

**Entwicklung abrasionsbeständiger
Metallmatrix-Verbundwerkstoffe auf Eisenbasis mit
ionisch-kovalenten Hartstoffen unter Betrachtung der
Metall-Keramik-Interaktion**

Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur

der

Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von

M. Sc. Sebastian Brust
aus Wuppertal

Bochum 2017

Dissertation eingereicht am:	14.11.2017
Tag der mündlichen Prüfung:	23.01.2018
Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. W. Theisen
Zweitgutachter:	PD Dr. M. Bram

ISBN: 978-3-943063-29-5

© 2017

Eigenverlag des Lehrstuhls Werkstofftechnik
der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichnungs- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. *DIN*, *VDI*, *VDE*) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständige Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen. Für die Möglichkeit in verschiedenen Projekten zu arbeiten, über die daraus entstandenen Themenstellungen zu promovieren sowie zur Übernahme des Erstreferats und den fachlichen Anregungen danke ich ihm. Herrn PD Dr. Martin Bram danke ich für die Übernahme des Koreferats. Im Besonderen danke ich auch Herrn Dr.-Ing. Arne Röttger für die fachlichen Themenstellungen, die stets intensive Betreuung und Diskussionsbereitschaft sowie für die Durchsicht des Manuskripts.

Eine Vielzahl von Studenten haben durch Bewältigung des hohen experimentellen Aufwands zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders sei hier zunächst den studentischen Hilfskräften Herrn M.Sc. Dominik Bartsch, Herrn B.Sc. Nick Hantke, Frau M.Sc. Iuliia Pozdnikova, Herrn DongGeun Seong und Herrn S M Amanullah für ihren unermüdlichen Einsatz und hohe Zuverlässigkeit gedankt. Darüber hinaus sei allen Semester-, Bachelor- und Masterarbeitern für die Durchführung zahlreicher Experimente gedankt. Namentlich sind dies Herr M.Sc. Christoph Klaus Jäger, Herr M.Sc. Erkan Usta, Herr M.Sc. Florian Waltke, Herr M.Sc. Janis Kimm, Herr M.Sc. Joel Pohl, Herr B.Sc. Julian Hunfeld, Herr B.Sc. Felix Dunio, Frau B.Sc. Betül Öcal, Herr B.Sc. Roman Kalteis, Herr B.Sc. Christian Schäumer, Herr B.Sc. Nick Hantke, Herr B.Sc. Maximilian Claus und Herr B.Sc. Aydin Ünlü.

An der Durchführung von Experimenten und am Aufbau von experimentellen Anlagen waren außerdem einige technische Angestellte des Lehrstuhl Werkstofftechnik beteiligt. Für ihre Hilfe sei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Klaus Bambauer, Herrn Mike Bendert, Herrn Peter Borowiak, Frau Claudia Brügge, Herrn Udo Föckeler, Frau Cornelia Hasenfratz, Herrn Christopher Maus, Frau Corinna Rademacher und Herrn Christian Schollmeier gedankt. Den Herrn Dr. Detlef Rogalla und Dr.-Ing. Michael Kieschnick vom RUBION der Ruhr-Universität Bochum danke ich für die Durchführung der NRA- und RBS-Messungen und der Hilfe bei der Auswertung und Herrn Csaba Szendy sowie dem Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der Technischen Universität Dortmund für die Durchführung der PVD-Beschichtungen. Für die Herstellung von Proben und der Unterstützung bei mechanischen Arbeiten sei der ganzen Institutswerkstatt gedankt, im Besonderen den Herren Christian Gramann, Ralf Engelke und Achim Lahn.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) danke ich für die finanzielle Förderung im Projekt „SubsTungs - Substitution von Wolfram in Verschleißschuttschichten“ sowie den beteiligten Projektpartnern DURUM Verschleißschutz GmbH, Reiloy Metall

GmbH, RWE Power AG, Brandenburgische Technische Universität, Vattenfall Europe & Mining GmbH, Impuls Verschleißtechnik GmbH und Eldec Schwenk Induction GmbH für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Ebenso sei dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) für die Förderung der Projekte „Entwicklung neuartiger hartstoffverstärkter Verschleißkomponenten für hochkomplexe Zerkleinerungsaufgaben“ und „Entwicklung eines innovativen Herstellungsverfahrens für hochfeste und dynamisch belastbare Gussteile mit Vibrationsunterstützung“ sowie der HARDTOP Gießereitechnologie GmbH für die ebenso erfolgreiche Zusammenarbeit gedankt.

Den Herrn Dr.-Ing. Philipp Niederhofer, Dr.-Ing. Merlin Seifert und Prof. Eduard Hryha spreche ich meinen Dank aus für die Betreuung meiner Semester-, Bachelor- und Masterarbeiten, durch die ich viel von ihnen lernen durfte. Für die tolle gemeinsame Zeit, den lustigen Momenten, aber auch für die stetige fachliche Unterstützung danke ich allen Kollegen vom Lehrstuhl Werkstofftechnik. Insbesondere möchte ich mich bei Herrn M.Sc. Jonathan Lentz für die gemeinsamen Jahre im Büro, der daraus entstandenen Freundschaft sowie den fachlichen Anregungen bedanken.

Mein ebenso großer Dank gilt den Herrn B.Eng. Magnus Braam und B.A. PK Andre Poschmann sowie dem gesamten CCB-Team für die stets lustige Ablenkung und kompetente Beratung in besonderen Lebenslagen. Zuletzt möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung in all den vergangenen Jahren bedanken, insbesondere bei Frau Ann-Christine Baasch für ihre liebevolle Art, stetige Unterstützung und große Geduld in den letzten Monaten der Fertigstellung dieser Arbeit.

