die verwendeten Ausgangswerkstoffe, Prozessparameter und grundlegenden Beschichtungseigenschaften wie Schichtstruktur, Mikrohärte und Phasenzusammensetzung vorgestellt.

## 4.1 Werkstoffauswahl und Pulvercharakterisierung

Beschichtungen aus WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr zeichnen sich insbesondere durch eine hohe Verschleißbeständigkeit bei gleichzeitiger moderater Duktilität durch die Einbettung der Hartstoffe in einen weicheren Matrixwerkstoff aus. Durch den Chromanteil in der Matrix wird zudem eine gewisse Korrosionsbeständigkeit gewährleistet, was diese Beschichtungswerkstoffe für den Armaturenbau prädestiniert. Wie in Kapitel 2.1.2 gezeigt, haben sich im Armaturenbau Beschichtungen aus WC/CoCr für Anwendungen bei niedrigen Betriebstemperaturen und Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr für Anwendungen bei höheren Betriebstemperaturen etabliert. Daher werden in dieser Studie verschiedene WC/CoCr- und $Cr_3C_2$/NiCr-Spritzzusatzwerkstoffe als Ausgangswerkstoff verwendet. Für die Charakterisierung der Ausgangswerkstoffe wurden Querschliffe angefertigt sowie die Partikelgrößenverteilung analysiert. Die Analyse der Partikelgrößenverteilung und Form der Spritzzusatzwerkstoffe erfolgte über die Zerstäubung der Partikel und die anschließende bildtechnische Auswertung nach den geltenden Normen DIN EN ISO 9276-6 [DIN12] und ISO 13322-1 [ISO14].

Die Partikelgrößenverteilung der verwendeten WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoffe ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Ausgangswerkstoffe wurden von der Firm GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach, Deutschland erworben. Beim industriell etablierten Pulver mit einer nominellen Partikelgrößenverteilung von f = -45 + 15 µm liegen 90 % der Partikel in einem Bereich von 42 bis 22 µm. Beim Feinpulver liegt dieser Bereich zwischen 23 bis 10 µm und beim Feinstpulver zwischen 14 bis 7 µm. Alle Pulver zeigen eine enge Peakbreite, was auf eine homogene Partikelgrößenverteilung hindeutet. Die Form der verwendeten Ausgangswerkstoffe ist sphärisch.

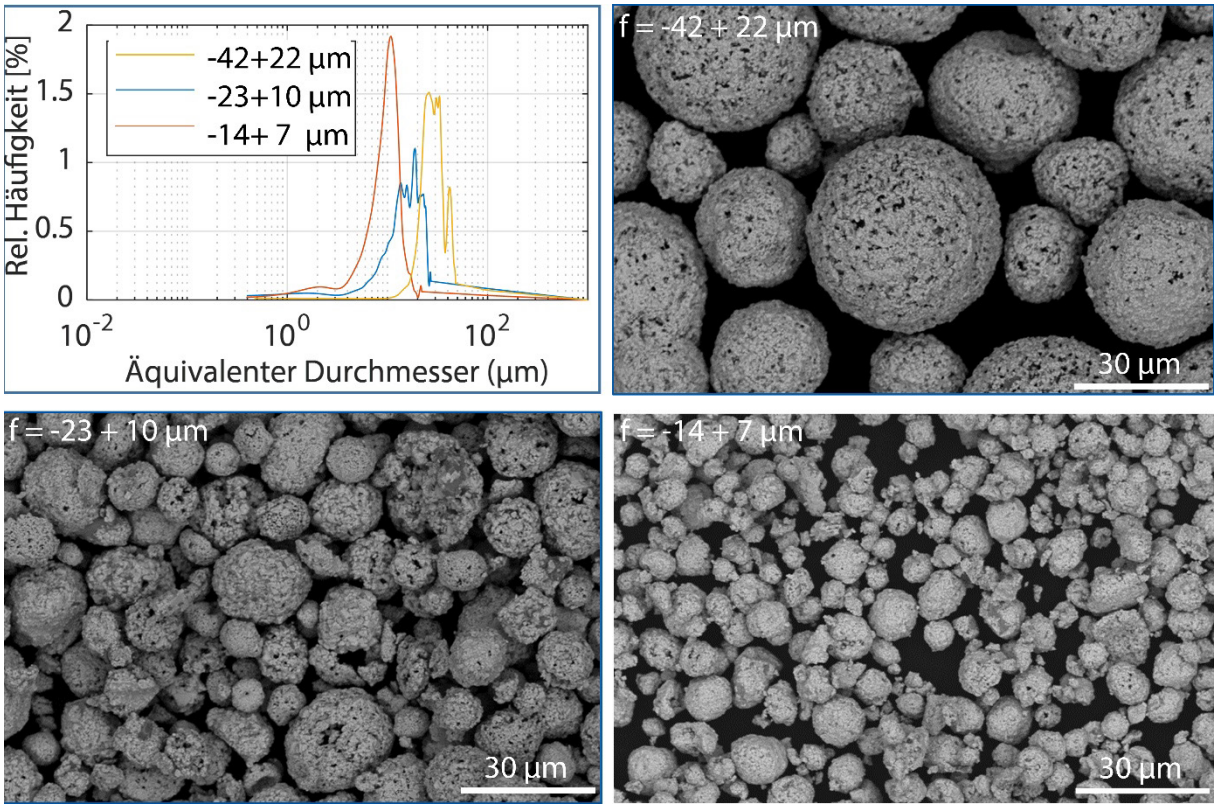



Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoffe

Neben WC/CoCr wird auch der im Armaturenbau etablierte Spritzzusatzwerkstoff $Cr_3C_2$/NiCr betrachtet. Abbildung 18 zeigt die Partikelgrößenverteilung dieses Ausgangswerkstoffes. Bei diesem liegen 90 % aller Partikel in einem Bereich von 45 bis 23 µm. Abbildung 18 lässt zudem auf eine homogene Größenverteilung schließen. Die rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme der Partikel zeigt, dass der Ausgangswerkstoff eine sphärische Form besitzt.

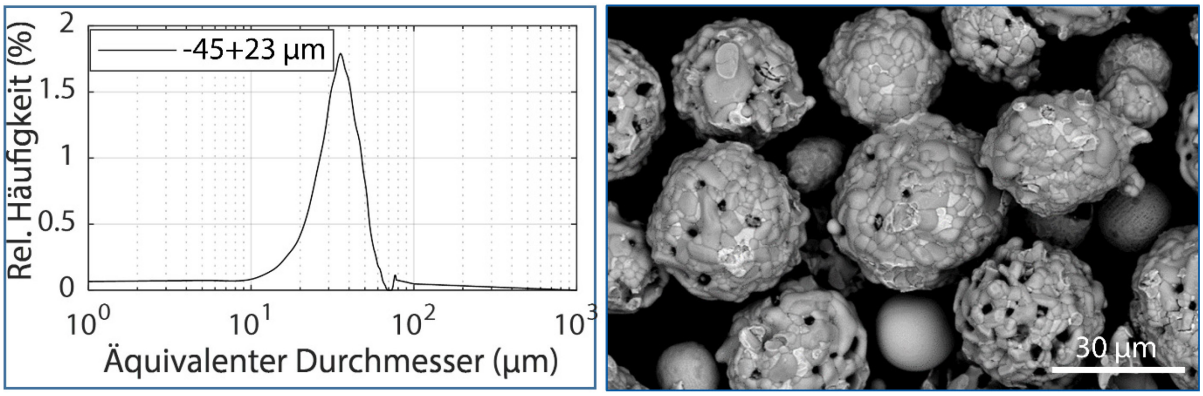



Abbildung 18: Partikelgrößenverteilung und Morphologie des $Cr_3C_2$/NiCr-Spritzzusatzwerkstoffs

Um das tribologische Verhalten im Betrieb anzupassen, wurden in der Studie verschiedene Festschmierstoffe in die Ausgangswerkstoffe der Beschichtungen integriert. Für den Aufbau und die Eigenschaften der verwendeten Festschmierstoffe wird auf Kapitel 2.3.3.3 verwiesen. In dieser Studie wurden Graphit und hexagonales Bornitrid untersucht. Um eine Oxidation des Graphits ab $T \geq 550\,°C$ [HLP+17] zu vermeiden, wurde analog zu [BVC+07] ein nickelumhülltes Graphitpulver als Spritzzusatzwerkstoff verwendet. Das Graphitpulver wird bei diesem Spritzzusatzwerkstoff hydrometallurgisch in einem Autoklav mit Nickel umhüllt. Die umhüllten Graphitpartikel weisen eine plattenförmige Struktur auf, siehe Abbildung 19.

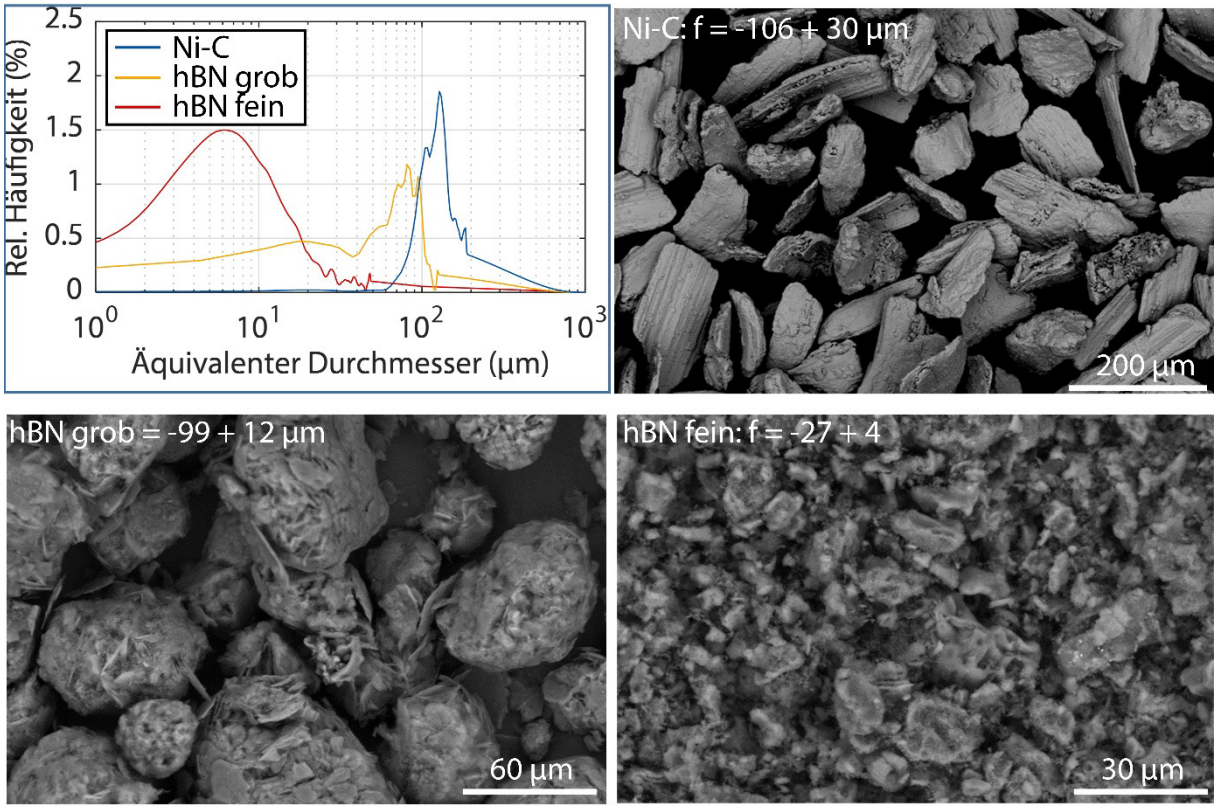



Abbildung 19: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der verwendeten Festschmierstoffe

Das verwendete grobe hBN-Pulver mit einer Partikelfraktion von $f = -99 + 12\,\mu m$ wird agglomeriert und besitzt eine sphärische Form, was die Förderung des Spritzzusatzwerkstoffs erleichtert. Das feinere hBN-Pulver mit einer Partikelfraktion von $f = -27 + 4\,\mu m$ weist hingegen eine plättchenförmige Struktur auf. Eine Übersicht der verwendeten Spritzzusatzwerkstoffe, deren Herstellerbeschreibung und die ermittelte Partikelgrößenverteilung ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Verwendete Spritzzusatzwerkstoffe einschließlich Partikelgrößenverteilung, Morphologie, Hersteller und Herstellerbezeichnung

| | Schwellwerte Partikelgrößen | | Morphologie Spritzzusatz-werkstoff | Hersteller Spritzzusatz-werkstoff | Hersteller-bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| | D90 [µm] | D5 [µm] | | | |
| WC/CoCr (86/10/4) | 42 | 22 | Gesintert und agglomeriert | GTV | 80.76.1 |
| WC/CoCr fein (86/10/4) | 23 | 10 | Gesintert und agglomeriert | GTV | 80.76.0 |
| WC/CoCr feinst (86/10/4) | 14 | 7 | Gesintert und agglomeriert | GTV | 80.76.00FC8 |
| $Cr_3C_2$/NiCr (75/25) | 45 | 23 | Gesintert und agglomeriert | GTV | 80.81.3 |
| Ni-C (85-15) | 170 | 93 | Chemisch umhüllt | Oerlikon | Durabrade 2241 |
| hBN fein | 27 | 4 | Agglomeriert | Momentive | NX10 |
| hBN grob | 99 | 12 | Agglomeriert | Momentive | PTX60 |

GTV: GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach, Deutschland
Oerlikon: Oerlikon Metco AG, Wohlen, Schweiz
Momentive: Momentive Performance Materials Inc, Waterford, USA

## 4.2 Prozessauswahl und Charakterisierung der Schichtstruktur

Im folgenden Abschnitt werden die Entwicklung der thermisch gespritzten Beschichtungen und die Charakterisierung der Beschichtungen thematisiert. Für Anwendungen bei Raumtemperatur wurden Beschichtungen auf Basis von WC/CoCr entwickelt. Diese Beschichtungen werden im Folgenden im ersten Abschnitt vorgestellt. Für den Einsatz bei erhöhten Temperaturen haben sich in der Armaturenindustrie thermisch gespritzte Beschichtungen auf Basis von $Cr_3C_2$/NiCr etabliert. Diese Beschichtungen weisen bei erhöhten Temperaturen eine deutlich höhere Oxidationsbeständigkeit als WC/CoCr-Beschichtungen auf und bieten zudem einen moderaten Verschleiß- und Korrosionsschutz bei Temperaturen von bis zu $T \leq 900$ °C. Die entwickelten thermisch gespritzten Beschichtungen auf Basis von $Cr_3C_2$/NiCr sind Teil des zweiten Abschnittes dieses Kapitels.

Die Notation der Beschichtungen setzt sich aus dem verwendeten Spritzzusatzwerkstoff der Basisbeschichtung, dem Festschmierstoff und der Zahl des verwendeten Parametersatzes zusammen, sodass die Beschichtung aus WC/CoCr + hBN, die mit Parametersatz P2 und dem groben hBN-Spritzzusatzwerkstoff appliziert wurde, beispielsweise die Notation $WB_g2$ besitzt. Die verwendeten Parametersätze werden im anschließenden Kapitel zur Entwicklung der Beschichtungen vorgestellt. Zudem ist eine Übersicht aller verwendeten Parametersätze im Anhang zu finden. Die untersuchten Beschichtungen sind in der Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Zusammensetzungen der untersuchten Beschichtungen

| Notation | Basisbeschichtung | Massenanteil Basis [%] | Festschmier-stoff | Massenanteil Festschmierstoff [%] |
|---|---|---|---|---|
| W | WC/CoCr (W) | 100 | - | - |
| WG | WC/CoCr (W) | 90 | Ni-C (G) | 10 |
| $WB_f$ | WC/CoCr (W) | 95 | hBN fein ($B_f$) | 5 |
| $WB_g$ | WC/CoCr (W) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |
| $W_f$ | WC/CoCr-fein ($W_f$) | 100 | - | - |
| $W_{fst}$ | WC/CoCr-feinst ($W_{fst}$) | 100 | - | - |
| C | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 100 | - | - |
| CG | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 90 | Ni-C (G) | 10 |
| $CB_f$ | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 95 | hBN fein ($B_f$) | 5 |
| $CB_g$ | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |

## Entwicklung und Charakterisierung thermisch gespritzter WC/CoCr-basierter Beschichtungen

WC/CoCr ist ein etablierter Spritzzusatzwerkstoff in der Armaturenindustrie für die Beschichtung der Dichtflächen, Regelkörper und Sitzringe, zum Schutz vor Verschleiß und Korrosion bei vielen verschiedenen Medien und Lastfällen. Die nominelle Partikelgrößenverteilung f = -45 + 15 µm ist eine gängige Partikelgrößenverteilung und wird auch in dieser Studie als Basiswerkstoff für die Entwicklung der Armaturenbeschichtungen verwendet. Für die Applikation festschmierstofffreier Beschichtungen wurden die in Tabelle 7 dargestellten Parameter entwickelt. Dieser Parametersatz wurde in vorangegangenen Vorversuchen, bei denen das Lambaverhältnis und der Spritzabstand variiert wurden, als geeigneter Parametersatz für die Applikation dichter Beschichtungen aus WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr identifiziert.

Tabelle 7: Prozessparameter P0 und P1 für HVOF-gespritzte WC/CoCr-Beschichtungen auf Basis einer Partikelfraktion von f = -45 +15 µm

| Parameter | Angabe | Parameter | Angabe |
|---|---|---|---|
| Brenner | GTV-K2 | Lambda | 1,1 |
| $O_2$ | 900 SLPM | Kerosin | 24 SLPM |
| Trägergas | 8 SLPM $N_2$ | Düsendurchmesser/-länge | 11 mm/ 150 mm |
| Mäanderabstand | 5 mm | Robotergeschwindigkeit | 1.000 mm/s |
| Zielschichtdicke | 300 µm | Spritzabstand | 350 mm bei P1<br>400 mm bei P0 |

In Abbildung 20 ist die Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtung W1 aus WC/CoCr, die mit dem Parametersatz P1 und auf Basis einer Partikelfraktion von f = -45 + 15 µm entwickelt wurde, dargestellt. Um die Anbindung der Wolframkarbide in der Matrix aus Kobaltchrom zu zeigen, ist neben der lichtmikroskopischen auch eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme abgebildet.

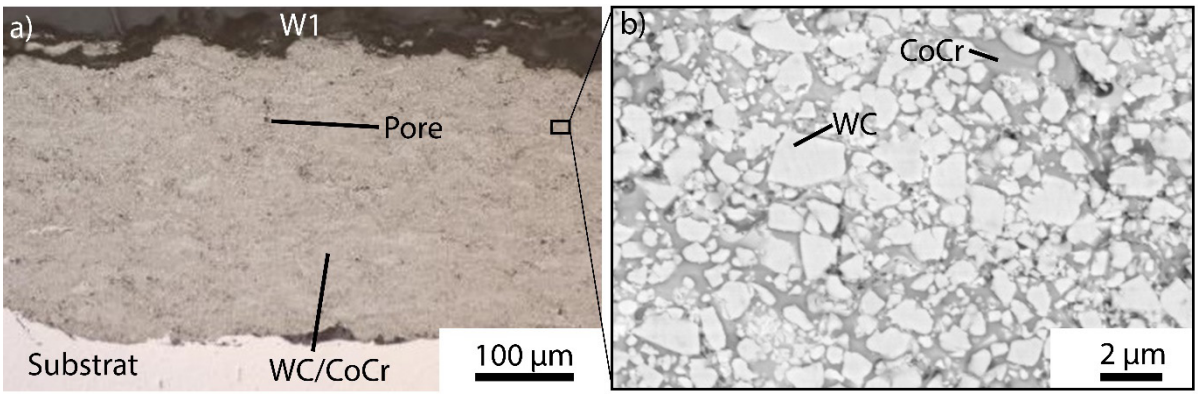



Abbildung 20: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtung W1 aus WC/CoCr a) Lichtmikroskopische Aufnahme, b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme

Die HVOF-gespritzte Beschichtung W1 aus WC/CoCr zeigt eine dichte Schichtstruktur. Lediglich kleine Poren werden identifiziert. In Abbildung 20b ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Beschichtung dargestellt. Die scharfkantige Form einiger Poren lassen in der Beschichtung auf den Ausbruch von WC-Körnern während der metallografischen Präparation schließen. Die Detailansicht der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme zeigt, dass die WC-Körner eine mittlere Karbidgröße von rund d = 1 µm aufweisen. Die

Partikelgeschwindigkeit beträgt bei diesem Parametersatz $v_P$ = 750,4 ± 12,4 m/s. Die Partikeltemperatur liegt bei $T_P$ = 2007 ± 28 °C. Beide Partikelcharakteristiken wurden mit Hilfe des Partikeldiagnostiksystems Spraywatch 4s der Firma Oseir Ltd., Tampere, Finnland bestimmt. Bei diesem System werden durch kurze Belichtungszeiten und einer CCD-Kamera Partikeltrajektorien im Gasstrahl aufgezeichnet. Aus der aufgezeichneten Länge der Trajektorien und der verwendeten Belichtungszeit kann die Geschwindigkeit mehrerer Partikel in situ ermittelt werden. Mittels Zwei-Farben-Pyrometrie wird zusätzlich die Partikeltemperatur aufgezeichnet. Die dichte Schichtstruktur kann somit auf die hohen Partikelgeschwindigkeiten bei geringer Partikeltemperatur zurückgeführt werden. Durch hohe Partikelgeschwindigkeiten flachen die Partikel stärker ab und dringen so in Kavitäten beim Schichtaufbau. Nachfolgende aufprallende Partikel verformen zudem die bereits applizierten Partikel, wodurch dichte Schichtstrukturen entstehen. Aufgrund der dichten Schichtstrukturen dieser Beschichtungen wurde der Parametersatz P1 im Folgenden als Basis für die weitere Prozessentwicklung und die Integration von Festschmierstoffen verwendet. Oberflächennahe Abplatzungen sind als unkritisch zu bewerten, da die Beschichtungen vor dem Einsatz abgeschliffen werden müssen.

Graphit wurde in WC/CoCr in Form nickelumhüllter Graphitpartikel in die Beschichtung integriert. Abbildung 21 zeigt die Schichtstrukturen der applizierten Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C. Bei dem Parametersatz P1, der für die Applikation festschmierstofffreier Beschichtungen aus WC/CoCr mit einem Spritzabstand von s = 350 mm entwickelt wurde, können Poren in der Schichtstruktur identifiziert werden. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, dass sich solche Poren vornehmlich unterhalb der Ni-C-Partikel ausbilden. Die Ni-C-Partikel besitzen mit f = -170 + 93 µm eine deutlich gröbere Partikelgrößenverteilung als der WC/CoCr-Ausgangswerkstoff mit f = -42 + 22 µm. Die größeren Ni-C-Partikel werden im Spritzstrahl weniger stark beschleunigt, wodurch diese beim Schichtaufbau weniger stark abflachen können. Leerstellen unterhalb der Ni-C-Partikel können folglich nicht komplett ausgefüllt werden, wodurch Poren in der Schichtstruktur gebildet werden. Solche Leerstellen sind besonders kritisch, da diese die Anbindung der Festschmierstoffpartikel schwächen und so Ausbrüche ganzer Ni-C-Partikel während des tribologischen Kontakts ermöglicht werden. Durch die Erhöhung des Spritzabstands auf s = 400 mm werden die Ni-C-Partikel länger im Gasstrahl beschleunigt, wodurch diese Partikel beim Schichtaufbau stärker abflachen können,

siehe Abbildung 21. Aufbauporen unterhalb der Ni-C-Partikel können in dieser Beschichtung komplett vermieden werden.

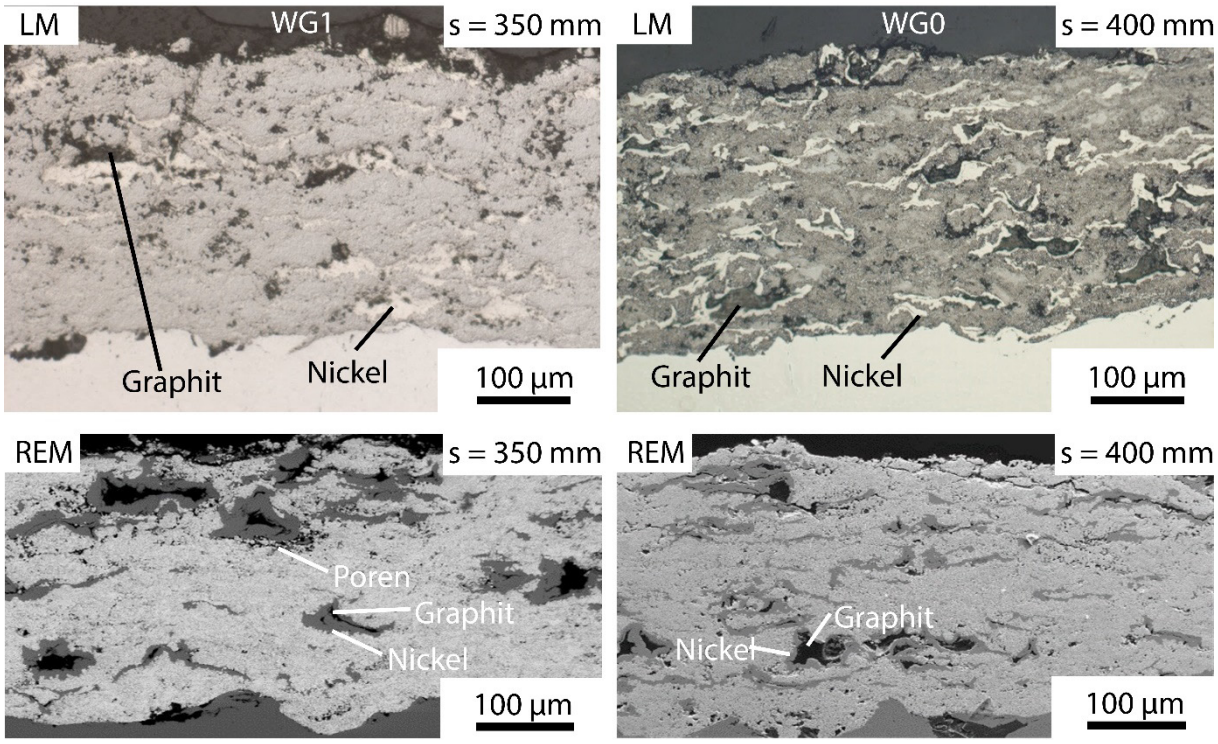



Abbildung 21: Licht-(LM) und Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Schichtstrukturen der WC/CoCr + Ni-C-Beschichtungen nach [BWK+20], Spritzparameter in Tabelle 7 dargestellt.

Graphit ermöglicht in vielen tribologischen Anwendungen eine deutliche Reibungsreduktion. Graphit besitzt jedoch ein hohes Standardpotential und elektrische Leitfähigkeit, wodurch beim Eindringen eines korrosiv wirkenden Elektrolyten ein galvanisches Element ausgebildet wird. Aufgrund der hohen Potentialdifferenz zwischen der Matrix und dem Graphit wird ein starker Korrosionsvorgang initiiert. Zudem sind kommerziell keine Ni-C-Spritzzusatzwerkstoffe mit einer kleineren Partikelfraktion als die verwendeten erhältlich. Feiner verteilte Festschmierstoffnester sind jedoch zielführend, um im tribologischen Kontakt einen homogeneren Schmierfilm auszubilden.

Hexagonales Bornitrid weist vergleichbare reibungsreduzierende Eigenschaften wie Graphit auf. Aufgrund der höheren Temperaturbeständigkeit kann es jedoch ohne Nickelhülle appliziert werden. Zudem ist hBN in verschiedenen Partikelgrößen von rund d = 1 µm bis zu

d = 200 µm kommerziell erhältlich, wodurch eine feinere Verteilung des Festschmierstoffs im Vergleich zu Ni-C erzielt werden kann. Ein weiterer Vorteil von hBN gegenüber Ni-C ist die dielektrische Eigenschaft von hBN. Im Vergleich zu WC/CoCr mit einer Dichte von $\rho = 14{,}7\ g/cm^3$ [SBD04] besitzt hBN mit $\rho = 2{,}3\ g/cm^3$ [LSH89] allerdings eine deutlich geringere Dichte. Dies stellt bei der Integration von hBN in WC/CoCr einen Nachteil dar. Beim HVOF-Verfahren werden hohe Gasgeschwindigkeiten erreicht. In der Nähe des Substrats wird dieser Gasstrahl in Form einer Prallströmung umgelenkt. Die Prallströmung kann dazu führen, dass leichtere hBN-Partikel abgebremst und umgelenkt werden [Bin13], wodurch die Partikel mit einer geringeren Geschwindigkeit und einem ungünstigen Winkel auf die Probe treffen, siehe Abbildung 22.

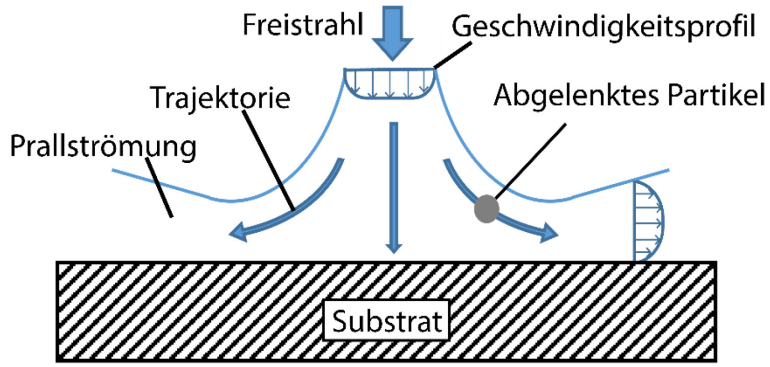



Abbildung 22: Einfluss der Prallströmung auf die Trajektorie der hBN-Partikel beim Schichtaufbau nach [BWK+20]

Um den Einfluss der Prallströmung zu minimieren, wurde neben einem sehr feinen hBN-Spritzzusatzwerkstoff mit einer mittleren Partikelgröße von d = 10 µm auch die Integration eines hBN-Pulvers mit einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm untersucht. Neben der Auswahl des Werkstoffs wurden auch die Prozessparameter angepasst, um den Einfluss der Prallströmung zu minimieren. Basierend auf dem entwickelten Parametersatz für festschmierstofffreie WC/CoCr-Beschichtungen, siehe Tabelle 7, wurden der Kerosin- und Sauerstoffvolumenstrom reduziert, wobei das Verhältnis aus Sauerstoff- und Kerosinfluss auf einem konstanten Lambda-Wert von $\lambda = 1{,}1$ gehalten wurde. Die verwendeten Prozessparameter und die daraus resultierenden Partikelcharakteristiken, welche mit dem Partikeldiagnostiksystem Spraywatch 4s der Firma Oseir Ltd., Tampere, Finnland ermittelt wurden, sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Parametersatz und resultierende Partikelcharakteristiken der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN

| **Parametersatz: WC/CoCr + hBN** | **P1** | **P2** | **P3** |
|---|---|---|---|
| Sauerstoffvolumenstrom [SLPM] | 900 | 800 | 700 |
| Kerosin [l/h] | 24 | 21 | 19 |
| **Konstante Parameter** | | | |
| Lambda [-] | | 1,1 | |
| Pulvermassenfluss [g/min] | | 50 | |
| Volumenstrom Fördergas [SLPM] | | 8 | |
| Düsenlänge/ -durchmesser [mm] | | 150/11 | |
| Düsenform | | konisch | |
| Meanderbreite [mm] | | 5 | |
| Robotergeschwindigkeit [mm/s] | | 1.000 | |
| Spritzabstand [mm] | | 350 | |
| **Partikelcharakteristiken** | | | |
| Partikelgeschwindigkeit [m/s] | 750,4 ± 12,4 | 699,8 ± 14,0 | 591,2 ± 27,4 |
| Partikeltemperatur [°C] | 2.007 ± 28,0 | 1.924,2 ± 14,0 | < 1.900* |
| * Zu geringe Signalintensität für eine quantifizierbare Ermittlung | | | |

Abbildung 23 stellt die Schichtstrukturen der Beschichtungen aus WC/CoCr mit integriertem hBN dar. Auf der linken Seite der Abbildung sind die Beschichtungen, welche mit einem feinen hBN-Pulver mit einer mittleren Partikelgröße von d = 10 µm appliziert wurden, abgebildet. Auf der rechten Seite dieser Abbildung sind die Beschichtungen, in denen hBN-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm integriert wurden, dargestellt.

Die feinen hBN-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von d = 10 µm besitzen im Vergleich zu den WC/CoCr-Partikeln aufgrund der geringeren Dichte eine deutlich geringere Masse, wodurch der Effekt der Prallströmung bei diesen Partikeln am stärksten ausgeprägt ist. Dies zeigt sich insbesondere bei dem Parametersatz P1, bei dem die höchste Gasgeschwindigkeit vorliegt. Ein Massenanteil von ω = 5 % hBN wurde vor der Applikation zum WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoff zugegeben. In der Beschichtung kann ein deutlich geringerer Anteil an hBN identifiziert werden. Die Schichtstrukturen verdeutlichen, dass ein Großteil des hBN im Freistrahl abgelenkt wurde und somit nicht zum Schichtaufbau beigetragen hat. Lediglich mit dem Parametersatz P3 mit der geringsten Gasgeschwindigkeit konnte ein höherer Anteil an hBN in der Beschichtung $WB_f3$ integriert werden.

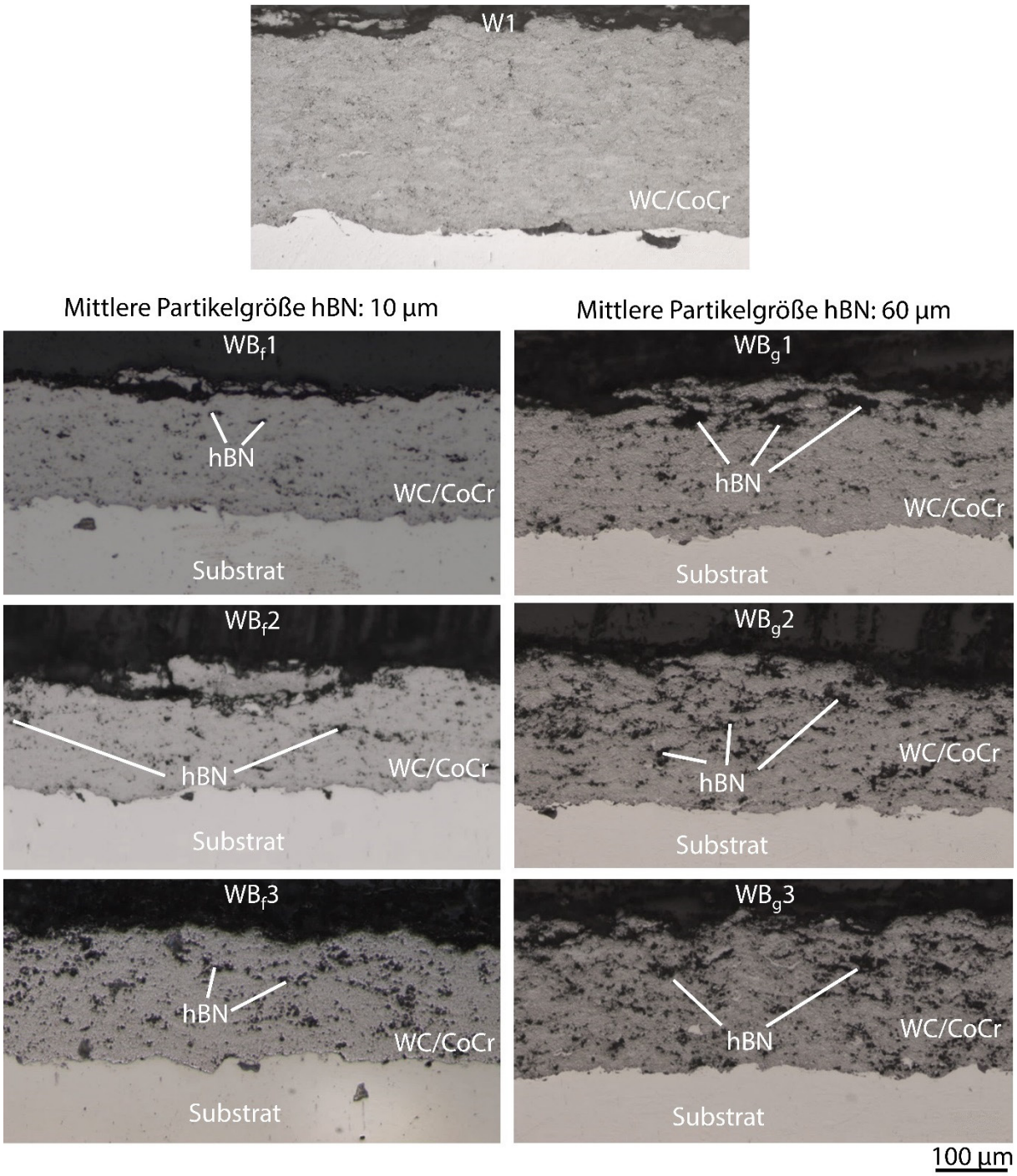



Abbildung 23: Schichtstrukturen der Beschichtungen aus WC/CoCr mit integriertem hBN unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen und verschiedenen Prozessparametern nach [BWK+20]

Mit den groben hBN-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm konnte deutlich mehr hBN integriert werden. In der Beschichtung $WB_g1$, welche mit dem Parametersatz P1 appliziert wurde, können große hBN-Nester lediglich oberflächennah detektiert werden. Substratnah liegt hBN in dieser Beschichtung in deutlich feineren Nestern vor. Es kann daher vermutet werden, dass große hBN-Nester durch den Aufprall nachfolgender Partikel auseinandergefallen sind. Durch die Reduktion der Gasgeschwindigkeit mit Parametersatz P2 können deutlich mehr größere hBN-Nester in der Beschichtung $WB_g2$ identifiziert werden, was darauf zurückzuführen ist, dass die großen hBN-Nester durch die geringere kinetische Energie der nachfolgenden Partikel weniger auseinandergefallen sind. In der Beschichtung $WB_g3$ mit dem Parametersatz P3 wird ein vergleichbarer hBN-Anteil wie in der Beschichtung, welche mit Parametersatz P2 appliziert wurde, identifiziert. Ramanspektroskopische Untersuchungen lassen in dieser Beschichtung jedoch auch eine höhere Porosität vermuten.

Abbildung 24 zeigt beispielhaft die ramanspektroskopische Analyse der Beschichtung $WB_g2$, welche aus dem groben hBN-Spritzzusatzwerkstoff mit einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm und Parametersatz P2 appliziert wurde. Bei dieser Analyse wird eine Probe mit Hilfe eines Lasers mit monochromatischem Licht bestrahlt. Durch die Wechselwirkung des Lichts mit der Probe durch beispielsweise Rotations- oder Schwingungsprozesse wird Energie vom Licht auf die Probe übertragen oder vice versa von der Probe auf das Licht. Bei der Energieaufnahme wird Licht mit einer kürzeren Wellenlänge (Anti-Stoke-Streuung) bzw. bei der Energieabnahme Licht mit einer längeren Wellenlänge (Stoke-Streuung) zurückgestreut. Der Wellenlängenunterschied zum einfallenden monochromatischen Licht, der als Raman-Verschiebung bezeichnet wird, ist abhängig von dem untersuchten Werkstoff. Nähere Informationen zu diesem Verfahren können [SD19] entnommen werden. Diese Analyse zeigt die Lage der hBN-Partikel in der Beschichtung. Neben den detektierbaren hBN-Partikeln können auch Poren identifiziert werden. Hierbei sei jedoch auch erwähnt, dass hBN während der metallografischen Präparation ausbrechen kann und folglich während der raman-spektroskopischen Analyse als Pore identifiziert wird.

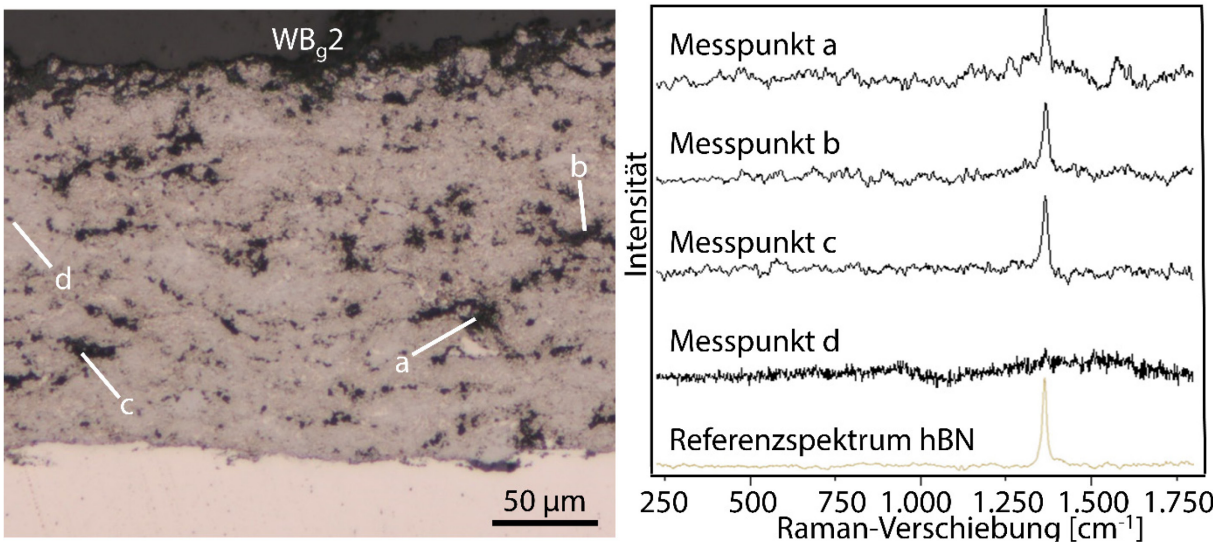



Abbildung 24: Ramanspektroskopische Analyse der Beschichtung $WB_g2$ aus WC/CoCr mit integriertem hBN einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm

Neben der Integration von Festschmierstoffen, sind dichtere Schichtstrukturen mit einer höheren Kohäsion der Beschichtung für den Armaturenbau vielversprechend. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Beschichtungen mit einem modifizierten HVOF-Verfahren appliziert. Durch den Tausch der Brennkammer, der Düse und des Pulverzuführungsblocks kann der Brennkammerdruck von $p_{BK}$ = 5 bar auf $p_{BK}$ = 18 bar gesteigert werden, wodurch höhere Gasgeschwindigkeiten und folglich höhere Partikelgeschwindigkeiten möglich sind. Feinere Pulver mit einer kleineren Partikelgrößenverteilung als die konventionell verwendete Verteilung von f = -45 + 15 µm werden aufgrund des größeren Oberflächen zu Volumen Verhältnisses stärker im Prozess aufgeheizt. Dadurch neigen diese somit zu unerwünschten Phasenumwandlungen. Durch die höheren erzielbaren Partikelgeschwindigkeiten im modifizierten HVOF-Prozess verweilen die Partikel kürzer im heißen Gasstrahl, wodurch die Applikation feinerer Partikelfraktionen ohne unerwünschte Phasenumwandlungen realisierbar ist.

Für die Applikation von Armaturenbeschichtungen mit höherer Kohäsion wurde ein WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoff mit einer Partikelgrößenverteilung von f = -23 + 10 µm verwendet. In Tabelle 9 sind die Prozessparameter für die Applikation der UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtungen mit einer Partikelgrößenverteilung von f = -23 + 10 µm dargestellt. Die Prozessparameter P4 bis P6 sind an den entwickelten Parametersatz für WC/CoCr-Beschichtungen aus einer konventionellen Partikelfraktion von f = -45 + 15 µm angelehnt. Für die Parametersätze P7 bis P9 wurde der Sauerstoff- und Kerosinfluss verringert, um die

Partikelgeschwindigkeit und -temperatur zu reduzieren. Für die Entwicklung der Beschichtungen wurde der Einfluss des Spritzabstandes untersucht.