Erklärung

An der Ruhr-Universität Bochum studiert eine Vielzahl an Studenten in einem der drei Studiengänge der Fakultät Maschinenbau (Maschinenbau, Umwelttechnik und Ressourcenmanagement, Sales Engineering and Product Management). Im Rahmen der Prüfungsordnungen dieser Studiengänge sind jeweils mehrere schriftliche Arbeiten, namentlich Semester-, Projekt-, Bachelor- und Masterarbeiten, von jedem einzelnen Studenten anzufertigen. Diese müssen von den wissenschaftlichen Mitarbeitern der Fakultät Maschinenbau betreut werden. Folglich werden häufig an die Art der Arbeit angepasste Arbeitspakete der vom Wissenschaftler zu leistenden Forschung an die Studenten delegiert. Dies geschah auch im Rahmen dieser Arbeit. Dies hat zur Folge, dass ein Teil der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse von Studenten gewonnen und zuvor in den studentischen Arbeiten beschrieben wurde. Die Betreuung der studentischen Arbeiten ist für den wissenschaftlichen Mitarbeiter mit einem hohen Arbeitsaufwand verbunden, weil nach der Auslegung der Arbeit auch die Planung, Durchführung und Auswertung von Versuchen stets begleitet werden muss. Zusätzlich werden teilweise vom wissenschaftlichen Mitarbeiter aufgenommene Ergebnisse zur Auswertung für die studentischen Arbeiten zur Verfügung gestellt. Auch bei der schriftlichen Ausarbeitung werden studentische Arbeiten u. a. durch Erläuterungen, Anmerkungen und Korrekturen nachhaltig vom Betreuer beeinflusst. Da studentische Arbeiten hochschulweit veröffentlicht werden, gilt stets der Student als Urheber seiner schriftlichen Ausarbeitung. Dies hat jedoch zur Folge, dass der betreuende Wissenschaftler ggf. seine Ergebnisse nicht wie üblich frei verwenden kann, was auch die Dissertationsschrift einschließt. Am Lehrstuhl Werkstofftechnik müssen Verfasser studentischer Arbeiten daher eine Erklärung unterzeichnen, die dem jeweiligen Betreuer die Nutzung der Ergebnisse erlaubt, wobei wörtliche Zitate ordnungsgemäß gekennzeichnet werden müssen. Da die rechtliche Lage in diesem Zusammenhang jedoch nicht hinreichend genau geklärt ist, werden nachfolgend alle studentischen Arbeiten genannt, deren Ergebnisse teilweise Einzug in diese Dissertationsschrift gefunden haben:

Waltke, F.: Reaktives Flüssigphasensintern zur Herstellung von Fe-Basis MMCs mit ionischen Hartstoffen, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2014

Jäger, C. K.: Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme einer CVD-Anlage zur Beschichtung planarer und partikelförmiger Hartstoffe, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2015

Hunfeld, J.: Einfluss der Prozessparameter auf die Eigenschaften per CVD abgeschiedener TiN-Schichten, Semesterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2015

Dunio, F.: Charakterisierung einer neuen Fe-Basishartlegierung mit reaktiven Elementen zur Einbindung oxidischer Hartstoffe, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2015

Kalteis, R.: Hochtemperaturstabilität von Ti- und TiN-Dünnschichten auf Al_2O_3 , ZrO_2 und SiC, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2015

Schäumer, C.: Literaturrecherche zum stoffschlüssigen Verbinden von Keramiken mit Metallen, Semesterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2016

Öcal, B.: Charakterisierung einer weiterentwickelten Fe-Basishartlegierung mit reaktiven Elementen zur Einbindung oxidischer Hartstoffe, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2016

Unlü, A.: Charakterisierung einer neuen hochmanganhaltigen Fe-Basishartlegierung mit reaktiven Elementen zur Einbindung oxydischer Hartstoffe, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2016

Usta, E.: Einfluss der Legierungselemente auf die Benetzbarkeit und Grenzflächenreaktion von Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Titannitrid mit hochlegierten Stählen, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2016

Kimm, J.: Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen von Eisen- und Nickelbasislegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 , Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Hantke, N.: Beschichtung von SiC mit TiN zur Nutzbarmachung als Hartstoffverstärkung in Fe- und Ni-Basis MMCs, Semesterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Claus, M.: Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit oxidpartikelverstärkter Fe-Basis MMCs mittels Nanoritzen, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Pohl, J.: Messung der Einflusses der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten hoch-

legierter Stahlschmelzen auf Aluminium- und Zirkoniumoxid und der daraus resultierenden Grenzflächenreaktionen, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Unlü, A.: Herstellung von SintClad-Schichten auf Fe-Basis mit Oxidpartikelverstärkung, Semesterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Alle rasterelektronenmikroskopischen Bilder dieser studentischen Arbeiten wurden vom Autor dieser Arbeit gemeinsam mit den Studenten für deren schriftliche Ausarbeitungen erstellt. Die entsprechenden Bildrechte sind dabei an die Studenten übergegangen. Aus diesem Grund sind Bilder und Grafiken, die ohne weitere Bearbeitung aus diesen studentischen Arbeiten übernommen wurden, ordnungsgemäß zitiert. In den öffentlich geförderten Forschungsprojekten bestand weiterhin die Anforderung die erhobenen Ergebnisse in international einsehbaren Zeitschriften zu veröffentlichen und somit einem breiten Publikum sichtbar zu machen. Die dort veröffentlichten Bilder dürfen weiterhin für Dissertationsschriften verwendet werden, die Bildrechte gehen jedoch an die jeweiligen Verlage über. Aus diesem Grund sind auch die in Veröffentlichungen genutzten Bilder (auch bei Übersetzung englisch-deutsch) ordnungsgemäß zitiert. Alle Veröffentlichungen sind zusätzlich im Anschluss an das Literaturverzeichnis am Ende dieser Arbeit aufgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	XI
1 Einleitung und Stand der Forschung	1
1.1 Motivation: kritische Rohstoffe und ressourceneffiziente Werkstoffe	1
1.2 Werkstoffe gegen abrasiven Verschleiß	3
1.2.1 Verschleiß	3
1.2.2 Abrasionsbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffe	6
1.3 Alternative Hartstoffe für verschleißbeständige Verbundwerkstoffe	14
1.3.1 Auswahl alternativer Hartstoffe	14
1.3.2 Verschleißbeständige Fe-Basis Verbundwerkstoffe mit ionisch-kovalenten Hartstoffen	16
1.4 Verbinden von Metallen mit Keramiken	20
1.4.1 Oberflächenmetallisierung	20
1.4.2 Aktivlöten	22
1.5 Forschungsbedarf und Aufgabenstellung	23
1.5.1 Entwicklung, Herstellung und Analyse neuartiger Verbundwerkstoffe	25
1.5.2 Analyse der Metall-Keramik-Interaktionen	27
1.5.3 Anwendung auf technologische Applikationen	29
2 Grundlagen	31
2.1 Thermodynamik und thermodynamische Simulation	31
2.2 Chemische Bindungsstrukturen und Grenzflächen	33
2.2.1 Chemische Bindungen	33
2.2.2 Grenzflächen	34

2.3	Benetzung bei hoher Temperatur	36
2.3.1	Physikalische Benetzung	36
2.3.2	Reaktive Benetzung	38
2.3.3	Messung der Benetzungsparameter	40
2.4	Dünnschichttechnologien	42
2.4.1	Physikalische Gasphasenabscheidung	43
2.4.2	Chemische Gasphasenabscheidung	45
2.4.3	Dünnschichtabscheidungen auf Partikeln	50