Tabelle 9: Beschichtungsparameter: UHVOF-Beschichtungen aus WC/CoCr (-23+10 µm)

| **Parametersatz UHVOF-Feinpulver** | P4 | P5 | P6 | P7 | P8 | P9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Spritzabstand [mm] | 300 | 350 | 400 | 250 | 300 | 350 |
| **Konstante Prozessparameter** | | | | | | |
| Brenner | GTV K2 (Ultra) | | | GTV K2 (Ultra) | | |
| O2 [SLPM] | 900 | | | 830 | | |
| Kerosin [l/h] | 24 | | | 19 | | |
| Mäanderabstand [mm] | 5 | | | 5 | | |
| Trägergasfluss $N_2$ [SLPM] | 8 | | | 8 | | |
| Düsenlänge/ -durchmesser [mm] | 100/8,3 | | | 100/8,3 | | |
| Düsenform | Laval | | | Laval | | |
| Vorschubgeschw. | 1.000 | | | 1.000 | | |

Um die Schichtstruktur der entwickelten Feinpulverbeschichtungen zu bewerten, sind in Abbildung 25 und Abbildung 26 rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schichtstrukturen dargestellt. Abbildung 25 zeigt die Schichtstrukturen der Beschichtungen, welche auf Basis des Parametersatzes für eine konventionelle WC/CoCr-Partikelgrößenfraktion von f = -45 + 15 µm entwickelt wurden.

Alle Beschichtungen, die mit den Parametersätzen für konventionelle Partikelfraktionen entwickelt wurden, weisen eine sehr geringe Porosität auf, siehe Abbildung 25. Bei der Beschichtung, die mit dem Parametersatz P4 appliziert wurde, können Abplatzungen an der Oberfläche der Beschichtung erkannt werden. Solche Abplatzungen können auf hohe Druckeigenspannungen hindeuten und durch die gesteigerte kinetische Energie der aufprallenden Partikel beim UHVOF-Verfahren begründet werden. Durch die gesteigerten Partikelgeschwindigkeiten prallen zudem einige Partikel wieder von der Probe ab, wodurch nur ein reduzierter Anteil des Spritzzusatzwerkstoffs zum Schichtaufbau beiträgt. Dieser Effekt wird im Vergleich zu den anderen beiden dargestellten Beschichtungen in Abbildung 25, die mit derselben Übergangszahl des Roboters beschichtet wurden, deutlich. Mit gesteigertem Spritzabstand können einige Partikel im Gasstrahl wieder abgebremst werden, wodurch

weniger Partikel abprallen und die höhere Schichtauftragsrate bei der Beschichtung $W_f6$ mit dem Parametersatz P6 begründet ist.

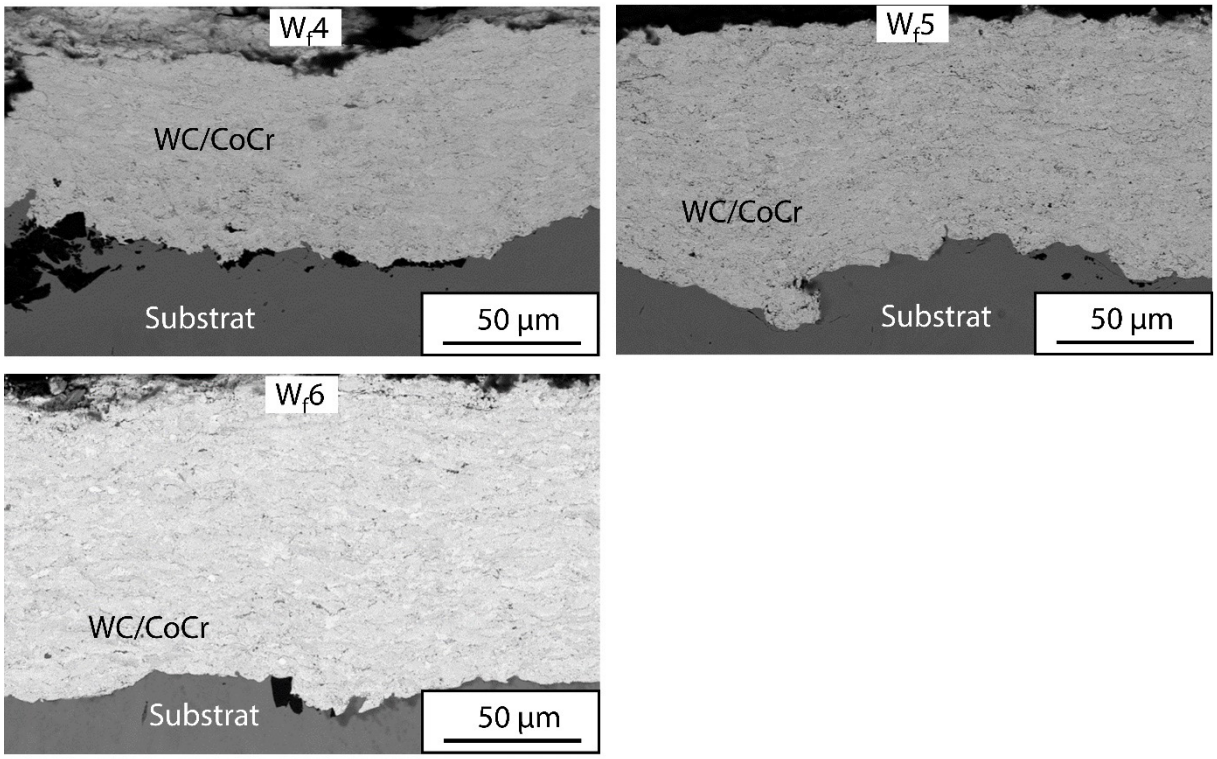



Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtungen aus WC/CoCr mit den Parametersätzen P4 bis P6 nach [BWK+20]

Abbildung 26 zeigt die Schichtstrukturen, welche im Gegensatz zu den Parametersätzen P4 bis P6 mit reduziertem Sauerstoff- und Kerosinfluss appliziert wurden. Alle Beschichtungen zeigen eine dichte Schichtstruktur. Abplatzungen, wie sie bei der Beschichtung mit Parametersatz P4, siehe Abbildung 25, beobachtet werden können, sind bei den Beschichtungen mit den Parametersätzen P7 bis P9 deutlich geringer ausgeprägt. Dies ist mit den reduzierten Partikelgeschwindigkeiten durch den reduzierten Verbrennungsgasstrom begründbar. Insbesondere die Beschichtung $W_f7$ zeigt eine hohe Auftragsrate, kaum Abplatzungen und eine dichte Schichtstruktur auf.

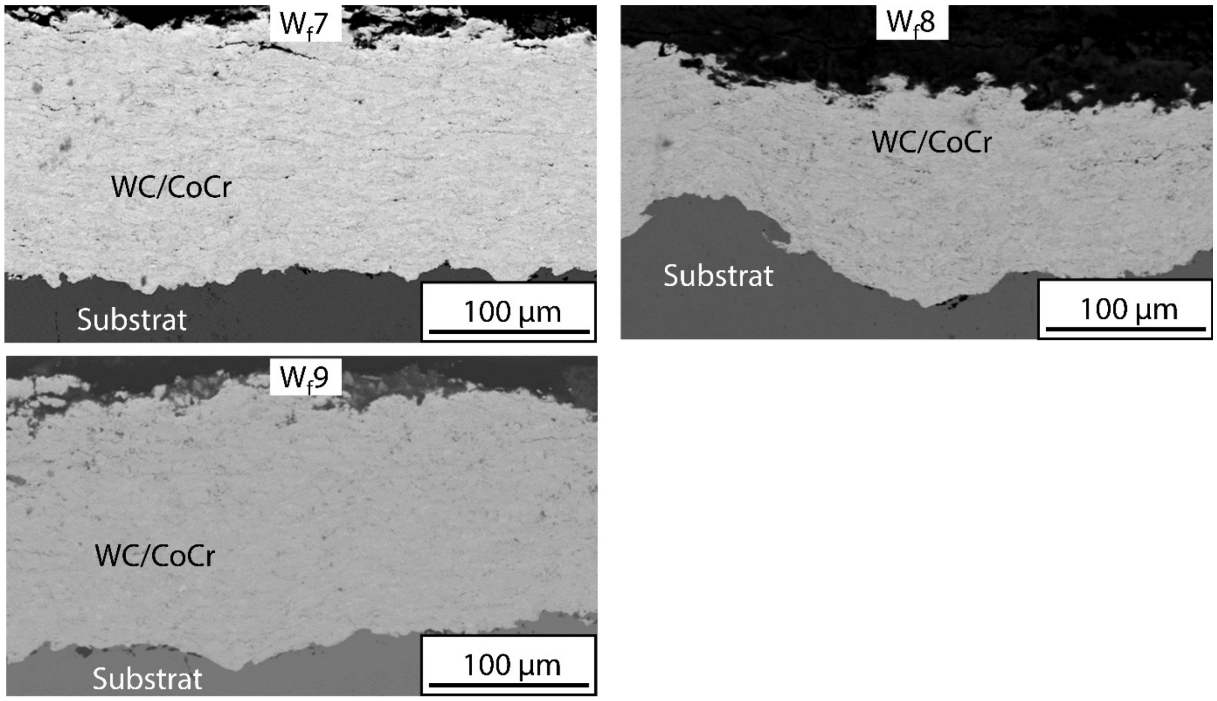



Abbildung 26: REM-Aufnahmen der UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtungen aus WC/CoCr mit den Parametersätzen P7 bis P9 nach [BWK+20]

### Entwicklung und Charakterisierung thermisch gespritzter $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen

$Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen finden vor allem bei korrosiven Medien und bei Hochtemperaturanwendungen bis T ≤ 1.000 °C Einsatz. In Analogie zu dem Vorgehen bei den WC/CoCr-basierten Beschichtungen wurde zunächst ein Parametersatz für festschmierstofffreie $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen entwickelt. Tabelle 10 zeigt die untersuchten Parametersätze.

Tabelle 10: Prozessparameter P10 bis P12 für $Cr_3C_2$/NiCr Beschichtungen

| Parameter | Angabe | Parameter | Angabe |
|---|---|---|---|
| Brenner | GTV-K2 | Kerosin [l/h] | 24 |
| Sauerstoff [SLPM] | 900 | Düsendurchmesser/-länge [mm/mm] | 11/150 |
| Lambda | 1,1 | Düsenform | konisch |
| Mäanderabstand [mm] | 5 | Trägergas $N_2$ [SLPM] | 8 |
| Förderrate [g/min] | 50 | Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 |

| Parametersatz spezifisch | P10 | P11 | P12 |
|---|---|---|---|
| Spritzabstand [mm] | 300 | 350 | 400 |
| Partikelgeschwindigkeit [m/s] | 500,4 ± 21,6 | 446,0 ± 25,4 | 425,6 ± 22,4 |
| Partikeltemperatur [°C] | 2.196,1 ± 4,3 | 2.161,6 ± 6,5 | 2.272,4 ± 15,7 |

In Abbildung 27 sind die Schichtstrukturen der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr dargestellt. Die Schichtstrukturen der Beschichtungen mit einem Spritzabstand von s = 300 mm und s = 350 mm sind vergleichbar. Beide Beschichtungen weisen eine dichte Schichtstruktur und oberflächennahe Abplatzungen auf. Letztere sind aufgrund des nachgelagerten Schleifprozesses jedoch als unkritisch zu bewerten. Die Beschichtung mit einem Spritzabstand von s = 400 mm zeigt im Vergleich dazu eine unterschiedliche Schichtstruktur. Oberflächennah können verstärkt Poren beobachtet werden. Abplatzungen, wie sie bei den Beschichtungen mit einem Spritzabstand von s = 300 mm und s = 350 mm beobachtbar sind, können wiederum nicht identifiziert werden. Dies verdeutlicht, dass die kinetische Energie der aufprallenden Partikel nicht groß genug ist, um eine plastische Verformung der oberflächennahen Schichtstruktur zu ermöglichen. Bei reduziertem Spritzabstand scheinen die Partikel im Flug noch nicht wieder abgebremst zu werden, sodass die Partikel stärker abflachen können, was eine dichtere Schichtstruktur ermöglicht.

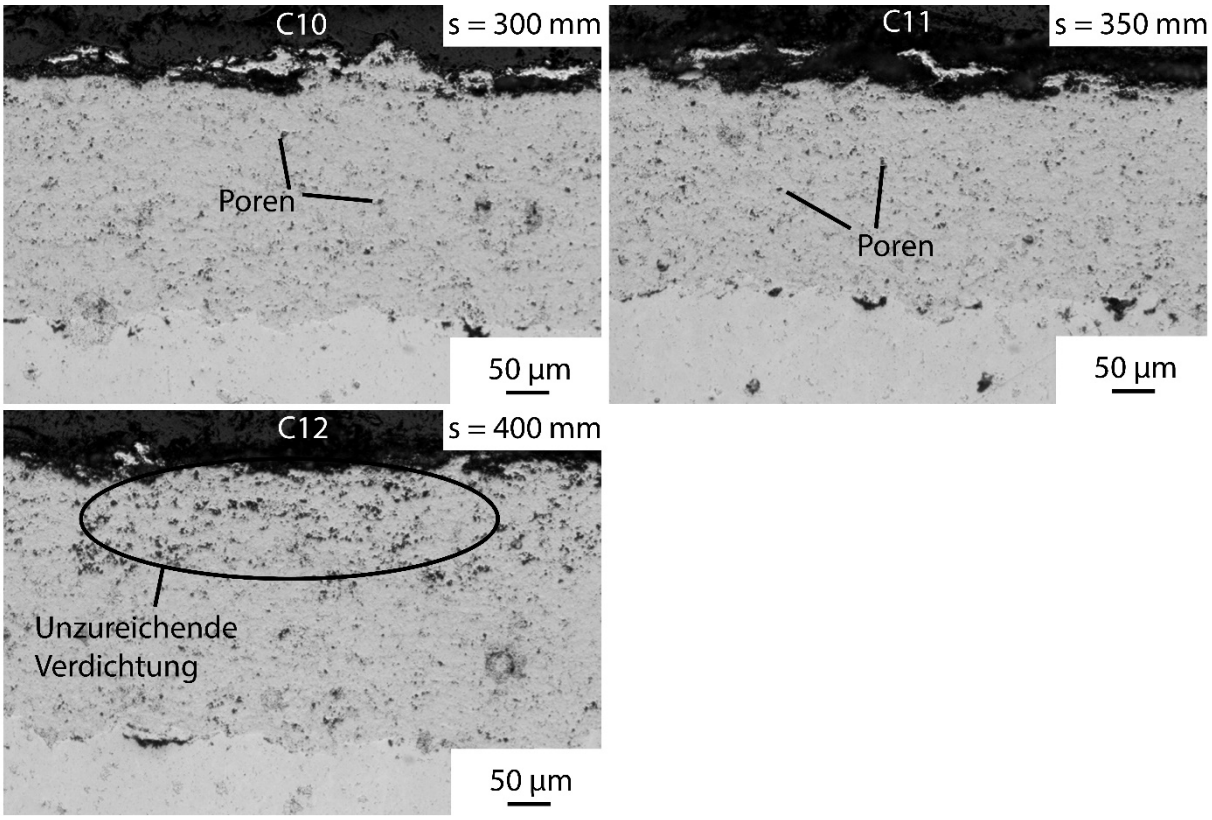



Abbildung 27: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr in Abhängigkeit des Spritzabstands s nach [BWK+20]

In Abbildung 28 sind die HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C dargestellt. In den Beschichtungen mit einem Spritzabstand von s = 300 mm und s = 350 mm weisen die Ni-C-Partikel eine gute Anbindung auf. Aufbauporen unterhalb der Ni-C-Partikel können kaum identifiziert werden. Ein Vergleich dieser Beschichtungen zeigt jedoch einen höheren Ni-C-Anteil in der Beschichtung mit einem Spritzabstand von s = 350 mm. In der Beschichtung mit einem Spritzabstand von s = 300 mm können in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung des Ni-C-Spritzzusatzwerkstoffs nur kleine und wenig abgeflachte Ni-C-Partikel identifiziert werden. Größere Ni-C-Partikel werden weniger stark beschleunigt und scheinen somit beim Schichtaufbau wieder abzuprallen. In der Beschichtung mit einem Spritzabstand von s = 350 mm scheint der längere Beschleunigungsweg ausreichend zu sein, um mehr und stärker abgeflachte Ni-C-Partikel in die Schichtstruktur zu integrieren. Bei der Beschichtung mit einem Spritzabstand von s = 400 mm werden die Ni-C-Partikel unzureichend in die Schichtstruktur eingebunden, sodass die meisten Partikel während der metallografischen Präparation ausbrechen.

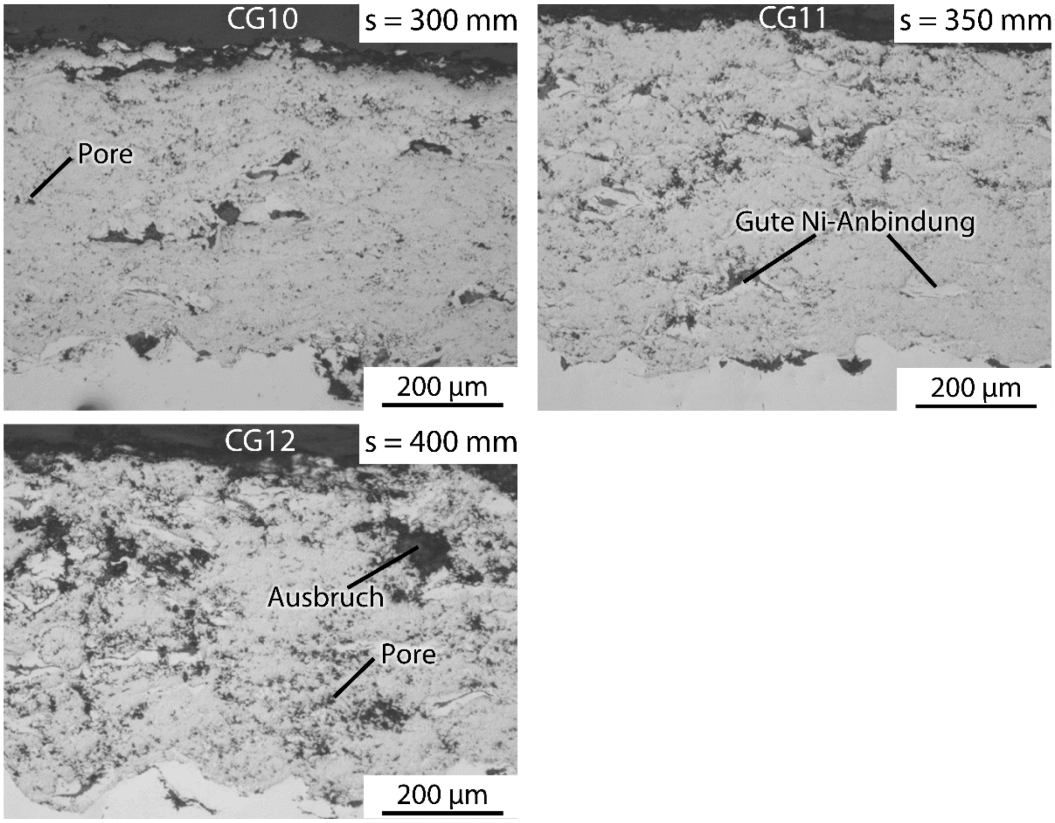



Abbildung 28: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem Ni-C nach [BWK+20]

Neben Ni-C wurde auch hBN in $Cr_3C_2$/NiCr integriert. Abbildung 29 zeigt die Schichtstrukturen der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem hBN. In Analogie zu den Untersuchungen mit den Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN wird für die Integration von hBN der Sauerstoff- und Kerosinfluss bei konstantem Lambdaverhältnis variiert. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Parametersätze der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN

| **Parametersatz: $Cr_3C_2$/NiCr + hBN** | **P1** | **P2** | **P3** |
|---|---|---|---|
| Sauerstoffvolumenstrom [SLPM] | 900 | 800 | 700 |
| Kerosin [l/h] | 24 | 21 | 19 |
| **Konstante Parameter** | | | |
| Lambda [-] | | 1.1 | |
| Pulvermassenfluss [g/min] | | 50 | |
| Volumenstrom Fördergas [SLPM] | | 8 | |
| Düsenlänge/ -durchmesser [mm] | | 150/11 | |
| Düsenform | | konisch | |
| Meanderbreite [mm] | | 5 | |
| Robotergeschwindigkeit [mm/s] | | 1.000 | |
| Spritzabstand [mm] | | 350 | |
| **Partikelcharakteristiken** | | | |
| Partikelgeschwindigkeit [m/s] | 446,0 ± 25,4 | 432,7 ± 13,7 | 396,6 ± 11,6 |
| Partikeltemperatur [°C] | 2.161,6 ± 6,5 | 2.197,2 ± 17,4 | 2.217,2 ± 14,3 |

Auf der linken Seite der Abbildung sind die Beschichtungen mit integrierten hBN-Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von d = 10 µm abgebildet. Durch die reduzierten Kerosin- und Sauerstoffvolumenströme wird die Gasgeschwindigkeit des Freistrahls reduziert. Hierdurch werden die hBN-Partikel weniger von der Prallströmung abgelenkt. Durch diesen reduzierten Einfluss der Prallströmung wird insbesondere mit Parametersatz P3 ein hoher Anteil hBN integriert. Durch die reduzierte Gasgeschwindigkeit werden jedoch die $Cr_3C_2$/NiCr-Partikel weniger stark beschleunigt, wodurch diese Partikel weniger stark abflachen. Der hohe hBN-Anteil und die geringere kinetische Energie der $Cr_3C_2$/NiCr-Partikel lassen jedoch auf eine reduzierte Kohäsion in der Beschichtung $CB_f3$ schließen. Durch die höheren Partikelgeschwindigkeiten bei den Parametersätzen P1 und P2 flachen die Partikel stärker ab, wodurch die dichteren Schichtstrukturen der Beschichtungen $CB_f1$ und $CB_f2$ im Vergleich zu Beschichtung $CB_f3$ begründet werden.

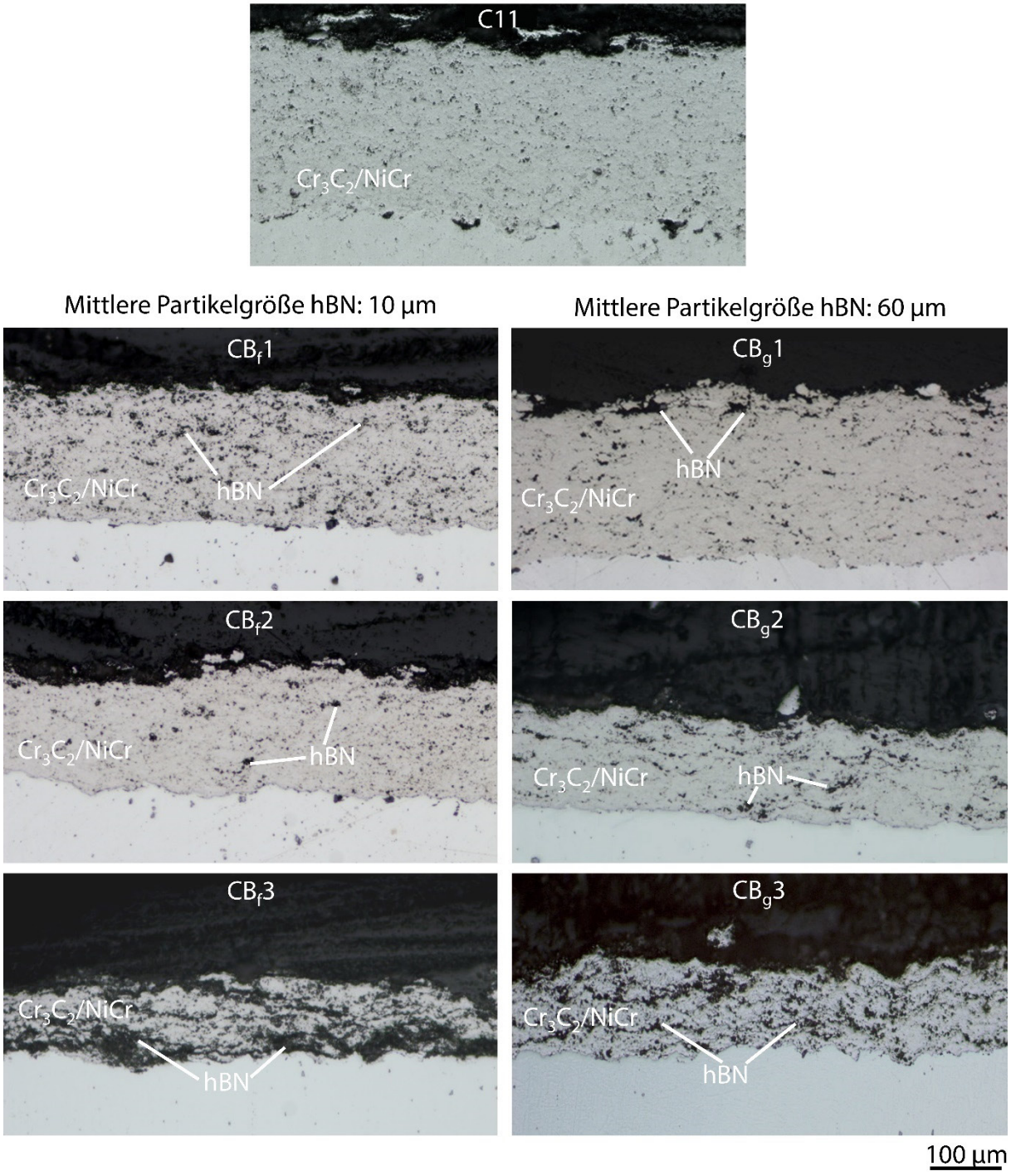



Abbildung 29: Schichtstrukturen der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem hBN unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen, appliziert mit verschiedenen Prozessparametern nach [BWK+20]

Auf der rechten Seite der Abbildung 29 sind die Beschichtungen mit integrierten hBN-Partikeln einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm abgebildet. Ein Vergleich zeigt, dass die Größe und der Anteil an integrierten hBN-Partikeln von Parametersatz P1 zu P3 ansteigt. In Analogie zu den Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN kann angenommen werden, dass die größeren hBN-Nester durch den Aufprall nachfolgender Partikel in kleinere hBN-Nester zerbrechen. Um diese Annahme zu bestätigen, wurde exemplarisch ein Mapping mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, engl. **e**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy) an einem Ausschnitt der Beschichtung $CB_g1$, die mit dem Parametersatz P1 appliziert wurde und in die grobe hBN-Partikel integriert wurden, durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden Atome durch einen Elektronenbeschuss angeregt. Hierbei werden Elektronen aus einer inneren Schale der Atome herausgeschlagen, wodurch Elektronen von einer äußeren Schale auf die energetisch stabilere Lücke springen. Die dabei freigesetzte Energie wird in Form von Röntgenstrahlung abgegeben, welche charakteristisch für das jeweilige Element ist. Abbildung 30 zeigt die Verteilung von Stickstoff in der Beschichtung $CB_g1$. Die Größe und die Lage bekräftigen die Annahme, dass größere hBN-Nester durch aufprallende Partikel in kleinere Bereiche zerdrückt werden.

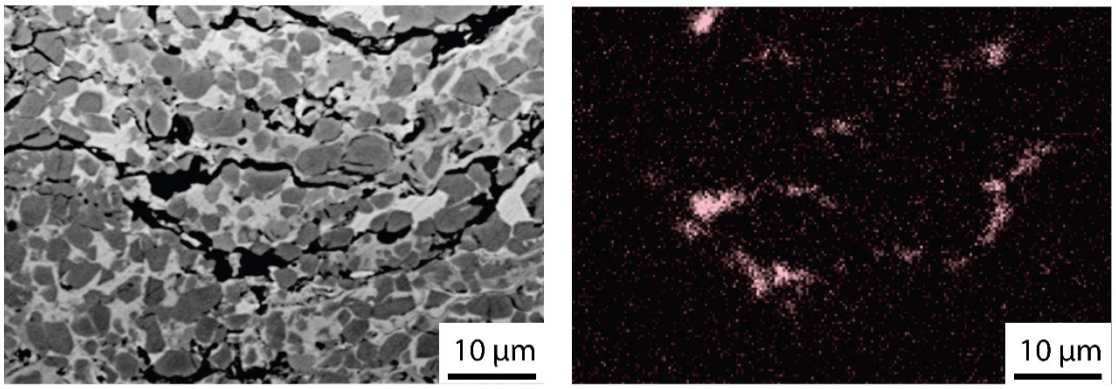



Abbildung 30: EDX-Mapping von Stickstoff in der Beschichtung $CB_g1$ aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem hBN einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm bei verwendetem Parametersatz P1 [OES+21]

## 4.3 Röntgenografische Analyse der Phasenzusammensetzung

Aufgrund der hohen erreichbaren Partikeltemperaturen kann es im Prozess zu unerwünschten Phasenumwandlungen kommen. Um die Phasenzusammensetzung der Beschichtungen zu bestimmen, wurden röntgendiffraktometrische Analysen (XRD, engl. **X**-**R**ay **D**iffraction) durchgeführt. Diese Analyse beruht auf der Diffraktion von Röntgenstrahlen am Kristallgitter der untersuchten Proben. Quellenseitig wird in einer Röntgenröhre durch den Beschuss einer

Anode durch einen Elektrodenstrahl, Röntgenstrahlung erzeugt. Der divergente Teil der Strahlung wird durch einen lamellenartigen Absorber, dem sogenannten Soller, herausgefiltert, wodurch eine parallelisierte Röntgenstrahlung in einem vorgegebenen Einfallswinkel Ω auf die Probe trifft. Bei einem bestimmten Einfallswinkel Ω und Ausfallswinkel Θ kommt es detektorseitig zu einer konstruktiven Interferenz, siehe Abbildung 31. Die Intensität wird in Abhängigkeit des 2Θ-Winkels, welches die Summe aus dem Einfalls- und Ausfallswinkel beschreibt, aufgezeichnet. [SBG+09]

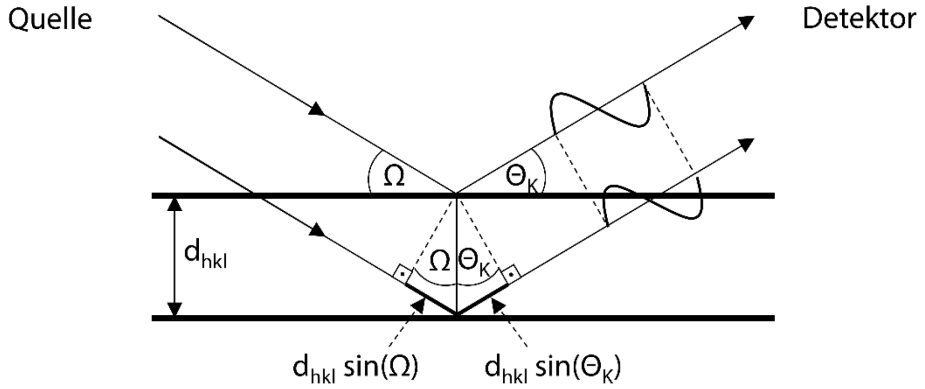



Abbildung 31: Schema der Röntgenbeugung an einem Kristallgitter

Damit es zur konstruktiven Interferenz kommt, müssen die an den unterschiedlichen Kristallgitterebenen gebeugten Strahlen einen Gangunterschied eines Vielfachen der Strahlungswellenlänge λ aufweisen. Nach dem Bragg'schen Gesetz wird dieser Gangunterschied maßgeblich von dem Netzebenenabstand $d_{hkl}$ beeinflusst:

Formel 2: Bragg'sche Gesetz

$$\lambda = d_{hkl} \cdot \sin(\Theta)$$

λ: Wellenlänge

$d_{hkl}$: Netzebenenabstand

Θ: Beugungswinkel

Für die Untersuchungen wurde eine Cu-Strahlungsquelle mit einer definierten Wellenlänge von $\lambda_{CuK\alpha} = 0{,}15405$ nm [HB06] verwendet. Durch die Aufzeichnung der Intensität in Abhängigkeit des 2Θ-Winkels kann folglich auf die untersuchte Phase zurückgeschlossen werden. Als Einfallswinkel wurde stets ein Winkel von $\Omega = 10°$ verwendet. Für die Untersuchungen wurde die Anlage XRD 3000 von Waygate Technologies, Hürth, Deutschland, verwendet. Eine Auflistung der verwendeten Karten befindet sich im Anhang.

### Phasenzusammensetzung der WC/CoCr-basierten Beschichtungen

In Abbildung 32 sind die Phasenzusammensetzungen der WC/CoCr + Ni-C-Beschichtungen abgebildet. Graphit hat im XRD einen charakteristischen Peak bei $2\Theta = 26°$. Aufgrund der Abschirmung durch die Nickelhülle und des geringen Anteils in der Beschichtung ist Graphit kaum detektierbar. Jedoch kann die Nickelhülle bei $2\Theta = 44°$ und $2\Theta = 52°$ detektiert werden. Unerwünschte Phasenumwandlungen wie die Bildung von $W_2C$ oder $Co_3W_3C$, welche ein spröderes Werkstoffverhalten begünstigen, konnten lediglich zu geringen Anteilen identifiziert werden.

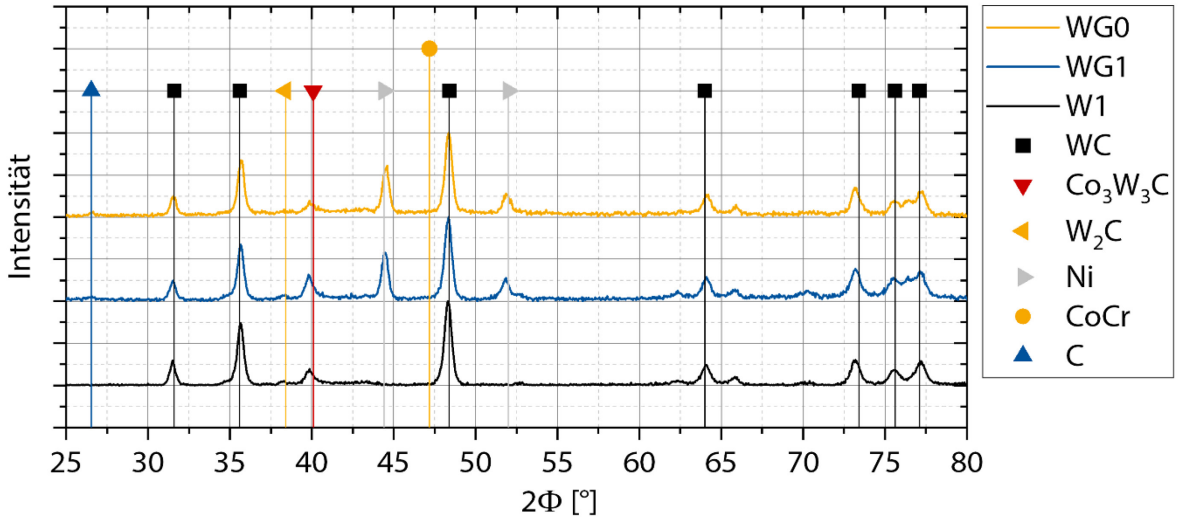



Abbildung 32: Phasenzusammensetzung der Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C

Abbildung 33 zeigt die Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN. Die Integration von hBN konnte an den Peaks bei $2\Theta = 53°$ und $2\Theta = 27°$ nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Beschichtungen, welche mit feinen hBN-Partikeln einer mittleren Partikelgröße von d = 10 µm und mit groben hBN-Partikeln einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm appliziert wurden, zeigt, dass ein größerer hBN-Anteil mit dem gröberen hBN-Partikeln integriert wurde. Dies kann deutlich an den Peaks bei $2\Theta = 27°$ nachgewiesen werden. Bei den feineren hBN-Partikeln kann bei dieser Winkellage kaum ein Peak erkannt werden.

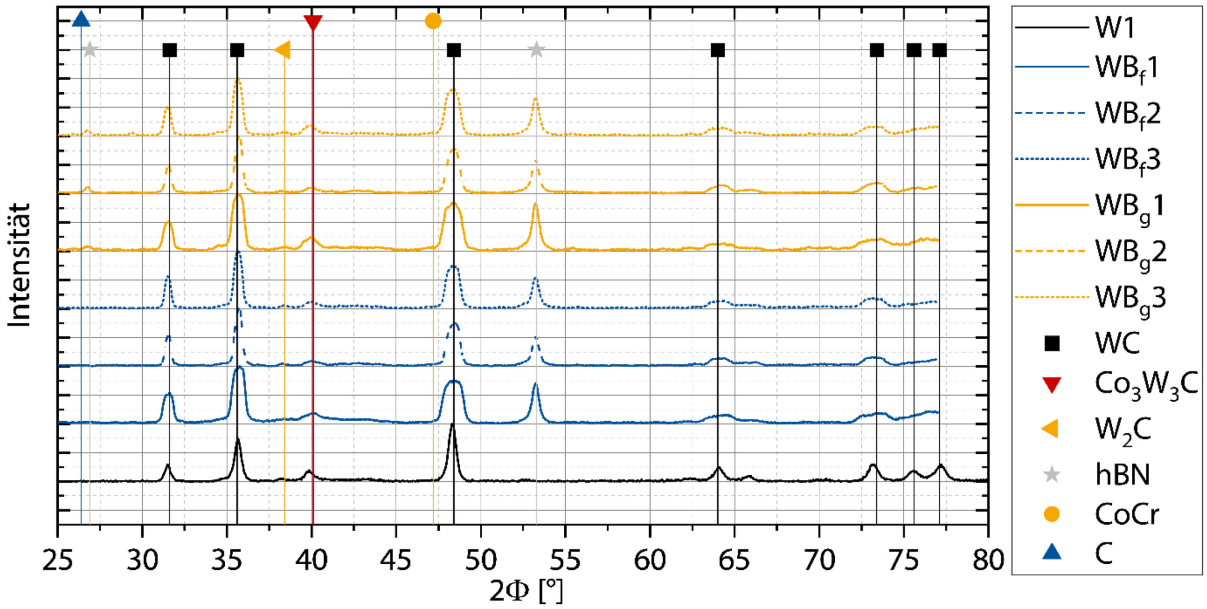



Abbildung 33: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN

In Abbildung 34 ist die vielversprechendste UHVOF-gespritzte Beschichtung $W_f7$ im Vergleich zur der UHVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung $W_f6$ und zur festschmierstofffreien Beschichtung W1 dargestellt. Die Beschichtung $W_f6$ zeigt die unerwünschten Phasen $Co_3W_3C$ und $CoCr_2O_4$. Durch den weiterentwickelten Parametersatz P7 konnte der Anteil der Phase $CoCr_2O_4$. in der Beschichtung $W_f7$ reduziert werden. Die Beschichtung W1, die mit einer konventionellen Partikelfraktion von f = -45 + 15 µm appliziert wurde, zeigt den geringsten Anteil der Phase $CoCr_2O_4$.

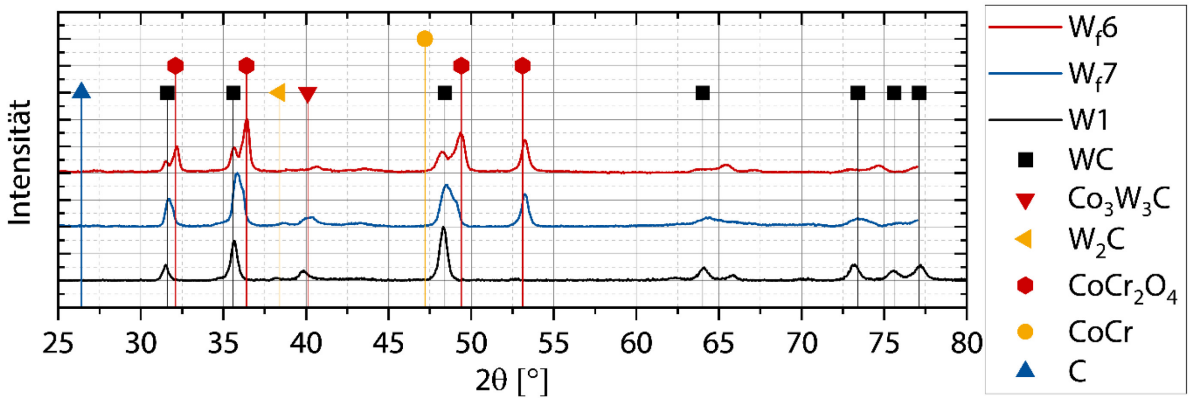



Abbildung 34: Phasenzusammensetzungen der UHVOF-gespritzten Feinpulver-beschichtungen aus WC/CoCr

### Phasenzusammensetzung der $Cr_3C_2$/NiCr -basierten Beschichtungen

Auch in $Cr_3C_2$/NiCr wurde hBN mit unterschiedlich großen hBN-Partikeln und verschiedenen Parametern integriert. Die Ergebnisse der Phasenanalyse sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN. Auch bei den Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr konnte ein höherer hBN-Anteil mit den gröberen hBN-Partikeln beobachtet werden. Im Vergleich zu den WC/CoCr-Beschichtungen wurde jedoch ein geringerer Anteil an hBN integriert. Unerwünschte Phasenumwandlungen des $Cr_3C_2$/NiCr konnten vermieden werden.

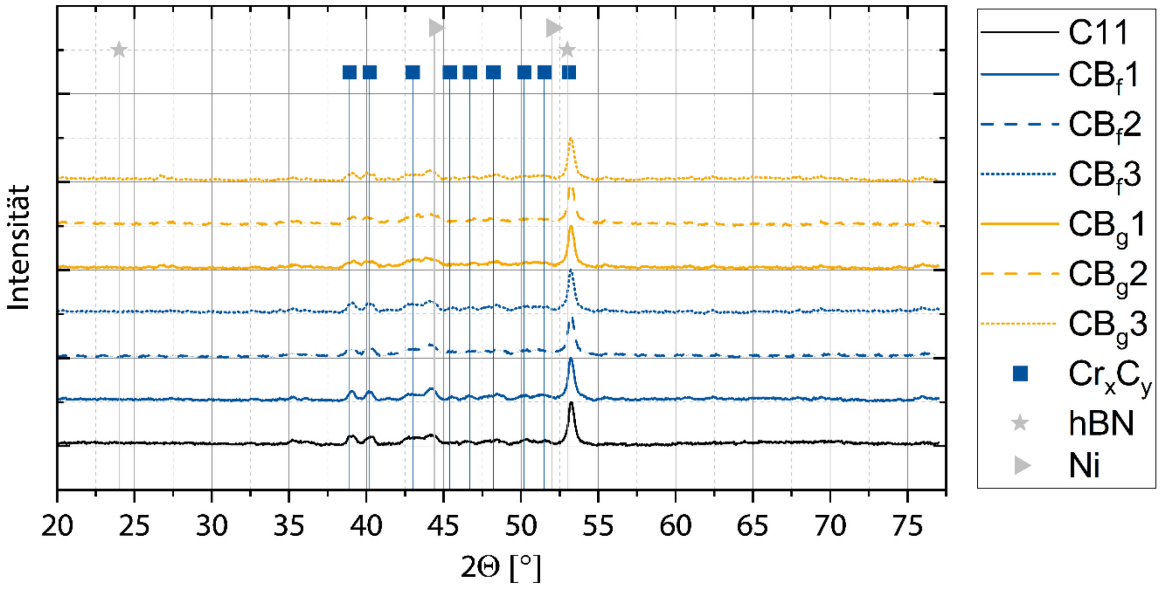



Abbildung 35: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus $Cr_2C_3$/NiCr + hBN

Neben hBN wurde auch Ni-C in dieser Beschichtung integriert. Die Ni-C-Partikel können anhand des ausgeprägteren Ni-Peaks im Diagramm identifiziert werden, siehe Abbildung 36.

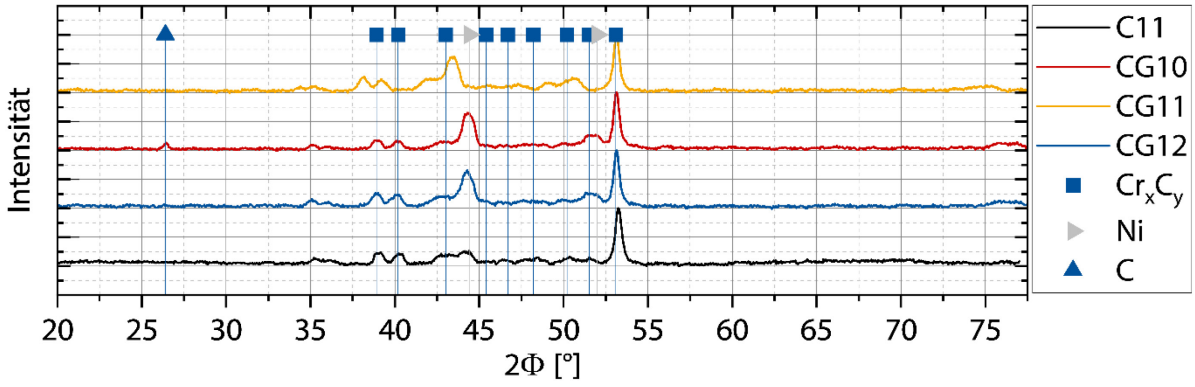



Abbildung 36: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus $Cr_2C_3$/NiCr + Ni-C

## 4.4 Untersuchung der Mikrohärte

Die Mikrohärte der Beschichtungen wurde nach dem Vickers-Verfahren nach DIN EN ISO 6507 [DIN18c] ermittelt. Bei diesem Verfahren wird ein pyramidenförmiger Eindringkörper mit einem Flächenwinkel von $\alpha = 136°$ in die Proben gedrückt. Die resultierenden Diagonalen des Abdrucks werden lichtmikroskopisch ausgewertet und daraus der Mikrohärtewert nach Vickers bestimmt. Als Prüflast wurde ein Gewicht von $m = 300$ g und eine Haltezeit von $t = 15$ s verwendet. Um den Einfluss des Einbettmittels und des Substrats zu verringern, wurden alle Mikrohärteeindrücke in der Mitte der Beschichtungen im Querschliff durchgeführt. In jeder Beschichtung wurden mindestens 15 Wiederholungen durchgeführt. Die Messung der Mikrohärtewerte erfolgte mit der Anlage Micromet 1 der Firma Bühler, Esslingen, Deutschland.

Im Folgenden werden die Mikrohärtewerte in Form von Boxplots dargestellt, siehe Abbildung 37. Bei dieser Darstellungsart liegen 75 % aller Mikrohärte oberhalb des unteren Quartils beziehungsweise unterhalb des oberen Quartils. Durch eine horizontale Linie im Kasten, in welchem 50 % aller Mikrohärtewerte liegen, wird der Median der Messreihe dargestellt. Die Whisker geben jeweils den Maximal- und Minimalwert der Messreihe an.

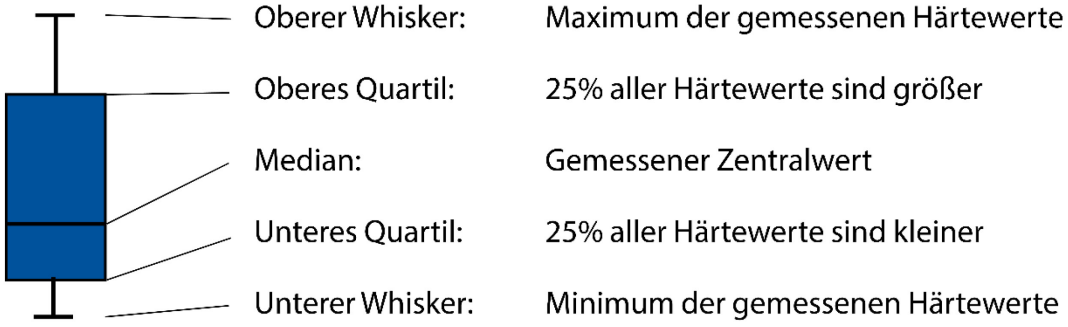



Abbildung 37: Schematische Darstellung der Mikrohärtewerte in Form einer Boxplot-Darstellung

### Mikrohärte der WC/CoCr-basierten Beschichtungen

In Abbildung 38 sind die Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr mit einem integrierten Festschmierstoffanteil von $\omega = 10$ % Ni-C dargestellt. Die festschmierstofffreie Beschichtung W1 aus WC/CoCr weist eine Mikrohärte von 1.300 HV0,3 auf und stimmt damit mit angegebenen Mikrohärtewerten für HVOF-gespritzte WC/CoCr-Beschichtungen aus

anderen wissenschaftlichen Veröffentlichungen, z.B. [Ber15], überein. 50 % aller Mikrohärtewerte der festschmierstofffreien Beschichtungen liegen in einem engen Bereich zwischen 1.250 und 1.350 HV0,3, was wiederum durch die homogene Schichtstruktur begründet wird. Durch die Zugabe von einem Massenanteil von ω = 10 % Ni-C wird die Mikrohärte reduziert. Graphit besitzt eine deutlich geringere Härte als WC/CoCr, wodurch diese Reduktion begründet wird. Die Mikrohärtewerte der Beschichtungen WG1 und WG0 sind vergleichbar. Dies verdeutlicht, dass die beobachteten Aufbauporen in der Beschichtung WG1 im Vergleich zur Beschichtung WG0 keinen signifikanten Einfluss auf die Mikrohärte haben. Da Aufbauporen vor allem oberflächennah detektiert werden und die Mikrohärtemessungen in der Mitte der Beschichtungen durchgeführt wurden, ist diese Beobachtung begründbar.

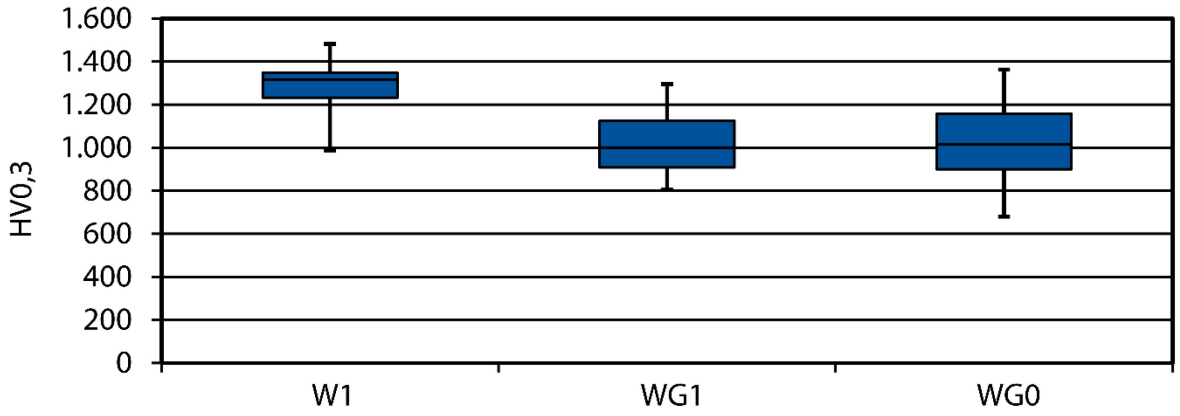



Abbildung 38: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr + 10 Ni-C im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus WC/CoCr

Abbildung 39 zeigt die Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN. Durch die Zugabe hBN wurde die Mikrohärte um bis zu 300 HV0,3 reduziert. In Analogie zu Graphit besitzt hBN eine geringere Härte, wodurch diese Reduktion begründbar ist. Lichtmikroskopisch und mittels XRD kann ein höherer hBN-Anteil mit dem groben hBN-Spritzzusatzwerkstoff nachgewiesen werden. Dies spiegelt sich in den geringeren Mikrohärten der Beschichtungen mit dem gröberen hBN-Spritzzusatzwerkstoff wider.

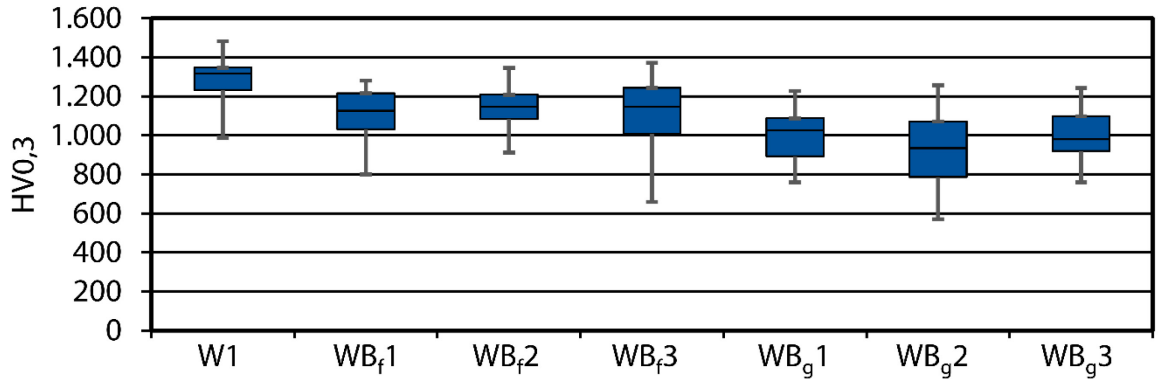



Abbildung 39: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr + 5 hBN im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus WC/CoCr [BWK+20]

In Abbildung 40 sind die Mikrohärtewerte der vielversprechendsten UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtung aus WC/CoCr $W_f7$ im Vergleich zur Beschichtung $W_f7$ und der konventionell HVOF gespritzten WC/CoCr-Beschichtung W1 dargestellt. Beide dargestellten UHVOF-gespritzten Beschichtungen weisen eine höhere Mikrohärte auf als Beschichtung W1. Diese Beobachtung kann zum einen durch die dichtere Schichtstruktur und die feiner verteilten Karbide im Spritzzusatzwerkstoff begründet werden. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen zu HVOF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr-Feinstpulvern mit einer Partikelfraktion von f = -8 + 1 µm [TVB+08b]. Die Mikrohärte konnte durch die feineren Karbide in der Schichtstruktur im Vergleich zu einer konventionellen HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung, welche mit einem WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoff mit einer Partikelfraktion von f = -45 + 15 µm appliziert wurde, um 30 % gesteigert werden.

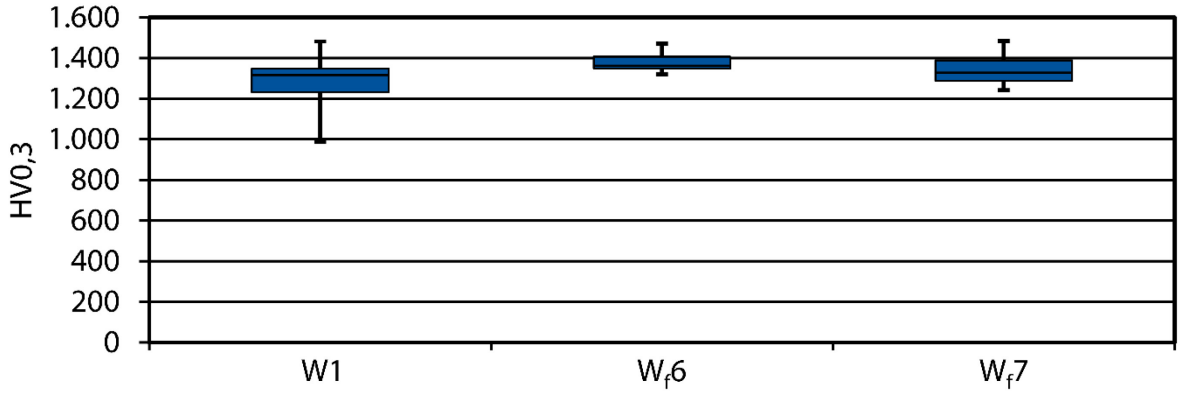



Abbildung 40: Mikrohärtewerte UHVOF-gespritzter Feinpulverbeschichtungen im Vergleich zu HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung W1 [BWK+20]

Bei der Beschichtung $W_f6$ konnten unerwünschte Phasen nach dem Beschichtungsprozess nachgewissen werden. Solche unerwünschten Phasen, z. B. $CoCr_2O_4$, begünstigen ein spröderes Werkstoffverhalten, wodurch es je nach Indentationslast zur Rissbildung kommen kann. Bei den untersuchten Prüfparametern wurde keine Rissbildung initiiert.

### Mikrohärte der $Cr_3C_2$/NiCr -basierten Beschichtungen

Abbildung 41 zeigt die graphithaltigen $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen mit einem Festschmierstoffanteil von $\omega = 10$ % Ni-C im Vergleich zu den festschmierstofffreien $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen. Die festschmierstofffreien Beschichtungen C10 und C11, welche mit einem Spritzabstand von $s = 300$ mm und $s = 350$ mm appliziert wurden, weisen eine mittlere Mikrohärte von 1.000 HV0,3 auf. Dieser Wert liegt in der Größenordnung anderer wissenschaftlicher Veröffentlichungen, z. B. [BZÖ+18], für HVOF-gespritzte $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen. Lichtmikroskopisch konnte eine deutliche Zunahme der Porosität bei einem Spritzabstand von s = 400 mm beobachtet werden. Dieser Effekt spiegelt sich in der Abnahme der Mikrohärte wider. Durch die Integration von Ni-C wird die Mikrohärte nur geringfügig reduziert. Dies steht in Kontrast zu den Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C, bei denen eine Abnahme der Mikrohärte von rund 300 HV0,3 durch die Integration von Ni-C beobachtet wird. Die Nickelhülle der Ni-C-Partikel zeigt eine bessere Anbindung in der NiCr-Matrix, wodurch eine höhere Mikrohärte in der Nähe der Ni-C-Partikel beobachtet wird.

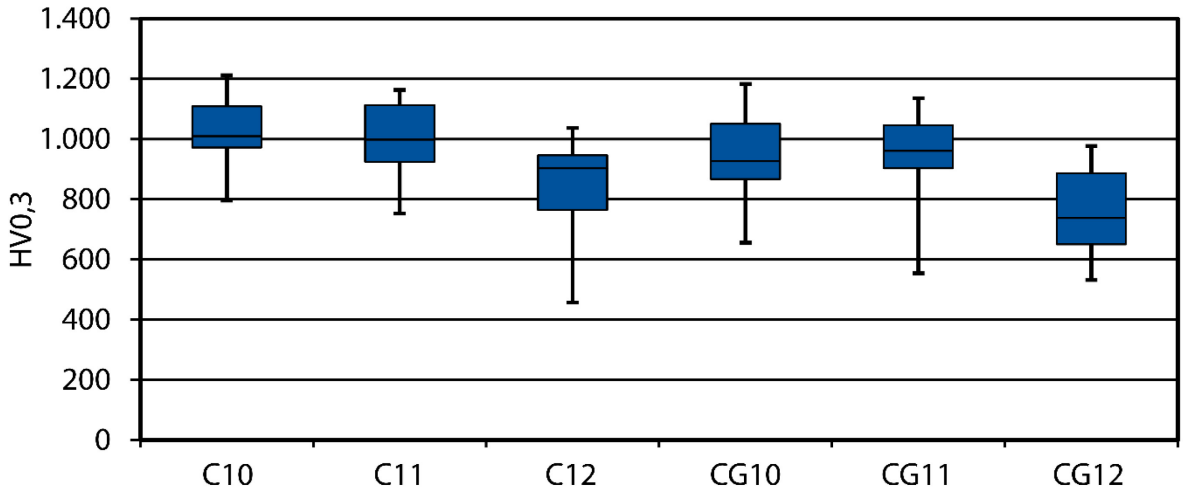



Abbildung 41: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 10 Ni-C im Vergleich zu den festschmierstofffreien Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr [BWK+20]

In Abbildung 42 sind die Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN dargestellt. Bei allen Beschichtungen kann durch die Integration von hBN eine Reduktion der Mikrohärte beobachtet werden. Bei der Integration feiner hBN-Partikel konnte lichtmikroskopisch ein höherer Anteil an hBN in der Beschichtung $CB_f1$ mit Parametersatz P1 detektiert werden. Dies zeigt sich auch in der reduzierten Mikrohärte im Vergleich zu der Beschichtung $CB_f2$, welche mit Parametersatz P2 appliziert wurde. Die Beschichtung $CB_f3$, welche mit Parametersatz P3 appliziert wurde, zeigt eine unzureichende Kohäsion und Rissbildung, wodurch eine normgerechte Auswertung der Mikrohärte nicht möglich ist. Bei dem groben hBN-Partikeln konnte der höchste Festschmierstoffanteil mit Parametersatz P3 integriert werden. Diese Beschichtung $CB_g3$ zeigt unter allen untersuchten Beschichtungen dieses Schichtsystems die geringste Mikrohärte auf. Mit Parametersatz P2 wird in $CB_g2$ durch die Verwendung grober hBN-Partikel der zweitgrößte Anteil an hBN integriert. Die Mikrohärte der Beschichtungen mit Parametersatz P2 und P1 ist jedoch vergleichbar, was durch die homogene Verteilung und die gute Anbindung des hBN in der umhüllenden Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr begründet wird.

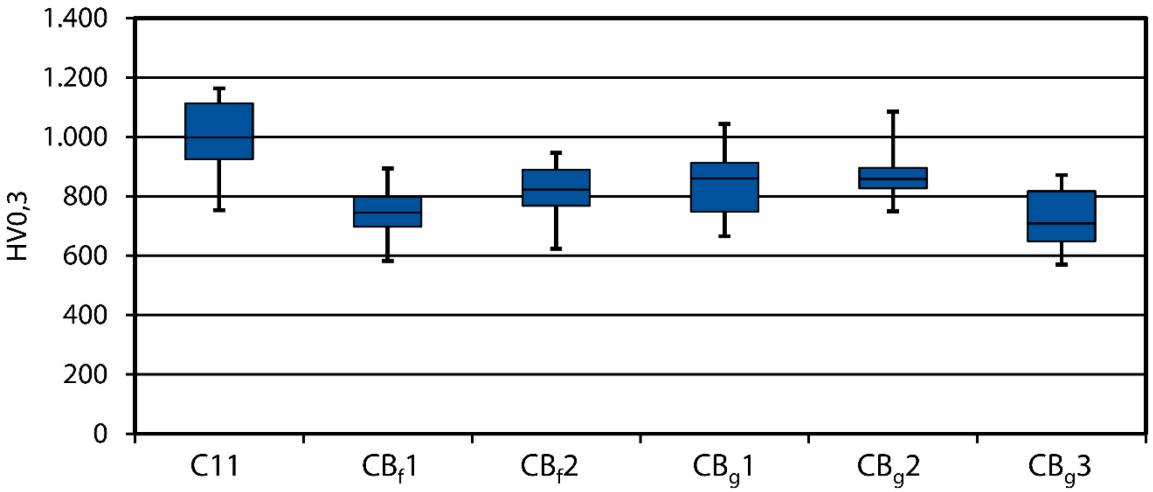



Abbildung 42: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 5 hBN im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr [BWK+20]

## 4.5 Zwischenfazit zu der Applikation und Grundcharakterisierung thermisch gespritzter Armaturenbeschichtungen

In diesem Kapitel wurde die Entwicklung festschmierstoffhaltiger und -freier Beschichtungen für den Einsatz in Armaturen vorgestellt. Als Festschmierstoffe wurden nickelumhülltes

Graphit (Ni-C) und hexagonales Bornitrid (hBN) in die im Armaturenbau etablierten Beschichtungen WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr integriert. Die Prozessentwicklung und Applikation erfolgte mit dem sauerstoffbasierten Hochgeschwindigkeitsflammspritzprozess (HVOF). Lichtmikroskopische Analysen der Schichtstruktur wurden durchgeführt, um die Schichtstruktur und insbesondere die Anbindung der Festschmierstoffpartikel zu bewerten. Die entwickelte festschmierstofffreie WC/CoCr-Beschichtung weist eine dichte Schichtstruktur auf und wurde daher als Ausgangspunkt für die Integration von Festschmierstoffen verwendet. Der verwendete und kommerziell erhältliche Spritzzusatzwerkstoff Ni-C hat mit f = -170 + 93 µm eine deutlich größere Partikelfraktion als der konventionell eingesetzte WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoff mit f = -45 + 15 µm. Die großen Ni-C-Partikel flachen zu wenig mit dem zuvor entwickelten Parametersatz für festschmierstofffreie Beschichtung aus WC/CoCr ab, wodurch Aufbauporen unterhalb der Festschmierstoffpartikel identifiziert werden. Durch die Anpassung der Prozessparameter konnten dennoch dichte Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C appliziert werden. Hexagonales Bornitrid (hBN) kann aufgrund der geringeren Reaktionsneigung in Luft bei erhöhten Temperaturen ohne eine schützende Hülle, wie beim Ni-C, mittels Thermischen Spritzens verarbeitet werden. hBN besitzt jedoch eine deutlich geringere Dichte, weshalb ein gewisser Anteil der leichten hBN-Partikel, wie in [Bin13] beschrieben, in der Prallströmung abgelenkt wird. Um den Einfluss der Prallströmung zu reduzieren, wurden durch Prozessanpassungen die Partikelgeschwindigkeiten reduziert. Die Partikelgeschwindigkeit und -temperatur wurden hierzu mittels Partikeldiagnostik aufgezeichnet. Durch diese Entwicklung ist es möglich selbst kleinere Partikelfraktionen von hBN mit mittleren Partikeldurchmessern von d = 10 µm zu integrieren. Durch den zusätzlichen Wechsel auf gröbere hBN-Spritzzusätze mit mittleren Partikeldurchmessern von d = 60 µm, wird ein höherer Anteil an hBN und größere Festschmierstoffnester in der Beschichtung integriert. Mikrohärtemessungen zeigen jedoch, dass durch die Festschmierstoffe die Kohäsion der Beschichtung reduziert wird, wodurch sowohl durch die Integration von Ni-C als auch von hBN die Mikrohärte der Beschichtung um bis zu 300 HV0,3 reduziert wird. Unerwünschte Phasenumwandlungen konnten mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) bei allen festschmierstoffhaltigen Beschichtungen kaum identifiziert werden.

In Analogie wurden für die $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen zunächst Prozessparameter für festschmierstofffreie Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr entwickelt. Sowohl für hBN als auch für Ni-C konnten mit den Entwicklungen dichte Schichtstrukturen aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C und

$Cr_3C_2$/NiCr + hBN appliziert werden. Auch bei den hBN-haltigen $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen zeigt sich ein Abfall der Mikrohärte der Beschichtung um bis zu 300 HV0,3. Bei den Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C ist dieser Abfall mit rund 100 HV0,3 deutlich geringer. Eine bessere Anbindung der Nickelhülle in der NiCr-Matrix kann als Grund für diese Beobachtung genannt werden. Unerwünschte Phasenumwandlungen können auch in den $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) kaum identifiziert werden.

Neben den festschmierstoffhaltigen Beschichtungen wurden auch festschmierstofffreie Feinpulverbeschichtungen aus WC/CoCr mit einer nominellen Partikelfraktion des Spritzzusatzwerkstoffes von f = -25 + 10 µm appliziert. Durch die feineren Partikelfraktionen wurden dichte Schichtstrukturen mit einer reduzierten Oberflächenrauheit von Ra = 2,2 µm erzielt. Reduzierte Oberflächenrauheiten können vorteilhaft sein, um den Schleif-nachbearbeitungsaufwand zu reduzieren. Es ist bekannt, dass feinere Partikelfraktionen zu unerwünschten Phasenumwandlungen neigen [WRL+14, BEZ+07]. Um solche zu vermeiden, wurde eine Parameterentwicklung mit dem neuartigen UHVOF-Verfahren durchgeführt. Phasenanalysen zeigen, dass unerwünschte Phasen stark reduziert, jedoch nicht komplett vermieden werden. Die erzielte Schichtstruktur ist sehr dicht und weist im Vergleich zur konventionell eingesetzten HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung eine geringfügig erhöhte Mikrohärte auf.

Um eine Vorauswahl für die Durchführung der Modellversuche mit reduzierten Abstraktionsgrad zu treffen, wurden die hier analysierten Beschichtungen hinsichtlich ihrer Abrasionsbeständigkeit weiter untersucht. Dazu wurden Stift-Scheibe-Versuche durchgeführt, die im folgenden Kapitel näher beschrieben werden.

# 5 Untersuchung des tribologischen Verhaltens der Armaturenbeschichtungen im Modellversuch

In diesem Kapitel werden tribologische Modellversuche vorgestellt, um die Abrasionsbeständigkeit und das Reibungsverhalten der Beschichtungen zu bestimmen. Abrasion stellt einen Hauptverschleißmechanismus im Armaturenbau dar, weshalb im folgenden Kapitel 5.1 die Abrasionsbeständigkeit der Beschichtungen analysiert wird. Das Reibungsverhalten wird bei einer erhöhten Flächenpressungen und anwendungsnaher Werkstoffgegenkörperpaarung im Schwingverschleißtribometer bestimmt und ist Bestandteil des Kapitels 5.2.

## 5.1 Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit

Durch Partikelverunreinigungen, wie z.B. Sande, im zu fördernden Medium gelangen teilweise harte Partikel zwischen die Dichtflächen einer Armatur. Solche Partikel können auf Grund der hohen Flächenpressungen abrasiven Verschleiß verursachen. Ein Stift-Scheibe-Tribometer kann solche hohen punktuellen Hertz'schen Pressungen gut abbilden, weshalb dieser Test für die Bewertung der Abrasionsbeständigkeit verwendet wurde. $Al_2O_3$ besitzt eine hohe Härte, weshalb dieser Gegenkörperwerkstoff geeignet ist, um Abrasion zu verursachen. Hierbei sei jedoch erwähnt, dass durch die hohen Zyklenzahlen auch Oberflächenermüdung stattfinden kann. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 43 abgebildet.

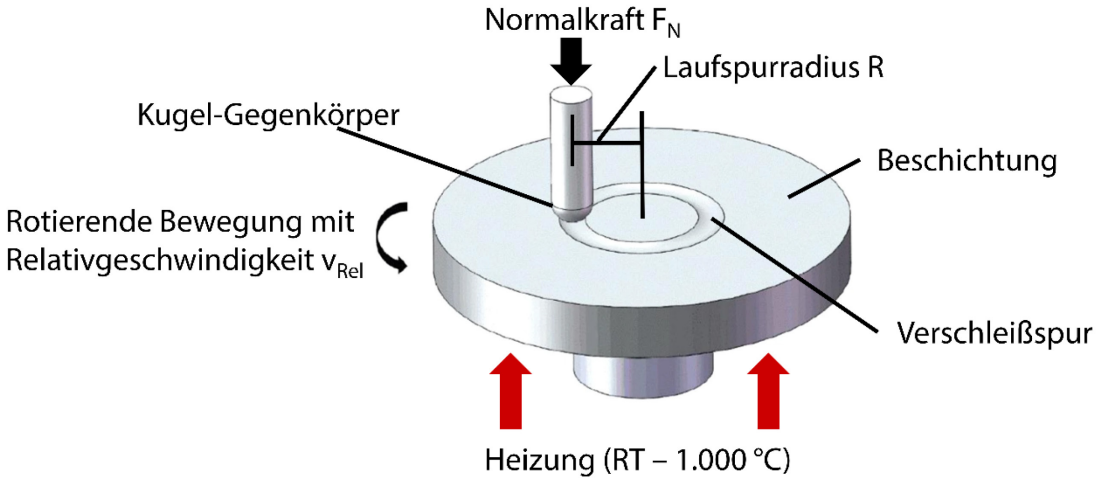



Abbildung 43: Schematischer Versuchsaufbau des Stift-Scheibe-Prüfstands nach [CLL+20]

Bei diesem Versuch wird eine $Al_2O_3$-Kugel mit einer definierten Normalkraft $F_N$ auf eine Probe gedrückt. Durch die Rotation der Probe mit einer konstanten Relativgeschwindigkeit $v_{rel}$ wird abrasiver Verschleiß initiiert. Durch die Verwendung einer Scheibenheizung ist die

Durchführung der Tests bei verschiedenen Temperaturen möglich. Die Prüfparameter dieses Tests sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Prüfparameter zur Bestimmung der Abrasionsbeständigkeit im Stift-Scheibe-Tribometer

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Normalkraft $F_N$ [N] | 15 bei RT<br>10 bei T = 450°C | Relativgeschwindigkeit $v_{rel}$ [mm/s] | 100 |
| Temperatur T [°C] | 20, 450 | Laufspurradius R [mm] | 5 |
| Gegenkörper und -durchmesser d [mm] | $Al_2O_3$<br>6 | Laufstrecke [m]<br>Zyklenzahl [-] | 1.000<br>31.831 |
| Medium | trocken | | |

Um eine Dichtigkeit in Armaturen zu gewährleisten, werden nach Aussage von Vertretern der Armaturenindustrie teilweise hohe Flächenpressungen von bis zu p = 180 MPa und mehr verwendet. Durch Rauheitsspitzen oder Verunreinigungen wie Sand können höhere Hertz'sche Flächenpressungen entstehen. Im untersuchten Test wurde eine Last von $F_N$ = 15 N verwendet, um die hohen Hertz'schen Pressungen abzubilden. Mit Hilfe bekannter Kenndaten der Querkontraktionszahl ν und des E-Moduls für $Al_2O_3$ [Cer20] und WC/CoCr [VSL+20] kann die Hertz'sche Pressung in diesem System auf $p_H$ = 2,1 GPa bestimmt werden.

Die Auswertung des Verschleißvolumens erfolgte mittels konfokaler lasermikroskopischer Messungen. Bei diesem Verfahren werden zwei Lichtquellen mit gleicher Fokusebene verwendet. Durch die Ermittlung der reflektierten Lichtintensität und die Abrasterung in vertikaler z-Richtung kann ein Höhenprofil aufgezeichnet werden. Durch die zusätzliche Bewegung in x-y-Richtung wird die Topografie einer Probe bestimmt. Diese Untersuchungen erfolgen mit dem Lasermikroskop VKX200 der Firma Keyence, Osaka, Japan. Für die Bestimmung der planimetrischen Verschleißflächen $W_{q,i}$ wurden an drei äquidistanten Messstellen in der Verschleißspur lasermikroskopische Topografien aufgenommen und jeweils mittels dreier Linienprofile ausgewertet, siehe Abbildung 44.

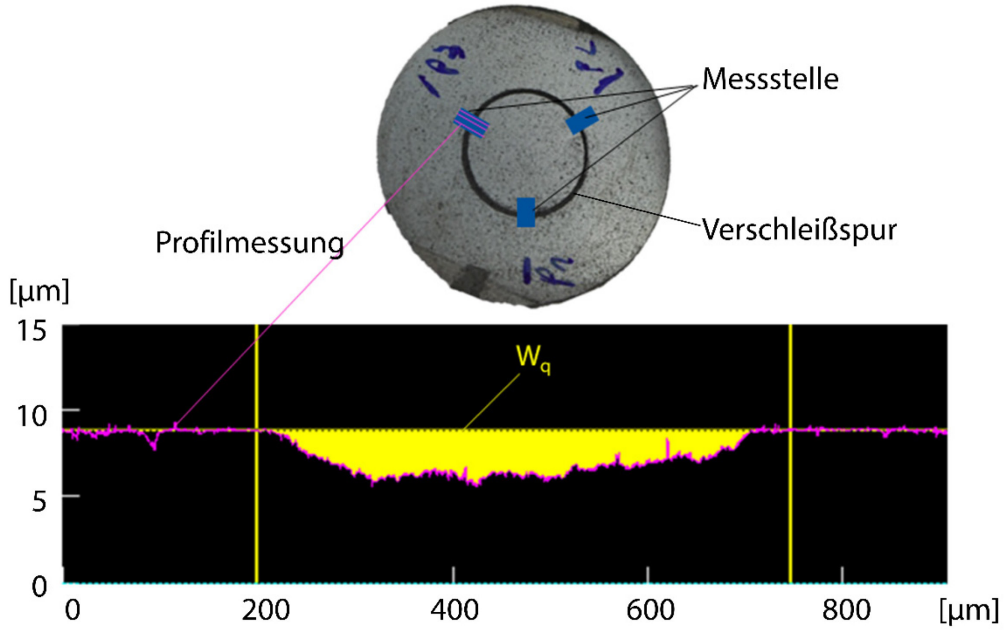



Abbildung 44: Bestimmung der planimetrischen Verschleißflächen [BWK+20]

Mit Hilfe des Laufspurradius und der ermittelten planimetrischen Verschleißflächen wurde das Verschleißvolumen ermittelt:

Formel 3: Lasermikroskopisch ermitteltes Verschleißvolumen $W_V$

$$W_V = \frac{2\pi R}{9} \sum_{i=1}^{9} W_{q,i}$$

R: Laufspurradius

$W_{q,i}$: Planimetrische Verschleißfläche

Um den Einfluss der Laufstrecke und der Last auf den Verschleiß zu beziehen, wird in den folgenden Diagrammen der Verschleißkoeffizient K abgebildet. In der Fachliteratur [CH15] wird von einem starken Verschleiß ab $K \geq 1 \cdot 10^{-5}\,mm^3/Nm$ gesprochen. Der Verschleißkoeffizient wurde nach [DFS+02] wie folgt bestimmt:

Formel 4: Verschleißkoeffizient K nach [DFS+02]

$$K = \frac{W_V}{L \cdot F_N}$$

$W_V$: Verschleißvolumen

L: Laufstrecke

$F_N$: Normalkraft

### Auswertung der Abrasionsbeständigkeit WC/CoCr-basierter Beschichtungen

In Abbildung 45 ist beispielhaft das Verschleißverhalten der Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C anhand der Beschichtung WG1 dargestellt. In allen untersuchten Beschichtungen weisen die Ni-C-Partikel keine ausreichende Anbindung in der Beschichtung aus WC/CoCr auf. Während des tribologischen Kontakts brechen einige Ni-C-Partikel an der Nickelhülle aus. Dies führt dazu, dass kein ausreichender Schmierfilm in der Beschichtung aufgebaut wird. Durch den Ausbruch der Nickelpartikel liegen in der Beschichtung Bereiche mit einem großen Verschleißvolumen vor. Außerhalb der Ausbrüche ist das Verschleißbild vergleichbar mit der festschmierstofffreien HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung W1. Solche Krater stellen potentielle Angriffsstellen für korrosive Vorgänge dar. Zudem kann bei größeren Ausbrüchen die Dichtigkeit nicht gewährleistet werden, weshalb die Kombination aus WC/CoCr + Ni-C kein vielversprechendes Schichtsystem für Armaturen darstellt.

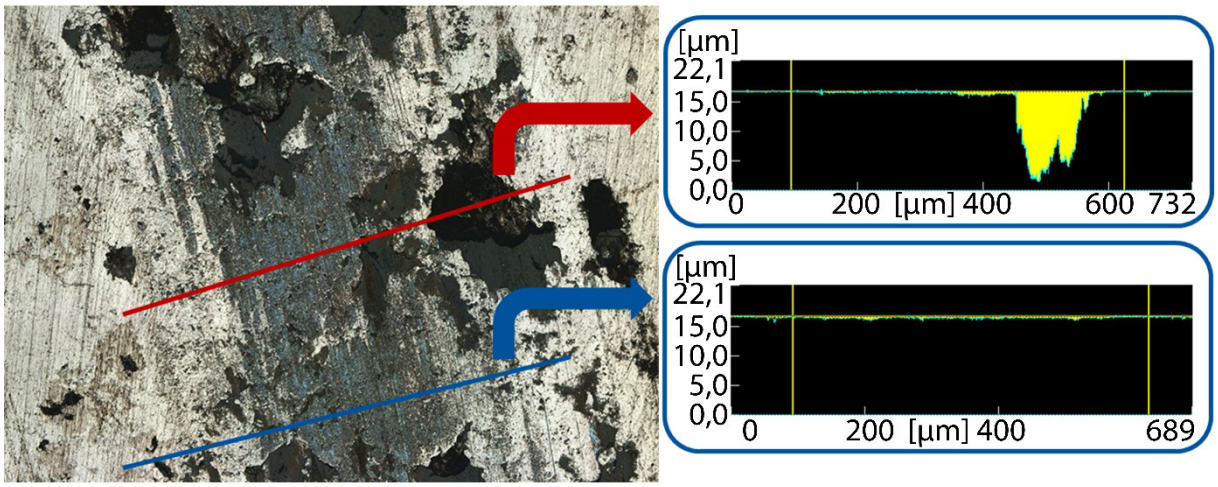



Abbildung 45: Verschleißverhalten der Beschichtung WG1 aus WC/CoCr + Ni-C im Stift-Scheibe-Versuch gegen $Al_2O_3$ bei einer Last $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20]

Abbildung 46 zeigt die Verschleißspuren der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach dem Stift-Scheibe-Versuch bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Temperatur von T = 20 °C. Im Vergleich zur festschmierstofffreien WC/CoCr-Beschichtung wird das Verschleißverhalten durch die Integration feiner hBN-Partikel nur wenig beeinflusst. In allen Verschleißspuren können Abrasionsspuren identifiziert werden. Lediglich in der Beschichtung $WB_f3$, welche mit dem Parametersatz P3 appliziert und in die der größte hBN-Anteil integriert wurde, werden neben den Abrasionsspuren Ausbrüche beobachtet.

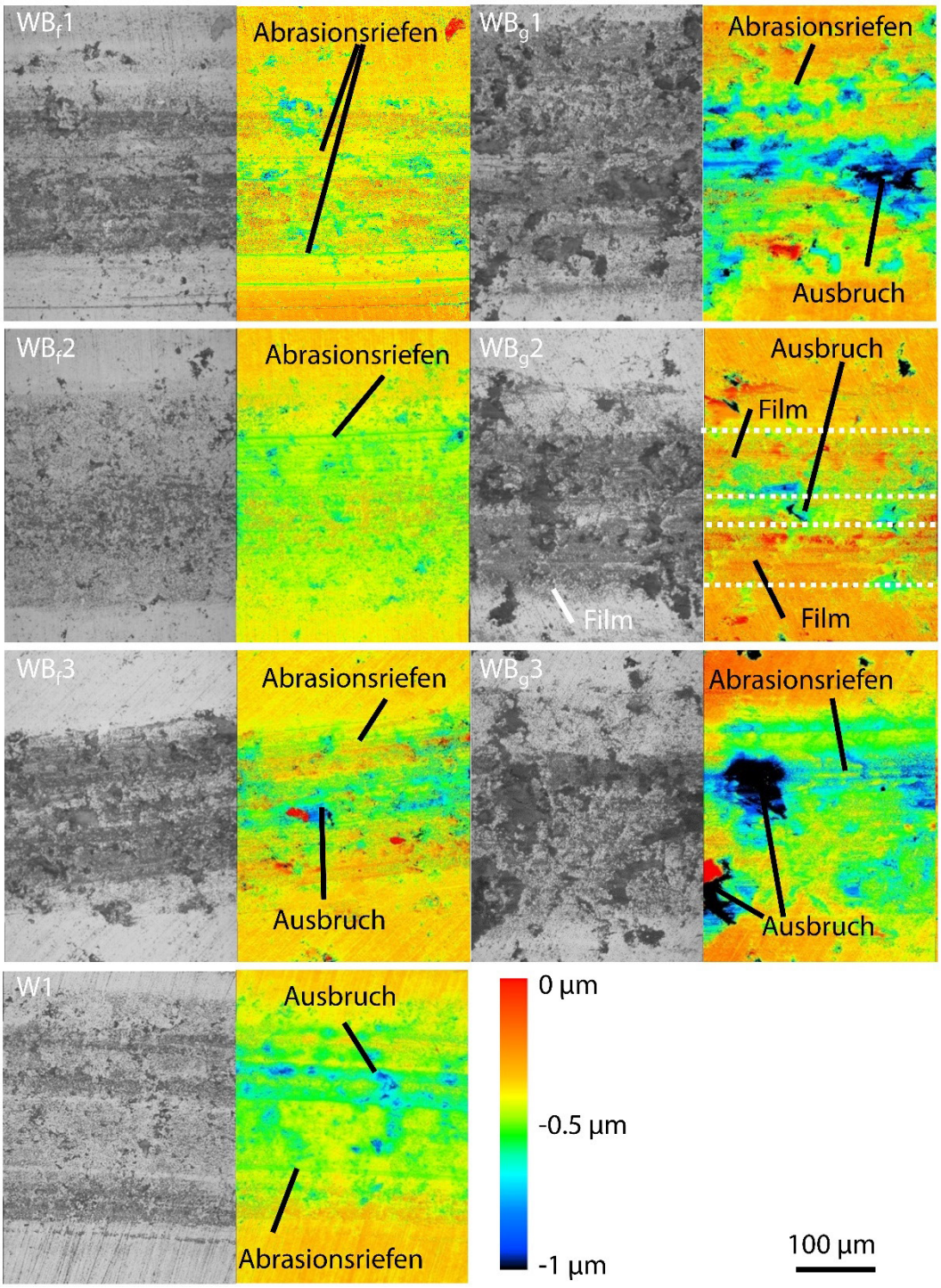



Abbildung 46: Lasermikroskopische Analyse der Verschleißspuren der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach dem Stift-Scheibe-Versuche gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m

Durch die Integration grober hBN-Partikel wurde das Verschleißverhalten deutlich stärker als bei feinen hBN-Partikeln beeinflusst. Mit Parametersatz P3 konnte der größte Anteil an hBN

integriert werden. In dieser Beschichtung $WB_g3$ können große Ausbrüche beobachtet werden. Die Größe der Ausbrüche bei $WB_g3$ lässt darauf schließen, dass ganze Spritzpartikel ausgebrochen sind. Durch die reduzierte Partikelgeschwindigkeit bei diesem Parametersatz flachen die Partikel beim Schichtaufbau weniger ab, wodurch eine geringere Kohäsion in der Beschichtung angenommen werden kann. In Überlagerung mit dem hBN wird die Kohäsion soweit geschwächt, dass einzelne Partikel während der tribologischen Belastung ausbrechen. Parametersatz P1 wurde für die Applikation dichter festschmierstofffreier Beschichtungen aus WC/CoCr entwickelt. Große hBN-Nester wurden bei diesem Parametersatz in $WB_g1$ nur oberflächennah appliziert. Ramanspektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch auch kleinere hBN-Nester in der Schichtstruktur, was auf den Zerfall großer hBN-Partikel hindeutet. Der hBN-Anteil in der Beschichtung ist jedoch nicht ausreichend, um einen Schmierfilm auszubilden, wodurch Ausbrüche begünstigt werden. Durch Parametersatz P2 wurde in $WB_g2$ eine dichte Schichtstruktur mit homogen verteilten großen hBN-Nestern erzielt. Ein nahezu durchgängiger Schmierfilm wird im tribologischen Kontakt aufgebaut, wodurch Ausbrüche nahezu komplett vermieden werden und abrasiver Verschleiß reduziert wird.

In Abbildung 47 sind die Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N = 15$ N und einer Temperatur T = 20 °C dargestellt. Das Verschleißverhalten der Beschichtungen mit den feinen hBN-Nestern zeigt ein vergleichbares Verschleißbild zur festschmierstofffreien Beschichtung W1 aus WC/CoCr. Dies spiegelt sich auch in dem vergleichbaren Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen mit den feinen hBN-Nestern wider.