3 Experimentelle Methoden 53

3.1	Verwendete Werkstoffe	53
3.1.1	Metallpulver	53
3.1.2	Keramikpartikel	54
3.1.3	Keramiksubstrate	54
3.2	Herstellung und Analyse von Dünnschichten	55
3.2.1	Chemische Gasphasenabscheidung von Titannitrid	55
3.2.2	Physikalische Gasphasenabscheidung von Titan	58
3.2.3	Thermische Auslagerung	58
3.2.4	Ionenstrahlspektrometrie	58
3.2.5	Röntgendiffraktometrie	59
3.2.6	Metallographie und Mikroskopie	59
3.3	Thermodynamische Berechnungen	60
3.4	Herstellung und Analyse von Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffen . . .	61
3.4.1	Differenzthermoanalyse	61
3.4.2	Partikelgrößenanalyse	61
3.4.3	Sinterversuche	61
3.4.4	Dichtemessung und Porositätsbestimmung	62
3.4.5	Funkenspektrometrie	63
3.4.6	Dilatometrie	63
3.5	Benetzungsversuche	63
3.5.1	Probenvorbereitung	64
3.5.2	Ex-situ Benetzungsversuche	65
3.5.3	In-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung	66

3.6	Tribo-mechanische Untersuchungen	68
3.6.1	Makrohärtemessung	68
3.6.2	Instrumentierte Eindringprüfung	68
3.6.3	Nanoritzen	69
3.6.4	3-Punkt-Biegeversuch	70
4	Ergebnisse	71
4.1	Metallisieren von Hartstoffen	71
4.1.1	Analyse der Ti- und TiN-Dünnschichten im beschichteten Zustand . .	72
4.1.2	Analyse der Ti- und TiN-Dünnschichten nach thermischer Auslagerung	73
4.1.3	Beschichten von Hartstoffpartikeln	78
4.2	Entwicklung und Charakterisierung von Aktivsinterlegierungen	81
4.2.1	Thermodynamische Berechnungen zur Legierungsentwicklung	82
4.2.2	Charakterisierung der Pulver im Ausgangszustand	83
4.2.3	Analyse der Sinterverhalten und der resultierenden Gefüge	83
4.3	Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Hartlegierungen auf keramischen Oberflächen	85
4.3.1	In-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen	86
4.3.2	Ex-situ Benetzungsversuche	89
4.4	Analyse des Sinterverhaltens mit beschichteten und unbeschichteten Hartstoffen	91
4.4.1	Sinterversuche mit unbeschichtete AlZrO-Partikeln	91
4.4.2	Sinterversuche mit TiN-beschichteten AlZrO-Partikeln	93
4.4.3	Sinterversuche mit beschichteten und unbeschichteten SiC-Partikeln . .	94
4.5	Tribo-mechanische Untersuchungen	95
4.5.1	Makro- und Nanohärtemessungen	95
4.5.2	Ritzversuche	96
4.5.3	3-Punkt-Biegeversuche	97
5	Diskussion	99
5.1	Aktivsintern	100
5.1.1	Entwicklung von Aktivsinterlegierungen	100
5.1.2	Interaktionen zwischen Oxidkeramiken und Fe-Basislegierungen	105
5.1.3	SLPS oxidpartikelverstärkter Fe-Basis MMCs	113

5.2	Hartstoffmetallisierung	115
5.2.1	Beschichten von Hartstoffen mittels CVD	116
5.2.2	Dünnschicht-Keramik-Wechselwirkungen	123
5.2.3	Dünnschicht-Metall-Wechselwirkungen	129
5.2.4	SLPS mit TiN-beschichteten ionisch-kovalenten Hartstoffen	131
5.3	Bewertung der Hartstoffe und Hartverbundwerkstoffe	133
6	Technologische Anwendungen	139
6.1	Sinterbeschichten	140
6.2	Schleuderinnenbeschichten	142
6.3	Thermisches Spritzen	145
6.4	Gießinfiltration	147
7	Zusammenfassung	153
8	Ausblick	159
A	Tabellen	161
B	Bildanhang	177
	Literaturverzeichnis	279

Nomenklatur

Symbole

α_{th}	Thermischer Ausdehnungskoeffizient	$[\text{K}^{-1}]$
γ	Grenzflächenspannung	$[\text{J}/\text{m}^2]$
ρ	Dichte	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
ω	Kontaktwinkel	$[\circ]$
σ	Grenzflächenenergie	$[\text{J}/\text{m}^2]$
μ_r	Reibungskoeffizient	
a	Chemische Aktivität	$[\text{At.}\%]$
A	Querschnittfläche, Oberfläche	$[\text{mm}^2]$
A_v	Furchungsquerschnitt	$[\text{mm}^2]$
A_1, A_2	Querschnittflächen der Aufwölbungen neben der Furche	$[\text{mm}^2]$
d	Durchmesser	$[\text{mm}]$
E_i	Eindringmodul	$[\text{GPa}]$
f	Aktivitätskoeffizient	
f_{ab}	Verhältnis von Mikrospanen zu Mikropflügen	
F_N	Normalkraft	$[\text{N}]$
F_t	Tangentialkraft	$[\text{N}]$
g	Schwerebeschleunigung	$9,81 \text{ m/s}^2$
G	Gibbs-Energie	$[\text{J}]$
G_N	Gewichtskraft	$[\text{N}]$
H	Enthalpie	$[\text{J}]$

H_i	Eindringhärte	[MPa]
I	Elektrische Stromstärke	[A]
l	Länge	[mm]
K_C	Indentations-Bruchzähigkeit	[MPa·m ^{1/2}]
m	Masse	[kg]
ν	Querkontraktionszahl	
p	Druck	[bar]
Q	Elektrische Ladung	[Ah]
R	ideale Gaskonstante	8,314·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R_a	Mittenrauwert	[µm]
R_d	Verbleibende Ritztiefe	[nm]
S	Entropie	[J/K]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[°C]
T_{LIQ}	Liquidustemperatur	[°C]
T_{SOL}	Solidustemperatur	[°C]
U	Elektrische Spannung	[V]
V	Volumen	[mm ³]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[cm ³ /min]
W_a	Adhäsionsarbeit	[J/m ²]
W_i	Eindringarbeit	[J]
x	Stoffmengenanteil	

Abkürzungen

AlZrO	Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)
At.-%	Atomprozent
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft und Energie
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CALPHAD	CALculation of PHase Diagrams
CVD	Chemical Vapor Deposition (Chemische Gasphasenabscheidung)
DIN	Deutsches Institut für Normung
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EBS	Electron Backscatter Diffraction (Elektronenrückstreubeugung)
EDX	Energy Dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektrometrie)
EU	Europäische Union
HIP	Heißisostatisches Pressen
HTKWM	Hochtemperaturkontaktwinkelmessung
kfz	Kubisch-flächenzentriert
krz	Kubisch-raumzentriert
LB-ADSA	Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis
LiBo	Lichtbogendrahtspritzen
LPCVD	Low-Pressure CVD (Niederdruck-CVD)
LWT	Lehrstuhl Werkstofftechnik
Ma.-%	Massenprozent
MMC	Metal Matrix Composite (Metallmatrix-Verbundwerkstoff)
NiBSi	Ni-Basislegierung Ni3B3Si
NiCrSiFeB	Ni-Basislegierung Ni15Cr4Si4Fe3B1C
NRA	Nuclear Reaction Analysis (Nukleare Reaktionsanalyse)
OES	Optical Emission Spectrometry (Funkenspektrometrie)
OST	Optimale Sintertemperatur
PVD	Physical Vapor Deposition (Physikalische Gasphasenabscheidung)

RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry (Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie)
RE	Rückstreuelektronenkontrast
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RUB	Ruhr-Universität Bochum
SE	Sekundärelektronenkontrast
SLPS	Supersolidus Liquid-Phase Sintering (Supersolidus-Flüssigphasensintern)
ST1	Fe-Basislegierung X300CrVMoB13-10-3-2
ST1b	Fe-Basislegierung X340CrVMoB12-10-1-1
TL	Triple Line (Dreiphasenkontaktlinie)
Vol.-%	Volumenprozent
X210	Fe-Basislegierung X210CrNiBMo10-4-2-2
WSC	Wolframschmelzkarbid
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

Kapitel 1

Einleitung und Stand der Forschung

1.1. Motivation: kritische Rohstoffe und ressourceneffiziente Werkstoffe

Für die Herstellung hochtechnologischer Produkte ist eine zuverlässige Versorgung mit strategischen Rohstoffen für ein rohstoffarmes Land wie Deutschland von höchster Wichtigkeit. Diese Versorgungssicherheit wird jedoch zunehmend durch immer knapper werdende Ressourcen und einem global wachsendem Rohstoffverbrauch gefährdet [1]. Um eventuelle Versorgungsengpässe aufzudecken, wurden in verschiedenen nationalen und internationalen Studien Rohstoffe identifiziert, deren Versorgungssicherheit langfristig als kritisch eingestuft wird [2–4]. In der Abbildung B.1 ist das Ergebnis dieser Untersuchungen der Europäischen Kommission für das Jahr 2014 dargestellt. Die Abbildung zeigt das Versorgungsrisiko und die ökonomische Bedeutung für 54 nicht-energetische und nicht-landwirtschaftliche Rohstoffe, wobei alle als kritisch eingestuften Rohstoffe in der grau hinterlegten Fläche liegen. Das Versorgungsrisiko dieser Rohstoffe ergibt sich aus einer hohen Länderkonzentration der Förderstätten, einer geringen Rezyklierate und einer schlechten Substituierbarkeit.

Die Liste kritischer Elemente umfasst u.a. die schweren und leichten Elemente der Seltenen, welche von hoher technologischer Bedeutung für viele Schlüsseltechnologien in

der Halbleitertechnologie sowie für die Herstellung von Dauermagneten und Akkumulatoren sind. Auch die Übergangsmetalle der Platingruppe (PGM, engl.: Platin Group Metals) sowie Kobalt (Co), Niob (Nb) und Wolfram (W) wurden als kritisch eingestuft. Die PGMs haben vielfältige Einsatzgebiete u. a. aufgrund ihrer hohen Temperatur- und Oxidationsbeständigkeit sowie ihren katalytischen Eigenschaften. Das Element Co wird z. B. als Legierungselement zur Steigerung der Warmfestigkeit hochlegierter Stähle genutzt und für die Herstellung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren verwendet. Niob hat ebenso vielfältige Einsatzgebiete und wird u. a. als karbidbildendes Legierungselement in Stählen und als Katalysator verwendet.

Im Fokus des Interesses für diese Arbeit steht das Element Wolfram. China hatte in den Jahren 2000 bis 2011 einen weltweiten Förderanteil von 76 - 84 % an dem Rohstoff, womit eine Quasimonopolstellung Chinas auf dem Wolframmarkt einhergeht. Neben einer kritischen Versorgungslage mit teilweisen Lieferengpässen [5], führt die Marktsituation auch zu einer zunehmenden Verteuerung des Rohstoffs mit stark schwankenden Preisen. So hat sich z. B. der Preis für Wolframoxid (WO_3), welches eines der wichtigsten Rohstoffe für die Herstellung wolframhaltiger Produkte darstellt, in den Jahren 2009 bis 2011 mehr als verdoppelt [6]. Mehr als 70 % des geförderten Wolframs wird anschließend zu Verschleißschutzprodukten weiterverarbeitet, im Wesentlichen zu den Hartstoffen Wolframkarbid (WC) und Wolframschmelzkarbid (WSC) [5, 7]. Aufgrund ihrer hohen Härte und gleichzeitig hohen Bruchzähigkeit, werden diese Hartstoffe zur Herstellung von verschleißbeständigen Verbundwerkstoffen und Hartmetallen genutzt. Mit diesen werden z. B. Zerspanungswerkzeuge hergestellt und Werkzeuge für die Mineralverarbeitung und -gewinnung vor Verschleiß geschützt (beispielsweise Abbauwerkzeuge von Tagebaubaggern und Tunnelvortriebsmaschinen).

Um die Abhängigkeiten Deutschlands und der Europäischen Union bezüglich kritischer und hochpreisiger Rohstoffe von rohstoffexportierenden Ländern zu verringern, gilt es daher die Ressourceneffizienz zu steigern. Dies kann gelingen indem die kritischen Rohstoffe effektiver genutzt, ihre Rezyklierate erhöht oder durch weniger kritische Werkstoffe substituiert werden. Gemäß des Rohstoffstrategiepapiers des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) ist die Bundesregierung „[...] der Auffassung, dass der Substitution von kritischen oder problematischen Rohstoffen eine große und tendenziell zunehmende Bedeutung zukommt. [...] Substitution trägt langfristig zur Flexibilisierung des Materialeinsatzes in den Verarbeitungsstufen der Wertschöpfungskette bei, und sie ermöglicht es, Knappheiten und physischen Versorgungsstörungen entgegenzuwirken sowie die Nachhaltigkeit [...] zu fördern.“ [8]. Deshalb

wurden und werden vielfältige Forschungsprojekte unternommen, um das Ziel einer höheren Ressourceneffizienz zu erreichen [9, 10].