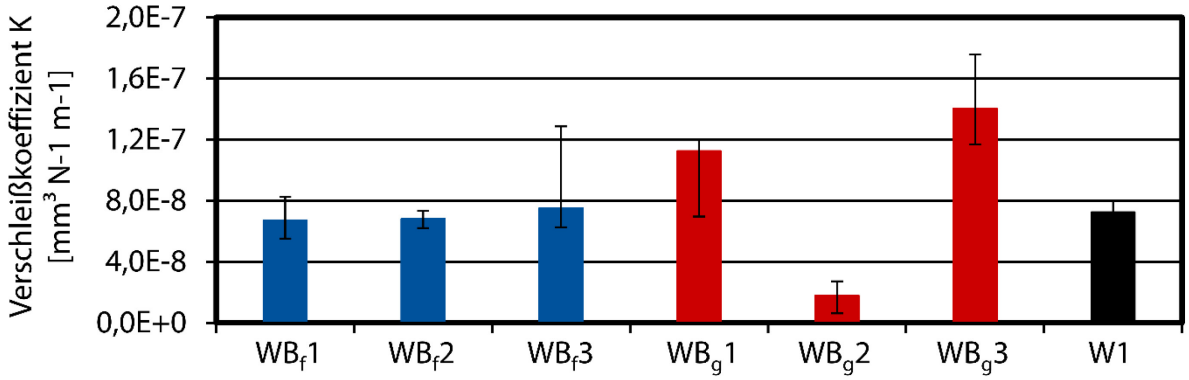



Abbildung 47: Verschleißkoeffizient der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N = 15$ N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20]

Das deutlich unterschiedliche Verschleißbild der Beschichtungen mit den groben hBN-Partikeln zeigt sich auch im Verschleißvolumen. Mit Parametersatz P1 wurden nur oberflächennah große hBN-Nester integriert. Diese lösen sich im tribologischen Kontakt aus, erzeugen jedoch keinen ausreichenden Schmierfilm, wodurch die Ausbruchstellen nach dem Test detektierbar sind und den Verschleißkoeffizient erhöhen. Bei Parametersatz P3 liegen die geringsten Partikelgeschwindigkeiten vor, wodurch die Kohäsion der Beschichtung geschwächt wird. Infolgedessen können einzelne Partikel im tribologischen Kontakt ausbrechen. Mit Parametersatz P2 flachen die WC/CoCr-Partikel stark genug ab, um eine dichte Beschichtung mit hoher Kohäsion zu erzeugen. Zudem ist bei diesem Parametersatz der Einfluss der Prallströmung geringer als bei Parametersatz P1, sodass ein hoher Anteil an hBN integriert wird. Im tribologischen Kontakt bildet sich ein dichter Schmierfilm, der lokal durch den Ausbruch kleiner Karbide minimal unterbrochen wird. Die Trennung der Kontaktpartner sorgt für eine Verschleißreduktion von knapp $\Delta K = 77$ %.

Um die Schmierfilmbildung detaillierter zu untersuchen, wurden die Verschleißspur der Beschichtung $WB_g2$ mittels Ramanspektroskopie untersucht. Diese Analysen zeigen, dass hBN durch die sphärische Form des Gegenkörpers während des tribologischen Kontaktes aus der Verschleißspur gedrückt wird, siehe Abbildung 48. Innerhalb der Beschichtung bildet sich ein sehr dünner Schmierfilm, wodurch innerhalb der Spur nur wenig hBN nachgewiesen wird. Das zugehörige Spektrum des untersuchten Messpunktes ist im Anhang abgebildet.

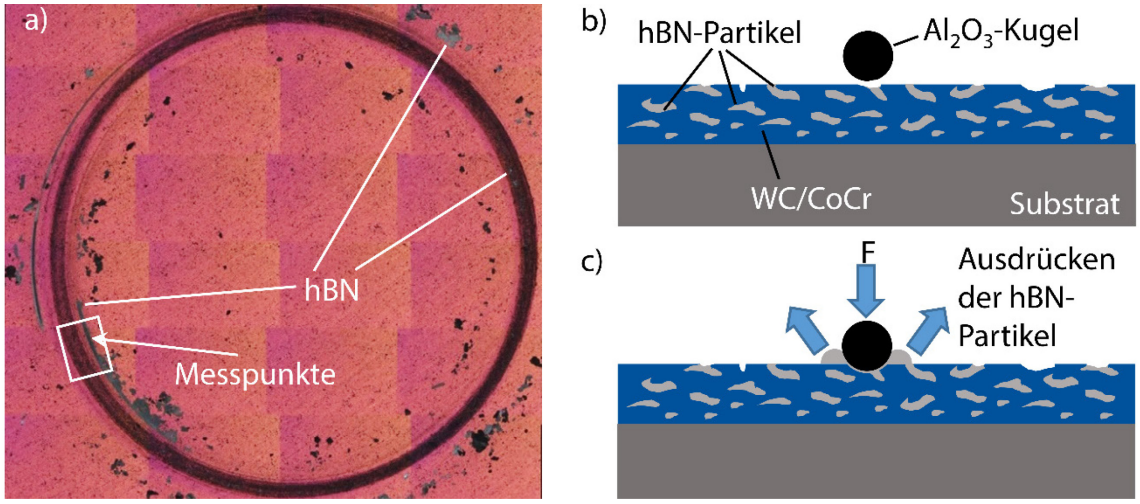



Abbildung 48: Verschleißspur und schematischer Wirkmechanismus des hBN im tribologischen Stift-Scheibe-Kontakt: a) Übersicht der Verschleißspur, b) Querschliff unmittelbar vor dem Test, c) Herausdrücken des hBN

Abbildung 48a zeigt zudem eine Übersichtsaufnahme der kompletten Verschleißspur. Um das hBN besser sichtbar zu machen, wurde ein Polfilter verwendet. Bei Armaturen liegt ein flächiger Kontakt vor, weshalb eine effizientere Schmierfilmbildung im realen Kontakt anzunehmen ist.

Die Verschleißkoeffizienten und Verschleißspuren der UHVOF-gespritzten Beschichtungen $W_f6$ und $W_f7$ sind in Abbildung 49 abgebildet. Beide Beschichtungen zeigen kleinere Ausbrüche und Abrasionsriefen. Die Beschichtung $W_f6$ zeigt in den XRD-Analysen eine unerwünschte Oxidation der Matrix auf. Das Verschleißverhalten dieser Beschichtung zeichnet sich durch Ausbrüche und den Beginn feiner Haarrisse aus, die auf ein spröderes Werkstoffverhalten schließen lassen. Die Beschichtung $W_f7$ zeigt kaum solche Risse. Diese Beschichtung wird jedoch stärker abrasiv verschlissen, was an den ausgeprägteren Abrasionsriefen, der breiten Verschleißspur und einem höheren Verschleißkoeffizienten im Vergleich zu Beschichtung $W_f6$ erkannt werden kann.

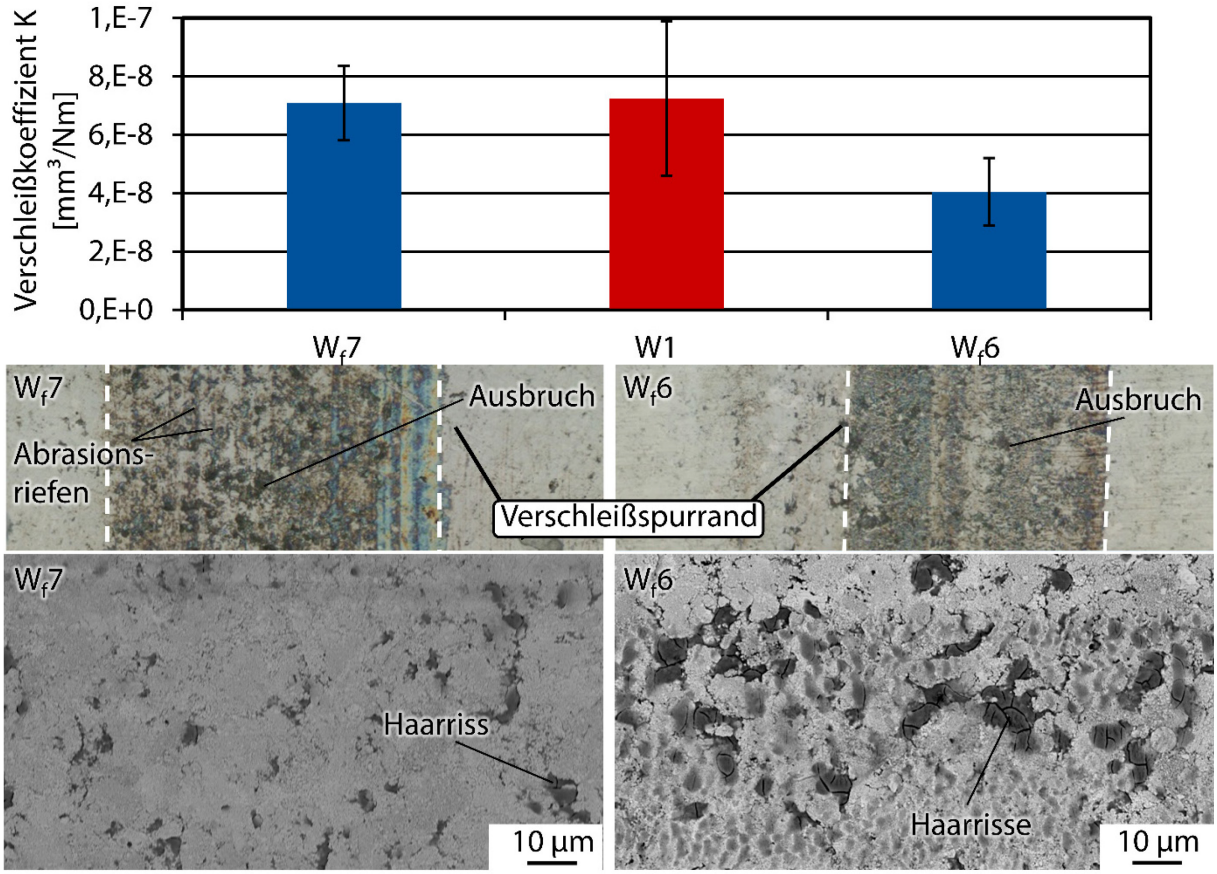



Abbildung 49: Verschleißkoeffizient und -spuren im Detail und Übersicht der Beschichtungen $W_f7$, $W_f6$ und W1 bei einer Last $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m nach [BWK+20]

### Auswertung der Abrasionsbeständigkeit $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen

Abbildung 50 zeigt die Verschleißspuren und -koeffizienten der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung C11 aus $Cr_3C_2$/NiCr bei einer Temperatur im Test von T = 20°C. Durch die Integration von einem Massenanteil von ω = 10 % Ni-C wird der Verschleiß bei allen entwickelten Beschichtungen gegenüber der festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr reduziert.

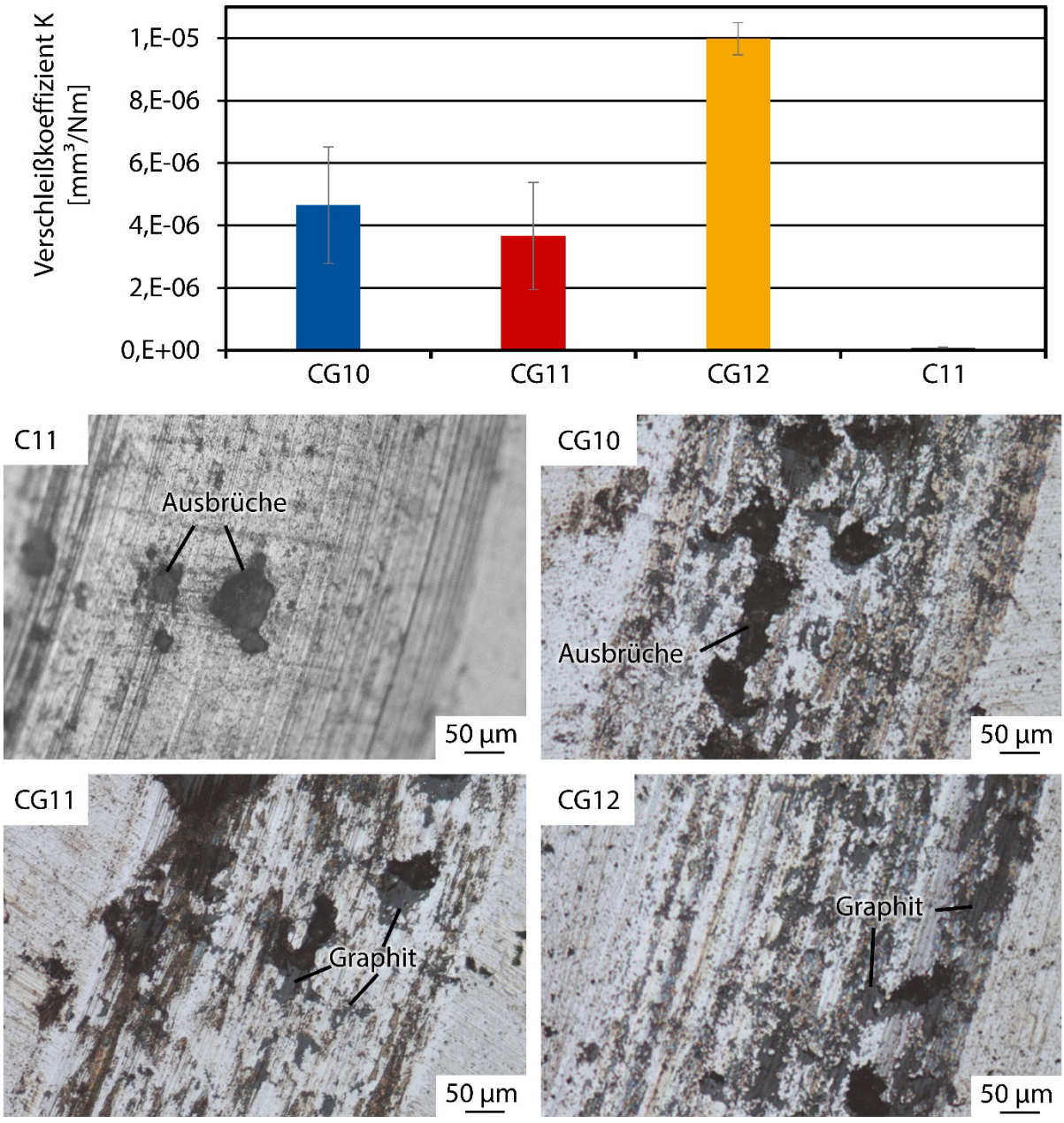



Abbildung 50: Verschleißkoeffizient der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 10 Ni-C nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m nach [BWB+21b]

Die Beschichtungen, die mit einem Spritzabstand von s = 300 mm und s = 350 mm appliziert wurden, zeigen in den lichtmikroskopischen Untersuchungen eine dichte Schichtstruktur. In der Beschichtung CG10, die mit einem Spritzabstand von s = 300 mm appliziert wurde, wird lediglich ein geringer Anteil an Ni-C integriert. Diese Beschichtung zeigt wie die festschmierstofffreie $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung C11 Ausbrüche. Der abrasive Verschleiß wurde jedoch durch den Festschmierstoff reduziert. Die Beschichtung CG11 weist einen höheren Ni-C-Anteil in der Beschichtung auf, wodurch ein dichter Schmierfilm ausgebildet werden kann und Ausbrüche von Karbiden oder Partikeln komplett vermieden werden. Abrasionsriefen sind kaum zu erkennen. Der Verschleißkoeffizient wird im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung um $\Delta K = 84$ % reduziert. In der Beschichtung CG12 mit einem Spritzabstand von s = 400 mm ist ebenfalls ein hoher Anteil an Ni-C integriert. Jedoch zeigt diese Beschichtung eine deutlich porösere Schichtstruktur als Beschichtung CG11, wodurch kleinere Ausbrüche und deutliche Abrasionsriefen in der Verschleißspur identifiziert werden. Im Vergleich zu den WC/CoCr-basierten graphithaltigen Beschichtungen wird eine stärkere Anbindung der Ni-C-Partikel in der NiCr- als in der CoCr-Matrix identifiziert. Die Ergebnisse zeigen, dass Ni-C ein vielversprechender Festschmierstoff für das System $Cr_3C_2$/NiCr ist. Da Graphit jedoch auch elektrochemische Korrosionsvorgänge in der Beschichtung begünstigen kann, wurde ebenfalls der dielektrische Festschmierstoff hBN in $Cr_3C_2$/NiCr integriert und der Abrasionswiderstand untersucht.

Abbildung 51 zeigt die Verschleißspuren der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN. Bei den Beschichtungen, in denen feine hBN-Partikel integriert wurden, konnte der Versuch nur mit der Beschichtung $CB_f3$ erfolgreich durchlaufen werden. Bei den Beschichtungen $CB_f1$ und $CB_f2$ führt ein starker Anstieg der Reibung zum Abbruch der Tests. In der Beschichtung $CB_f3$ konnte der höchste hBN-Anteil integriert werden, wodurch ein starker Anstieg des Reibungskoeffizienten vermieden wurde. In der Beschichtung können ähnlich wie bei der festschmierstofffreien Beschichtung C11 Ausbrüche erkannt werden. Bei den Beschichtungen mit groben hBN-Partikeln kann ein vergleichbares Verschleißbild beobachtet werden. Abrasionsriefen und Ausbrüche sind in der Verschleißspur erkennbar.

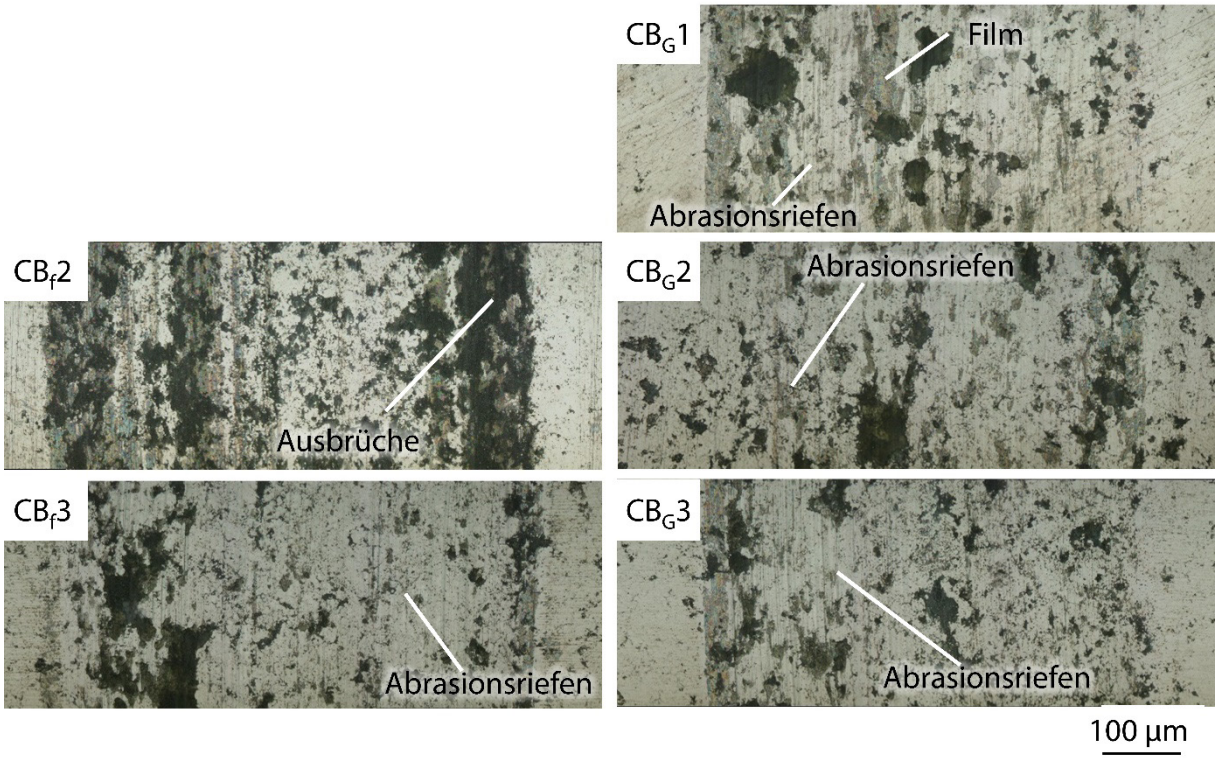



Abbildung 51: Verschleißspuren der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m

In Abbildung 52 sind die Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN abgebildet. Bei der Beschichtung $CB_f3$ konnte ein großer hBN-Anteil integriert werden, wodurch ein starker Anstieg der Reibung vermieden und eine Durchführung des Tests ermöglicht wurde. Die reduzierte Partikelgeschwindigkeit bei diesem Parametersatz führt jedoch zu einer geringeren Abflachung der hBN-Partikel. Durch die reduzierte Kohäsion aufgrund der weniger stark abgeflachten Spritzpartikel und den hohen hBN-Anteil ist der höhere Verschleiß zu begründen.

Parametersatz P1 wurde entwickelt, um dichte Beschichtungen mit einer hohen Verschleißbeständigkeit zu applizieren. Durch die Integration von groben hBN-Partikeln wurde diese Beständigkeit mit allen untersuchten Parametersätzen weiter gesteigert. Mit Parametersatz P2 und insbesondere P3 wurde ein höherer Anteil an groben hBN-Partikeln in die Beschichtungen integriert. Jedoch lagen auch geringere Partikelgeschwindigkeiten vor, wodurch die $Cr_3C_2$/NiCr-Partikel weniger abflachen und die Kohäsion reduziert wird. Der Anstieg der

Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen von Parametersatz P1 zu P3 verdeutlicht, dass eine höhere Kohäsion der $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen zielführender ist als ein höherer Festschmierstoffanteil. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN. Bei diesen konnte jedoch eine ausreichende Kohäsion mit Parametersatz P2 erzielt werden, wodurch sich der höher integrierbare hBN-Anteil bei diesem Parametersatz als vorteilhaft erweist.

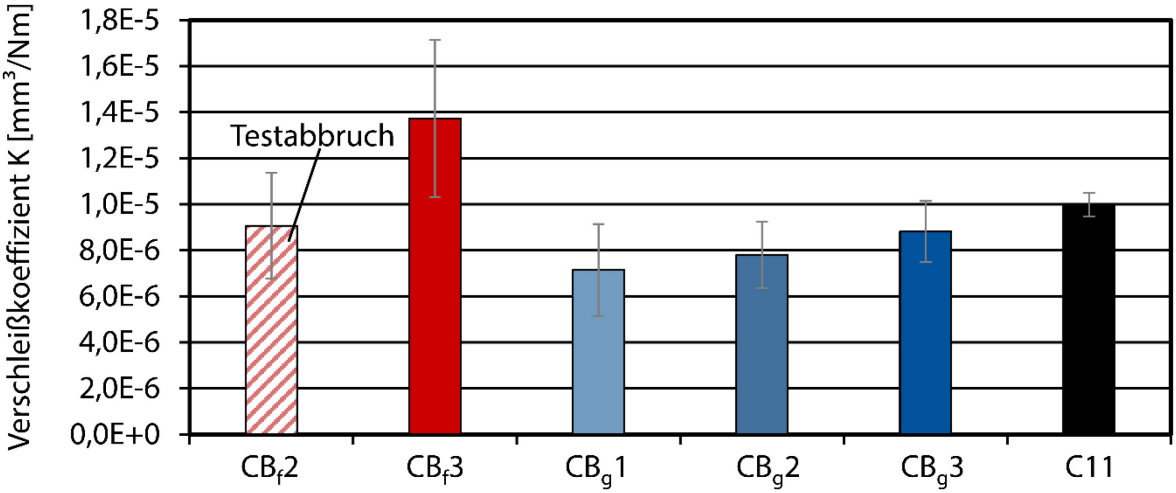



Abbildung 52: Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m [BWK+20]

Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Integration von Festschmierstoffen in $Cr_3C_2$/NiCr die Abrasionsbeständigkeit gegenüber einer festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr gesteigert werden kann. Sollte jedoch alleinig die Abrasionsbeständigkeit das ausschlaggebende Kriterium für die Auswahl der Armaturenbeschichtung und zudem der Einsatz von Co zulässig sein, sind WC/CoCr- vielversprechender als $Cr_3C_2$/NiCr-basierte Beschichtungen. Die höhere Abrasionsbeständigkeit der WC/CoCr-Beschichtung kann auch bei Temperaturen bis $T \leq 450°C$ gegenüber den vielversprechendsten $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen nachgewiesen werden, siehe Abbildung 53.

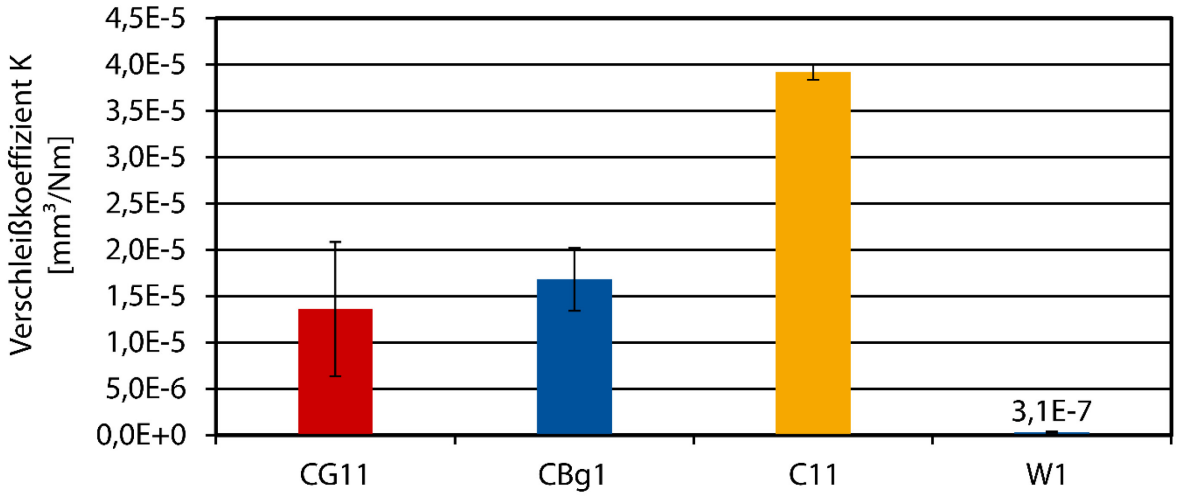



Abbildung 53: Verschleißkoeffizienten der vielversprechendsten $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen im Vergleich zur WC/CoCr-Beschichtung W1 nach den Stift-Scheibe Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 10 N, einer Temperatur T = 450 °C und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20]

### Zwischenfazit zu der Abrasionsbeständigkeit von thermisch gespritzten Armaturen-Beschichtungen

Durch die Integration von nickelumhülltem Graphit (Ni-C) oder hexagonalem Bornitrid (hBN) in die im Armaturenbau etablierten Beschichtungen WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr wurde die Abrasionsbeständigkeit teilweise erhöht. Ni-C zeigte jedoch in der Beschichtung aus WC/CoCr nur eine geringe Anbindung und wurde daher für weitere Untersuchungen verworfen. Durch die Integration von hBN in WC/CoCr wurde hingegen die Bildung eines Schmierfilms im tribologischen Kontakt ermöglicht, wodurch die Reibpartner voneinander getrennt werden. Durch diese Trennung werden die Schubspannungen in der Kontaktzone reduziert, wodurch weniger Karbide ausbrechen und der abrasive Verschleiß reduziert wird. Die Ergebnisse zeigen jedoch auch, dass das Prozessfenster sehr schmal ist, um solch eine Verschleißreduktion zu erzielen. Bei zu geringem Festschmierstoffanteil löst sich zu wenig Festschmierstoff im tribologischen Kontakt aus der Beschichtung aus, weshalb kein ausreichender Schmierfilm aufgebaut wird. Durch die reduzierte Kohäsion wird in diesem Fall der abrasive Verschleiß gegenüber der festschmierstofffreien WC/CoCr-Beschichtung sogar erhöht. Ein ähnlicher Fall kann bei einem zu hohen Festschmierstoffanteil beobachtet werden. Zwar wird eine Reibungsreduktion in diesem Fall durch einen dichten Schmierfilm ermöglicht,

die reduzierte Kohäsion der Beschichtung sorgt jedoch in diesem Fall für einen erhöhten Verschleiß.

Der verschleißreduzierende Effekt konnte auch bei den $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen durch die Integration sowohl von hBN als auch Ni-C erzielt werden. Insbesondere bei Ni-C konnte gegenüber einer festschmierstofffreien Beschichtung eine Reduktion des abrasiven Verschleißes von $\Delta K = 84$ % erzielt werden. Topografische Aufnahmen der Verschleißspur zeigen, dass in der Beschichtung CG11 durch den Aufbau eines Schmierfilms Ausbrüche vermieden werden und der abrasive Verschleiß reduziert wird.

Die UHVOF-gespritzte Beschichtung $W_f7$ weist ein vergleichbares Verschleißverhalten auf wie die HVOF-gespritzte Beschichtung W1 aus WC/CoCr. Der Verschleißkoeffizient ist ebenfalls vergleichbar. Durch Röntgendiffraktometrie konnte eine unerwünschte Oxidation der Matrix in der Beschichtung Wf6 nachgewiesen werden. Diese Beschichtung zeigt zwar ein geringeres Verschleißvolumen, jedoch kann die Bildung feiner Haarrisse in der Beschichtung identifiziert werden.

Um das Reibungsverhalten zu analysieren, sollen im Folgenden das tribologische Verhalten gegen anwendungsrelevante Werkstoffpaarungen untersucht werden. Dazu werden die vielversprechendsten Beschichtungen ausgewählt, welche in Tabelle 13 aufgelistet sind.

Tabelle 13: Ausgewählte Beschichtungen für tribologische Untersuchungen mit reduziertem Abstraktionsgrad

| Notation | Basisbeschichtung | Massenanteil Basis [%] | Festschmier-stoff | Massenanteil Festschmierstoff [%] |
|---|---|---|---|---|
| W1 | WC/CoCr (W) | 100 | - | - |
| $WB_g2$ | WC/CoCr (W) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |
| $W_f7$ | WC/CoCr-fein ($W_f$) | 100 | - | - |
| C11 | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 100 | - | - |
| CG11 | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 90 | Ni-C (G) | 10 |
| $CB_g1$ | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |

## 5.2 Untersuchung des tribologischen Verhaltens in Modellversuchen mit reduziertem Abstraktionsgrad

In Armaturen werden zumeist artgleiche Beschichtungen für die Sitzflächen und Flächenpressungen von bis zu p = 180 MPa und mehr verwendet. Um solch hohen Flächenpressungen abzubilden, wurde in Absprache mit Armaturenherstellern, ein Zylinder-Scheibe-Test verwendet. $Cr_3C_2$/NiCr- und WC/CoCr-beschichtete Zylinder aus X2CrNiMo17-12-2 mit einer Oberflächengüte von Ra ≤ 0,1 µm wurden in diesem Versuch als Gegenkörper verwendet. Eine oszillierende Betriebsweise wurde untersucht, wobei die Bewegungsrichtung in einem Versatz von β = 10° zur Zylinderachse erfolgte, siehe Abbildung 54. Diese Tests wurden in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde und der Materialprüfanstalt in Darmstadt durchgeführt und in gemeinsamen Publikationen veröffentlicht [OES+21, BWK+20, BWH+21a].

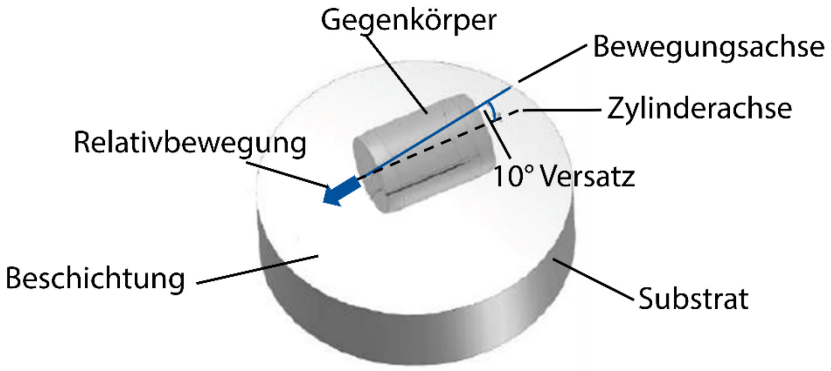



Abbildung 54: Schematischer Aufbau des tribologischen Modellversuchs gegen eine artgleich thermisch gespritzte Beschichtung

Durch die oszillierende Verschleißbeanspruchung wechselt die Relativgeschwindigkeit in der Mitte der Verschleißspur vom Maximum zum Stillstand am Rand. Die planimetrische Verschleißfläche wurde jeweils in der Mitte gemessen, da an diesen Stellen der Verschleiß am stärksten ausgeprägt war. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 14 aufgelistet.

Tabelle 14: Parameter des tribologischen Tests mit reduziertem Abstraktionsgrad

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Frequenz f [Hz] | 10 | Hubweg h [mm] | 1,5 |
| Zyklenzahl n [-] | 60.000 | Hubwegversatz β [°] | 10 |
| Normalkraft $F_N$ [N] | 100 | Zylinderlänge/-durchmesser | 15/ 10 |
| Temperatur T [°C] | 30, 450 | [mm/ mm] | |

Abbildung 55 zeigt den Reibungsverlauf der WC/CoCr-basierten Schichtsysteme $WB_g2$ und $W_f7$ im Vergleich zur festschmierstofffreien HVOF-gespritzten Beschichtung W1. Das Reibungsverhalten der UHVOF- und HVOF-gespritzten Beschichtung aus WC/CoCr, $W_f7$ und W1 ist vergleichbar. Auch hinsichtlich des Verschleißprofils bieten beide Beschichtungen einen ähnlich hohen Verschleißschutz mit einer maximalen Verschleißtiefe von unter einem Mikrometer. Durch die hBN-Integration wird die Reibung um rund ein Drittel reduziert.

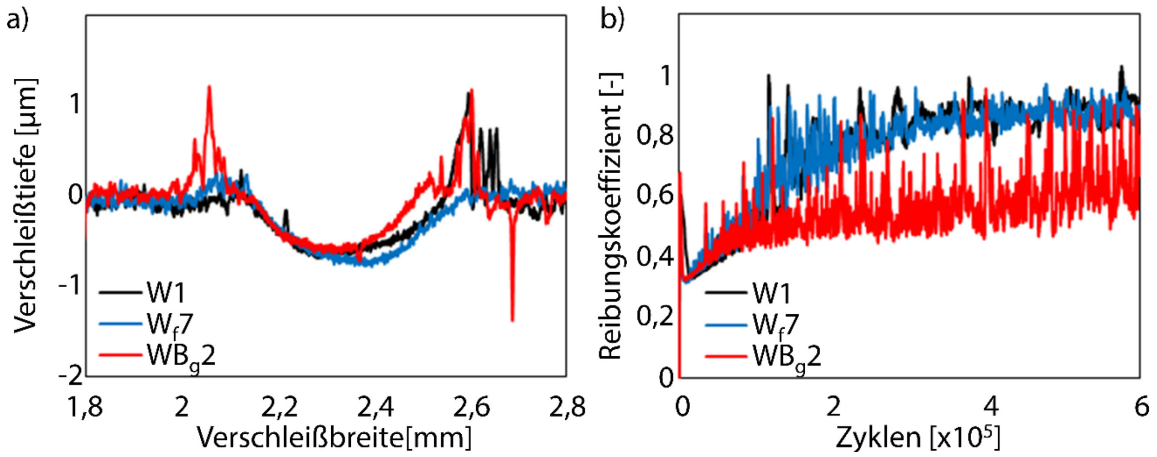



Abbildung 55: Reibungs- und Verschleißverhalten WC/CoCr-basierter Schichtsysteme im artgleichen Kontakt bei einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [BWH+21a]: a) Verschleißtiefenprofil, b) Reibungswertverlauf

Der Reibungsverlauf der Beschichtung $WB_g2$ zeigt immer fluktuierend einen Anstieg des Reibwerts auf das Niveau der festschmierstofffreien UHVOF- und HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtungen. REM-Aufnahmen der Verschleißspur der hBN-haltigen im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus WC/CoCr sind in Abbildung 56 gezeigt.

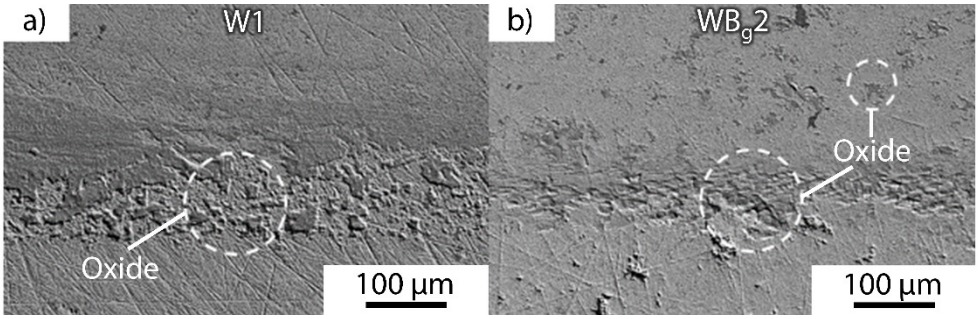



Abbildung 56: Verschleißspur der hBN-haltigen Beschichtung $WB_g2$ im Vergleich zur Beschichtung W1 nach dem Verschleißtest bei artgleichem Kontakt, einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [BWH+21a]

Die festschmierstofffreie Beschichtung zeigt oxidierte Verschleißpartikel am Rand der Beschichtung und innerhalb der Verschleißspur. Durch das hBN wird ein Schmierfilm im Kontakt aufgebaut, wodurch am Rand deutlich weniger solcher Verschleißpartikel identifiziert werden. Dennoch lassen sich kleinere oxidierte Bereiche auch innerhalb der Verschleißspur identifizieren, was darauf schließen lässt, dass kein kontinuierlicher Schmierfilm ausgebildet wird. Bei den Untersuchungen zur Abrasionsbeständigkeit konnte ein Ausdrücken der hBN-Partikel durch die Form der Kugel nachgewiesen werden. Dieser Effekt scheint auch bei dem Zylinder vorzuliegen.

Abbildung 57 zeigt die Verläufe der Reibungskoeffizienten der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen im Kontakt gegen $Cr_3C_2$/NiCr. Die festschmierstofffreie Beschichtung C11 zeigt im Verschleißtest Ausbrüche, die zu einer höheren Verschleißtiefe und einen stärker fluktuierenden Reibungsverlauf gegenüber der Beschichtungen $CB_g1$ und CG11 führen. Trotz des homogeneren Reibungsverlaufs der festschmierstoffhaltigen Beschichtungen wird keine Reduktion des Reibungskoeffizienten beobachtet. Die planimetrische Verschleißfläche wurde wiederum bei der graphithaltigen Beschichtung CG11 um rund 53 % reduziert.

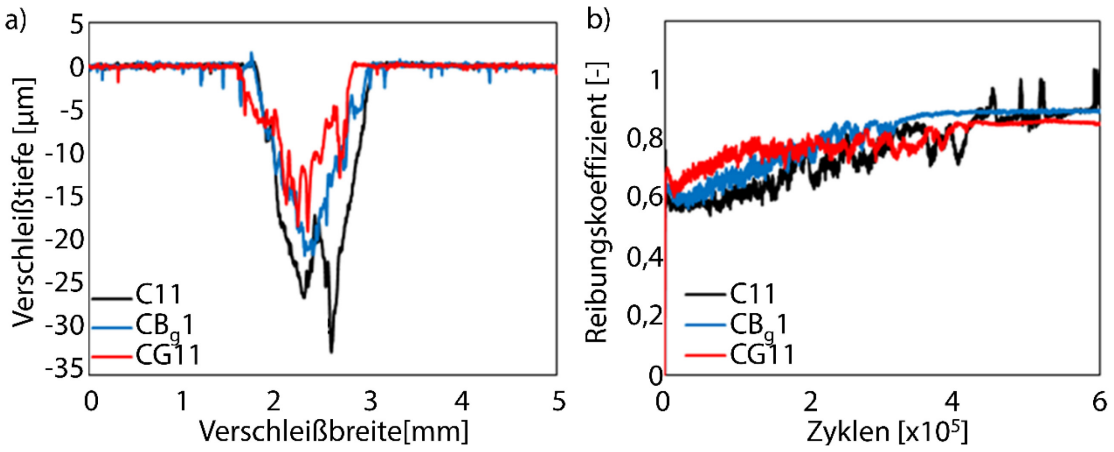



Abbildung 57: Reibungs- und Verschleißverhalten $Cr_3C_2$/NiCr-basierter Schichtsysteme im artgleichen Kontakt bei einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [OES+21]: a) Verschleißtiefenprofil, b) Reibungswertverlauf

REM-Aufnahmen zeigen ein Ausbrechen von Karbiden in der Beschichtung C11, die auf hohe Schubspannungen im tribologischen Kontakt hindeuten, siehe Abbildung 58. Durch die integrierten Festschmierstoffe werden die Schubspannungen reduziert und ein Ausbruch von Karbiden vermieden. Dieses Verhalten ist an den glatt abgeschliffen Bereichen zu erkennen und

wurde in dieser Form durch die Integration von Ni-C in $Cr_3C_2$/NiCr ebenfalls im Schwingverschleißtest gegen $Al_2O_3$ in [JSE+19] nachgewiesen. In den Verschleißspuren der festschmierstoffhaltigen Beschichtungen werden zudem oxidierte Bereiche erkannt, was darauf hindeutet, dass kein ausreichender Schmierfilm erzielt wird und was ebenfalls mit einem Ausdrücken der Festschmierstoffe aus der Verschleißspur begründet wird.

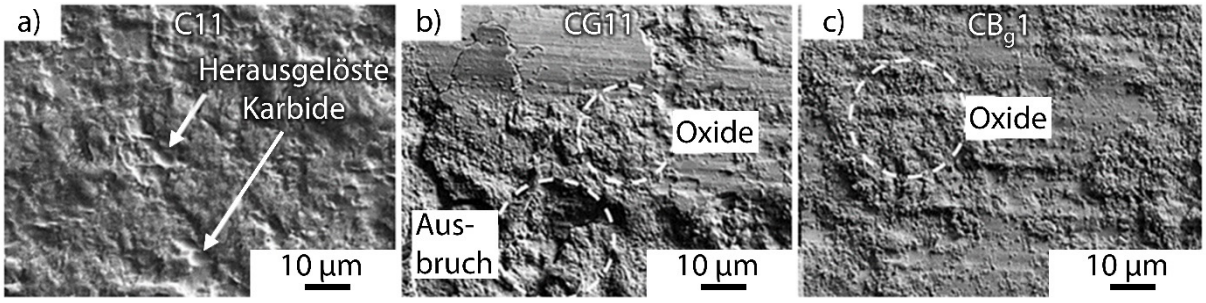



Abbildung 58: Verschleißspuren $Cr_3C_2$/NiCr-basierter Beschichtung nach dem Verschleißtest bei artgleichem Kontakt, einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [OES+21]

## 5.3 Zwischenfazit zu den tribologischen Untersuchungen

Die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen im artgleichen Kontakt bekräftigen die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Abrasionsbeständigkeit in Kapitel 5.1. Bei den Beschichtungen $WB_g2$ und CG11 werden durch die Integration der Festschmierstoffe Schubspannungen und Ausbrüche reduziert, wodurch die Reibung und/oder der Verschleiß verringert wird. Die vielversprechendsten Beschichtungen sollen im Folgenden weiter untersucht werden und sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Ausgewählte Beschichtungen für tiefergehende Analysen

| Notation | Basisbeschichtung | Massenanteil Basis [%] | Festschmier-stoff | Massenanteil Festschmierstoff [%] |
|---|---|---|---|---|
| W1 | WC/CoCr (W) | 100 | - | - |
| $WB_g2$ | WC/CoCr (W) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |
| $W_f7$ | WC/CoCr-fein ($W_f$) | 100 | - | - |
| C11 | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 100 | - | - |
| CG11 | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 90 | Ni-C (G) | 10 |
| $CB_g1$ | $Cr_3C_2$/NiCr (C) | 95 | hBN grob ($B_g$) | 5 |

# 6 Untersuchung des elektrochemischen Korrosionsverhaltens von Armaturenbeschichtungen

Die korrosiven Vorgänge in Armaturen sind zumeist auf elektrochemische Korrosionsvorgänge zurückzuführen. Um diese Korrosionsvorgänge zu untersuchen, wurden Polarisationsuntersuchungen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen werden die beschichtete Probe und eine Gegenelektrode mit einer 5%-NaCl-Lösung in Kontakt gebracht. Die Probe und die Gegenelektrode befinden sich im selben Elektrolyten, sodass ein Ionentransport ermöglicht wird. Die Gegenelektrode muss in dem verwendeten Elektrolyten inert sein, da ansonsten die stattfindenden Reaktionen an der Gegenelektrode die Messungen beeinflussen würden. Zudem muss eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Gegenelektrode vorliegen, weshalb zumeist Platin oder wie in dieser Arbeit Graphit verwendet wird. Die Gegenelektrode und die beschichtete Probe werden elektrisch miteinander verbunden, sodass per Definition ein galvanisches Element vorliegt. Der zwischen der Probe und der Gegenelektrode fließende Strom I wird mittels eines Potentiostaten aufgezeichnet und in Form der sogenannten Stromdichte auf die Prüffläche $A_P$ normiert. Durch eine Referenzelektrode wird während der Messung der Potentialunterschied zwischen der Probe und der Referenzelektrode gemessen. Da das Potential der Referenzelektrode bekannt ist, kann aus dem ermittelten Potentialunterschied das Elektrodenpotential der beschichteten Probe ermittelt werden. Der schematische Versuchsaufbau kann der Abbildung 59 entnommen werden.