Diese Arbeit versteht sich als ein Beitrag zur Erhöhung der Ressourceneffizienz durch Substitution von Wolframkarbiden in Verschleißschutzprodukten durch kostengünstigere und langfristig verfügbare Hartstoffe. Zudem werden Wolframschmelzkarbide in verschleißbeständigen Verbundwerkstoffen aufgrund ihrer Metastabilität üblicherweise in nickelbasierten Matrices eingebunden. Die Substitution von WC und WSC durch alternative Hartstoffe ermöglicht daher zu gleich die Substitution der Nickelbasislegierungen durch Eisenbasislegierungen. Neben einer Kostenersparnis bieten Fe-Basishartlegierungen im Vergleich zu Ni-Basishartlegierungen zudem den Vorteil einer höheren Härte. Dadurch kann gleichzeitig eine Standzeitverlängerung der mit diesen Werkstoffen gepanzerten Werkzeugen, und damit eine weitere Ressourceneffizienzsteigerung durch eine effektivere Materialausnutzung, erzielt werden.

In den nachfolgenden Kapiteln werden zunächst die tribologischen und werkstofftechnischen Anforderungen an abrasionsbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffen z. B. für den Einsatz im Bergbau, in der Mineral- oder in der Poymerverarbeitung analysiert. Anschließend wird der Stand der Technik zur Erfüllung dieser Anforderungsprofile aufgezeigt. Nachfolgend werden mögliche alternative Hartstoffe zu Wolframkarbiden zur Partikelverstärkung in abrasionsbeständigen Verbundwerkstoffen evaluiert und ausgewählt. Es folgt eine Literaturrecherche zum bisherigen Einsatz der evaluierten alternativen Hartstoffe in Verschleißschutzprodukten, aus denen sich anschließend der Forschungsbedarf und die Aufgabenstellungen dieser Arbeit ableiten.

1.2. Werkstoffe gegen abrasiven Verschleiß

1.2.1. Verschleiß

Um neue verschleißbeständige Werkstoffe und Produkte zu entwickeln, müssen zunächst die beim Verschleiß wirkenden Mechanismen verstanden werden. Verschleiß ist ein Teilgebiet der wissenschaftlichen Disziplin der Tribologie und wird gemäß der Gesellschaft für Tribologie definiert als „[...] fortschreitende[r] Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen

oder gasförmigen Gegenkörpers“ [11]. Die Größe des Verschleißes, bzw. der dazu gehörige Kehrtwert, der Verschleißwiderstand, sind keine werkstoffinhärenten Eigenschaften, sondern Systemgrößen und werden durch die Eigenschaften und Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten des Tribosystems bestimmt. Das Tribosystem setzt sich zusammen aus den Grund- und Gegenkörpern, dem Zwischenstoff und dem Umgebungsmedium, sowie der wirkenden Normalkraft und der Geschwindigkeit der Relativbewegung [12]. In Folge dieser Relativbewegung entsteht Reibung. Der mechanische Widerstand des Grundkörpers gegen diese Relativbewegung eines anderen Festkörpers verursacht eine dynamische Reibkraft, auch Tangentialkraft F_t genannt, da sie Tangential zur Normalkraft F_N wirkt. Das Verhältnis von Tangential- zur Normalkraft wird als Reibungskoeffizient μ_r bezeichnet:

$$\mu_r = \frac{F_t}{F_N} \quad (1.1)$$

Die aus dieser Relativbewegung resultierenden Verschleißmechanismen werden üblicherweise in vier Hauptmechanismen eingeteilt: Adhäsion, Oberflächenzerrüttung, Tribochemische Reaktion und Abrasion. Bei technischen Anwendungen kommt meist zur Überlagerung der einzelnen Mechanismen. Die Adhäsion ist eine Folge lokaler Haftpunkte der beiden Verschleißpartner, welche bei weiterer Relativbewegung zu Materialübertrag von einem zum anderen Partner führen können. Diese Verschleißart tritt vorrangig bei Kontakt zweier metallischer Werkstoffe auf und kann z. B. durch Aufbringung einer Beschichtung, Nutzung von Schmiermitteln oder Werkstoffen mit mehrphasigen Gefügen reduziert bzw. verhindert werden.

Oberflächenzerrüttung resultiert aus zyklischer Belastung der Werkstoffoberfläche, wie sie z. B. bei Wälzlagern oder Getriebezahnrädern auftritt. Die Last kann makroskopisch im elastischen Bereich des Werkstoffs liegen. Durch Spannungskonzentrationen an z. B. Karbiden oder nichtmetallischen Einschlüssen, kann die Spannung jedoch lokal höher liegen und zu lokaler plastischer Verformung und Mikrorissbildung führen. Die wiederholende Belastung bewirkt eine Akkumulation dieser mikrostrukturellen Defekte und kann letztendlich Makrorissbildung initiieren.

Chemische Reaktionen zwischen den Verschleißkörpern, oder dieser mit dem Zwischenstoff oder dem umgebenden Medium, als Folge der tribologischen Beanspruchung, werden als tribochemische Reaktionen bezeichnet. Diese können z. B. durch fest anhaftende Schichten entweder den Verschleiß reduzieren oder aber verstärken, wenn die Schicht schneller abgetragen wird als der eigentliche Grundwerkstoff oder die verschlissene Triboschicht abrasiv wirkende Partikel bildet.

Die Abrasion stellt für diese Arbeit den wichtigsten Verschleißmechanismus dar. Sie entsteht zum Beispiel bei der Gewinnung und Aufbereitung mineralischer Güter u.a. an den Abbauwerkzeugen von Tagebaubaggern [13] oder an Werkzeugen für die Polymerindustrie durch den Einsatz von Füllstoffen [14]. Der Furchungsverschleiß entsteht durch Indentation eines harten Gegenkörpers in einen weicheren Grundkörper bei gleichzeitiger Relativbewegung. Der Gegenkörper kann dabei entweder ein massiver Körper mit hoher Oberflächenrauheit oder partikelförmige Abrasive sein. Dieser Mechanismus führt zu einer Furchung des Grundwerkstoffs, wobei die Antwort des Werkstoffs auf diese Belastung auf mikroskopischer Ebene durch vier unterschiedliche Arten erfolgen kann, welche in der Abbildung B. 2 dargestellt sind: Mikropflügen, Mikrospanen, Mikrobrechen und Mikroermüden.

Mikropflügen tritt bei plastisch verformbaren Werkstoffen auf und äußert sich in Form von seitlichen Materialaufwerfungen entlang der Verschleißfurche. Eine einzelne Verschleißfurche führt jedoch zu keinem Materialverlust. Dieser tritt erst bei mehrmaliger Furchung der gleichen Oberfläche auf, da diese unter wiederholender Beanspruchung verfestigt. Nachfolgend kann es zu Materialabtrag an der verfestigten Oberfläche durch Mikrospanen oder Mikrobrechen kommen. Dieser Mechanismus wird dann als Mikroermüdung bezeichnet.

Im Gegensatz zum Mikropflügen kommt es beim Mikrospanen zur Spanbildung ohne Bildung von Aufwerfungen, was einen sofortigen Materialverlust zur Folge hat. In der Regel zeigen technische Werkstoffe ein Verhalten, dass zwischen dem von idealem Mikropflügen und idealem Mikrospanen liegt. Dies kann durch den sogenannten f_{ab} -Wert ausgedrückt werden:

$$f_{ab} = \frac{A_V - (A_1 + A_2)}{A_V} \quad (1.2)$$

wobei A_V die tangentielle Fläche der Ritzfurche und A_1 und A_2 die tangentialen Flächen der seitlichen Aufwerfungen darstellen (siehe schematische Darstellung des Höhenprofils einer Ritzfurche in der Abbildung B. 3). Beim idealen Mikropflügen ist $f_{ab}=0$ und beim idealen Mikrospanen ist $f_{ab}=1$. Beim Mechanismus des Mikrobrechens ist $f_{ab}>1$. Mikrobrechen tritt insbesondere bei spröden Werkstoffen auf, wenn es durch Rissbildung und -ausbreitung zu größeren Materialausbrüchen entlang der Verschleißfurche kommt [12, 15]. In technischen Anwendungen kommt es zu einer Überlagerung der Abrasionsmechanismen. Eine Analyse des f_{ab} -Wertes hilft auf die wirkenden Mikromechanismen zurückzuschließen und die Verschleißschutzlösungen auf die dominierenden Mechanismen anzupassen. Nachfolgend werden gängige Werkstoffkonzepte zur Verringerung des abrasionsbedingten Verschleißverlustes vorgestellt.

1.2.2. Abrasionsbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffe

Zur Reduzierung des abrasionsbedingten Verschleißverlustes ist die vom Abrasiv erzeugte Indentationstiefe und Furchenbreite von Bedeutung. Um diese und den damit verbundenen Materialabtrag bzw. die Materialverformung möglichst weit zu reduzieren, muss der jeweilige Werkstoff einen hohen Widerstand gegen das Eindringen des harten Abrasivs aufweisen. Diese Werkstoffeigenschaft wird als Härte bezeichnet. Die Härte rein metallischer Werkstoffe kann durch Kaltverfestigung, Ausscheidungshärtung, Mischkristallverfestigung und martensitischer Härtung gesteigert werden, wobei martensitische Eisenlegierungen die höchste Härte von etwa 850 HV_{0,05} erreichen können. Gängige abrasive Partikel in der Mineralverarbeitung, wie z. B. Quarzsand (SiO_2) mit etwa 1200 HV_{0,05} oder Füllstoffe in der Polymerverarbeitung wie Titandioxid (TiO_2) mit etwa 1000 HV_{0,05}, weisen jedoch eine höhere Härte auf und können die metallischen Werkstoffe daher Furchen. Da harte Werkstoffe wie z. B. Keramiken zumeist auch spröde sind, sehen übliche Werkstoffkonzepte für die Mineralverarbeitung Gefüge vor, in denen harte keramische Phasen in einer zäheren metallischen Matrix vorliegen, um eine Verbundeigenschaft der einzelnen Phasen zu erzielen. Neben der Härte, die höher liegen sollte als die Härte des Abrasivs, ist die Bruchzähigkeit der Hartphase von Bedeutung, um die Gefahr des Mikrobrechens zu reduzieren. Zusätzlich ist die Größe und Verteilung der harten Phasen entscheidend für die Verschleißbeständigkeit des Werkstoffs. Die Abbildung B.4 illustriert die bestehenden Zusammenhänge: sind die harten Phasen zu klein, werden sie mit dem Span ausgehoben, so dass sie den Widerstand gegen Furchung nicht effektiv steigern, es sei denn ihr Volumenanteil ist sehr hoch. Auch eine ungleichmäßige, z. B. netzwerkartige Verteilung der harten Phasen führt zu keiner vollen Ausnutzung des Verstärkungspotentials, da die inhomogene Verteilung eine stärkere Furchung der Metallmatrix erlaubt [16].

Erfolgt die Ausscheidung von etwa 15 bis zu 50 Vol.-% harten Phasen bei der Erstarrung einer metallischen Schmelze, wird der Werkstoff als Hartlegierung und die harte Phase als Hartphase bezeichnet. Die Legierungen sind dabei, aufgrund der Warmfestigkeit, Verarbeitbarkeit an Luft und ausreichenden Löslichkeit für hartphasenbildende Elemente, üblicherweise auf Eisen- (Fe), Nickel- (Ni) oder Kobaltbasis (Co). Metallkarbide, -boride und -nitride sind besonders als Hartphasen geeignet, da die Metalloide B, C und N eine hohe Löslichkeit in den genannten Metallschmelzen haben, jedoch nur eine geringe Löslichkeit im Festen, was bei der Erstarrung der Schmelze zur Ausscheidung der Hartphasen führt. Des Weiteren weisen

diese Hartphasen eine deutlich höhere Härte als die metallischen Matrices auf. Zudem sind sie aufgrund ihres teilweise metallischen Bindungsanteils bruchzäher als übliche angreifende Mineralpartikel und werden zudem kohärent bis teil-kohärent in die Matrices eingebunden.

Die Auswahl des Matrixwerkstoffs orientiert sich am vorliegenden Belastungskollektiv und den daraus entstehenden Anforderungen hinsichtlich der Festigkeit, der Zähigkeit, der Warmfestigkeit, des Verschleißwiderstandes und der chemischen Beständigkeit. Nickelbasierte Legierungen weisen über den gesamten Temperaturbereich eine kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur auf. Bedingt durch eine niedrige Stapelfehlerenergie und einem niedrigen Diffusionskoeffizienten, setzt Rekristallisation des Gefüges erst bei hohen Temperaturen ein. Dies ermöglicht Anwendungen der Ni-Hartlegierungen bis 900 °C. Hohe chemische Beständigkeiten werden bei Nickellegierungen durch Zusätze von Chrom erreicht. Gleichzeitig bewirkt das Element Cr eine Mischkristallhärtung, ebenso wie die Elemente Si, Mo, Fe und Co. Eine Mischkristallhärtung mit interstitiell eingelagerten Metalloiden (B, C und N) kann nicht erfolgen, da die Löslichkeit für diese im Festen bei nur wenigen hundertstel Prozent liegt. Die Elemente B und C werden jedoch häufig hinzulegiert, um durch Ausscheidung von Boriden und Karbiden (z. B. MB, M_3B , M_7C_3 und $M_{23}C_6$, M=Metall) die Verschleißbeständigkeit durch Ausscheidungshärtung zu erhöhen. Typische Legierungssysteme sind deshalb u. a. Ni-B-Si, Ni-Cr-B-Si und Ni-Co-B-Si. Aber auch Legierungssysteme mit Zusätzen von z. B. Nb und Ti zur Monokarbidbildung oder Al zur Bildung intermetallischer $Ni_3(Al,Ti)$ -Phasen sind bekannt und können Härten von bis zu 450 HV0,05 erreichen.