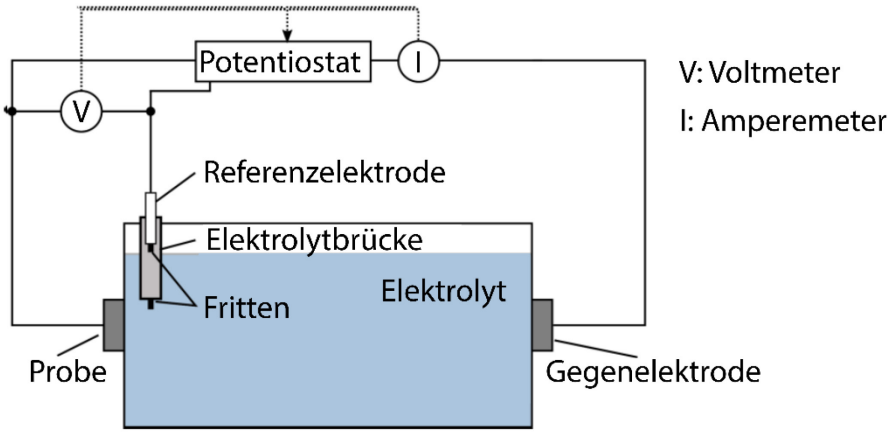


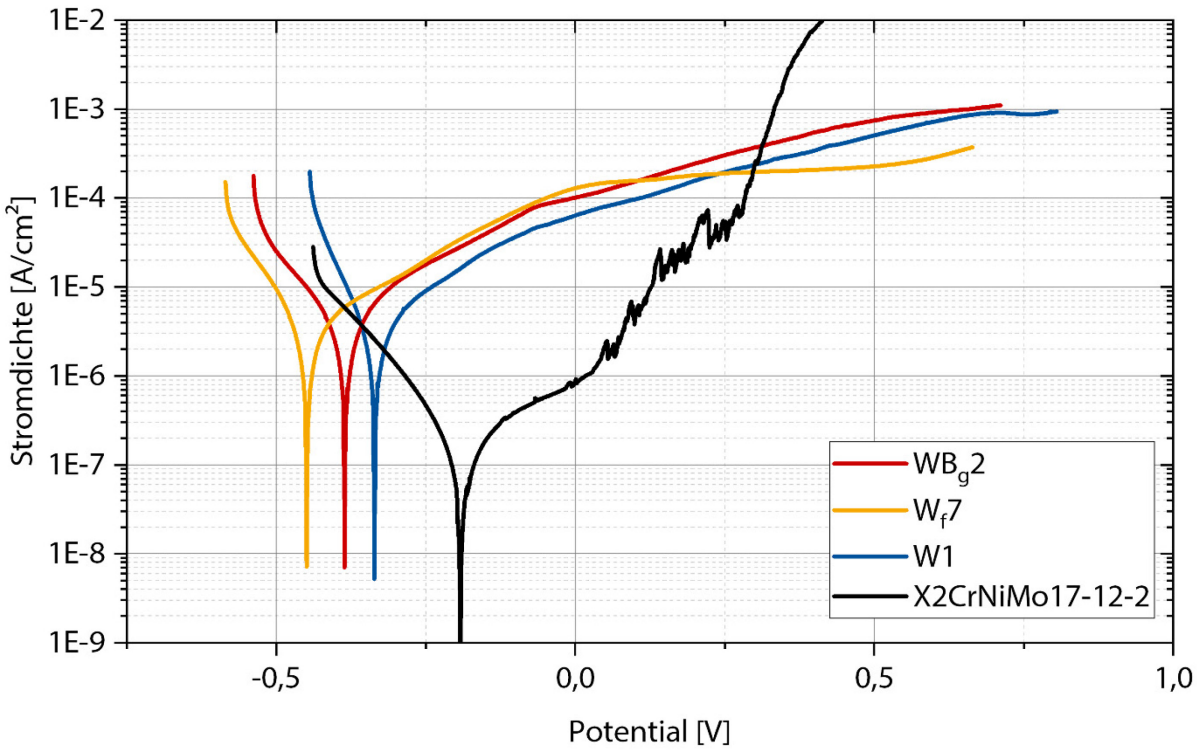

Abbildung 59: Schematischer Versuchsaufbau der elektrochemischen Untersuchungen nach [Kno19]

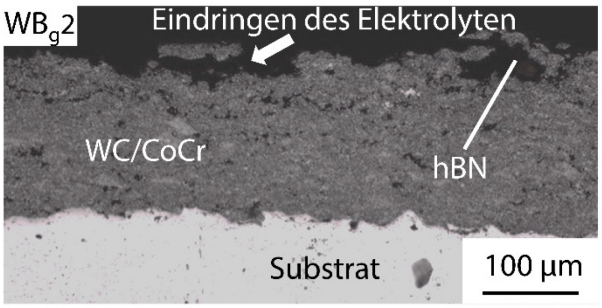
Die elektrochemischen Untersuchungen beginnen mit der Messung des Ruhepotentials $E_R$ in einem Zeitintervall von t = 900 s. Nach der Ruhepotentialmessung wird der Probe eine Spannung aufgeprägt, wodurch das Potential der Probe variiert und die sich einstellende Stromdichte vermessen wird. Für die Untersuchungen wurde ein Potentialbereich von -250 mV bis +1.000 mV gegenüber dem zuvor ermittelten Ruhepotential analysiert. Der Potentialvorschub betrug $\dot{E}$ = 0,5 mV/s. Die verwendeten Prüfparameter der elektrochemischen Untersuchungen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

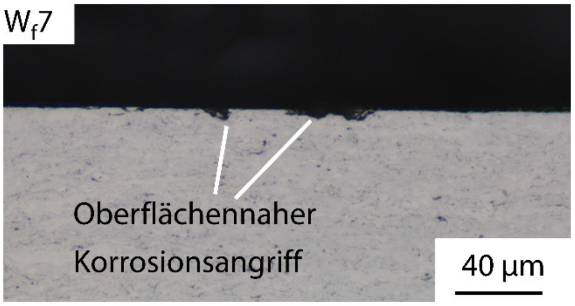
Tabelle 16: Untersuchungsparameter der elektrochemischen Korrosionsprüfungen

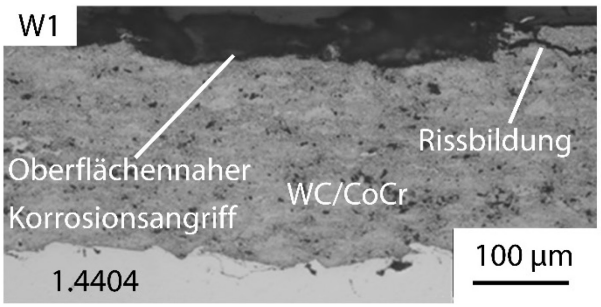
| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Freie Korrosionszeit [s] | 900 | Gegenelektrode | $Hg\|Hg_2Cl_2$ (Kalomel) |
| Potentialbereich [mV] | -250 bis 1.000 | Temperatur | Raumtemperatur |
| Potentialvorschub [mV/s] | 0,5 | Lösung | 5%-NaCl-Lösung |
| Prüffläche [cm²] | 1 | | pH = 7 |

Abbildung 60 zeigt die Stromdichte-Potentialkurven der konventionell eingesetzten WC/CoCr-Beschichtung W1, der Feinpulverbeschichtung $W_f7$ und der hBN-haltigen Beschichtung $WB_g2$. Bei der Beschichtung $WB_g2$ dringt der Elektrolyt durch die Integration von hBN an den zusätzlich erzeugten Grenzflächen zwischen WC/CoCr und hBN in die Beschichtung ein. Hierdurch kann das Medium tiefer in die Beschichtung eindringen und den korrosiven Angriff beschleunigen, was an der höheren Stromdichte als auch in der größeren Tiefe des Korrosionsangriffs gegenüber der konventionell eingesetzten WC/CoCr-Beschichtung W1 identifiziert werden kann. Bei der UHVOF-gespritzten Beschichtung konnten Phasenumwandlungen identifiziert werden, wodurch die Abweichung des Ruhepotentials gegenüber der Beschichtung W1 begründet ist. Die sehr dichte Schichtstruktur verhindert jedoch ein tiefes Eindringen des Elektrolyten, wodurch der korrosive Angriff auf oberflächennahe Bereiche eingegrenzt wird. Eine Unterwanderung bis zum Substrat konnte bei allen Beschichtungen vermieden werden. Der Grundwerkstoff X2CrNiMo17-12-2 wird im Armaturenbau aufgrund der hohen Korrosionsbeständigkeit genutzt und zeigt auch in den Stromdichte-Potentialkurven eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die entwickelten Beschichtungen in 5%-NaCl-Lösung. Aufgrund der unzureichenden Verschleißbeständigkeit dieses Werkstoffes sind jedoch Beschichtungen notwendig.



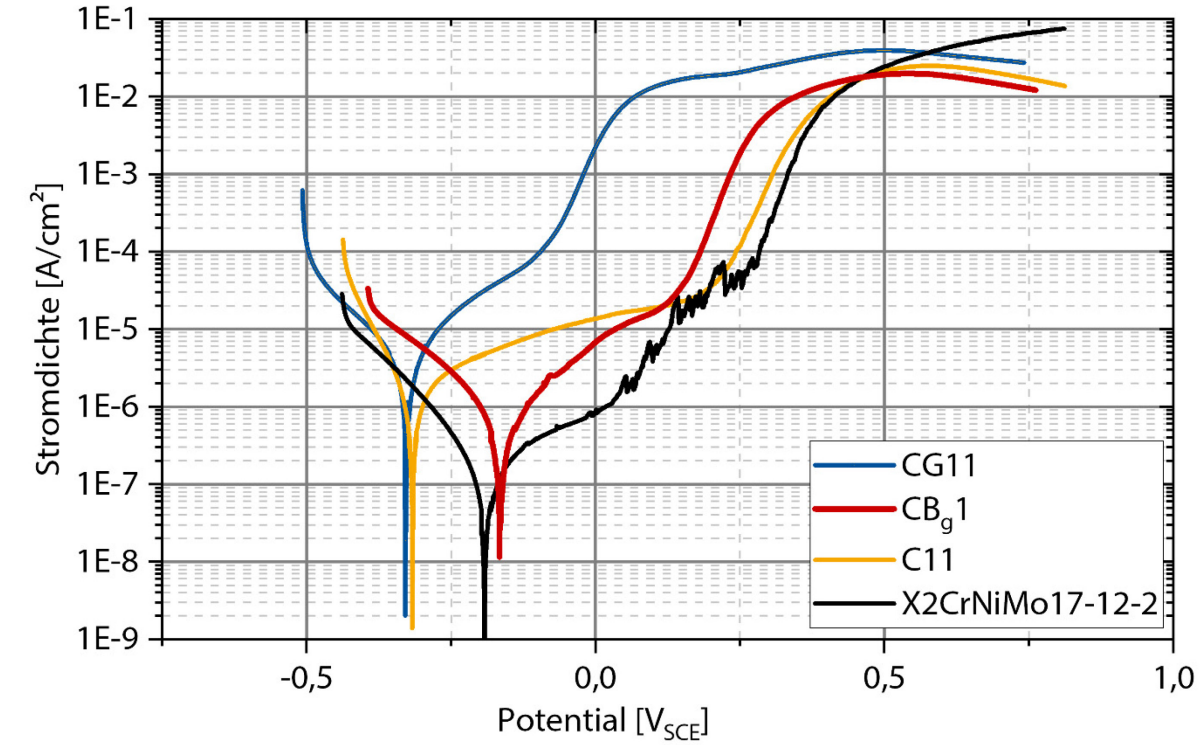



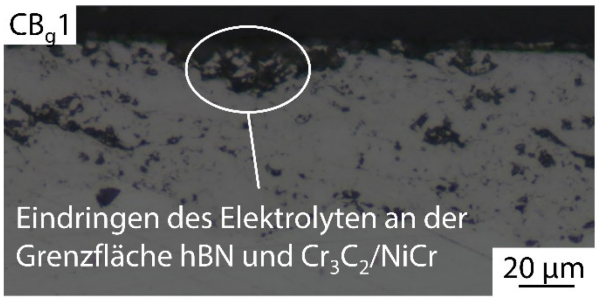

| Probe | $E_R$ [V] | $i_{korr}$ [A/cm²] |
|---|---|---|
| $WB_g2$ | -0,39 | 2,5E-6 |
| $W_f7$ | -0,45 | 2,5E-6 |
| W1 | -0,34 | 2,5E-6 |
| X2CrNiMo17-12-2 | -0,19 | 1,5E-7 |

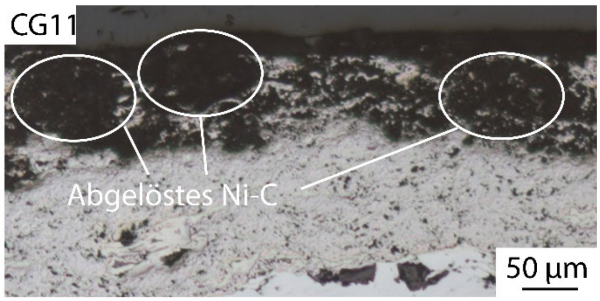
Abbildung 60: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen $WB_g2$, W1 und $W_f7$ mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosionsstromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test

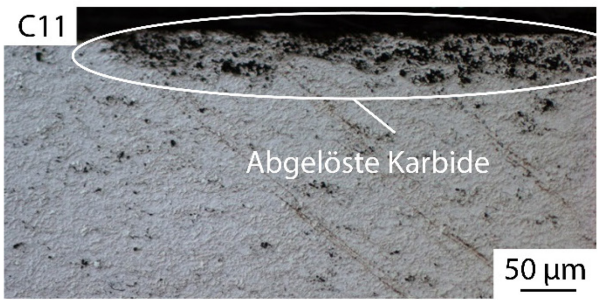
Abbildung 61 zeigt die Stromdichte-Potential-Kurven der $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen ohne Festschmierstoff im Vergleich zu den Beschichtungen mit Graphit und hBN. Anhand von Querschliffen der Korrosionsstelle der Beschichtung C11 können die Korrosionsmechanismen

erläutert werden. Durch den korrosiven Angriff wird höchstwahrscheinlich die Matrix aus NiCr angegriffen, wodurch Karbide den Halt in der Matrix verlieren und teilweise ausbrechen. Aufgrund der dichten Schichtstruktur der festschmierstofffreien Beschichtung C11 ist der korrosive Angriff lediglich auf oberflächennahe Bereiche limitiert.




| Probe | $E_R$ [V] | $i_{korr}$ [A/cm²] |
|---|---|---|
| CG11 | -0,33 | 3,0E-6 |
| $CB_g1$ | -0,17 | 6,0E-7 |
| C11 | -0,32 | 1,5E-6 |
| X2CrNiMo17-12-2 | -0,19 | 1,5E-7 |

Abbildung 61: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen CG11, $CB_g1$ und C11 mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosionsstromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test nach [BWB+21b]

Durch die Integration von hBN kann der Elektrolyt anhand der zusätzlichen Grenzflächen zwischen hBN und $Cr_3C_2$/NiCr in die Beschichtung eindringen. Der korrosive Angriff wird dadurch beschleunigt, wodurch ein steiler Anstieg der Stromdichte nahe dem Überschreiten des Ruhepotentials bei der Beschichtung $CB_g1$ beobachtet wird.

Auch bei der graphithaltigen Beschichtung werden zusätzliche Grenzflächen, an denen der Elektrolyt in die Beschichtung eindringen kann, erzeugt. Die Querschliffe der Korrosionsstellen der graphithaltigen Beschichtung zeigt jedoch, dass der Elektrolyt nicht zum Substrat vorgedrungen ist. Stattdessen kann ein starker korrosiver Angriff der Beschichtung beobachtet werden. In dieser Beschichtung können ganze Ausbrüche von Ni-C-Partikeln beobachtet werden.

Beim Herstellungsprozess der Beschichtungen flachen die Spritzpartikel stark ab, wodurch die Nickelhülle einiger Ni-C-Partikel zerbrochen wird. In diesem Fall bildet sich ein galvanisches Element zwischen dem edlen Graphit und der unedleren Nickelhülle. Durch den großen Potentialunterschied wird die Nickelhülle durch anodische Reaktionen aufgelöst, wodurch das Graphit den Halt in der Beschichtung verliert und ausgelöst wird, siehe Abbildung 62.

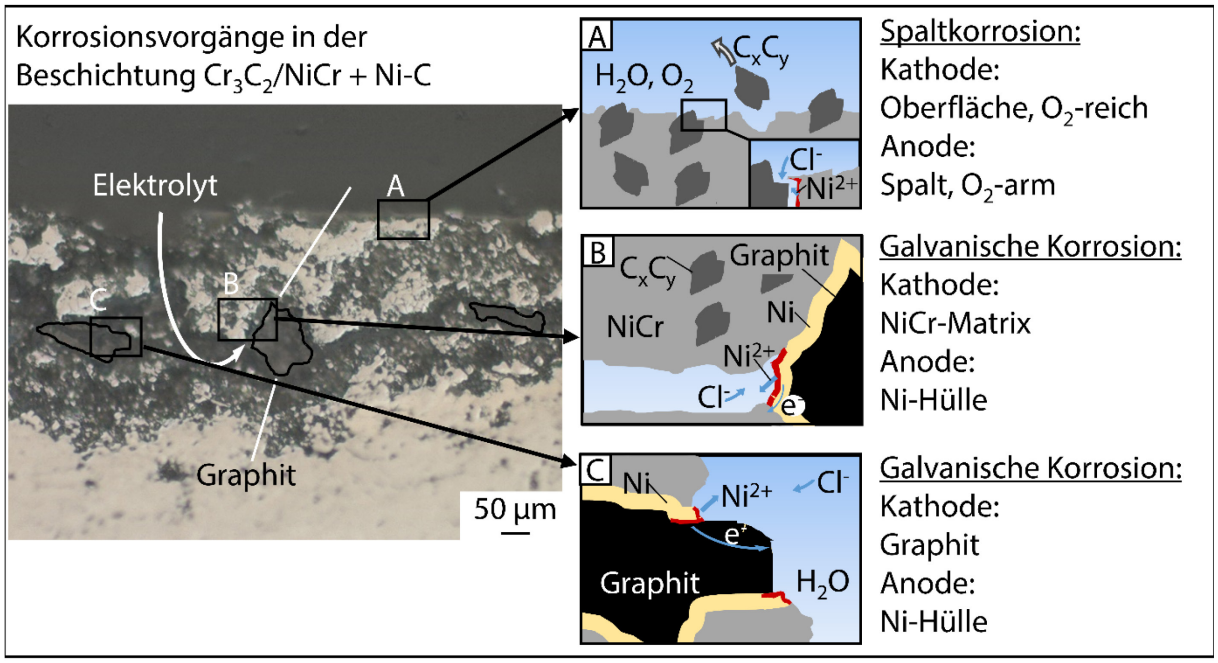



Abbildung 62: Elektrochemische Korrosionsvorgänge in der Beschichtung CG11 aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C [BWB+21b]

Neben den elektrochemischen Korrosionsvorgängen zwischen dem Graphit und der Nickelhülle kann auch ein korrosiver Angriff an der Ni-C-freien Oberfläche detektiert werden. Diese Korrosionsvorgänge sind wie bei der festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr auf den korrosiven Angriff der NiCr-Matrix zurückzuführen. Karbide verlieren bei diesem Vorgang den Halt und brechen aus. Ein weiterer elektrochemischer Korrosionsvorgang kann zwischen einer intakt gebliebenen Nickelhülle und dem umhüllenden $Cr_3C_2$/NiCr postuliert werden, bei der die Nickelhülle wiederum aufgelöst wird. Da das Potentialgefälle dieses Korrosionsvorgangs jedoch deutlich geringer ist, kann der starke Anstieg der Stromdichte der Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C höchstwahrscheinlich auf die elektrochemischen Vorgänge zwischen Graphit und Nickel zurückgeführt werden.

Für Stromdichten $i \leq 10^{-5}$ A/cm² kann in vielen Anwendungen von einem ausreichenden Korrosionsschutz ausgegangen werden. Mit Ausnahme der Beschichtung CG11 weisen die Beschichtungen erst nach Überspannungen von $\eta > 200$ mV höhere Stromdichten auf.

# 7 Validierung der Armaturenbeschichtungen unter anwendungsnahen Lastfällen

Durch die Regelung von Medien kommt es neben den elektrochemischen Korrosionsangriffen auch zu einer Schädigung durch Kavitation und Erosion. Der Nachweis der Dichtheit im Betrieb und die notwendigen Stellmomente bei Gasbeladung stellen wichtige Kenngrößen dar, weshalb in diesem Kapitel Erosions- und Kavitationsuntersuchungen in Kooperation mit dem Institut für Werkstoffkunde und der Materialprüfanstalt in Darmstadt durchgeführt und in einer gemeinsamen Publikation [BWK+20] veröffentlicht wurden. Neben den Kavitations- und Erosionsversuchen wurden die Schaltmomente im Betrieb eines Demonstrators ermittelt.

## 7.1 Erosions- und Kavitationsuntersuchungen

In Kapitel 6 wurde das Korrosionsverhalten der WC/CoCr- und $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtungen untersucht. Neben der rein elektrochemischen Korrosion kommt es bei der Reglung von Medien zusätzlich zu erosiven und kavitativen Schädigungen. Beide Schadensmechanismen stellen neben Abrasion die häufigsten Schadensfälle bei Armaturen dar, weshalb die in Kapitel 6 untersuchten Beschichtungen auch hinsichtlich dieser Schadensfälle untersucht wurden.

### Erosionsuntersuchungen

Die Erosionsbeständigkeit wurde mit Hilfe eines Pumpenlaufrads, welcher am MPA-IfW entwickelt wurde, untersucht. Bei diesem Versuch wird ein partikelhaltiges Medium in einem Laufrad beschleunigt und auf eine Probe geschleudert, sodass auf der Probe Erosion initiiert wird. Ähnliche Untersuchungen wurden an DLC-Beschichtungen am MPA-IfW zur Bestimmung der Erosionsbeständigkeit durchgeführt [DES+13]. Abbildung 63 zeigt den schematischen Aufbau dieses Versuchsstandes.

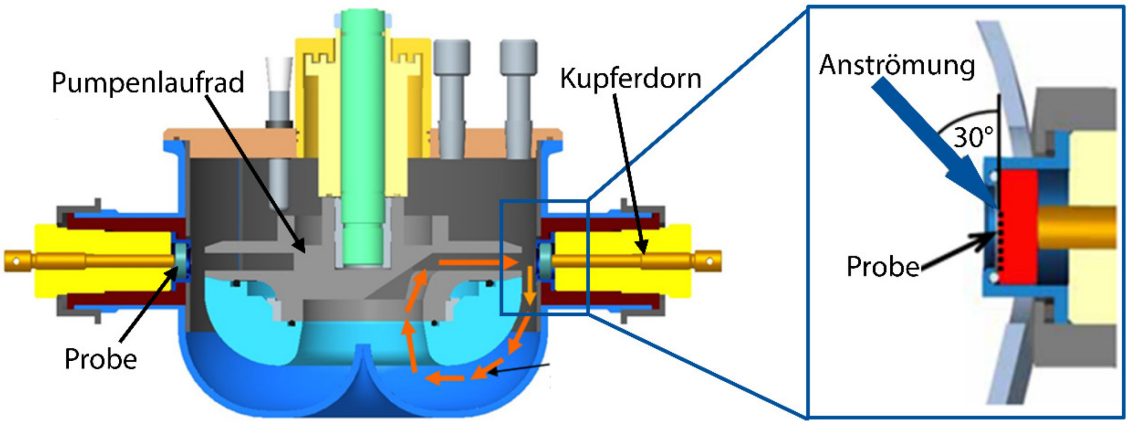



Abbildung 63: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Bestimmung der Erosionsbeständigkeit [BWK+20]

Durch den Aufbau des Versuchsstandes bildet sich am Ende der Probe eine turbulente Strömung aus, welche den erosiven Abtrag erhöht. Als Medium wird künstliches Meerwasser nach DIN 50905-4 [DIN18b] mit einer $Al_2O_3$-Partikelkontamination von ω = 10 % verwendet. Das Medium wird im Betrieb alle t = 20 h ausgetauscht. In Tabelle 17 sind die Versuchsparameter des Erosionsprüfstandes aufgelistet.

Tabelle 17: Prüfparameter der Erosionsversuche

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Drehzahl [$min^{-1}$] | 1.400 | Strömungsgeschwindigkeit [m/s] | 15,5 |
| Temperatur [°C] | 50 | Medium | Künstliches Meerwasser |
| Aufprallwinkel [°] | 30 | Massenanteil $Al_2O_3$ im Medium [%] | 10 |
| Laufzeit [h] | 200 | Partikelfraktion $Al_2O_3$ [µm] | -75 + 43 |

Im Erosionsversuch zeigt die UHVOF-gespritzte Beschichtung $W_f7$ ein vergleichbares Erosionsverhalten wie die festschmierstofffreie HVOF-gespritzte Beschichtung W1 aus WC/CoCr, siehe Abbildung 64. Durch die Integration von hBN wird die Erosionstiefe lediglich geringfügig erhöht, was auf die kleineren und gut angebunden hBN-Nester zurückzuführen ist.

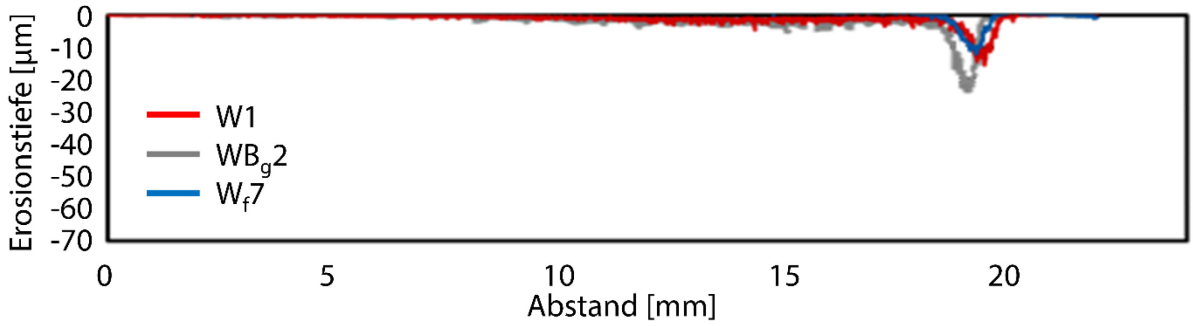



Abbildung 64: Erosionstiefe der WC/CoCr-basierten Beschichtungen nach der Schädigung im Erosionsprüfstand mit $Al_2O_3$ versetzten künstlichem Meerwasser, einer Temperatur von T = 50 °C und einer Laufzeit von t = 200 h [BWK+20]

In Abbildung 65 ist die Erosionstiefe der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen nach der Schädigung im Erosionsprüfstand dargestellt. Durch die Integration von hBN in $Cr_3C_2$/NiCr wird das Erosionsverhalten ebenfalls nur wenig beeinflusst.

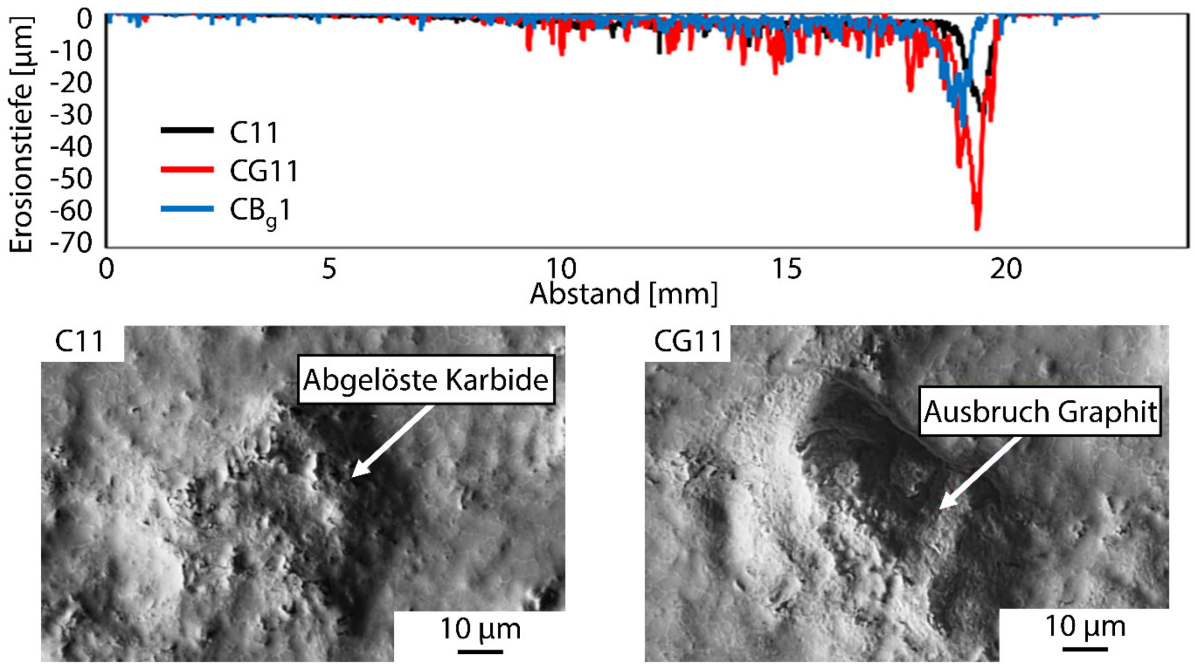



Abbildung 65: Erosionstiefe der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen nach der Schädigung im Erosionsprüfstand mit $Al_2O_3$ versetzten künstlichem Meerwasser, einer Temperatur von T = 50 °C und einer Laufzeit von t = 200 h [BWK+20]

Elektrochemische Korrosionsversuche in Kapitel 6 zeigen bereits, dass der korrosive Angriff durch hBN im Vergleich zu Ni-C deutlich schwächer ist. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen zudem, dass hBN in kleinen Nestern und gut angebunden in den Beschichtungen vorliegen. Ni-C liegt in deutlich größeren Nestern in der Beschichtung vor. Zudem wurde in Kapitel 6 ein deutlich stärkerer elektrochemischer Korrosionsangriff zwischen Nickel und Graphit in der Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C nachgewiesen. Durch die elektrochemische Korrosion verlieren die Ni-C-Partikel die Anbindung im Schichtverbund. Durch die überlagerte Erosion brechen schlussendlich einige Ni-C-Partikel aus, wodurch die höhere Erosionstiefe begründet wird. Abbildung 65 zeigt beispielhaft den Ausbruch eines solchen Ni-C-Partikels. Im Vergleich dazu können in der festschmierstofffreien Beschichtung lediglich kleine Karbidausbrüche beobachtet werden. Aus [HKR+95] ist bekannt, dass die duktile NiCr-Matrix deutlich stärker erosiv abgetragen wird, wodurch einzelne Karbide im Versuch den Halt verlieren und ausbrechen.

### Kavitationsuntersuchungen

Je nach Armatur kommt es bei einem Schaltvorgang zu einem verengenden Querschnitt, wodurch es durch die Zunahme der Fluidgeschwindigkeit in diesem Bereich zu einem Abfall

des statischen Drucks unterhalb des Dampfdruckes des Mediums kommt. Gebildete Dampfbläschen implodieren hinter dem Querschnitt und schädigen die Beschichtung. Für viele Anwendungen müssen die entwickelten Beschichtungen daher den kavitativen Belastungen standhalten können. Die Kavitationsbeständigkeit der entwickelten Beschichtungen wurde mit Hilfe einer Sonotrode, welche sich oszillierend über der Probe bewegt, untersucht. Diese Versuche wurden am MPA-IfW im Rahmen des gemeinsamen IGF-Projektes, IGF-Nr:19668N, durchgeführt. Der schematische Aufbau des Kavitationsprüfstands ist in Abbildung 66 abgebildet.

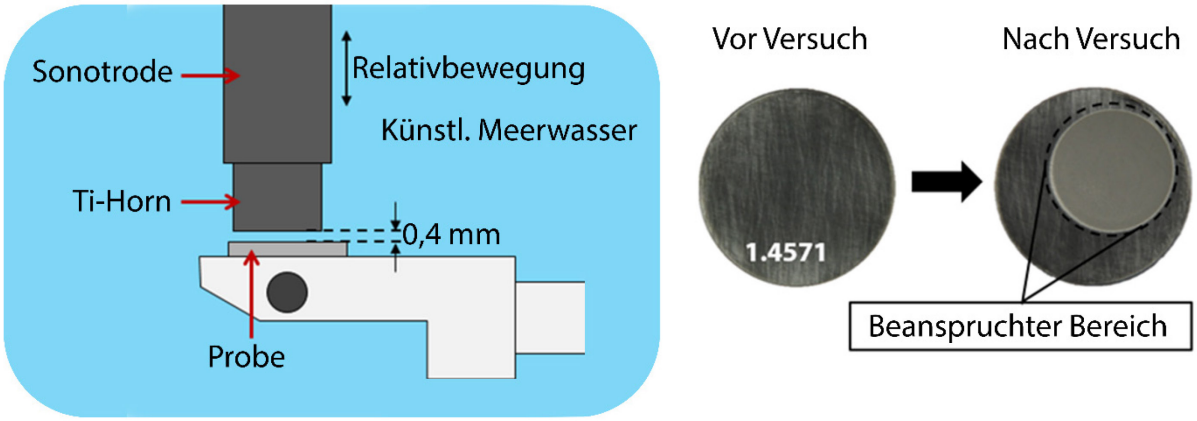



Abbildung 66: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Bestimmung der Kavitationsbeständigkeit [BWK+20]

Durch die Bewegung eines Titanhorns, das an der Sonotrode angebracht ist, wird auf der Oberfläche Kavitation initiiert. Als Medium wurde künstliches Meerwasser nach DIN 50905-4 [DIN18b] verwendet. Alle Proben wurden vor dem Test auf eine Oberflächenrauheit von Ra ≤ 0,1 µm geschliffen. Die Prüfparameter sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Prüfparameter der Kavitationsversuche

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Frequenz [Hz] | 20.000 | Medium | Künstliches Meerwasser |
| Hubweg [mm] | 0,02 | Abstand Horn zur | |
| Dauer [h] | 5 | Probe [mm] | 0,4 |

Abbildung 67 zeigt den Einfluss der Integration von Ni-C in $Cr_3C_2$/NiCr auf den Massenabtrag im Kavitationsprüfstand. Bei der festschmierstofffreien Beschichtung können der Abtrag der

Matrix und kleinere Karbidausbrüche beobachtet werden. Der Massenabtrag ist über die Prüfzeit nahezu konstant. Durch die hohen Partikelgeschwindigkeiten beim Beschichtungsprozess verformen sich die Ni-C-Partikel stark, weshalb Graphit teilweise freigelegt wird. Dieses wird durch die Kavitation ausgelöst, was deutlich an den Querschliffbildern nach dem Test belegt werden kann. Durch die Kavitation kann in dieser Beschichtung ebenfalls eine Rissbildung primär an der Nickelhülle beobachtet werden, die wiederum einen höheren Massenabtrag begünstigt.

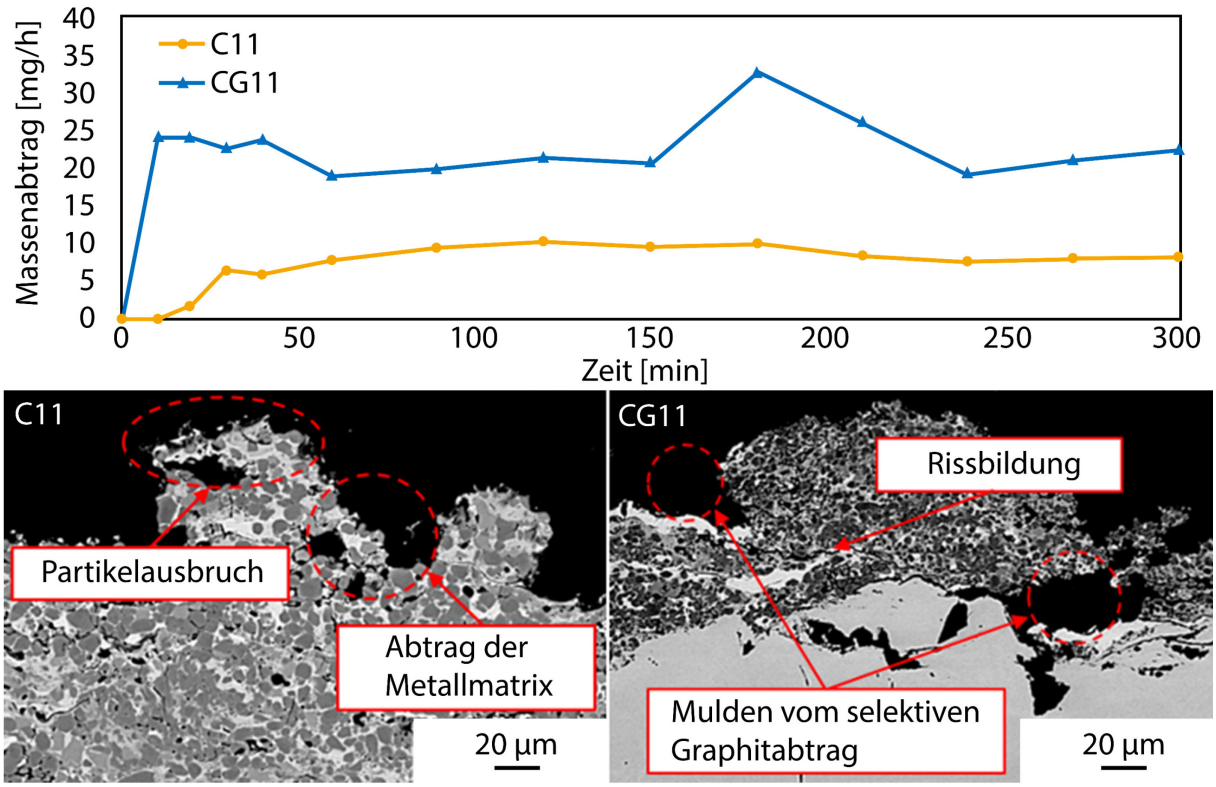



Abbildung 67: Massenabtrag der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen C11 und CG11 nach der Schädigung im Kavitationsprüfstand in künstlichem Meerwasser und einer Laufzeit von t = 5 h [BWK+20]

Der Massenabtrag der festschmierstofffreien WC/CoCr-Beschichtung W1 liegt über der festschmierstofffreien $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung, vgl. Abbildung 67 und Abbildung 68. Dies kann mitunter durch den höheren elektrochemischen Korrosionsschutz, wie in Kapitel 6 gezeigt, begründet werden. Durch den stärkeren korrosiven Angriff der Matrix verlieren die Karbide ihren Halt und brechen aus. In Analogie zum Ni-C schwächt auch hBN die Kohäsion des Schichtverbunds. Dies zeigt sich deutlich im erhöhten Massenabtrag der hBN-haltigen

Beschichtung $WB_g2$. Durch die UHVOF-gespritzte Beschichtung $W_f6$ konnte wiederum eine deutliche Reduktion des Massenabtrags realisiert werden. Dieser reduzierte Abtrag kann auf die dichtere Schichtstruktur zurückgeführt werden.

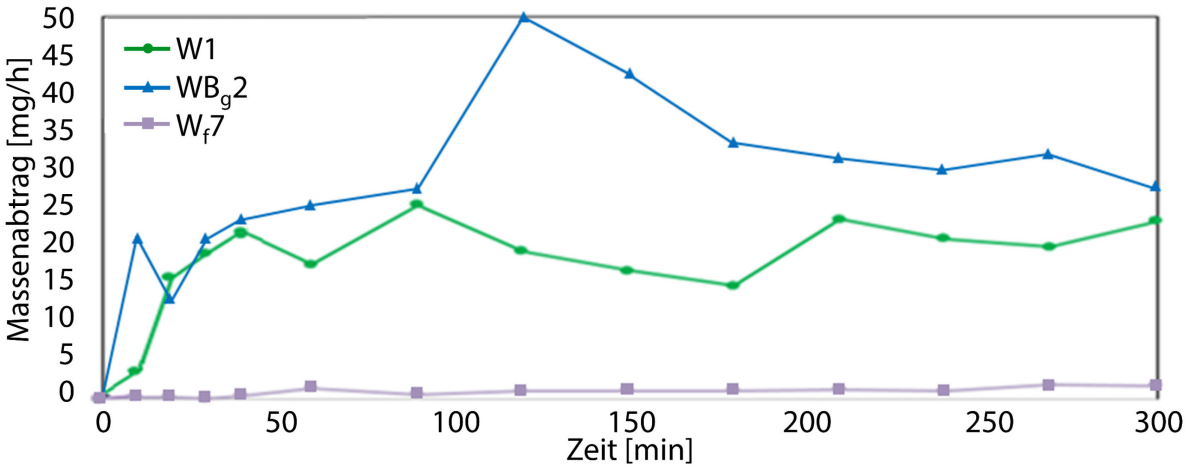



Abbildung 68: Massenabtrag der WC/CoCr-basierten Beschichtungen W1, $WB_g2$ und $W_f7$ nach der Schädigung im Kavitationsprüfstand in künstlichem Meerwasser und einer Laufzeit von t = 5 h [BWK+20]

### Zwischenfazit zu den Erosion- und Kavitationsuntersuchungen

Durch die Integration von Festschmierstoffen wird die Kohäsion der Beschichtung geschwächt, weshalb die festschmierstofffreien Beschichtungen in diesen Versuchen einen höheren Widerstand gegen diese Schadensformen liefern. Im Vergleich zwischen Ni-C und hBN erweist sich hBN als vielversprechender. Graphit ist sehr edel und besitzt eine hohe elektrische Leitfähigkeit, sodass die rein erosiven und kavitativen Angriffe durch elektrochemische Vorgänge verstärkt werden. Durch die dielektrischen Eigenschaften von hBN wird der Aufbau galvanischer Elemente wie bei Ni-C unterbunden, wodurch der höhere Widerstand der hBN-haltigen gegenüber den graphithaltigen Beschichtungen begründet ist. Durch die dichte Schichtstruktur der UHVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtungen kann der Widerstand gegenüber Erosion und Kavitation deutlich gesteigert werden. Aufgrund der reibungs-reduzierenden Eigenschaft der Beschichtung $WB_g2$ aus WC/CoCr + hBN im artgleichen Kontakt, der hohen Abrasionsbeständigkeit und der ausreichenden Erosions- und Kavitations-beständigkeit wurde dieses Schichtsystem auf einer realen Armatur untersucht.

## 7.2 Untersuchung des Reibungsverhaltens und der Gasdichtigkeit in einer Kugelhahnarmatur

Um den Einfluss des Festschmierstoffs auf das Schaltmoment und die Dichtigkeit zu analysieren, wurde die vielversprechendste Beschichtung $WB_g2$ in einer realen Armatur getestet. Dazu wurden zwei Sitzringe und eine Kugel aus dem Werkstoff X2CrNiMo17-12-2 mit der Beschichtung $WB_g2$ appliziert. Die Kugel besitzt einen Nenndurchmesser von $d_N = 50$ mm und einen Außendurchmesser von $d_a = 80$ mm. Neben der neuentwickelten Beschichtung wurden zwei Industriereferenzen aus einer Nickelhartlegierung (ID1) und einer Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr (ID2) mitbetrachtet. Die Herstellung und Untersuchung der Kugelarmaturen erfolgten in Kooperation mit den Firmen Klinger Schöneberg GmbH und KVT Kurlbaum AG. Nach der Applikation der Beschichtungen, wurden die Armaturen geschliffen. Abbildung 69 zeigt zwei beschichtete Sitzringe und eine Kugel im Spritzzustand und nach der Nachbearbeitung, wie diese im Test verwendet wurden.