Kobaltbasishartlegierungen weisen eine noch höhere Warmfestigkeit als Nickelbasishartlegierungen auf, was ebenso auf eine niedrige Stapelfehlerenergie zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu Nickel vollzieht Kobalt jedoch eine allotrope Phasenumwandlung bei etwa 417 °C von kubisch flächenzentriertem α -Co (Hochtemperaturphase) in die hexagonal dichte Phase ϵ -Co. Die zur Mischkristallhärtung verwendeten Elemente Cr, Mo und W stabilisieren die hexagonale Phase und die Elemente Fe, Ni und Mn die kubische. In vielen Legierungssystemen liegt die duktilere α -Phase auch bei Raumtemperatur vor. In Anwendungen unter Verschleißbeanspruchung ist dies zu meist gewünscht, da die diffusionslose Umwandlung von α -Co in ϵ -Co martensitisch erfolgt. Dies führt dazu, dass die Umwandlung auch spannungsinduziert erfolgen kann und die Oberfläche dadurch bei Verschleißbeanspruchung stark verfestigt. Die meisten Co-Basishartlegierungen entstammen dem Legierungssystem Co-Cr-W-C und werden als Stellite bezeichnet. Neben einem Co-Mischkristall enthalten diese auch ausgeschiedene Hartphasen des Typs WC. Diese Legierungen können durch Kaltverfestigung und die martensitische

Umwandlung Härten von bis zu 650 HV0,05 an der Oberfläche erreichen [16].

Fe-Basishartlegierungen sind im Vergleich zu Ni- und Co-Legierungen weniger für Hochtemperaturanwendungen geeignet. Aufgrund des Löslichkeitssprungs des interstitiell eingelagerten Kohlenstoffs im Eisen bei der Umwandlung von der Hochtemperaturphase γ (kubisch flächenzentriert) in die Tieftemperaturphase α (kubisch raumzentriert), können Fe-Legierungen bei rascher Abkühlung jedoch martensitisch gehärtet werden. Entwicklungen des Lehrstuhl Werkstofftechnik (LWT) der Ruhr-Universität Bochum zeigten zudem, dass sich das Element Stickstoff ebenso zur martensitischen Härtung einsetzen lässt. In einigen Anwendungen ist auch eine unvollständige Martensitbildung gewünscht, so dass nach dem Abkühlen Restaustenit im Gefüge zurückbleibt. Dies führt zwar zu einem Härteverlust, bietet jedoch gewisse Verformungsreserven und verbessert die Rissicherheit. Zudem ist auch eine spannungsinduzierte Umwandlung des Restaustenits in Martensit möglich. Eine Mischkristallhärtung kann durch Legierungselemente wie Cr, Mo, Mn, Ni und V erfolgen, wobei die Effektivität der Mischkristallhärtung hinter der martensitischen Härtung zurückbleibt. Zudem ist es möglich, dass sich durch eine Anlassbehandlung nach dem Härten und Anwesenheit der Elemente Cr, Mo, V, W oder Nb Anlaßkarbide bilden, welche bei Anlasstemperaturen um 500 °C ein Sekundärhärtemaximum bilden (für nähere Informationen zur Wärmebehandlung von Eisenwerkstoffen siehe [17]).

Bei untereutektischen Hartlegierungen bildet sich bei der Erstarrung zunächst eine primäre Metallmatrix, welche dendritisch in die Schmelze wächst. Die Restschmelze erstarrt nachfolgend eutektisch, wodurch sich das Gefüge aus primären Metallzellen, umgeben von einem netz- bzw. schalenförmigen Eutektikum, besteht. Das Gefüge übereutektischer Legierungen besteht aus primären Hartphasen umgeben von eutektischen Phasen. Aufgrund der höheren Diffusivität in der flüssigen Phase können die primär entstandenen Hartphasen zu größeren Teilchen heranwachsen als aus dem Festen ausgeschiedene sekundäre Hartphasen. Netzdurchmesser und Größe der Hartphasen können durch die Abkühldauer beeinflusst werden. Eine höhere Abkühlgeschwindigkeit führt zu geringeren Diffusionswegen und damit zu einer Feinung des Gefüges [16].

Gewisse Hartphasen-Metallmatrix-Kombinationen sind jedoch in Bezug auf Volumenverhältnis, Verteilung, Größe und Morphologie aufgrund thermodynamischer Restriktionen bei der Nutzung von Hartlegierungen nicht möglich. MMCs (engl. Metal Matrix Composites, Metallmatrix-Verbundwerkstoffe) ermöglichen dahingehend mehr Freiheiten die geforderten Eigenschaften an die Metallmatrix und die harten Phasen separat zu betrachten und an das je-

weilige Tribosystem anzupassen. Diese verschleißbeständigen Metallmatrix-Verbundwerkstoffe werden häufig als Hartverbundwerkstoffe bezeichnet. Die verstärkenden Phasen sind zumeist keramisch und werden in diesem Kontext als Hartstoffe bezeichnet. Im Falle von grobem abrasiven Verschleiß, wie er z. B. in der Mineralgewinnung und -verarbeitung auftritt, werden gröbere Hartstoffe eingesetzt, deren Größe durch die Nutzung von Hartlegierungen nicht erreicht werden können. Zudem lassen sich die Hartstoffe dispers in der Matrix verteilen.

Hartverbundwerkstoffe werden häufig über die pulvermetallurgische Route hergestellt, jedoch sind auch Herstellungsprozesse über die schmelzmetallurgische Route möglich (siehe S.10ff). Die verwendeten Metall- und Keramikkomponenten liegen bei der Herstellung zumeist in Kontakt zueinander nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vor, weshalb als Folge der Annäherung zum thermodynamischen Gleichgewicht Grenzflächenreaktionen zwischen den beiden Komponenten ablaufen können. Diese können erwünscht sein, wenn sie durch Ausbildung eines schmalen Diffusionssaumes die Anbindung der Komponenten zu einander fördern und zu einem stetigen Gradienten in den Werkstoffeigenschaften zwischen den beiden Komponenten führen. Dies wird z.B. in Hartverbundwerkstoffen bestehend aus WSC und Nickellegierungen genutzt, indem sich an den Grenzflächen ein Diffusionssaum aus $(W,Ni)_6C$ und $(W,Ni)_{12}C$ durch die partielle Auflösung der Karbide bildet. Diese Reaktionen können aber auch unerwünscht sein, wenn sie zu extensiv sind und zur Auflösung der Hartstoffe führen. Im Falle der WSC und Nickellegierung kann dies durch eine zu hohe Wärmeeinbringung bei der Herstellung des MMCs passieren. In Fe-Legierungen tendieren Wolframschmelzkarbide noch stärker dazu sich aufzulösen, was mit höheren Verarbeitungstemperaturen und einer höheren Diffusionsrate von Kohlenstoff in Eisenlegierungen begründet werden kann. Durch die Auflösung der Hartstoffe entsteht ein hoher Anteil der Phase $(Fe,W)_6C$ im Gefüge. Diese Karbide sind zum einen weniger hart als die WSC und zum anderen steigt durch die Auflösung der WSC der Hartphasengehalt stark an, was in einer Versprödung des Werkstoffs resultiert. Weiterführende Informationen zu Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffen können der Monografie von BERNIS [16] entnommen werden.