Abbildung 69: Beschichtete und nachbearbeitete Sitzringe und Kugel im Spritzzustand und nach der Nachbearbeitung [BWK+20]

Der Versuchsaufbau zur Messung des Schaltmoments und zum Nachweis der Dichtheit ist in Abbildung 70 dargestellt. Bei diesem Versuchsstand wird die Armatur mit Stickstoff am

Gaseinlass beladen. Über die Stelleinheit wird die Schaltung initiiert und das notwendige Schaltmoment erfasst.

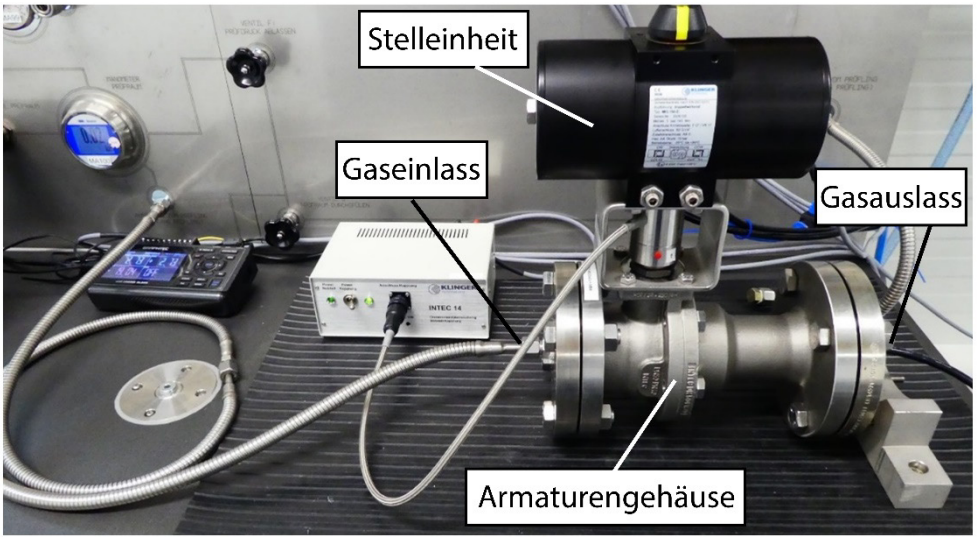



Abbildung 70: Demonstratortest der Firma Klinger Schöneberg GmbH [BWK+20]

Die Prüfung der beschichteten Armaturen erfolgt in vier Stufen, welche in Tabelle 19 aufgelistet sind. Bei der ersten Prüfstufe wird das notwendige Schaltmoment bei einer Beladung von p = 1 bar ermittelt. In Prüfstufe 2 erfolgt die Beladung der Armatur mit einem Beladungsdruck von p = 6 bar. Am Gasauslass ist ein Gasblasenzähler angeschlossen. Sollte Gas im geschlossenen Zustand austreten, würde dies registriert und der Test abgebrochen werden. Sollte kein Gasaustritt registriert werden, wird die Armatur unter anliegender Gasbeladung 10-mal geöffnet und geschlossen. Während der Schaltung wird das höchste Schaltmoment aufgezeichnet. Durch die hohen Pressungen wird beim Schalten der Armaturen Verschleiß initiiert, der wiederum die Dichtigkeit der Armatur beeinflussen kann. Sollte keine Undichtigkeit nach den untersuchten Schaltzyklen vorliegen, werden der Beladungsdruck bis zu einem Maximum von p = 40 bar sowie die Schaltzyklenzahl erhöht.

Tabelle 19: Prüfstufen des Demonstratorprüfstands

| Prüfstufe | Schaltzyklenzahl [-] | Prüfdruck [bar] |
|---|---|---|
| 1 | 1 | 1 |
| 2 | 10 | 6 |
| 3 | 20 | 16 |
| 4 | 20 | 40 |

In Abbildung 71 ist der Einfluss des Beladungsdrucks auf die Schaltmomente abgebildet. Die neuentwickelte hBN-haltige Beschichtung war das einzige Schichtsystem, welches alle Prüfstufen durchlaufen konnte.

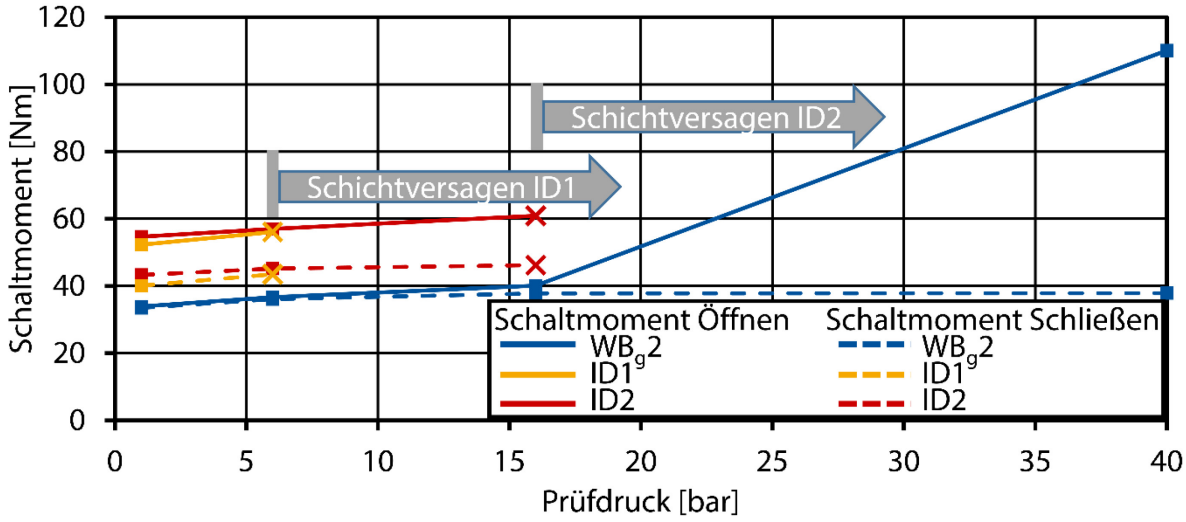



Abbildung 71: Einfluss des Beladungsdrucks auf die Schaltmomente der Demonstratoren [BWK+20]

Die Nickelhartlegierung ID1 zeigt bereits nach Prüfstufe 2 eine Leckage auf, weshalb der Test abgebrochen wurde. Das Schaltmoment bei der Öffnung war mit $M_{max,ö}$ = 56,1 Nm um rund 53 % höher als bei der neuentwickelten hBN-haltigen Beschichtung. Das Referenzsystem ID2 aus $Cr_3C_2$/NiCr zeigte eine Leckage bei Prüfstufe 3. Das Schaltmoment beim Öffnen war mit $M_{max,ö}$ = 60,9 Nm um rund 52 % höher als bei der neuentwickelten hBN-haltigen-Beschichtung. Durch den anliegenden Beladungsdruck werden beim Schalten von dem geschlossenen in den offenen Zustand höhere Schaltmomente benötigt. Bei den Referenzsystemen lag das Schaltmoment beim Öffnen auf der letzten durchführbaren Prüfstufe rund 29 % höher bei ID1 und rund 32 % höher bei ID2 im Vergleich zum Schaltmoment beim Schließen. Durch das hBN-haltige Schichtsystem kann bis zur Prüfstufe P3 kein signifikanter Unterschied zwischen dem Schließen und dem Öffnen detektiert werden. Bei der höchsten Prüfstufe zeigt die schmierende Wirkung des hBN einen geringeren Einfluss. Hier liegt das höchste Moment bei $M_{max,ö}$ = 110,1 Nm. Ohne den überlagerten Beladungsdruck beim Schließen bleibt das Schaltmoment auf einem geringen Niveau von $M_{max,s}$ = 37,9 Nm. Das Referenzsystem ID2 wurde trotz der Leckage bei Prüfstufe 3 ebenfalls bei Prüfstufe 4 getestet. Das Schaltmoment beim Öffnen liegt über dem maximal messbaren Moment von $M_{max}$ = 200 Nm. In Tabelle 20

sind die maximalen Schaltmomente beim Öffnen und Schalten in Abhängigkeit der Prüfstufe aufgelistet.

Tabelle 20: Maximalwerte der Schaltmomente beim Öffnen $M_{ö}$ und Schließen $M_S$ der zugehörigen Prüfstufe

| | ID1 | | ID2 | | $WB_g2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Prüfstufe | $M_{ö}$ [Nm] | $M_S$ [Nm] | $M_{ö}$ [Nm] | $M_S$ [Nm] | $M_{ö}$ [Nm] | $M_S$ [Nm] |
| 1 | 52,3 | 40,1 | 54,7 | 43,3 | 33,9 | 33,5 |
| 2 | 56,1 | 43,5 | 57,0 | 45,2 | 36,7 | 36,1 |
| 3 | | | 60,9 | 46,2 | 40,1 | 37,8 |
| 4 | | | >200 | | 110,1 | 37,9 |

## 7.3 Fazit zur Validierung der Beschichtungen unter anwendungsnahen Lastfällen

Festschmierstoffe stellen hinsichtlich einer kavitativen oder erosiven Belastung eine Schwachstelle in der Beschichtung dar. Dies zeigt sich insbesondere bei der Ni-C-haltigen $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung. Durch korrosive Vorgänge, wie sie in Kapitel 6 beschrieben werden, wird die Anbindung der Nickelhülle in der Beschichtung erheblich geschwächt. Durch die überlagerte erosive Beanspruchung brechen ganze Ni-C-Partikel aus der Beschichtung während dieses Tests aus. Die Erosionstiefe ist nach dem Test fast doppelt so tief wie bei der festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr. Bei der Schichtapplikation flachen die Ni-C-Partikel stark ab, weshalb an einigen Stellen die Nickelhülle durchbrochen wird. Graphit wird an diesen Stellen durch eine kavitative Belastung herausgebrochen, wodurch ein erhöhter Massenabtrag bei der Ni-C haltigen Beschichtung beobachtet wird. hBN liegt in kleineren Nestern in der Beschichtung vor, weshalb die Erosionstiefe im Vergleich zu $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C deutlich reduziert wird.

Auch bei der Beschichtung aus WC/CoCr + hBN zeigt sich eine Schwächung der Kohäsion der Beschichtung durch die Integration des Festschmierstoffs. In Analogie zu den Vorgängen bei der Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN kann im Erosionstest eine erhöhte Erosionstiefe und ein erhöhter Massenabtrag im Kavitationstest gemessen werden. Eine deutliche Steigerung der Kavitations- und Erosionsbeständigkeit konnte hingegen durch die UHVOF-gespritzte Beschichtung $W_f6$ erzielt werden. Die Erosionstiefe wird bei den festschmierstofffreien

Beschichtungen maßgeblich durch die Korrosion der Matrix und das anschließende Herausbrechen der Karbide beeinflusst. Dieser Effekt ist bei beiden Beschichtungen gleichermaßen ausgeprägt, weshalb die Erosionstiefe dieser Beschichtungen vergleichbar ist. Das Kavitationsverhalten wird maßgeblich über die Kohäsion und die Rissanfälligkeit beeinflusst. Hier zeigt die UHVOF-gespritzte Beschichtung einen deutlich geringeren Massenabtrag. Als Grund hierfür kann die dichtere Schichtstruktur als Begründung vermutet werden.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, kann durch die Integration von Festschmierstoffen der Verschleiß und die Reibung im Betrieb reduziert werden. Letzteres ermöglicht im Betrieb ein erhebliches Potential um Energie bei der Schaltung einer Armatur einzusparen. Durch Schaltversuche an einer realen Armatur konnte nachgewiesen werden, dass durch die hBN-haltige Beschichtung das notwendige Schaltmoment bei drei verschiedenen Prüfstufen sowohl beim Öffnen als auch beim Schließen auf einem geringen Niveau verbleibt. Lediglich beim maximalen Beladungsdruck wurde ein höheres Schaltmoment beim Öffnen ermittelt, was darauf schließen lässt, dass ein höherer hBN-Anteil bei dieser Prüfstufe notwendig ist, um ein geringeres Schaltmoment zu realisieren. Die Gefahr, dass durch die Integration von hBN die Dichtigkeit bei überlagerter Verschleißbeanspruchung nicht gewährleistet werden kann, wird durch diese Versuche widerlegt.

# 8 Weiterentwicklung endkonturnaher Armaturenbeschichtungen

Neben der Reduktion der Reibung im Betrieb stellt die Reduktion der Herstellungskosten ein Forschungsziel im Armaturenbau dar. Insbesondere die Nachbearbeitung von Armaturen stellt einen enormen Kostenfaktor dar. Nach Angaben eines Armaturenherstellers können diese Kosten je nach Armatur bis zu 30 % der Gesamtkosten für die Applikation einer Beschichtung betragen. Durch endkonturnähere Beschichtungen soll dieser Kostenaufwand reduziert werden. Durch die Steigerung der Verschleißbeständigkeit, insbesondere gegen Abrasion, kann zudem die Schichtdicke der Armaturenbeschichtungen reduziert werden. Endkonturnahe Beschichtungen mit Schichtdicken $t \leq 150$ µm wurden bereits mittels HVOF und Feinstpulvern appliziert [WRL+14, BEZ+07]. Diese Beschichtungen zeigen jedoch unerwünschte Phasenumwandlungen durch die Überhitzung der feineren Partikel. Eine mögliche Lösung ist die Entwicklung suspensionsgespritzter WC/CoCr-Beschichtungen, um dünne endkonturnahe Beschichtungen zu erzielen [AAF+15]. Das Suspensionsspritzen bedarf jedoch auf Grund der sensiblen Prozessstabilität eine genaue Regelung und ist bisher wenig industriell etabliert [KMG15]. Ein alternativer Lösungsweg, um dünne und endkonturnahe Beschichtungen mit einer geeigneten Phasenzusammensetzung zu erzielen, ist die Entwicklung HVAF-gespritzter Feinstpulverbeschichtungen. In [TVB+08a] wird angegeben, dass für die Vermeidung des Schleifprozesses Spritzusatzwerkstoffe mit einer Partikelgröße kleiner $d_P \leq 15$ µm verwendet werden müssen. Fedrizzi et al. [FRC+04] erreichten dieses Ziel durch die Verwendung eines $Cr_3C_2$/NiCr-Spritzzusatzwerkstoffes mit einer Partikelgröße $d_P \leq 10$ µm. In diesem Kapitel soll das Potenzial zur Weiterentwicklung endkonturnaher Armaturenbeschichtungen aufgezeigt werden. Dazu wird das Thermische Spritzverfahren HVAF verwendet. Als Spritzzusatzwerkstoff dient ein WC/CoCr-Feinstpulver mit einer Partikelfraktion von f = -15 + 5 µm.

## Applikation endkonturnaher WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen

Für die Applikation der Feinstpulver wurde basierend auf konstant gehaltenen Parametern der Einfluss des Spritzabstandes und des Wasserstoffvolumenstroms untersucht. Die konstant gehaltenen Prozessparameter sind in Tabelle 21 abgebildet.

Tabelle 21: Konstante Prozessparameter der WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Luftdruck [MPa] | 0,62 | Propandruck | 0,55 |
| Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 | Pulverförderrate [g/min] | 50 |

Neben den konstant gehaltenen Prozessparametern wurde der Einfluss des Spritzabstandes und des Wasserstoffvolumenstroms in zwei Stufen untersucht. Abbildung 72 zeigt die Schichtstrukturen der Beschichtungen im Bezug zum Spritzabstand und Wasserstoffvolumenstrom.

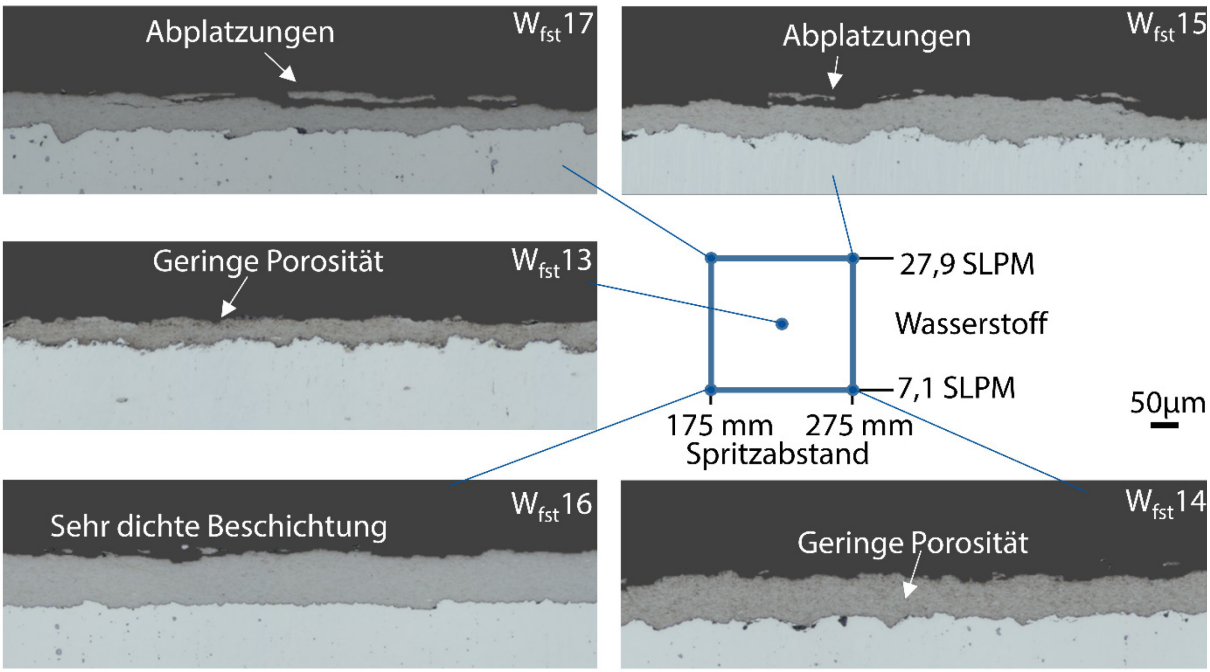



Abbildung 72: Schichtstrukturen der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22]

Ein Vergleich der Schichtstrukturen der Beschichtungen, die mit einem Spritzabstand von s = 175 mm appliziert wurden, zeigt, dass bei der Beschichtung mit hohen Wasserstoffvolumenstrom deutliche Abplatzungen erkennbar sind. Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen können prozessbedingt hohe Druckeigenspannungen induziert werden [KTY+01, ACS+05]. Zu einem gewissen Anteil können solche Druckeigenspannungen vorteilhaft sein, da sie einer Rissausbreitung bei tribologischen und korrosiven Belastungen entgegenwirken können [Mei14]. Bei zu hohen Druckeigenspannungen hingegen, können Abplatzungen initiiert werden [MGS+98]. Die beobachteten Abplatzungen der Beschichtung $W_{fst}17$ können höchstwahrscheinlich auf diesen Effekt zurückgeführt werden. Bei reduziertem Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}$ = 7,1 SLPM scheint ein vielversprechendes Verhältnis aus Partikelgeschwindigkeit und -temperatur vorzuliegen, um eine dichte und endkonturnahe Beschichtung zu applizieren, siehe Beschichtung $W_{fst}16$ in Abbildung 72.

Bei einem hohen Spritzabstand von s = 275 mm und einem Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}$ = 27,9 SLPM können ebenfalls Abplatzungen bei der Beschichtung $W_{fst}15$ beobachtet werden. Auch hier können hohe Druckeigenspannungen in der Beschichtung angenommen werden. Durch die Verwendung eines geringeren Wasserstoffvolumenstroms von $\dot{V}$ = 7,1 SLPM werden keine Abplatzungen beobachtet, jedoch liegen kleine zirkulare Poren in der Schichtstruktur der Beschichtung $W_{fst}14$ vor. Es kann angenommen werden, dass durch den hohen Spritzabstand einige Partikel abkühlen und so als wiedererstarrte Partikel in der Schichtstruktur eingeschlossen werden. Solche Partikel brechen während der metallografischen Präparation aus, wodurch solche zirkularen Poren in der Schichtstruktur begründbar sind. In der Beschichtung $W_{fst}13$ können sowohl Abplatzungen als auch zirkulare Poren identifiziert werden, was darauf schließen lässt, dass beide Effekte, also sowohl ausgebrochene Partikel als auch zu hohe Druckeigenspannungen, vorliegen.

### Grundcharakterisierung endkonturnaher WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen

In Abbildung 73 sind die ermittelten Mikrohärten der Beschichtungen dargestellt. Aufgrund der geringeren Schichtdicke wurde eine reduzierte Last von m = 100 g verwendet. Alle Beschichtungen weisen eine mittlere Mikrohärte von über 1.300 HV0,1 auf. Insbesondere die Beschichtung $W_{fst}16$, welche in den lichtmikroskopischen Untersuchungen die dichteste Schichtstruktur aufweist, zeigt eine hohe mittlere Mikrohärte von 1.550 HV0,1. Diese hohe Mikrohärte kann höchstwahrscheinlich durch die dichte Schichtstruktur und induzierte Eigenspannungen, wie in [TBH+14] beschrieben, begründet werden.

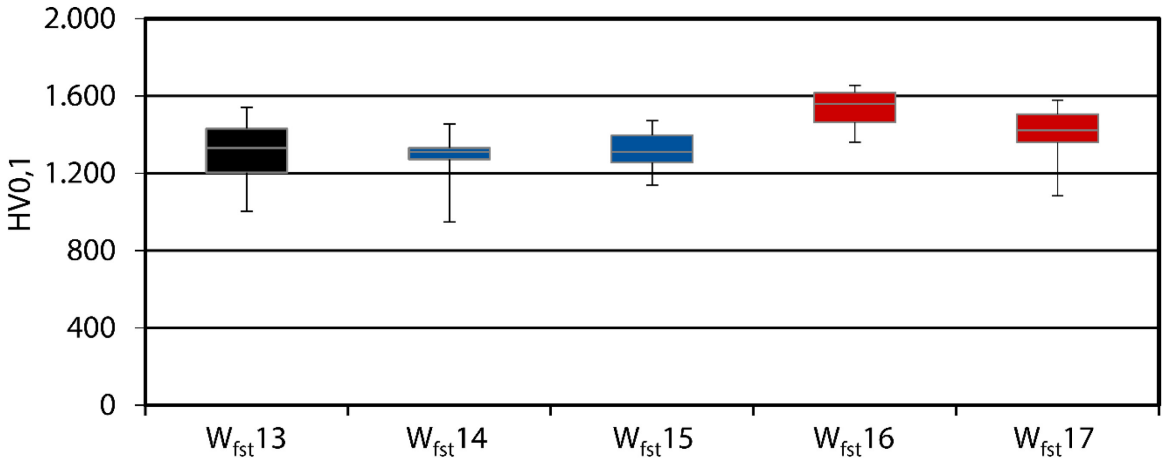



Abbildung 73: Mikrohärtewerte der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22]

In [FRC+04] wurde die gewünschte Oberflächengüte durch direktes Polieren einer thermisch gespritzten Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr durch eine Oberflächengüte im Spritzzustand von Ra = 2,2 µm erzielt. Die Oberflächenrauheit im Spritzzustand wurde mittels konfokaler Lasermikroskopie ermittelt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 74 dargestellt.

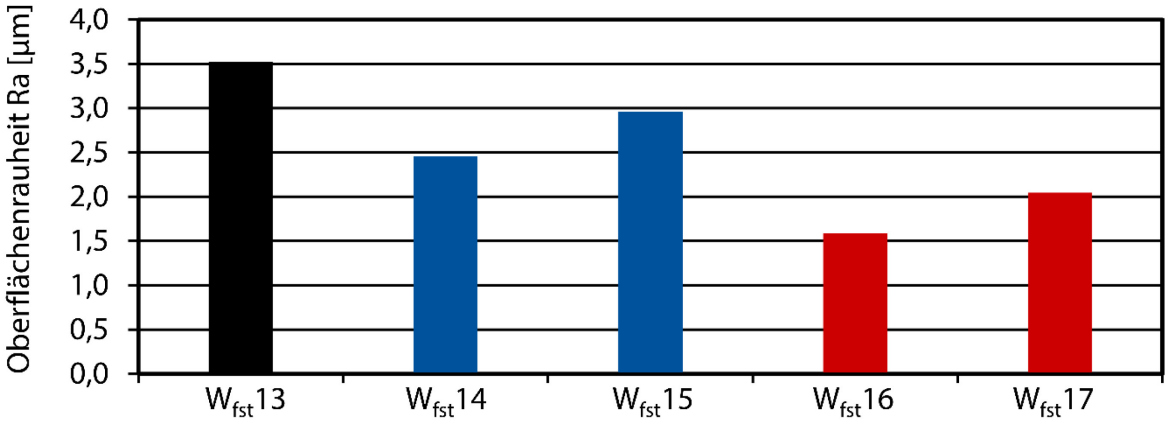



Abbildung 74: Oberflächenrauheit der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr im Spritzzustand [BWB+22]

Durch die Erhöhung des Spritzabstandes besitzen die Beschichtungen im Spritzzustand eine höhere Oberflächenrauheit. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass durch den höheren Spritzabstand wiedererstarrte Partikel in der Schichtstruktur vorliegen. Solche Partikel sind teilweise auch an der Oberfläche vorhanden und erhöhen folglich die Oberflächenrauheit. Zudem können bei höheren Wasserstoffvolumenströmen Abplatzungen an der Oberfläche der Beschichtungen detektiert werden. Solche Abplatzungen begründen die höhere Oberflächenrauheit dieser Beschichtungen. Die Beschichtung $W_{fst}13$ in der Mitte des Versuchsplans zeigt sowohl wiedererstarrte Partikel als auch Abplatzungen in der Beschichtung, weshalb diese Beschichtung die größte Oberflächenrauheit im Spritzzustand aufweist. Die Beschichtung $W_{fst}16$, welche mit kleinem Spritzabstand und Wasserstoffvolumenstrom appliziert wurde, weist mit Ra ≈ 1,5 µm die geringste Oberflächenrauheit der untersuchten Beschichtungen auf. Diese Beschichtung zeigt im Vergleich zur Beschichtung W1, Ra = 4,9 µm, einen um 67 % bzw. im Vergleich zur Beschichtung $W_f7$, Ra = 2,2 µm, einen um 27 % reduzierten Mittenrauwert auf.

Die Phasenzusammensetzungen der Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr sind in Abbildung 75 abgebildet. Durch die Verwendung des HVAF-Prozesses konnten unerwünschte Phasenumwandlungen nahezu komplett vermieden werden. Lediglich geringe Anteile an $Co_3W_3C$ können nachgewiesen werden.

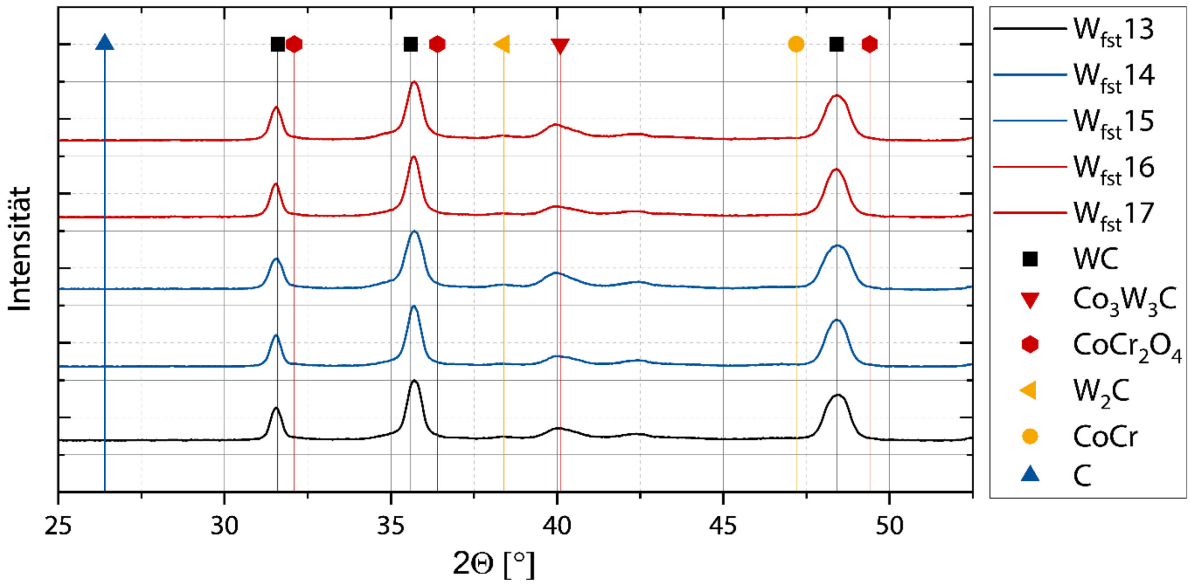



Abbildung 75: Phasenzusammensetzung der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22]

### Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit endkonturnaher WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen

Die Abrasionsbeständigkeit wurde im Stift-Scheibe-Tribometer, wie in Kapitel 5.1, untersucht. Der ermittelte Verschleißkoeffizient der Beschichtungen ist in Abbildung 76 dargestellt. Alle Feinstpulverbeschichtungen weisen einen Verschleißkoeffizienten von $K < 5 \cdot 10^{-8}$ mm³/Nm und damit einen höheren Widerstand gegen Abrasion als eine in der Industrie konventionell eingesetzte HVOF-gespritzte Beschichtung aus WC/CoCr der Notation W1 auf. Durch die vielversprechendste Beschichtung $W_{fst}16$ konnte gegenüber der konventionell eingesetzten Beschichtung aus WC/CoCr eine Reduktion des Verschleißkoeffizienten von $\Delta K = 67$ % erzielt werden. Die anderen Feinstpulverbeschichtungen zeigen unter Berücksichtigung der Standartabweichung einen vergleichbaren Verschleißkoeffizienten, der im Mittel zwischen $K = 4 - 5 \cdot 10^{-8}$ mm³/Nm liegt.

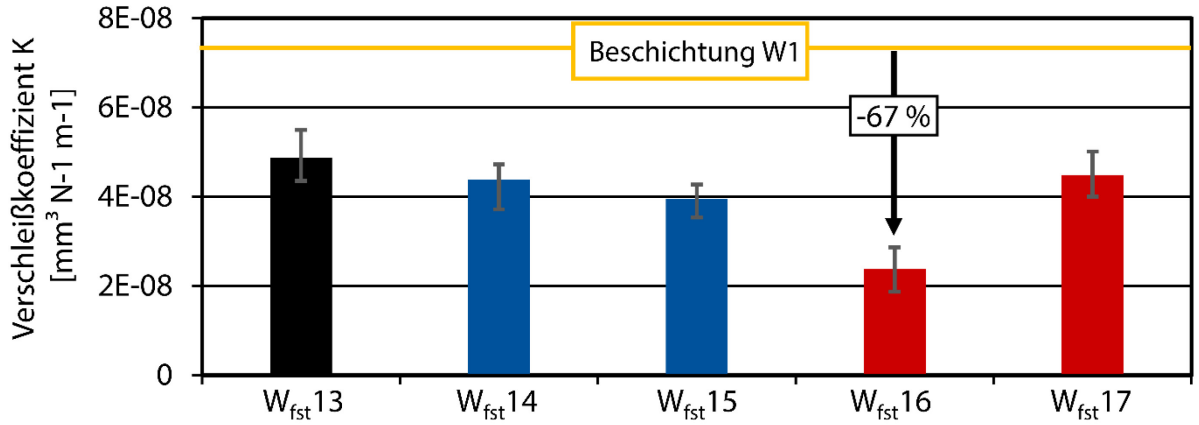



Abbildung 76: Verschleißkoeffizienten der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22]

Um das tribologische Verhalten genauer zu bewerten, sind in Abbildung 77 die Verschleißspuren der endkonturnahen WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen abgebildet. Die Beschichtung $W_{fst}14$, welche mit einem großem Spritzabstand s = 275 mm und einem Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}$ = 7,1 SLPM appliziert wurde, zeigt Ausbrüche in der Verschleißspur. Lichtmikroskopisch werden wiedererstarrte Partikel in der Schichtstruktur dieser Beschichtung beobachtet. Solche Partikel besitzen in der Schichtstruktur nur eine geringe Anbindung, wodurch die Ausbrüche in der Verschleißspur dieser Beschichtung begründet werden.

Die Beschichtungen $W_{fst}15$ und $W_{fst}17$, welche mit einem Wasserstoffvolumenstrom von $\dot{V}$ = 27,9 SLPM appliziert wurden, zeigen ebenfalls deutliche Ausbrüche. In Analogie zu den lichtmikroskopischen Untersuchungen kann angenommen werden, dass diese Ausbrüche mit den beobachteten Abplatzungen zu begründen sind. Ausgebrochene Partikel verweilen in der Verschleißspur und erzeugen einen Drei-Körper-Kontakt, wodurch deutliche Abrasionsriefen in den Verschleißspuren beobachtet werden.

In der Beschichtung $W_{fst}13$, welche mit dem Parametersatz P13 in der Mitte des Versuchsplans appliziert wurde, zeigt in den lichtmikroskopischen Analysen sowohl wiedererstarrte Partikel als auch Abplatzungen. Das Verschleißbild und die Schädigungsmechanismen sind daher mit den Beschichtungen $W_{fst}14$, $W_{fst}15$ und $W_{fst}17$ vergleichbar.

In der vielversprechendsten Beschichtung $W_{fst}16$ können nur kleinere Karbidausbrüche detektiert werden, wodurch die resultierenden Abrasionsriefen deutlich schwächer ausgeprägt sind. Alle Beschichtungen zeigen jedoch nur geringe Verschleißtiefen, weshalb für alle Beschichtungen ein hoher Widerstand gegen Abrasion nachgewiesen ist.

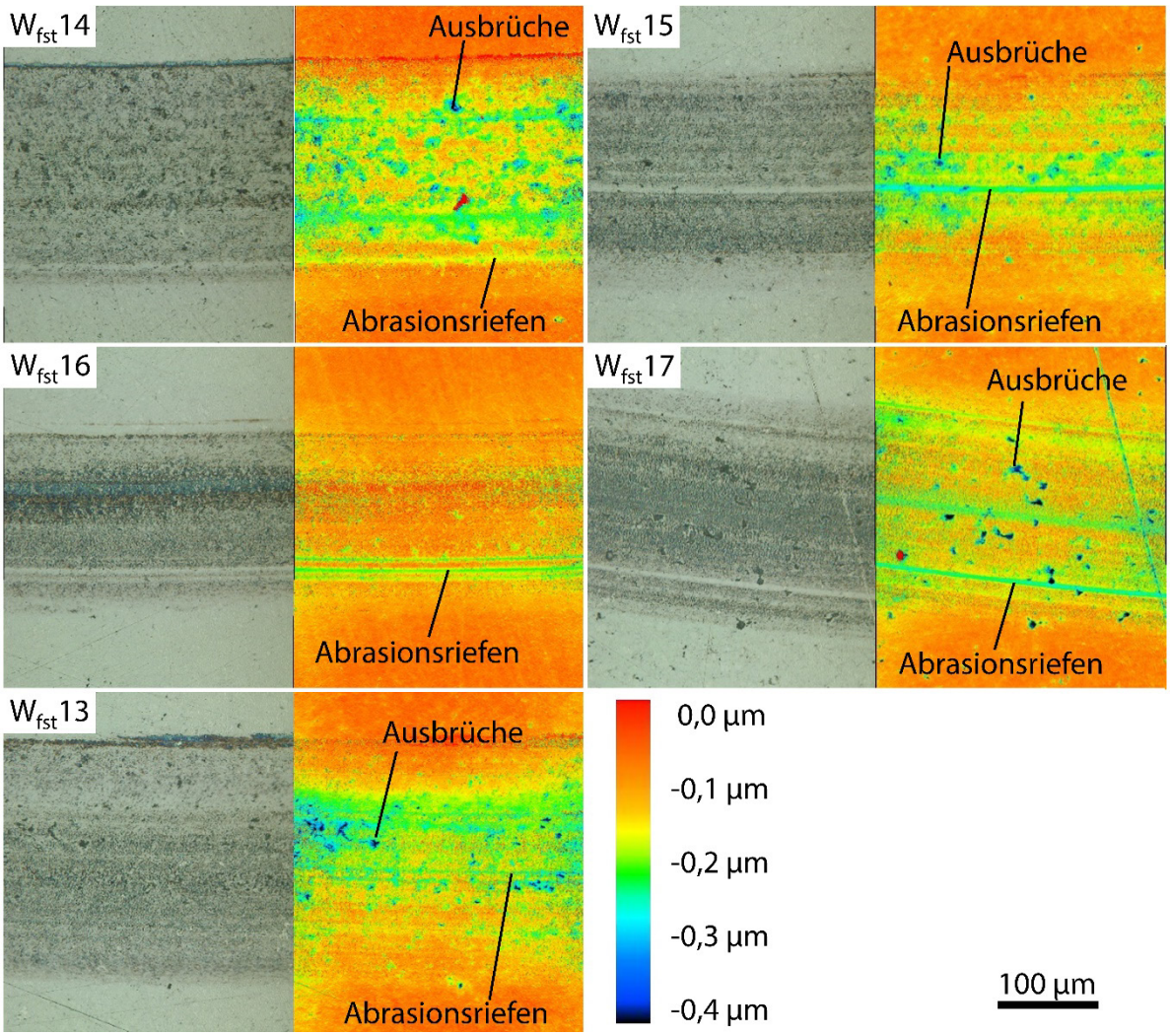
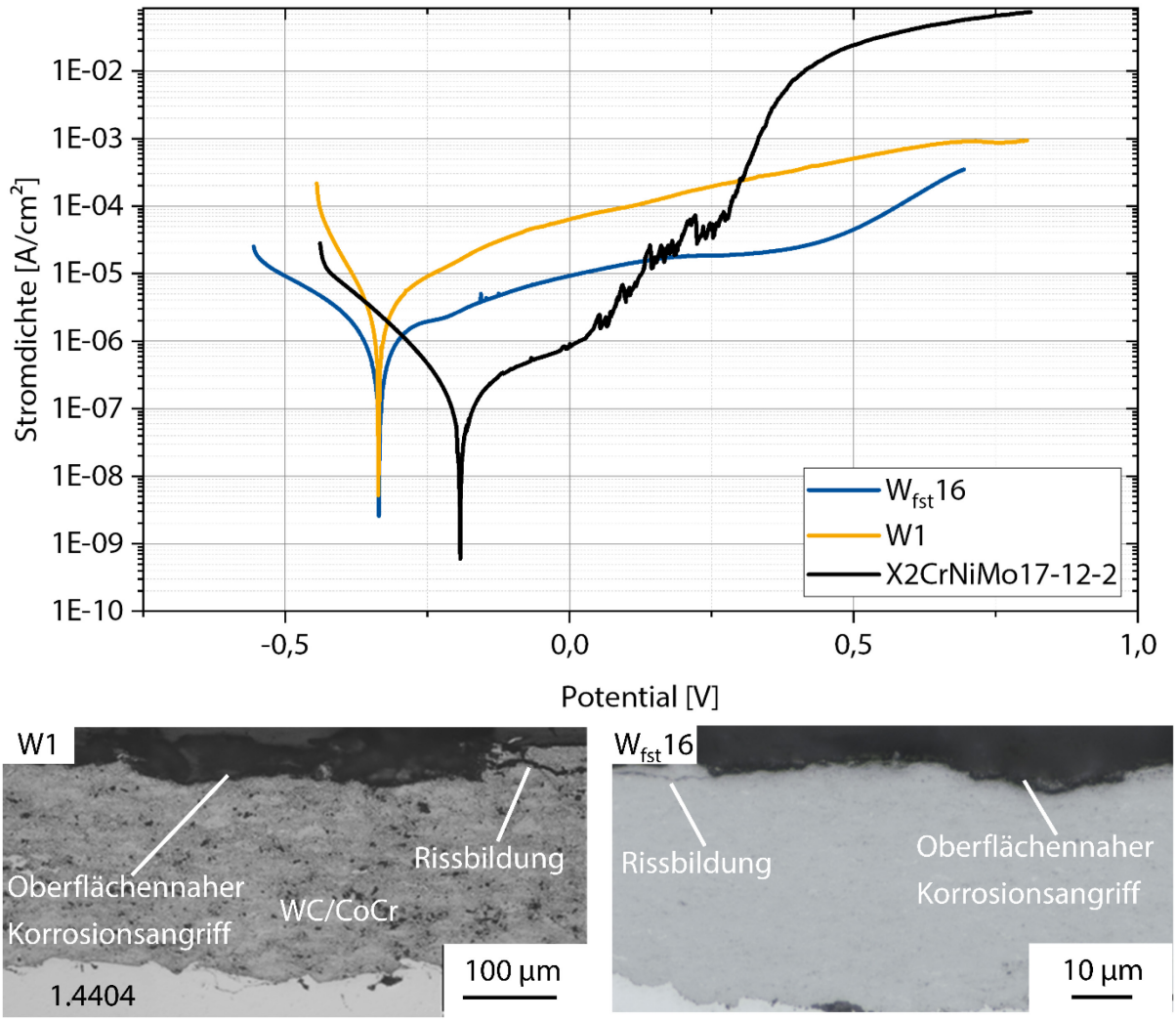



Abbildung 77: Verschleißspuren der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22]

### Untersuchung des elektrochemischen Korrosionsverhaltens endkonturnaher WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen

Wie in Kapitel 6 beschrieben, wurde auch für die vielversprechendste WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtung $W_{fst}16$ das elektrochemische Korrosionsverhalten in einer 5%-NaCl-Lösung untersucht. Die Stromdichte-Potential-Kurve der Beschichtung $W_{fst}16$ ist im Vergleich zum Substrat aus X2CrNiMo17-12-2 und einer konventionell eingesetzten HVOF-gespritzten

Beschichtung aus WC/CoCr, W1, in Abbildung 78 dargestellt. Durch die dichtere Schichtstruktur der Beschichtung $W_{fst}16$ gegenüber der konventionell eingesetzten WC/CoCr-Beschichtung wurde die Stromdichte über den gesamten Potentialbereich um fast eine Größenordnung reduziert.




| Probe | $E_R$ [V] | $i_{korr}$ [A/cm²] |
|---|---|---|
| $W_{fst}16$ | -0,34 | 7,0E-7 |
| W1 | -0,34 | 2,5E-6 |
| X2CrNiMo17-12-2 | -0,19 | 1,5E-7 |

Abbildung 78: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen $W_{fst}16$ und W1 mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosionsstromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test nach [BHB+23]

In Abbildung 78 sind ebenfalls Querschliffe der HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung und der neuentwickelten HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtung zu sehen. In der HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung W1 gelangt der Elektrolyt über Poren in die Beschichtung. Durch den korrosiven Angriff der Matrix lösen sich Karbide aus, wodurch der korrosive Angriff mit der Zeit stärker in die Tiefe gerichtet ist. Bei der HVAF-gespritzten Feinstpulver-beschichtung $W_{fst}16$ kann ein korrosiver Angriff nur unter starker Vergrößerung identifiziert werden. Auch hier liegt ein korrosiver Angriff der Matrix vor. Aufgrund der dichten Schichtstruktur kann der Elektrolyt jedoch kaum in die Beschichtung gelangen, wodurch der korrosive Angriff nur wenige Mikrometer in die Tiefe gerichtet ist.

Durch die Applikation endkonturnaher Beschichtungen kann der Aufwand für die kostenintensive Schleifnachbearbeitung reduziert werden. Die vielversprechendste Beschichtung $W_{fst}16$ erzielt mit einer Oberflächenrauheit von $Ra \approx 1{,}5$ µm die von Vertretern aus der Armaturenindustrie geforderte Oberflächengüte. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass durch diese Beschichtung eine dichtere Schichtstruktur, eine gesteigerte Abrasions-beständigkeit und eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit in 5%-NaCl-Lösung erzielt werden kann.

# 9 Zusammenfassung

Armaturen sind wichtige Maschinenelemente für die Reglung von Medienströmen und werden daher in nahezu jedem Industriezweig verwendet. Durch die Schaltung und die Regelung zumeist korrosiv wirkender Medien kommt es zu Verschleiß und Korrosion an den Armaturen. Beide Phänomene können eine Leckage der Armatur verursachen. Solche Leckagen können zu einem Ausfall führen, wodurch ganze nachgeschaltete Produktionsanlagen ausfallen. Solche Ausfälle sind zumeist mit hohen wirtschaftlichen Schäden verbunden. Um solche Leckagen zu vermeiden, können Beschichtungen genutzt werden. In dieser Arbeit wurde die Entwicklung neuartiger thermisch gespritzter Beschichtungen vorgestellt. Dazu wurde das thermische Spritzverfahren Hochgeschwindigkeitsflammspritzen verwendet. Durch die Applikation neuer Kompositwerkstoffe konnte das tribologische Verhalten in verschiedenen Modellversuchen angepasst und für den Einsatz in einer realen Armatur qualifiziert werden.

Auf Basis der im Armaturenbau etablierten Beschichtungen aus WC/CoCr und $Cr_3C_2$/NiCr wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Werkstoffsysteme entwickelt. Durch die Integration von Festschmierstoffen in diese Beschichtungssysteme konnte sowohl die Reibung als auch der Verschleiß in den Modellversuchen mit hohen und reduzierten Abstraktionsgrad reduziert werden. Die Prozessentwicklung wurde dabei mit dem Ziel durchgeführt, dichte Beschichtungen mit einer geeigneten Phasenzusammensetzung und einer guten Anbindung der Festschmierstoffe in der Schichtstruktur zu applizieren.

Eine hohe Abrasionsbeständigkeit ist eine Hauptanforderung an Armaturenbeschichtungen, weshalb die neuentwickelten Beschichtungen in einem Stift-Scheibe-Tribometer rein abrasiv wirkenden Belastungen ausgesetzt wurden. Die Ergebnisse legen dar, dass bei einer ausreichenden Anbindung und Anteil der Festschmierstoffe ein Schmierfilm im tribologischen Kontakt aufgebaut wird und folglich die Schubspannungen im Kontakt reduziert werden. Karbide der Basisbeschichtung brechen hierdurch nicht aus der Beschichtung im tribologischen Kontakt aus, wodurch die Abrasionsbeständigkeit durch die Integration von Festschmierstoffen gesteigert wird. Im Armaturenbau werden die in Kontakt stehenden Dichtflächen zumeist mit derselben Beschichtung appliziert. Um das Reibungsverhalten sinnvoll zu analysieren, wurde in Kooperation mit der MPA-IfW ein Modellversuch, in welchem die Beschichtungen bei artgleichem Kontakt untersucht werden, entwickelt. Die Ergebnisse bekräftigen die Resultate der Untersuchungen zu der Abrasionsbeständigkeit. Sowohl durch die

Integration von nickelumhülltem Graphit als auch durch hexagonales Bornitrid wurde bei den vielversprechendsten Beschichtungen eine Reduktion der Reibung und des Verschleißes erzielt.

Die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen wurde mit Hilfe elektrochemischer Korrosionsuntersuchungen durchgeführt. Die Partikelgrenzen der Festschmierstoffe stellen zusätzliche Pfade für ein korrosiv wirkendes Medium dar, um in die Beschichtung einzudringen und elektrochemische Korrosionsvorgänge innerhalb der Beschichtung zu initiieren. Insbesondere bei nickelumhülltem Graphit ist der Einsatz in Armaturen durch den reduzierten Korrosionswiderstand eingeschränkt. Durch die hohen Partikelgeschwindigkeiten beim Thermischen Spritzten flachen die Spritzpartikel beim Schichtaufbau stark ab. An einigen Stellen kann die Nickelhülle hierbei aufgebrochen werden. Gelangt das korrosiv wirkende Medium zu solchen Stellen, wird ein galvanisches Element innerhalb der Beschichtung aufgebaut, wodurch ein verstärkter korrosiver Angriff resultiert. Durch die dielektrische Eigenschaft von hBN kann die Bildung galvanischer Elemente in der Beschichtung vermieden werden. Eine weitere vielversprechende Alternative sind Fein- oder Feinstpulver-beschichtungen. Durch die dichtere Schichtstruktur kann ein Eindringen des Mediums in die Beschichtung nahezu komplett vermieden werden. Die Korrosionsstromdichte der weiterentwickelten WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen liegt im Korrosionstest über den kompletten Potentialbereich eine Größenordnung unter der Korrosionsstromdichte einer konventionell eingesetzten HVOF-gespritzten Beschichtung aus WC/CoCr.

Das Erosions- und Kavitationsverhalten wurde ebenfalls in Kooperation mit der MPA-IfW in Darmstadt ausgewertet. Durch die Integration von Festschmierstoffen wird die Kohäsion der Beschichtungen reduziert. Bei erosiven und kavitativen Belastungen kann es zur Rissausbreitung aufgrund der geringeren Kohäsion durch den Festschmierstoff oder an der Grenzfläche zur Basisbeschichtung kommen. Dieser Mechanismus kann schlussendlich zu einem kompletten Ausbruch der Festschmierstoffnester führen. Durch die Verwendung des UHVOF-Verfahrens entstehen dichte Beschichtungen, die einen höheren Widerstand gegen Kavitation und Erosion im Vergleich zu einer konventionellen Beschichtung aus WC/CoCr aufweisen.

Die vielversprechendste hBN-haltige Beschichtung $WB_g2$ wurde zudem auf eine reale Armatur übertragen, um die reibungsreduzierende Eigenschaft und eine ausreichende Dichtigkeit im

Demonstrator zu bestätigen. Bis auf in der letzten Prüfstufe zeigt diese Beschichtung sowohl beim Schließen als auch beim Öffnen ein geringeres Schaltmoment, was diese Beschichtung für den Einsatz in einer realen Armatur qualifiziert.

Neben der Integration von Festschmierstoffen wurde das Potential endkonturnaher Armaturenbeschichtungen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch die Auswahl der Spritzzusatzwerkstoffe und die Entwicklung der Prozessparameter Beschichtungen mit einer hohen Abrasionsbeständigkeit und einer endkonturnahen Oberflächengüte erzielt werden. Die endkonturnahe Oberflächengüte ermöglicht eine Erreichung der für den Einsatz notwendigen Oberflächengüte durch direktes Polieren, weshalb diese Beschichtungen die Basis für zukünftige kostenreduzierende Armaturenbeschichtungen darstellen.

# 10 Ausblick

In dieser Arbeit wurde nachgewiesen, dass durch die Integration von Festschmierstoffen in thermisch gespritzte Beschichtungen die Reibung und der Verschleiß in den tribologischen Untersuchungen reduziert werden kann. Zudem wurde gezeigt, dass durch die Prozessentwicklung mittels HVAF oder UHVOF die Applikation von endkonturnahen Feinstpulverbeschichtungen ohne unerwünschte Phasenumwandlungen möglich ist. Solche Beschichtungen stellen ein großes Potential dar, da Kosten durch den Verzicht teurer Schleifnachbearbeitungen eingespart werden. Zukünftig sollen die Vorteile der Festschmierstoffintegration und der Feinstpulverbeschichtungen kombiniert werden. Aufgrund der hohen Partikelgeschwindigkeiten und den damit verbundenen stärkeren Einfluss der Prallströmung ist jedoch noch eine Entwicklung hinsichtlich der verwendeten Spritzusatzwerkstoffe und Prozessparameter notwendig, um solche Beschichtungen zu applizieren und eine Reduktion der Reibung und des Verschleißes in der realen Armatur zu erzielen. Erste Entwicklungsschritte zeigen jedoch bereits, dass die Applikation von hBN in endkonturnahen Beschichtungen möglich ist, siehe Abbildung 79.

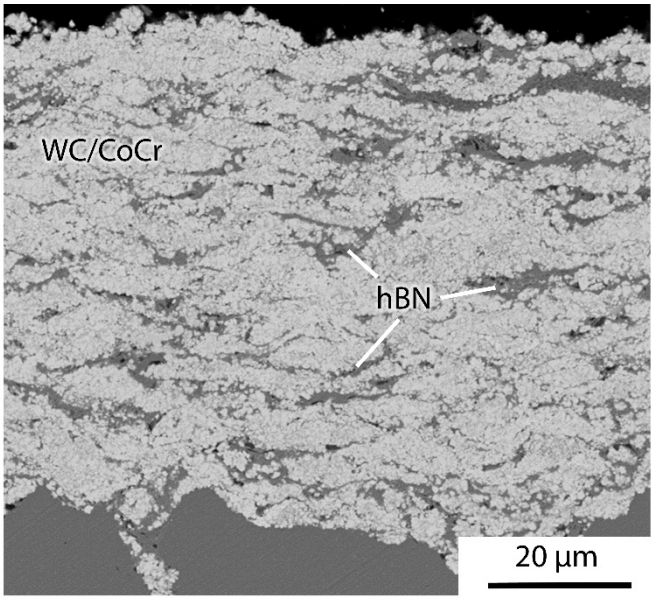



Abbildung 79: HVAF-gespritzte WC/CoCr + 10 hBN Feinstpulverbeschichtung

Zudem soll der Einfluss der Eigenspannungen auf das tribologische Verhalten untersucht werden. In einem zweiten Schritt sollen die Druckeigenspannungen nachfolgend gezielt durch die Beeinflussung der Prozessparameter eingebracht werden, um das tribologische und korrosive Verhalten weiter anzupassen.

## 11 Literaturverzeichnis

[AAF+15] Ahmed, R.; Ali, O.; Faisal, N. H.; Al-Anazi, N. M.; Al-Mutairi, S.; Toma, F.-L.; Berger, L.-M.; Potthoff, A.; Goosen, M.F.A., Sliding wear investigation of suspension sprayed WC–Co nanocomposite coatings, Wear 322-323 (2015), 133–150

[ACS+05] Araujo, P.; Chicot, D.; Staia, M.; Lesage, J., Residual stresses and adhesion of thermal spray coatings, Surface Engineering 21 (2005), 35–40

[AW16] D. R. Askeland, W. J. Wright, The science and engineering of materials, Boston, MA: Cengage Learning, 7. Auflage, 2016, ISBN 9781305077102

[Bay08] R. G. Bayer, Fundamentals of Wear Failures, in: Ed. W. T. Becker, Failure analysis and prevention, Materials Park, Ohio: ASM International, 5. Auflage, 2008, 901–905, ISBN 0-87170-704-7

[BBB+16] Bolelli, G.; Berger, L.-M.; Börner, T.; Koivuluoto, H.; Matikainen, V.; Lusvarghi, L.; Lyphout, C.; Markocsan, N.; Nylén, P.; Sassatelli, P.; Trache, R.; Vuoristo, P., Sliding and abrasive wear behaviour of HVOF- and HVAF-sprayed Cr3C2–NiCr hardmetal coatings, Wear 358-359 (2016), 32–50

[BBS+22] Bolelli, G.; Bonilauri, M. F.; Sassatelli, P.; Bruno, F.; Franci, R.; Pulci, G.; Marra, F.; Paglia, L.; Gazzadi, G. C.; Frabboni, S.; Lusvarghi, L., Pre-treatment of Selective Laser Melting (SLM) surfaces for thermal spray coating, Surface and Coatings Technology 441 (2022), 128533

[Ber15] Berger, L.-M., Application of hardmetals as thermal spray coatings, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 49 (2015), 350–364

[BEZ+07] K. Bobzin, F. Ernst, J. Zwick, M. Brühl, G. Matthäus, Analysis of in flight particle properties of ultrafine powders, in: Ed. B. R. Marple, Global coating solutions, Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference, May 14 - 16, 2007, Beijing, China, Materials Park, Ohio: ASM International, 2007, 582-587, ISBN 978-0-87170-855-7

[BFH21] M. I. Boulos, P. L. Fauchais, J. V.R. Heberlein, Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part, Cham: Springer International Publishing; Imprint Springer, 2nd ed. 2021, 2021, ISBN 978-3-030-70671-5

[BHB+04] Bahn, C. B.; Han, B. C.; Bum, J. S.; Hwang, I. S.; Lee, C. B., Wear performance and activity reduction effect of Co-free valves in PWR environment, Nuclear Engineering and Design 231 (2004), 51–65

[BHK+14] Bolelli, G.; Hulka, I.; Koivuluoto, H.; Lusvarghi, L.; Milanti, A.; Niemi, K.; Vuoristo, P., Properties of WC–FeCrAl coatings manufactured by different high velocity thermal spray processes, Surface and Coatings Technology 247 (2014), 74–89

[Bin13] Binder, K., Kaltgasspritzen von ermüdungsfesten Titanschichten, Korrelationen materialwissenschaftlicher Zusammenhänge, Hamburg, Helmut-Schmidt-Universität, Dissertation, 2013, Aachen: Shaker Verlag, ISBN 978-3844018967

[Bir10] Birol, Y., High temperature sliding wear behaviour of Inconel 617 and Stellite 6 alloys, Wear 269 (2010), 664–671

[BJ68] Buckley, D. H.; Johnson, R. L., The influence of crystal structure and some properties of hexagonal metals on friction and adhesion, Wear 11 (1968), 405–419

[BK12] H. Birkhofer, T. Kümmerle, Feststoffgeschmierte Wälzlager, Einsatz, Grundlagen und Auslegung, Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2012, ISBN 978-3-642-16796-6

[BKT+12] Bouzakis, K. D.; Klocke, F.; Tsouknidas, A.; Kombogiannis, S.; Missirlis, D.; Vlahostergios, Z.; Sideridis, A.; Yakinthos, K., Development of a ball valve with PVD-coated Metal-to-Metal sealing mechanism, Journal of the Balkan Tribological Association 18 **3** (2012), 390–404

[BLB07] Brückner, F.; Lepski, D.; Beyer, E., Modeling the Influence of Process Parameters and Additional Heat Sources on Residual Stresses in Laser Cladding, Journal of Thermal Spray Technology 16 (2007), 355–373

[BMD+05] F.-W. Bach; K. Möhwald; B. Drößler; L. Engl, Technology and Potential of Wear Resistant Thermal Spray Coatings, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 36 (2005), 353-359

[BML+05] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, Moderne Beschichtungsverfahren, Weinheim: Wiley-VCH, 2005, ISBN 978-3-527-30977-1

[Bob13] K. Bobzin, Oberflächentechnik für den Maschinenbau, Weinheim: Wiley-VCH, 1. Auflage, 2013, ISBN 978-3-527-33018-8

[BÖK+17] K. Bobzin, M. Öte, T. Königstein, L. Zhao, W. Wietheger, Coatings and Surface Treatments for Friction and Wear Control, in: Ed. G. E. Totten, Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM Handbook, Materials Park, Ohio: ASM International, 2017, 614–622, ISBN 978-1-62708-192-4

[BÖL+16] Bobzin, K.; Öte, M.; Linke, T. F.; Sommer, J.; Liao, X., Influence of Process Parameter on Grit Blasting as a Pretreatment Process for Thermal Spraying, Journal of Thermal Spray Technology 25 (2016), 3–11

[Bro91a] Browning, J.A. **US005271965A,** Thermal spray method utilizing in-transit powder particle temperatures below their melting point, Patenschrift, 1991

[Bro91b] Browning, J. A. **US005120582A,** Maximum combustion energy conversion air fuel internal burner, Patentschrift, Browning, J. A., 1991

[Bro92] Browning, J. A., Hypervelocity impact fusion—a technical note, Journal of Thermal Spray Technology 1 (1992), 289–292

[Buc81] D. H. Buckley, Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication, Amsterdam: Elsevier, 1. Auflage, 1981, ISBN 9780080875699

[Bus17] C. Busch, Solid Lubrication, in Ed. T. Mang, W. Dresel, Lubricants and Lubrication, Weinheim: Wiley-Verlag, 2017, ISBN 978-3-527-32670-9

[BVC+07] Bartuli, C.; Valente, T.; Casadei, F.; Tului, M., Advanced thermal spray coatings for tribological applications, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications 221 (2007), 175–185

[BWB+21a] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Burbaum, E.; Schulz, M., Untersuchung thermisch gespritzter Gleitbeläge für große Freiformflächen, in Ed. VDI Wissensforum GmbH, 14. VDI-Fachtagung, Gleit- und Wälzlagerungen 2021, Gestaltung – Berechnung – Einsatz, 03. und 04.05.2021, Online-Konferenz, Düsseldorf: VDI Verlag GmbH, 2021, 149–160, ISBN 978-3-18-092378-9

[BWB+21b] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Burbaum, E.; Schulz, M., Tribological and corrosive influence of graphite in thermally sprayed Cr3C2/NiCr coatings, THERMAL SPRAY BULLETIN 14/2 (2021), 112-119

[BWB+22] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Burbaum, E.; Schulz, M., Development of near net shaped coatings for reduced postprocessing costs in valves, Proceedings of the 2022 International Thermal Spray Conference, Mai 04 - 06, 2022, Wien, Österreich, Hamm: DVS Media Group GmbH, 2022, 467-474, ISBN 978-3-96144-180-8

[BHB+23] Bobzin, K.; Heinemann, H.; W.; Burbaum, E.; Schulz, M., Development of near net shaped coatings for reduced postprocessing costs in valves, Journal of Thermal Spray Technology, 2023, DOI: 10.1007/s11666-023-01539-9

[BWH+21a] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Heinemann, H.; Schulz, M.; Oechsner, M.; Engler, T.; Scheerer, H.; Joung, Y., Thermally sprayed coatings for the valve industry, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 52 (2021), 997–1011

[BWH+21b] K. Bobzin, W. Wietheger, H. Heinemann, A. Schacht, Parameter study on the electrical resistivity of plasma sprayed TiOx/Cr2O3 coatings, in Ed. T. Lampke, A. Undisz, G. Wagner, M. F.-X. Wagner, Tagungsband des 22. Werkstofftechnisches Kolloquium, WTK 2021, 24.03.2021, Online-Konferenz, UK: IOP Publishing Ltd., 2021, 261–270, ISBN 978-3-949005-04-6

[BWJ+20] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Jacobs, G.; Bosse, D.; Schröder, T.; Rolink, A., Thermally sprayed coatings for highly stressed sliding bearings, Wear 458-459 (2020), 203415

[BWK+20] Bobzin, K.; Wietheger, W.; Knoch, M.; Schulz, M.; Oechsner, M.; Engler, C. T.; Scheerer, H.; Joung, Y., Kostengünstige Beschichtungen für Armaturen mit optimiertem Reib-, Verschleiß- und Korrosionsverhalten, Abschlussbericht, AIF-Vorhaben 19668 N, 2020

[BZÖ+18] Bobzin, K.; Zhao, L.; Öte, M.; Königstein, T.; Steeger, M., Impact wear of an HVOF-sprayed Cr3C2 -NiCr coating, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 70 (2018), 191–196

[CAH+08] Chen, W. R.; Archer, R.; Huang, X.; Marple, B. R., TGO Growth and Crack Propagation in a Thermal Barrier Coating, Journal of Thermal Spray Technology 17 (2008), 858–864

[Cer20] Ceramic Shop, Technical characteristics of sapphire, www.quick-keramik-shop.de/en/ceramic-balls/sapphir-balls, 05.05.2020

[CF09] Chandra, S.; Fauchais, P., Formation of Solid Splats During Thermal Spray Deposition, Journal of Thermal Spray Technology 18 (2009), 148–180

[CH15] H. Czichos, K.-H. Habig, Tribologie-Handbuch, Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik, Wiesbaden: Springer Vieweg, 4. Auflage, 2015, ISBN 978-3-8348-1810-2

[CLL+20] Cui, G.; Liu, Y.; Li, S.; Liu, H.; Gao, G.; Kou, Z., Nano-TiO2 reinforced CoCr matrix wear resistant composites and high-temperature tribological behaviors under unlubricated condition, Scientific reports 10 (2020), 6816

[CZL+17] Chen, W.; Zhang, D.; Lv, Z.; Li, H., Self-lubricating mechanisms via the in situ formed tribo-film of sintered ceramics with hBN addition in a high humidity environment, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 66 (2017), 163–173

[Del17] Deloro Wear Solutions GmbH, PTA Welding Systems, Plasma powder cladding technology, www. deloro.com, 2017

[DES+13] Depner-Miller, U.; Ellermeier, J.; Scheerer, H.; Oechsner, M.; Bobzin, K.; Bagcivan, N.; Brögelmann, T.; Weiss, R.; Durst, K.; Schmid, C., Influence of application technology on the erosion resistance of DLC coatings, Surface and Coatings Technology 237 (2013), 284–291

[DFS+02] Deters, L.; Fischer, A.; Santner, E.; Stolz, U., Tribologie - Arbeitsblatt 7, Gesellschaft für Tribologie e. V. (2002)

[DHZ+11] Du, L.; Huang, C.; Zhang, W.; Li, T.; Liu, W., Preparation and wear performance of NiCr/Cr3C2–NiCr/hBN plasma sprayed composite coating, Surface and Coatings Technology 205 (2011), 3722–3728

[DIN12] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN ISO 9276-6,** Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen, Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln, Beuth Verlag GmbH, Berlin, DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 2012

[DIN17] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN EN ISO 14914:2017-08,** Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2017

[DIN18a] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN EN 13507,** Thermisches Spritzen — Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018

[DIN18b] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., **DIN 50905-4:2018**, Korrosion der Metalle_- Korrosionsuntersuchungen_- Teil_4: Durchführung von chemischen Korrosionsversuchen ohne mechanische Belastung in Flüssigkeiten im Laboratorium, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018

[DIN18c] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN EN ISO 6507-1:2018,** Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren // DIN EN ISO 6507-1:2018-07, Metallische Werkstoffe_- Härteprüfung nach Vickers_- Teil_1: Prüfverfahren (ISO_6507-1:2018); Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018

[DIN18d] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN EN 736-1:2018,** Armaturen – Terminologie – Teil 1: Definition der Grundbauarten, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2018

[DIN20] DIN Deutsches Institut für Normung e. V. **DIN EN ISO 8044,** Korrosion von Metallen und Legierungen – Grundbegriffe, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2020

[DK00] Dick, S.; Kecke, H. J., Industriearmaturen 2000, Essen: Vulkan-Verlag, 1. Auflage, 2000, ISBN 3802727207

[DK13] Doi, K.; Kurita, H., Development of Lightweight DLC Coated Valve Lifter Made from Beta Titanium Alloy for Motorcycles, SAE International Journal of Materials and Manufacturing 6 (2013), 105–112

[DSH+06] Du, H.; Sun, C.; Hua, W. G.; Zhang, Y. S.; Han, Z.; Wang, T. G.; Gong, J.; Lee, S. W., Fabrication and evaluation of D-gun sprayed WC–Co coating with self-lubricating property, Tribology Letters 23 (2006), 261–266

[DSH+07] Du, H.; Sun, C.; Hua, W.; Wang, T.; Gong, J.; Jiang, X.; Lee, S. W., Structure, mechanical and sliding wear properties of WC–Co/MoS2–Ni coatings by detonation gun spray, Materials Science and Engineering: A 445-446 (2007), 122–134

[DSI94] Dwyer-Joyce, R. S.; Sayles, R. S.; Ioannides, E., An investigation into the mechanisms of closed three-body abrasive wear, Wear 175 (1994), 133–142

[DSM+03] Dobler, K.; Schöfer, J.; Meyer, K.; Dornhöfer, G., Hohe Lebensdauer, niedriger Verschleiß, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 34 (2003), 924–933

[DW97] Damodaran, R.; Wu, J., Recent Developments In Wear And Corrosion Resistant Alloys For Oil Industry, in Proceedings of the conference Corrosion97, 9.-14.03.1997, New Orleans, USA, Houston: NACE, 1997

[ELA16] Eremin, E. N.; Losev, A. S.; Akimov, V. V., The Properties of Chromium Steel Overlaying Used as a Hardening Coating for Stop Valve Sealing Surface, Procedia Engineering 152 (2016), 582–588

[EOG21] EOG Platform PTE LTD, ALL VALVES - EOG Platform Pte Ltd – Valves and Piping Products, www.eogplatform.com, 2021

[Ert17] D. Ertogrul, Online-Überwachung kavitationsbedingter Materialbeanspruchungen, in: Ed. W. Mönning, Technik Jahrbuch - Industriearmaturen Dichtungen, Essen: Vulkan Verlag, 2017, 56–59, ISBN 978-3-8027-2226-4

[FHB14] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos, Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part, New York: Springer, 1. Auflage, 2014, ISBN 9780387689913

[FRC+04] Fedrizzi, L.; Rossi, S.; Cristel, R.; Bonora, P. L., Corrosion and wear behaviour of HVOF cermet coatings used to replace hard chromium, Electrochimica Acta 49 (2004), 2803–2814

[GAG+20] Garfias Bulnes, A.; Albaladejo Fuentes, V.; Garcia Cano, I.; Dosta, S., Understanding the Influence of High Velocity Thermal Spray Techniques on the Properties of Different Anti-Wear WC-Based Coatings, Coatings 10 (2020), 1157

[GBG18] K.-H. Grote, B. Bender, D. Göhlich, Dubbel, Taschenbuch für den Maschinenbau, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 25. Auflage, 2018, ISBN 9783662548042

[GE25] L. Gümbel, E. Everling, Reibung und Schmierung im Maschinenbau, Berlin: Krayn Verlag, 1925

[Gee87] A.W.J. de Gee, Adhäsionsverhalten von Werkstoffen und Maßnahmen zur Verhinderung des „Fressens„ von Bewegungselementen, in: Ed. H. Czichos, Reibung und Verschleiss von Werkstoffen, Bauteilen und Konstruktionen, Ursachen, Analyse, Optimierung, Ehningen bei Böblingen: Expert-Verlag, 2. Auflage, 1987, 75, ISBN 3-88508-752-9

[GS73] Gane, N.; Skinner, J., The generation of dislocations in metals under a sliding contact and the dissipation of frictional energy, Wear 25 (1973), 381–384

[HB06] Hauk, V.; Behnken, H., Structural and residual stress analysis by nondestructive methods, Evaluation - application - assessment, Amsterdam: Elsevier, 2006, ISBN 0444824766

[HE17] Holmberg, K.; Erdemir, A., Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, Friction 5 (2017), 263–284

[Her02] C. Herbst-Dederichs, Grundlagen des thermischen Spritzens, in: Ed. E. Lugscheider, F.-W. Bach, Handbuch der thermischen Spritztechnik, Technologien - Werkstoffe - Fertigung, Düsseldorf: Verlag für Schweißen und Verwandte Verfahren DVS-Verlag, 2002, 6–30, ISBN 3871551864

[HKR+95] Haugen, K.; Kvernvold, O.; Ronold, A.; Sandberg, R., Sand erosion of wear-resistant materials: Erosion in choke valves, Wear 186-187 (1995), 179–188

[HLP+17] Huang, C.; Li, W.; Planche, M.-P.; Liao, H.; Montavon, G., In-situ formation of Ni-Al intermetallics-coated graphite/Al composite in a cold-sprayed coating and its high temperature tribological behaviors, Journal of Materials Science & Technology 33 (2017), 507–515

[How06] R. C. Howard, Installation of Valvtechnologies Ball Valves in Severe Service Applications Within the Advanced Test Reactor, in: Ed. American Institute of Chemical Engineers, Nuclear Engineering Division/Nihon-Kikai-Gakkai, Proceedings of the 14th International Conference on Nuclear Engineering - 2006, July 17 - 20, 2006, Miami, Florida, USA, New York: ASME, 2006, ISBN 0791842444

[HW90] H.-S. Hong, W. O. Winer, In situ engineering oxide coatings, in: Ed. D. Dowson, C. M. Taylor, Mechanics of coatings, Proceedings, Amsterdam: Elsevier, 1990, 73–81, ISBN 0-444-88676-1

[ISO14] ISO - International Organization for Standardization **ISO 13322-1:2014(E),** Particle size analysis — Image analysis methods, Part 1: Static image analysis methods, 2014

[JA19] Jalali, A.; Amiri Delouei, A., Failure analysis in a steam turbine stop valve of a thermal power plant, Engineering Failure Analysis 105 (2019), 1131–1140

[JGL+22] Ji, C.; Guo, Q.; Li, J.; Guo, Y.; Yang, Z.; Yang, W.; Xu, D.; Yang, B., Microstructure and properties of CrN coating via multi-arc ion plating on the valve seat material surface, Journal of Alloys and Compounds 891 (2022), 161966

[JSE+19] Y. Joung, H. Scheerer, C. T. Engler, M. Oechsner, Characterisation of Graphite embedded Cr3C2-NiCr HVOF thermally sprayed coating, in: Ed. Gesellschaft für Tribologie e. V., Tagungsband der 60. Tribologie-Fachtagung 2019 - Reibung, Schmierung und Verschleiß, 23-25.09.2019, Göttingen, Jülich: Gesellschaft für Tribologie e.V. (GfT), 2019, 69/1-10, ISBN 978-3-9817451-4-6

[KBL+00] Kim, G. E.; Brzezinski, T. A.; Leblanc, L.; Kharlanova, E., Thermal Spray Coatings for Ball Valves Used in Nickel/Cobalt Pressure Acid Leaching, in Ed.: C.C. Berndt, proceeding of the international spray conference 2000, 08.-11.05.2000, Montreal, Quebec, Kanada, Materials Park: ASM International, 2000, 1149–1153, ISBN 0-87170-680-6

[KBL+12] Kumar, N.; Besuner, P.; Lefton, S.; Agan, D.; Hilleman, D., Power Plant Cycling Costs, Report of the National Renewable Energy Laboratory of the U.S. Department of Energy, 2012

[KC91] Kuroda, S.; Clyne, T. W., The quenching stress in thermally sprayed coatings, Thin Solid Films 200 (1991), 49–66

[KDK95] Kuroda, S.; Dendo, T.; Kitahara, S., Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure, Journal of Thermal Spray Technology 4 (1995), 75–84

[KK00] Kim, J.-K.; Kim, S.-J., The temperature dependence of the wear resistance of iron-base NOREM 02 hardfacing alloy, Wear 237 (2000), 217–222

[KKS+16] Kumar, R. K.; Kamaraj, M.; Seetharamu, S.; Pramod, T.; Sampathkumaran, P., Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVAF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 25 (2016), 1217–1230

[KMG15] Killinger, A.; Müller, P.; Gadow, R., What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension HVOF Spraying?, Journal of Thermal Spray Technology 24 (2015), 1130–1142

[Kno19] M. A. Knoch, Korrosionsverhalten thermisch gespritzter ZnAl15-Korrosionsschutzschichten, RWTH Aachen University, Dissertation, in: Ed. K. Bobzin, Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 58, 2019, Düren: Shaker Verlag, ISBN 978-3-8440-7009-5

[KTY+01] Kuroda, S.; Tashiro, Y.; Yumoto, H.; Taira, S.; Fukanuma, H.; Tobe, S., Peening Action and Residual Stresses in High-Velocity Oxygen Fuel Thermal Spraying of 316L Stainless Steel, Journal of Thermal Spray Technology 10 (2001), 367–374

[Kün07] B. Künne, Köhler/Rögnitz Maschinenteile 1, Wiesbaden:Vieweg + Teubner Verlag, 10. Auflage, 2007, ISBN 978-3-8351-0093-0

[KVT16] Koch, G.; Varney, J.; Thompson, N.; Moghissi, O.; Gould, M.; Payer, J. The Global Impact of Corrosion, in Ed. Jacobson, G., International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, IMPACT Report, 2016, Park Ten Place, Houston: NACE International

[KWO+99] Kimura, Y.; Wakabayashi, T.; Okada, K.; Wada, T.; Nishikawa, H., Boron nitride as a lubricant additive, Wear 232 (1999), 199–206

[Lan94] A. R. Lansdown, High temperature lubrication, London: Mechanical Engineering Publications, 1994, ISBN 9780852988978

[LB02] Lugscheider, E.; Bach, F.-W., Handbuch der thermischen Spritztechnik, Technologien - Werkstoffe - Fertigung, Düsseldorf: Verl. für Schweißen und Verwandte Verfahren DVS-Verlag, 2002, ISBN 3871551864

[LBF+20] Lima, C.R.C.; Belém, M.J.X.; Fals, H.D.C.; Della Rovere, C. A., Wear and corrosion performance of Stellite 6® coatings applied by HVOF spraying and GTAW hotwire cladding, Journal of Materials Processing Technology 284 (2020), 116734

[LBS+18] Laberge, M.; Bousser, E.; Schmitt, J.; Koshigan, M.; Schmitt, T.; Khelfaoui, F.; Isbitsky, S.; Vernhes, L.; Klemberg-Sapieha, J. E., Predicting the Load-Carrying Capacity and Wear Resistance of Duplex-Coated Low-Strength Alloys for Severe Service Ball Valves, Journal of Thermal Spray Technology 27 (2018), 1177–1186

[LG07] Lima, C.R.C.; Guilemany, J. M., Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, Surface and Coatings Technology 201 (2007), 4694–4701

[LJZ12] Liu, C. B.; Jiang, S. L.; Zheng, Y. G., Experimental and computational failure analysis of a valve in a nuclear power plant, Engineering Failure Analysis 22 (2012), 1–10

[LSB+14] Lolla, T.; Siefert, J.; Babu, S. S.; Gandy, D., Delamination failures of Stellite hardfacing in power plants: a microstructural characterisation study, Science and Technology of Welding and Joining 19 (2014), 476–486

[LSH89] Lipp, A.; Schwetz, K. A.; Hunold, K., Hexagonal boron nitride: Fabrication, properties and applications, Journal of the European Ceramic Society 5 (1989), 3–9

[MAM+06] Mann, B. S.; Arya, V.; Maiti, A. K.; Rao, M.U.B.; Joshi, P., Corrosion and erosion performance of HVOF/TiAlN PVD coatings and candidate materials for high pressure gate valve application, Wear 260 (2006), 75–82

[Mar22] Martintrier Pte Ltd, Laser cladding with powder, www.martintrier.com, 2022

[MAS10] Marusic, V.; Aracic, S.; Samardzic, I., The Influence of the Base Material Surface Preparation on the Properties of Thermally Sprayed Coatings, Metallurgija 49 (2010), 53–56

[MBB11] T. Mang, K. Bobzin, T. Bartels, Industrial tribology, Tribosystems, friction, wear and surface engineering, lubrication, Weinheim: Wiley-VCH, 1. Auflage, 2011, ISBN 9783527320578

[Mei14] M. Meixner, Entwicklung von Mess- und Auswertestrategien zur ortsaufgelösten Analyse oberflächennaher Eigenspannungstiefengradienten, Technische Universität Berlin, Dissertation, 2014

[Méz03] Mézin, A., An analytical solution for stress relaxation in cracked coatings, Surface and Coatings Technology 166 (2003), 160–166

[MGS+98] McGrann, R.T.R.; Greving, D. J.; Shadley, J. R.; Rybicki, E. F.; Bodger, B. E.; Somerville, D. A., The Effect of Residual Stress in HVOF tungsten Carbide Coatings on the Fatigue Life in Bending of Thermal Spray Coated Aluminum, Journal of Thermal Spray Technology 7 (1998), 546–552

[MLC+92] Martin, J. M.; Le Mogne, T.; Chassagnette, C.; Gardos, M. N., Friction of Hexagonal Boron Nitride in Various Environments, Tribology Transactions 35 (1992), 462–472

[MP00] Mann, B.S.; Prakash, B., High temperature friction and wear characteristics of various coating materials for steam valve spindle application, Wear 240 (2000), 223–230

[MRO22] P. L. Menezes, P. K. Rohatgi, E. Omrani, Self-Lubricating composites, Berlin, Heidelberg: Springer, 2. Auflage, 2022, ISBN 978-3-662-64242-9

[MS03] Matejicek, J.; Sampath, S., In situ measurement of residual stresses and elastic moduli in thermal sprayed coatings, Acta Materialia 51 (2003), 863–872

[MSS+20] Mirgorodskii, S. I.; Syrnev, B. V.; Seraya, N. V.; Mirgorodskii, L., Investigation of Titanium-Containing Coating Quality Applied to Shut-Off Valve Components, Metallurgist 64 (2020), 716–725

[Mut16] M. G. Mutter, Herstellung thermisch gespritzter Schichten mit optimierten Spannungseigenschaften, in: Ed. Forschungszentrum Jülich GmbH, Schriftenreihe Energie und Umwelt, Band 354, 2016, Jülich: Zentralbibliothek Verlag, ISBN 978-3-95806-200-9

[MV06] Murthy, J.K.N.; Venkataraman, B., Abrasive wear behaviour of WC–CoCr and Cr3C2–20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, Surface and Coatings Technology 8 (2006), 2642-2652

[MVK13] Majdič, F.; Velkavrh, I.; Kalin, M., Improving the performance of a proportional 4/3 water–hydraulic valve by using a diamond-like-carbon coating, Wear 297 (2013), 1016–1024

[Nür95] U. Nürnberger, Korrosion und Korrosionsschutz im Bauwesen, Wiesbaden: Bauverlag, 1995, ISBN 300008553X

[Ock95] Ocken, H., The galling wear resistance of new iron-base hardfacing alloys: a comparison with established cobalt- and nickel-base alloys, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995), 456–461

[OES+21] M. Oechsner, T. Engler, H. Scheerer, Y. Joung, K. Bobzin, W. Wietheger, M. Knoch, M. Schulz, Tribological and Corrosion Behavior of HVOF Sprayed Cr3C2-NiCr with Nickel Cladded Graphite and Hexagonal Boron Nitride, Thermal Spray 2021: Proceedings from the International Thermal Spray Conference, 24-28.05.2021, online-Konferenz, Materials Park: ASM International, 2021, 732–740

[Ott10] Ottens, W., Optimierung von Spindelabdichtungen in Armaturen hinsichtlich Funktion und Ausblassicherheit durch Oberflächenbehandlung, Materialprüfanstalt Universität Stuttgart, Abschlussbericht AIF-Nr. 15722 N, 2010

[Paw08] L. Pawłowski, The science and engineering of thermal spray coatings, Chichester, England, Hoboken: Wiley Verlag, 2. Auflage, 2008, ISBN 978-0-471-49049-4

[PJH03] Persson, D.H.E.; Jacobson, S.; Hogmark, S., Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem 02 and Stellite 21, Wear 255 (2003), 498–503

[PLA22] PLASMAMETAL spol. s r. o., High-velocity oxy-fuel coating, https://en.plasmametal.cz, 2022

[QAV+22] Que, Z.; Ahonen, M.; Virkkunen, I.; Nevasmaa, P.; Rautala, P.; Reinvall, H., Study of cracking and microstructure in Co-free valve seat hardfacing, Nuclear Materials and Energy 31 (2022), 101202

[Row60] Rowe, G.W., Some observations on the frictional behaviour of boron nitride and of graphite, Wear 3 (1960), 274–285

[RS77] A. Rahmel, W. Schwenk, Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen, Weinheim: Verlag Chemie, 1. Auflage, 1977, ISBN 3527256830

[RZC+19] Ratia, V. L.; Zhang, D.; Carrington, M. J.; Daure, J. L.; McCartney, D. G.; Shipway, P. H.; Stewart, D. A., Comparison of the sliding wear behaviour of self-mated HIPed Stellite 3 and Stellite 6 in a simulated PWR water environment, Wear 426-427 (2019), 1222–1232

[SB14] Siefert, J. A.; Babu, S. S., Experimental observations of wear in specimens tested to ASTM G98, Wear 320 (2014), 111–119

[SBD04] S. Siegmann, O. Brandt, M. Dvorak, Thermally Sprayed Wear Resistant Coatings with Nanostructured Hard Phases, Journal of Thermal Spray Technology 13 1 (2004), 37 - 43

[SBG+09] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, G. Teichert, Moderne Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2. Auflage, 2009, ISBN 9783835101661

[Sch19] Schiffer, H.-W., Energiemarkt Deutschland, Daten und Fakten zu konventionellen und erneuerbaren Energien, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2019, ISBN 9783658230234

[SD19] Smith, E.; Dent, G., Modern Raman spectroscopy, A practical approach, Hoboken, NJ, Chichester, West Sussex, UK:,Wiley-Verlag, 2. Auflage, 2019, ISBN 9781119440581

[SH00] Saito, T.; Honda, F., Chemical contribution to friction behavior of sintered hexagonal boron nitride in water, Wear 237 (2000), 253–260

[SKS+05] Scheefer, M.; Knödler, R.; Scarlin, B.; Bruna, A. A.; Tsipas, D. N., New oxidation-resistant coatings for steam power plants at 650 °C, Materials and Corrosion 56 (2005), 907–915

[SMC22] SMC, Valve Automation: Lösungen aus einer Hand bei SMC, https://smc-fluidcontrol.at, 2022

[SMV+12] Shtertser, A.; Muders, C.; Veselov, S.; Zlobin, S.; Ulianitsky, V.; Jiang, X.; Bataev, V., Computer controlled detonation spraying of WC/Co coatings containing MoS2 solid lubricant, Surface and Coatings Technology 206 (2012), 4763–4770

[Sot22a] K. Sotoodeh, Case Studies of Material Corrosion Prevention for Oil and Gas Valves, San Diego: Elsevier Science & Technology, 2022, ISBN 978032395474 7

[Sot22b] Sotoodeh, K., Case study of low-alloy steel material selection for the bodies of subsea valves: failure prevention approaches, Progress in Additive Manufacturing 6 (2022), 17

[Sot22c] Sotoodeh, K., Stellite Weld Overlay Qualification on the Body of a Dual Plate Check Valve in Low-Temperature Carbon Steel in the Offshore Oil and Gas Industry, Experimental Techniques 6 (2022), 27

[SPL+19] Song, M.-K.; Park, S.-H.; Lee, S.-J.; Kim, J.-D., Study on optimization of laser cladding using Stellite 6 powder for exhaust valve face of marine engine, Modern Physics Letters B 33 (2019), 1940037

[SSW+12] Smid, I.; Segall, A. E.; Walia, P.; Aggarwal, G.; Eden, T. J.; Potter, J. K., Cold-Sprayed Ni-hBN Self-Lubricating Coatings, Tribology Transactions 55 (2012), 599–605

[Stä20] Stärker, M., Armaturen, in: Ed. H.-B. Horlacher, U. Helbig, Rohrleitungen, Heidelberg, Berlin: Springer Vieweg, 2020, 1–50

[Sta21] Statistisches Bundesamt, Umsatz der Branche Herstellung von Armaturen in Deutschland von 2012 bis 2018 und Prognose bis zum Jahr 2024, 2021

[Sta22] Statistisches Bundesamt, Entwicklung der Gasnetzlänge nach Art der Rohre in Deutschland in den Jahren 2020 bis 2021, 2022

[Sti91] Stichler, V., Armaturen, Chem.-Ing.-Tech. 63 **11** (1991), 1095–1107

[Str02] Stribeck, R., Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure 36 (1902), 1341 - 1348

[TBH+14] Tillmann, W.; Baumann, I.; Hollingsworth, P. S.; Hagen, L., Sliding and Rolling Wear Behavior of HVOF-Sprayed Coatings Derived from Conventional, Fine and Nanostructured WC-12Co Powders, Journal of Thermal Spray Technology 23 (2014), 262–280

[TC97] Tsui, Y. C.; Clyne, T. W., An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings Part 1: Planar geometry, Thin Solid Films 306 (1997), 23–33

[Thi97] Thier, B., Industriearmaturen, Bauelemente der Rohrleitungstechnik, Essen: Vulkan-Verlag, 5. Auflage, 1997, ISBN 3802727126

[THM+05] Trompetter, W. J.; Hyland, M.; Munroe, P.; Markwitz, A., Evidence of Mechanical Interlocking of NiCr Particles Thermally Sprayed onto Al Substrates, Journal of Thermal Spray Technology 14 (2005), 524–529

[Tos05] K.-H. Tostmann, Korrosion, Ursachen und Vermeidung, Weinheim: Wiley-VCH, 2005, ISBN 3527302034

[TSR+18] Tang, J.; Saha, G. C.; Richter, P.; Kondás, J.; Colella, A.; Matteazzi, P., Effects of Post-spray Heat Treatment on Hardness and Wear Properties of Ti-WC High-Pressure Cold Spray Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 27 (2018), 1153–1164

[Tuc13] R. C. Tucker, JR., ASM Handbook - Thermal Spray Technology, Materials Park, Ohio: ASM International, 2013

[Tuo09] Tuominen, J., Engineering Coatings by Laser Cladding - The Study of Wear and Corrosion Properties, Tampere University of Technology, Dissertation, 2009, ISBN 978-952-15-2252-9

[TVB+08a] Tillmann, W.; Vogli, E.; Baumann, I.; Matthaeus, G.; Ostrowski, T., Influence of the HVOF Gas Composition on the Thermal Spraying of WC-Co Submicron Powders (−8 + 1 μm) to Produce Superfine Structured Cermet Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 17 (2008), 924–932

[TVB+08b] Tillmann, W.; Vogli, E.; Baumann, I.; Krebs, B., Near-Net-Shape and Dense Wear Resistant Thermally Sprayed Coatings, Key Engineering Materials 384 (2008), 117–123

[TVM+03] Tuominen, J.; Vuoristo, P.; Mäntylä, T.; Latokartano, J.; Vihinen, J.; Andersson, P. H., Microstructure and corrosion behavior of high power diode laser deposited Inconel 625 coatings, Surface and Coatings Technology 15 (2003), 55–61

[VB03] A. Verstak, V. Baranowski, Activated Combustion HVAF Coatings for Protection against Wear and High Temperature Corrosion, in: C. Moreau; B. Marple, Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ITSC) 2003, 05-08.05.2003, Orlando, USA, Materials Park: ASM International, 2003, 535–541, ISBN 0-87170-785-3

[VB06] A. Verstak, V. Baranowski, AC-HVAF sprayed tungsten carbide: properties and applications, in: B. R. Marple, C. Moreau, Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ITSC) 2006, 15-18.05.2006, Seattle, USA, Materials Park: ASM International, 2006, 643–648, ISBN 0-87170-809-4

[Vik94] Vikström, J., Galling resistance of hardfacing alloys replacing Stellite, Wear 179 (1994), 143–146

[VLP+13] Vernhes, L.; Lee, D. A.; Poirier, D.; Li, D.; Klemberg-Sapieha, J. E., HVOF Coating Case Study for Power Plant Process Control Ball Valve Application, Journal of Thermal Spray Technology 22 (2013), 1184–1192

[VM00] Voyer, J.; Marple, B. R., Tribological performance of thermally sprayed cermet coatings containing solid lubricants, Surface and Coatings Technology 127 (2000), 155–166

[VMA+16] Vardelle, A.; Moreau, C.; Akedo, J.; Ashrafizadeh, H.; Berndt, C. C.; Berghaus, J. O.; Boulos, M.; Brogan, J.; Bourtsalas, A. C.; Dolatabadi, A.; Dorfman, M.; Eden, T. J.; Fauchais, P.; Fisher, G.; Gaertner, F.; Gindrat, M.; Henne, R.; Hyland, M.; Irissou, E.; Jordan, E. H.; Khor, K. A.; Killinger, A.; Lau, Y.-C.; Li, C.-J.; Li, L.; Longtin, J.; Markocsan, N.; Masset, P. J.; Matejicek, J.; Mauer, G.; McDonald, A.; Mostaghimi, J.; Sampath, S.; Schiller, G.; Shinoda, K.; Smith, M. F.; Syed, A. A.; Themelis, N. J.; Toma, F.-L.; Trelles, J. P.; Vassen, R.; Vuoristo, P., The 2016 Thermal Spray Roadmap, Journal of Thermal Spray Technology 25 (2016), 1376–1440

[Vog96] H. Voggenreiter, Prozessoptimierung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens für die Herstellung lasttragender Strukturen der Legierungen 316L und Inconel 718, Technische Universität Bergakademie Freiburg, Dissertation, 1996, München:, Utz Verlag, ISBN 3896751506

[VSL+20] Varis, T.; Suhonen, T.; Laakso, J.; Jokipii, M.; Vuoristo, P., Evaluation of Residual Stresses and Their Influence on Cavitation Erosion Resistance of High Kinetic HVOF and HVAF-Sprayed WC-CoCr Coatings, Journal of Thermal Spray Technology 29 (2020), 1365–1381

[WE16] Wesmann, J.A.R.; Espallargas, N., Effect of atmosphere, temperature and carbide size on the sliding friction of self-mated HVOF WC–CoCr contacts, Tribology International 101 (2016), 301–313

[Wie21] W. M. Wietheger, Maßgeschneiderte Gleitlagerbeschichtungen für hochbelastete Lagerstellen durch Thermisches Spritzen, RWTH Aachen University, Dissertation, in: Ed. K. Bobzin, Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 69, 2021, Düren: Shaker Verlag, ISBN 978-3-8440-8262-3

[WJM+01] Wood, R.J.K; Jones, T.F.; Miles, N.J., Ganeshalingam, J., Upstream swirl-induction for reduction of erosion damage from slurries in pipeline bends, Wear 250 (2001), 770-778

[Woy00] Woydt, M., Tribological characteristics of polycrystalline Magnéli-type titanium dioxides, Tribology Letters 8 (2000), 117–130

[Woy19] Woydt, M., Sub-stoichiometric oxides for wear resistance, Wear 438-439 (2019), 203104

[WRL+14] Wesling, V.; Reiter, R.; Lau, L.; Matthäus, G., nanoHVOF - Prozesstechnik und Schichteigenschaften einer neuen, hochdichten Spritzschicht, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 45 (2014), 456–464

[WRP+00] Wu, A.P.; Ren, J.L.; Peng, Z.S.; Murakawa, H.; Ueda, Y., Numerical simulation for the residual stresses of Stellite hard-facing on carbon steel, Journal of Materials Processing Technology 101 (2000), 70–75

[WSH20] Wiechers, R.; Scholl, F.; Holger, P., VDMA Maschinenbau in Zahl und Bild 2020, Verband Deutscher Maschinen- und Anlagenbau (VDMA), 2020

[WW96] Wu, W.; Wu, L.-T., The wear behavior between hardfacing materials, Metallurgical and Materials Transactions A 27 (1996), 3639–3648

[ZFW+21] Zhao, J.; Fu, Y.; Wang, M.; Fu, J.; Chao, Q.; Wang, S.; Deng, M., Experimental research on tribological characteristics of TiAlN coated valve plate in electro-hydrostatic actuator pumps, Tribology International 155 (2021), 106782

[Zum82] Zum Gahr, K. H., Furchungsverschleiß duktiler Metalle, International Journal of Materials Research 73 (1982), 267–276

[ZWH+19] Zhu, X.; Wei, X.; Huang, Y.; Wang, F.; Yan, P., High-Temperature Friction and Wear Properties of NiCr/hBN Self-Lubricating Composites, Metals 9 (2019), 356

[ZZG+08] Zhang, S.; Zhou, J.; Guo, B.; Zhou, H.; Pu, Y.; Chen, J., Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self-lubricating composite coating, Materials Science and Engineering: A 491 (2008), 47–54

[ZZH14] Zhang, X. F.; Zhang, L.; Huang, Z. Y., Characterization of Ni-Based Alloy Submicron $WS_2/CaF_2$ Composite Coatings Deposited by High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Spray Process, Advanced Materials Research 881-883 (2014), 1407–1411

[ZZL+17] Zhou, W.; Zhou, K.; Li, Y.; Deng, C.; Zeng, K., High temperature wear performance of HVOF-sprayed Cr 3 C 2 -WC-NiCoCrMo and Cr 3 C 2 -NiCr hardmetal coatings, Applied Surface Science 416 (2017), 33–44

# 12 Verzeichnisse

## 12.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pneumatisches 3-Wegesteuerventil in einem Dampfheizungssystem [SMC22] 1
Abbildung 2: Grundbauarten der Armaturen nach [DIN18d] 6
Abbildung 3: Aufbau einer schwimmenden Kugelhahnarmatur nach [EOG21] 7
Abbildung 4: Abplatzung einer Kobalthartlegierung nach einer Betriebszeit von t = 60.000 h zur Regulation von Heißdampf bei einer Temperatur von T = 566 °C und einem Druck von p = 3,66 MPa nach [LSB+14] 11
Abbildung 5: Kohäsives Versagen einer HVOF-gespritzten $Cr_3C_2$/NiCr-Beschichtung nach einjährigem Betrieb in Heißdampf [VLP+13] 12
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Verschleißmechanismen und entsprechende Verschleißbilder nach [Bob13] 14
Abbildung 7: Verlauf-der Stribeck-Kurve, T = konst. und p = konst. nach [DSM+03] 17
Abbildung 8: Schematische Reaktionsabläufe in einem galvanischen Element nach [Kno19] 19
Abbildung 9: Schadensfälle im Armaturenbau 20
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Laserauftragschweißens (links) nach [Mar22] und des Plasma-Pulver-Auftragschweißens (rechts) nach [Del17] 23
Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung des PVD- und CVD-Verfahrens nach [Bob13] 25
Abbildung 12: Einfluss der thermischen und kinetischen Partikelenergie auf die Splatbildung nach [Vog96] 29
Abbildung 13: Schematischer Aufbau des HVOF-Verfahrens [PLA22] 32
Abbildung 14: Schematischer Aufbau des HVAF-Verfahrens nach [VB06] 33
Abbildung 15: Schematischer Aufbau von Graphit nach [Bus17] 34
Abbildung 16: Vorgehensweise zur zielgerichteten Entwicklung von Armaturenbeschichtungen 39
Abbildung 17: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der WC/CoCr-Spritzzusatzwerkstoffe 44
Abbildung 18: Partikelgrößenverteilung und Morphologie des $Cr_3C_2$/NiCr-Spritzzusatzwerkstoffs 44
Abbildung 19: Partikelgrößenverteilung und Morphologie der verwendeten Festschmierstoffe 45

Abbildung 20: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtung W1 aus WC/CoCr a) Lichtmikroskopische Aufnahme, b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme 48
Abbildung 21: Licht-(LM) und Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der Schichtstrukturen der WC/CoCr + Ni-C-Beschichtungen nach [BWK+20], Spritzparameter in Tabelle 7 dargestellt. 50
Abbildung 22: Einfluss der Prallströmung auf die Trajektorie der hBN-Partikel beim Schichtaufbau nach [BWK+20] 51
Abbildung 23: Schichtstrukturen der Beschichtungen aus WC/CoCr mit integriertem hBN unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen und verschiedenen Prozessparametern nach [BWK+20] 53
Abbildung 24: Ramanspektroskopische Analyse der Beschichtung $WB_g2$ aus WC/CoCr mit integriertem hBN einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm 55
Abbildung 25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtungen aus WC/CoCr mit den Parametersätzen P4 bis P6 nach [BWK+20] 57
Abbildung 26: REM-Aufnahmen der UHVOF-gespritzten Feinpulverbeschichtungen aus WC/CoCr mit den Parametersätzen P7 bis P9 nach [BWK+20] 58
Abbildung 27: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr in Abhängigkeit des Spritzabstands s nach [BWK+20] 59
Abbildung 28: Schichtstruktur der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem Ni-C nach [BWK+20] 60
Abbildung 29: Schichtstrukturen der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem hBN unterschiedlicher mittlerer Partikelgrößen, appliziert mit verschiedenen Prozessparametern nach [BWK+20] 62
Abbildung 30: EDX-Mapping von Stickstoff in der Beschichtung $CB_g1$ aus $Cr_3C_2$/NiCr mit integriertem hBN einer mittleren Partikelgröße von d = 60 µm bei verwendetem Parametersatz P1 [OES+21] 63
Abbildung 31: Schema der Röntgenbeugung an einem Kristallgitter 64
Abbildung 32: Phasenzusammensetzung der Beschichtungen aus WC/CoCr + Ni-C 65
Abbildung 33: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN 66
Abbildung 34: Phasenzusammensetzungen der UHVOF-gespritzten Feinpulver-beschichtungen aus WC/CoCr 66
Abbildung 35: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus $Cr_2C_3$/NiCr + hBN 67
Abbildung 36: Phasenzusammensetzungen der Beschichtungen aus $Cr_2C_3$/NiCr + Ni-C 67
Abbildung 37: Schematische Darstellung der Mikrohärtewerte in Form einer Boxplot-Darstellung 68

Abbildung 38: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr + 10 Ni-C im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus WC/CoCr 69
Abbildung 39: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus WC/CoCr + 5 hBN im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus WC/CoCr [BWK+20] 70
Abbildung 40: Mikrohärtewerte UHVOF-gespritzter Feinpulverbeschichtungen im Vergleich zu HVOF-gespritzten WC/CoCr-Beschichtung W1 [BWK+20] 70
Abbildung 41: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 10 Ni-C im Vergleich zu den festschmierstofffreien Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr [BWK+20] 71
Abbildung 42: Mikrohärtewerte der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 5 hBN im Vergleich zur festschmierstofffreien Beschichtung aus $Cr_3C_2$/NiCr [BWK+20] 72
Abbildung 43: Schematischer Versuchsaufbau des Stift-Scheibe-Prüfstands nach [CLL+20] 75
Abbildung 44: Bestimmung der planimetrischen Verschleißflächen [BWK+20] 77
Abbildung 45: Verschleißverhalten der Beschichtung WG1 aus WC/CoCr + Ni-C im Stift-Scheibe-Versuch gegen $Al_2O_3$ bei einer Last $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20] 78
Abbildung 46: Lasermikroskopische Analyse der Verschleißspuren der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach dem Stift-Scheibe-Versuche gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m 79
Abbildung 47: Verschleißkoeffizient der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20] 80
Abbildung 48: Verschleißspur und schematischer Wirkmechanismus des hBN im tribologischen Stift-Scheibe-Kontakt: a) Übersicht der Verschleißspur, b) Querschliff unmittelbar vor dem Test, c) Herausdrücken des hBN 81
Abbildung 49: Verschleißkoeffizient und -spuren im Detail und Übersicht der Beschichtungen $W_f7$, $W_f6$ und W1 bei einer Last $F_N$ = 15 N und einer Prüfstrecke l = 1.000 m nach [BWK+20] 82
Abbildung 50: Verschleißkoeffizient der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + 10 Ni-C nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m nach [BWB+21b] 83

Abbildung 51: Verschleißspuren der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m 85
Abbildung 52: Verschleißkoeffizienten der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN nach den Stift-Scheibe-Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 15 N und einer Laufstrecke l = 1.000 m [BWK+20] 86
Abbildung 53: Verschleißkoeffizienten der vielversprechendsten $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen im Vergleich zur WC/CoCr-Beschichtung W1 nach den Stift-Scheibe Versuchen gegen $Al_2O_3$ bei einer Last von $F_N$ = 10 N, einer Temperatur T = 450 °C und einer Prüfstrecke l = 1.000 m [BWK+20] 87
Abbildung 54: Schematischer Aufbau des tribologischen Modellversuchs gegen eine artgleich thermisch gespritzte Beschichtung 89
Abbildung 55: Reibungs- und Verschleißverhalten WC/CoCr-basierter Schichtsysteme im artgleichen Kontakt bei einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [BWH+21a]: a) Verschleißtiefenprofil, b) Reibungswertverlauf 90
Abbildung 56: Verschleißspur der hBN-haltigen Beschichtung $WB_g2$ im Vergleich zur Beschichtung W1 nach dem Verschleißtest bei artgleichem Kontakt, einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [BWH+21a] 90
Abbildung 57: Reibungs- und Verschleißverhalten $Cr_3C_2$/NiCr-basierter Schichtsysteme im artgleichen Kontakt bei einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [OES+21]: a) Verschleißtiefenprofil, b) Reibungswertverlauf 91
Abbildung 58: Verschleißspuren $Cr_3C_2$/NiCr-basierter Beschichtung nach dem Verschleißtest bei artgleichem Kontakt, einer Pressung p = 180 MPa und einer Temperatur T = 30 °C [OES+21] 92
Abbildung 59: Schematischer Versuchsaufbau der elektrochemischen Untersuchungen nach [Kno19] 93
Abbildung 60: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen $WB_g2$, W1 und $W_f7$ mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosions-stromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test 95
Abbildung 61: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen CG11, $CB_g1$ und C11 mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosions-stromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test nach [BWB+21b] 96

Abbildung 62: Elektrochemische Korrosionsvorgänge in der Beschichtung CG11 aus $Cr_3C_2$/NiCr + Ni-C [BWB+21b] 97
Abbildung 63: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Bestimmung der Erosionsbeständigkeit [BWK+20] 99
Abbildung 64: Erosionstiefe der WC/CoCr-basierten Beschichtungen nach der Schädigung im Erosionsprüfstand mit $Al_2O_3$ versetzten künstlichem Meerwasser, einer Temperatur von T = 50 °C und einer Laufzeit von t = 200 h [BWK+20] 100
Abbildung 65: Erosionstiefe der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen nach der Schädigung im Erosionsprüfstand mit $Al_2O_3$ versetzten künstlichem Meerwasser, einer Temperatur von T = 50 °C und einer Laufzeit von t = 200 h [BWK+20] 101
Abbildung 66: Schematischer Aufbau des Versuchsstandes zur Bestimmung der Kavitationsbeständigkeit [BWK+20] 102
Abbildung 67: Massenabtrag der $Cr_3C_2$/NiCr-basierten Beschichtungen C11 und CG11 nach der Schädigung im Kavitationsprüfstand in künstlichem Meerwasser und einer Laufzeit von t = 5 h [BWK+20] 103
Abbildung 68: Massenabtrag der WC/CoCr-basierten Beschichtungen W1, $WB_g2$ und $W_f7$ nach der Schädigung im Kavitationsprüfstand in künstlichem Meerwasser und einer Laufzeit von t = 5 h [BWK+20] 104
Abbildung 69: Beschichtete und nachbearbeitete Sitzringe und Kugel im Spritzzustand und nach der Nachbearbeitung [BWK+20] 105
Abbildung 70: Demonstratortest der Firma Klinger Schöneberg GmbH [BWK+20] 106
Abbildung 71: Einfluss des Beladungsdrucks auf die Schaltmomente der Demonstratoren [BWK+20] 107
Abbildung 72: Schichtstrukturen der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22] 112
Abbildung 73: Mikrohärtewerte der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22] 113
Abbildung 74: Oberflächenrauheit der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr im Spritzzustand [BWB+22] 114
Abbildung 75: Phasenzusammensetzung der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22] 115
Abbildung 76: Verschleißkoeffizienten der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22] 116
Abbildung 77: Verschleißspuren der HVAF-gespritzten Feinstpulverbeschichtungen aus WC/CoCr [BWB+22] 117

Abbildung 78: Stromdichte-Potential-Kurven in 5%-NaCl-Lösung der Beschichtungen $W_{fst}16$ und W1 mit Angabe des Ruhepotential $E_R$ und der Korrosionsstromdichte $i_{korr}$ sowie Querschliffbilder nach dem Test nach [BHB+23] 118
Abbildung 79: HVAF-gespritzte WC/CoCr + 10 hBN Feinstpulverbeschichtung 125

B1: Ramanspektroskopischer Nachweis von hBN am Verschleißspurrand der Beschichtung $WB_g2$ nach dem Stift-Scheibe-Versuch gegen $Al_2O_3$ 162

## 12.2 Tabellenverzeichnis


| | | |
|---|---|---|
| Tabelle 1: | Übersicht auftraggeschweißter Schichtsysteme im Armaturenbau | 24 |
| Tabelle 2: | Übersicht von PVD- und CVD-Schichtsystemen im Armaturenbau | 26 |
| Tabelle 3: | Übersicht von thermisch gespritzten Beschichtungen im Armaturenbau | 27 |
| Tabelle 4: | Vergleich von verschiedenen TS-Verfahrensvarianten nach [GAG+20, VB03, VB06, BÖK+17] | 30 |
| Tabelle 5: | Verwendete Spritzzusatzwerkstoffe einschließlich Partikelgrößenverteilung, Morphologie, Hersteller und Herstellerbezeichnung | 46 |
| Tabelle 6: | Zusammensetzungen der untersuchten Beschichtungen | 47 |
| Tabelle 7: | Prozessparameter P0 und P1 für HVOF-gespritzte WC/CoCr-Beschichtungen auf Basis einer Partikelfraktion von f = -45 +15 µm | 48 |
| Tabelle 8: | Parametersatz und resultierende Partikelcharakteristiken der Beschichtungen aus WC/CoCr + hBN | 52 |
| Tabelle 9: | Beschichtungsparameter: UHVOF-Beschichtungen aus WC/CoCr (-23+10 µm) | 56 |
| Tabelle 10: | Prozessparameter P10 bis P12 für $Cr_3C_2$/NiCr Beschichtungen | 58 |
| Tabelle 11: | Parametersätze der Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr + hBN | 61 |
| Tabelle 12: | Prüfparameter zur Bestimmung der Abrasionsbeständigkeit im Stift-Scheibe-Tribometer | 76 |
| Tabelle 13: | Ausgewählte Beschichtungen für tribologische Untersuchungen mit reduziertem Abstraktionsgrad | 88 |
| Tabelle 14: | Parameter des tribologischen Tests mit reduziertem Abstraktionsgrad | 89 |
| Tabelle 15: | Ausgewählte Beschichtungen für tiefergehende Analysen | 92 |
| Tabelle 16: | Untersuchungsparameter der elektrochemischen Korrosionsprüfungen | 94 |
| Tabelle 17: | Prüfparameter der Erosionsversuche | 100 |
| Tabelle 18: | Prüfparameter der Kavitationsversuche | 102 |
| Tabelle 19: | Prüfstufen des Demonstratorprüfstands | 106 |
| Tabelle 20: | Maximalwerte der Schaltmomente beim Öffnen $M_ö$ und Schließen $M_S$ der zugehörigen Prüfstufe | 108 |
| Tabelle 21: | Konstante Prozessparameter der WC/CoCr-Feinstpulverbeschichtungen | 111 |
| A1: | Prozessparameter der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr | 159 |

| | | |
|---|---|---|
| A2: | Prozessparameter der UHVOF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr | 159 |
| A3: | Prozessparameter der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr | 160 |
| A4: | Prozessparameter der HVAF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr | 161 |
| A5: | Verwendete Karten für XRD-Analysen | 161 |

## 12.3 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---|---|
| APS | Atmosphärisches Plasmaspritzen |
| $B_f$ | feines hexagonales Bornitrid mit einer Partikelfraktion von f = -27 + 4 µm |
| $B_g$ | grobes hexagonales Bornitrid mit einer Partikelfraktion von f = -99 + 12 µm |
| Bil. | Billionen (x$10^{12}$) |
| C | Basiswerkstoff aus $Cr_3C_2$/NiCr mit einer Partikelfraktion von f = -45 + 23 µm |
| $Cr_3C_2$/NiCr | Verbundwerkstoff aus Chromkarbiden, die in einer Matrix aus Nickelchrom eingebunden sind |
| CVD | Chemische Gasphasenabscheidung |
| d.h. | das heißt |
| DLC | Diamantähnliche Kohlenstoffschichten |
| DVGW | Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches |
| DVS Merkblatt | Merkblatt des Deutschen Verbandes für Schweißen und verwandte Verfahren e.V. |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| engl. | englisch |
| et al. | und andere |
| hBN | hexagonales Bornitrid |
| HVAF | luftbasiertes Hochgeschwindigkeitsflammspritzen |
| HVOF | sauerstoffbasiertes Hochgeschwindigkeitsflammspritzen |
| ID | Industriebeschichtung des Demonstrators |
| JPDS | Gemeinsamer Ausschuss für Pulverbeugungsnormen (engl. Joint Committee on Powder Diffraction Standards |
| LA | Laserauftragschweißen |
| LM | Lichtmikroskopie |
| max. | maximal |
| Mio. | Millionen (x$10^6$) |
| Mrd. | Milliarden (x$10^9$) |
| Ni-C | nickelumhülltes Graphit |
| P | Prozessparameter |
| PFA | Perfluoralkoxy |
| PTA | Plasma-Pulver-Auftragschweißen |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| PVD | Physikalische Gasphasenabscheidung |

| | |
|---|---|
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RT | Raumtemperatur |
| TS | Thermisches Spritzen |
| UHVOF | Ultra- Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Sauerstoff |
| vgl. | vergleiche |
| W | Basiswerkstoff aus WC/CoCr mit einer Partikelfraktion von f = -42 + 22 µm |
| WC/CoCr | Verbundwerkstoff aus Wolframkarbiden, die in einer Matrix aus Kobaltchrom eingebunden sind |
| $W_f$ | Basiswerkstoff aus WC/CoCr mit einer Partikelfraktion von f = -23 + 10 µm |
| $W_{fst}$ | Basiswerkstoff aus WC/CoCr mit einer Partikelfraktion von f = -14 + 7 µm |
| XRD | Röntgenografische Phasenanalyse |
| z.B. | zum Beispiel |
| 3D | dreidimensional |

## 12.4 Formelzeichen

| | |
|---|---|
| $A_P$ | Prüffläche |
| d | Durchmesser |
| $d_a$ | Außendurchmesser |
| $d_{hkl}$ | Netzebenenabstand |
| $d_N$ | Nenndurchmesser |
| $\dot{E}$ | Potentialvorschub |
| $E_R$ | Ruhepotential |
| f | Frequenz, Partikelgrößenverteilung |
| F | Kraft |
| $F_N$ | Normalkraft |
| $F_R$ | Reibungskraft |
| h | Hubweg |
| HV | Mikrohärtewert nach Vickers |
| i | Stromdichte |
| $i_{Korr}$ | Korrosionsstromdichte |
| I | Stromstärke |
| K | Verschleißkoeffizient |
| L | Laufstrecke |
| m | Gewicht |
| $\dot{m}$ | Auftragsrate |
| M | Schaltmoment |
| $M_Ö$ | Schaltmoment zum Öffnen |
| $M_S$ | Schaltmoment zum Schließen |
| n | Zyklenzahl |
| p | Drucke, Flächenpressung |
| $p_H$ | Hertz'sche Flächenpressung |
| R | Reibradius |
| Ra | Mittenrauwert |
| s | Spritzabstand |
| t | Zeit |
| T | Temperatur |
| $T_P$ | Partikeltemperatur |
| v | Geschwindigkeit |
| V | Spannung |
| $v_P$ | Partikelgeschwindigkeit |

| | |
|---|---|
| $v_{Rel}$ | Relativgeschwindigkeit |
| $W_q$ | Planimetrische Verschleißfläche |
| $W_V$ | Verschleißvolumen |
| α | Flächenwinkel |
| β | Hubwegversatz |
| Θ | Ausfallwinkel der Röntgenstrahlen bei XRD-Analysen |
| λ | Wellenlänge |
| $\lambda_{OK}$ | Verbrennungsluftzahl |
| μ | Reibungskoeffizient |
| ρ | Dichte |
| ω | Massenanteil |
| Ω | Einfallwinkel der Röntgenstrahlen bei XRD-Analysen |

# 13 Anhang

A1: Prozessparameter der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr

Konstante Parameter

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Prozess | HVOF | Pulvermassenfluss [g/min] | 50 |
| Trägergas [SLPM] | 8 | Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 |
| Lambda [-] | 1,1 | Düsendurchmesser/-länge [mm/mm] | 11/150 |
| Meanderbreite [mm] | 5 | Düsenform | konisch |

Parametersatz spezifisch

| Parameter-satz | Spritz-abstand [mm] | Kerosin [l/h] | Sauerstoff [SLPM] | Partikelcharakteristika Geschwindigkeit [m/s] | Temperatur [°C] |
|---|---|---|---|---|---|
| P0 | 400 | 24 | 900 | | |
| P1 | 350 | 24 | 900 | 750,4 ± 12,4 | 2.007 ± 28,0 |
| P2 | 350 | 21 | 800 | 699,8 ± 14,0 | 1.924,2 ± 14,0 |
| P3 | 350 | 19 | 700 | 591,2 ± 27,4 | < 1.900 |

A2: Prozessparameter der UHVOF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr

Konstante Parameter

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Prozess | UHVOF | Pulvermassenfluss [g/min] | 50 |
| Trägergas [SLPM] | 8 | Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 |
| Meanderbreite [mm] | 5 | Düsendurchmesser/-länge [mm/mm] | 8,3/100 |
| | | Düsenform | Laval |

Parametersatz spezifisch

| Parametersatz | Spritzabstand [mm] | Kerosin [l/h] | Sauerstoff [SLPM] |
|---|---|---|---|
| P4 | 300 | 24 | 900 |
| P5 | 350 | 24 | 900 |
| P6 | 400 | 24 | 900 |
| P7 | 250 | 19 | 830 |
| P8 | 300 | 19 | 830 |
| P9 | 350 | 19 | 830 |

A3: Prozessparameter der HVOF-gespritzten Beschichtungen aus $Cr_3C_2$/NiCr

Konstante Parameter

| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Prozess | HVOF | Pulvermassenfluss [g/min] | 50 |
| Trägergas [SLPM] | 8 | Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 |
| Lambda [-] | 1,1 | Düsendurchmesser/-länge [mm/mm] | 11/150 |
| Meanderbreite [mm] | 5 | Düsenform | konisch |

Parametersatz spezifisch

| Parameter-satz | Spritz-abstand [mm] | Kerosin [l/h] | Sauerstoff [SLPM] | Partikelcharakteristika Geschwindigkeit [m/s] | Temperatur [°C] |
|---|---|---|---|---|---|
| P1 | 350 | 24 | 900 | 446,0 ± 25,4 | 2.161,6 ± 6,5 |
| P2 | 350 | 21 | 800 | 432,7 ± 13,7 | 2.197,2 ± 17,4 |
| P3 | 350 | 19 | 700 | 396,6 ± 11,6 | 2.217,2 ± 14,3 |
| P10 | 300 | 24 | 900 | 500,4 ± 21,3 | 2.196,1 ± 4,3 |
| P11 | 350 | 24 | 900 | 446,0 ± 25,4 | 2.161,6 ± 6,5 |
| P12 | 400 | 24 | 900 | 425,6 ± 22,4 | 2.272,4 ± 15,7 |

A4: Prozessparameter der HVAF-gespritzten Beschichtungen aus WC/CoCr

Konstante Parameter

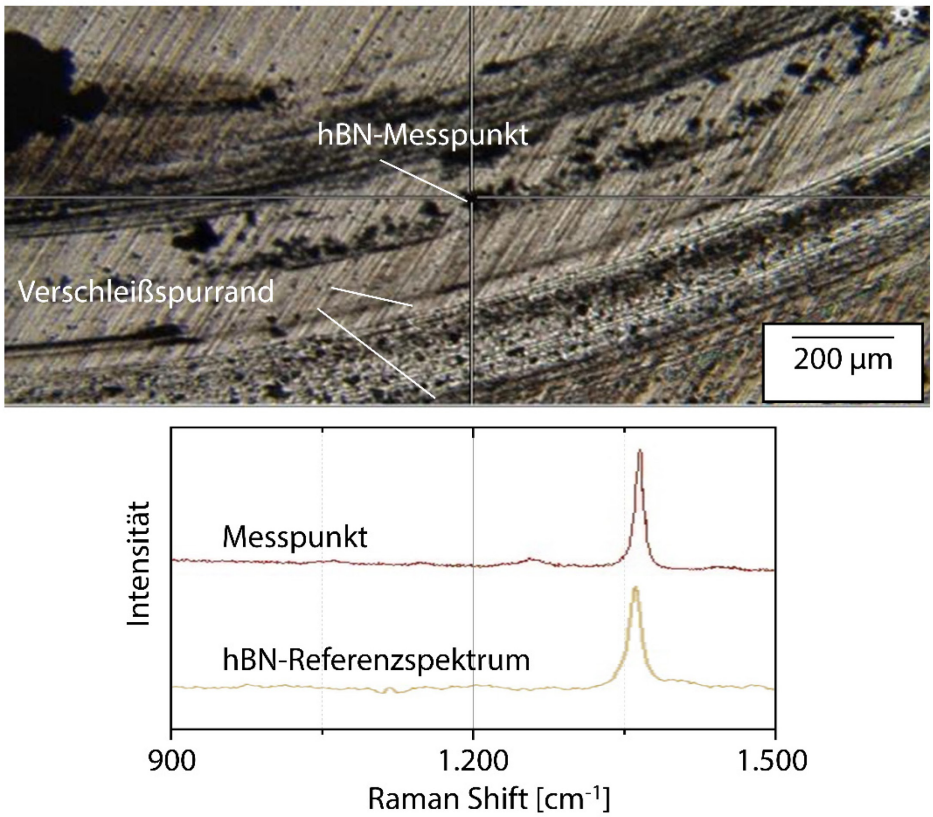
| Parameter | Wert | Parameter | Wert |
|---|---|---|---|
| Prozess | HVAF | Pulvermassenfluss [g/min] | 50 |
| Meanderbreite [mm] | 5 | Robotergeschwindigkeit [mm/s] | 1.000 |
| Luftdruck [MPA] | 0,62 | Propandruck | 0,55 |

Parametersatz spezifisch

| Parametersatz | Spritzabstand [mm] | Wasserstoffvolumenstrom [SLPM] |
|---|---|---|
| P13 | 225 | 17,5 |
| P14 | 275 | 7,1 |
| P15 | 275 | 27,9 |
| P16 | 175 | 7,1 |
| P17 | 175 | 27,9 |

A5: Verwendete Karten für XRD-Analysen

| Phase | Kartennummer | Phase | Kartennummer |
|---|---|---|---|
| WC | JCPDS: 00-051-0939 | hBN | JCPDS: 01-076-9893 |
| $W_2$ | JCPDS: 01-079-0743 | Ni | JCPDS: 00-004-0850 |
| $Co_3W_3C$ | JCPDS: 00-006-0639 | C (Graphit) | JCPDS: 00-056-0159 |
| W | JCPDS: 00-047-1319 | $Cr_3C_2$ | JCPDS: 01-071-2287 |
| $CoCr_2O_4$ | JCPDS: 01-078-0711 | $Cr_7C_3$ | JCPDS: 00-036-1482 |
| CoCr | JCPDS: 01-071-7109 | $Cr_{23}C_6$ | JCPDS: 00-035-0783 |




B1: Ramanspektroskopischer Nachweis von hBN am Verschleißspurrand der Beschichtung $WB_g2$ nach dem Stift-Scheibe-Versuch gegen $Al_2O_3$

**In der Schriftenreihe Oberflächentechnik des Instituts für Oberflächentechnik der RWTH Aachen sind bisher erschienen:**

---

Band 1: Seemann, Klaus: Vorhersage von Prozess- und Schichtcharakteristiken beim atmosphärischen Plasmaspritzen mittels statistischer Modelle und neuronaler Netze

Band 2: Parco, Maria: Thermische Beschichtung von Leichtbaulegierungen aus Magnesium zum Verschleiß- und Korrosionsschutz

Band 3: Bobzin, K. (Hrsg.): Oberflächentechnik Jahrbuch 2004/2005

Band 4: Bobzin, K. (Hrsg.): 1. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2006

Band 5: Nickel, Reimo: Die beschichtungsprozessabhängige Materialmodellierung von EB-PVD- und APS-Wärmedämmschichten

Band 6: Ernst, Felix: Qualitätskontrolle auf Basis optischer Prozessdiagnostik und neuronaler Netze beim Thermischen Spritzen

Band 7: Maes, Michel: Gepulste Abscheidung von (Cr,Al)N PVD-Niedertemperaturschichtsystemen für Hochleistungsbauteile

Band 8: Bobzin, K. (Hrsg.): 2. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2007

Band 9: Hurevich, Vitalii: Einfluss einer Verschleißschutzschicht bei Skalierung des Bohrprozesses in den Mikrobereich

Band 10: Zwick, Jochen: Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Pulver für das Thermische Spritzen

Band 11: Comenares de Piñero, Carmen Leonor: Entwicklung nanostrukturierter PVD-Schichtsysteme für Zerspanung und Kaltumformung durch Einsatz der Pulstechnologie

Band 12: Bobzin, K. (Hrsg.): 3. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2008

Band 13: Bagcivan, Nazlim: Entwicklung von EB-PVD-Wärmedämmschichten auf Lanthanzirkonatbasis und gesputterten Oxidationsschutzschichten für den Einsatz auf intermetallischen Ni-Basislegierungen

Band 14: Richardt, Katharina: Eigenschaften und Potentiale Atmosphärischer Plasmaspritzsysteme

Band 15: Bobzin, K. (Hrsg.): 4. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2009

Band 16: Meeß, Rudolf: Entwicklung von Mikrowälzführungen

Band 17: Bobzin, K. (Hrsg.): 5. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2010

Band 18: Immich, Heinrich Philipp: Maßgeschneiderte oxidische und nitridische PVD-Werkstoffverbunde für metallische Werkzeuge in der Stahlformgebung

Band 19: Rojas Yoris,Yelena: Entwicklung von Lotwerkstoffen zum Vakuumlöten von Nickel- und Titanaluminiden

Band 20: Stephan Bolz: Abscheidung nanostrukturierter Verschleißschutzschichten für Zerspanwerkzeuge mittels Kathodenzerstäubung

Band 21: Daniel Parkot: Simulative und plasmadiagnostische Untersuchungen des Magnetron Sputterns

Band 22: Stefania Ferrara: Entwicklung von Weichaktivloten und Transient-Liquid-Phase-Lotsystemen für Mikrolötverbindungen im Bereich der Medizin und Luft- und Raumfahrt

Band 23: Bobzin, K. (Hrsg.): 6. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2011

Band 24: Nils Kopp: Reactive Air Brazing

Band 25: Mara Ewering: Synthese, thermische Stabilität und tribologisches Verhalten nanokristalliner gamma-$Al_2O_3$-Schichten für die Zerspanung

Band 26: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 7. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2012

Band 27: Konstantinos-Dionysios Bouzakis, Kirsten Bobzin, Berend Denkena, Marion Merklein (Eds.): Proceedings of the 10th International Conference The "A" Coatings 2013

Band 28: Thomas Warda: Thermisch gespritzte eisenbasierte Feinstpulverschicht-systeme für Verschleiß- und Korrosionsschutzanwendungen

Band 29: Sebastian Theiß: Analyse gepulster Hochleistungsplasmen zur Entwicklung neuartiger PVD-Beschichtungen für die Kunststoffverarbeitung

Band 30: Marcel Pascal Schäfer: Modellierung, Simulation und Optimierung von kerosinbetriebenen HVOF-Beschichtungssystemen

Band 31: Sabrina Michelle Puidokas: Design of Highly Stressed Brazed Joints

Band 32: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 8. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2013

Band 33: Hasan Koray Yilmaz: Untersuchung der Einflussgrößen auf das Reibverhalten von Kohlenstoffschichten in geschmierten Tribosystemen

Band 34: Raphael Weiß: Entwicklung und Untersuchung mehrlagiger PVD-Kohlenstoff-schichten als Schutz vor tribologischer und korrosiver Beanspruchung

Band 35: Ivica Petković: Modellierung und Simulation als Werkzeug zur Verbesserung des APS-Prozesses mittels Mehrlichtbogen-Plasmagenerator

Band 36: Markus Brühl: Elektromagnetische Eigenschaften von thermisch gespritzten ferromagnetischen Schichten

Band 37: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 9. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2014

Band 38: Tobias Münstermann: Synthese, Charakterisierung und Qualifizierung von MSIP-Edelmetallbeschichtungen für das Präzisionsblankpressen von Glas

Band 39: Marc-Manuel Matz: Lichtbogendrahtspritzen zur Armierung der ersten Kolbennut für moderne Verbrennungsmotoren

Band 40: Thomas Schläfer: Entwicklung von Verfahren zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit von thermisch gespritzten Zylinderlaufbahnen

Band 41: Baycan Yildirim: Mehrlagige EB-PVD-Wärmedämmschichten auf Basis von Seltenerdoxiden

Band 42: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 10. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2015

Band 43: Ricardo Henrique Brugnara: Hochtemperaturaktive HPPMS-Verschleißschutzschichten durch Bildung reibmindernder Magnéli-Phasen im System (Cr,Al,X)N

Band 44: Mehmet Öte: Understanding Multi-Arc Plasma Spraying

Band 45: Martin Hilaire Djoufack: Tribological Evaluation of Hydrogenated a-C:H and Hydrogen-free ta-C Diamond-like Carbon Coatings in Diesel Lubricated Model Tests

Band 46: Leander Schramm: Development of a Robust Cylinder Bore Coating Process and Investigation of Different Feedstock Materials

Band 47: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 11. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2016

Band 48: Tobias Brögelmann: Reibungsreduzierung durch gradierte diamantähnliche Kohlenstoffschichten a-C:H:Zr und a-C:H:Ti in EHD-Kontakten des Automobilantriebsstrangs

Band 49: Christiane Schulz: Thermisch gespritzte ZnMgAl-Schichten als Korrosionsschutz in chloridhaltiger Atmosphäre

Band 50: Thomas Frederik Linke: Entwicklung eines thermisch gespritzten Oxidationsschutzsystems zur Erhöhung der Lebensdauer von γ-Titanaluminiden

Band 51: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 12. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2017

Band 52: Serhan Bastürk: Oxidische und sulfidische HPPMS-Beschichtungen für den Einsatz in der Zerspan- und Umformtechnik

Band 53: Stefanie Wiesner: Einfluss der Ag-Basislote auf das Alterungsverhalten reaktiv gelöteter Verbunde aus Keramik und Metall

Band 54: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 13. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2018

Band 55: Mostafa Arghavani: Elastic-Plastic Deformation and Cracking Behavior of Thin Hard Chromium-Based Coatings

Band 56: Martin Gottfried Engels: Korrelation von Plasma- und Schichteigenschaften bei der reaktiven Plasmasynthese von Hartstoffschichten

Band 57: Xifang Liao: Metallisierung von Kunststoffbauteilen mittels In-Mold-Metal-Spraying

Band 58: Martin Andreas Knoch: Korrosionsverhalten thermisch gespritzter ZnAl15-Korrosionsschutzschichten

Band 59: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 14. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2019

Band 60: Nathan C. Kruppe: Entwicklung hybrider PVD-Prozesse zur Abscheidung nanostrukturierter, oxinitridischer Hartstoffschichten

Band 61: Jan Sommer: HVAF-gespritzte FeCr25B5-Beschichtungen für den Verschleiß- und Korrosionsschutz

Band 62: Tiancheng Liang: Schichtentwicklung zum Oxidationsschutz von Titanaluminiden mittels HS-PVD

Band 63: Christian Kalscheuer: Entwicklung triboaktiver (Cr,Al,X)N-Beschichtungen für den Einsatz auf Maschinenelementen

Band 64: Matthias Thiex: Wechselwirkungen zwischen gradierten diamantähnlichen Kohlenstoffschichten und additivierten Schmierstoffen

Band 65: Tim Denis Stefan Königstein: Eisenbasierte, teilamorphe Hochleistungsbeschichtungen

Band 66: Mona Naderi: Nitride and Oxynitride High Performance PVD Hard Coatings with Laser-processed Surfaces

Band 67: Martin Welters: Potenzial der High-Speed Physical Vapour Deposition Technologie zur Abscheidung oxidischer Werkzeugbeschichtungen

Band 68: Leonid Gerdt: Beschichtungen für das Druckgießen von stoffschlüssigen Hybridbauteilen aus Aluminiumguss und Stahlblech

Band 69: Wolfgang Maximilian Wietheger: Maßgeschneiderte Gleitlagerbeschichtungen für hochbelastete Lagerstellen durch Thermisches Spritzen

Band 70: Ilkin Alkhasli: Multiscale Modelling of Plasma Spraying

Band 71: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 15. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2021

Band 72: Julian Hebing: Ti-Impfen von Ni-Basisloten zur Steigerung der Präzision im Lötgut

Band 73: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 16. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium 2022

Band 74: Seyed Ruhollah Dokhanchi: Towards Digital Shadow in Plasma Spraying

Band 75: Marco Carlet: Potentiale oxinitridischer PVD-Hartstoffschichten für Zerspanwerkzeuge

Band 76: Kirsten Bobzin (Hrsg.): 17. Aachener Oberflächentechnik Kolloquium

Band 77: Andreas Schacht: Thermisch gespritzte Heizschichten für das Kunststoffspritzgießen

Band 78: Hendrik Heinemann: Plasmaspritzen mit einem kaskadierten Einzellichtbogen

Band 79: Marvin Schulz: Metallisch dichtende Beschichtungen im Armaturenbau