Hartphasen und Hartstoffe

Nachfolgend sollen die Eigenschaften von Hartphasen und Hartstoffen mit Bezug auf ihre Bindungsstruktur näher betrachtet werden. Hartphasen und Hartstoffe sind Werkstoffe, die sich durch eine besonders hohe Härte auszeichnen. Alle diese harten Phasen weisen kovalente

Bindungen auf, können jedoch auch Anteile an ionischen und metallischen Bindungen haben. Sie werden anhand dessen zumeist in kovalente, ionische und metallische Hartstoffe unterteilt [18–20]. RÖTTGER [21] klassifizierte eine Vielzahl gängiger Hartstoffe gemäß ihrer Bindungsstruktur anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit und der Elektronegativitätsdifferenz und trug sie in einem Van Arkel-Ketelaar Dreieck ein. Diese Darstellung ist in der Abbildung B. 5 gezeigt.

Aus den unterschiedlichen Bindungszuständen folgen Unterschiede in den Eigenschaften der Hartstoffe, welche für bedeutsame Hartstoffe in der Tabelle A. 1 zusammengefasst sind. Kovalente Hartstoffe setzen sich aus Verbindungen der Elemente B, C, N und Si zusammen und weisen die höchsten Härten von bis 10.000 HV_{0,05} (Diamant) auf. Die wichtigsten kovalenten Hartstoffe sind Diamant (C), Bornitrid (BN), Borkarbid (B₄C), Siliziumkarbid (SiC) und Siliziumnitrid (Si₃N₄). Diese Hartstoffe werden zumeist jedoch schlecht in metallische Matrices eingebunden und sind in vielen Fällen in Kontakt mit Fe-, Ni- und Co-Legierungen metastabil, sodass sie als Folge ausgeprägter Reaktionen zwischen Metallmatrix und Hartstoff unter Bildung thermodynamisch stabilerer Phasen zur Auflösung neigen.

Unter den ionischen Hartstoffen finden sich vor allem Metalloxide, bei denen Aluminiumoxid (Al₂O₃) und Zirkoniumoxid (ZrO₂) die technisch bedeutsamsten sind. Sie werden häufig als Strukturwerkstoffe, Abrasivmittel und Schneidkeramiken eingesetzt [20, 22]. Der Einsatz als Hartstoffverstärkung in metallischen Matrices ist begrenzt, da sie sich von Fe-, Ni- und Co-Legierungen schlecht benetzen lassen und keine stoffschlüssige Anbindung entsteht. Der Grund dafür liegt in der hohen thermischen und chemischen Stabilität der Metalloxide und der geringen Löslichkeit für Sauerstoff in den Metallmatrices, wodurch eine Grenzflächenreaktion zwischen den genannten Metallen und Oxikeramiken ausbleibt (siehe auch die Kapitel 1.4 und 2.3 für die Benetzung und Verbindung von Metallen mit Keramiken).

Metallische Hartstoffe eignen sich nach derzeitigem Stand der Technik am besten als Verstärkungskomponente in Fe-, Ni- und Co-Legierungen. Die Gruppe umfasst im Wesentlichen Boride, Karbide und Nitride der Übergangsmetalle, welche zumeist Einlagerungsverbindungen bilden [18]. Einige der wichtigsten Hartstoffe sind WC, TiC, Cr₃C₂, Cr₇C₃, TiN und Cr₂B. Durch Überlappung der d-Orbitale (bzw. auch f-Orbitale im Fall von WC) der Übergangsmetalle bildet sich in diesen Hartstoffen neben den kovalenten Metall-Metalloid-Bindungen auch metallische Bindungen aus. Diese metallischen Bindungen ermöglichen es, dass kohärente oder teil-kohärente Grenzflächen zu den metallischen Matrices entstehen können, was zu einer guten Benetzbarkeit und Einbindung der Hartstoffe führt [19, 23]. Aufgrund des metallischen

Charakters lassen metallische Hartstoffe, im Gegensatz zu den nicht-metallischen Hartstoffen, unter bestimmten Spannungszuständen auch plastische Verformung zu [16, 19].

Herstellung verschleißbeständiger Metallmatrix-Verbundwerkstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschleißbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffe mittels Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS, engl. Supersolidus Liquid-Phase Sintering), Sinterbeschichten, Schleuderguss, Gießinfiltration und Thermischem Spritzen hergestellt. Daher soll nachfolgend eine kurze Übersicht gängiger und innovativer Technologien zur Herstellung verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe gegeben werden.

Üblicherweise werden Hartverbundwerkstoffe endkonturnah gefertigt oder als Beschichtungen aufgetragen, da sie sich nur bei geringen und feinen Hartphasengehalten umformen lassen. Dies kann mit ihrer Neigung zur Rissbildung erklärt werden [16]. Zudem sind abtragende Verfahren aufgrund der hohen Verschleißbeständigkeit dieser Werkstoffe mit großem Aufwand verbunden [24]. Das Aufbringen von Hartverbundwerkstoffen als Beschichtung bietet zudem den Vorteil, dass für den Grundwerkstoff und die Schicht verschiedene Werkstoffe gewählt werden können. Dies kann zum einen ein technischer Vorteil sein, wenn an die Schicht andere Anforderungen gestellt werden (z. B. hohe Härte und Abrasionsbeständigkeit) als an den Grundwerkstoff (z. B. hohe Zähigkeit). Zum anderen bietet dies zumeist auch ökonomische Vorteile, da für das Substrat häufig ein kostengünstigerer Werkstoff genutzt werden kann als für die Schicht.

Es ist eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung verschleißbeständiger MMCs bekannt. Schmelzmetallurgisch lassen sich MMCs z. B. mittels Gießinfiltration zu Vollkörpern verarbeiten, indem eine poröse keramische Vorform durch eine metallische Schmelze infiltriert wird. Grundvoraussetzung dafür ist allerdings, dass sich die Keramik durch die Metallschmelze benetzen lässt, damit eine Kapillarkraft entsteht, die die Schmelze in die Hohlräume der Vorform zieht [25]. Auch Beschichtungen lassen sich über Gießverfahren wie dem Schleuderguss herstellen. Damit werden u. a. zylindrische Körper von innen mit MMCs beschichtet, indem zunächst die Pulvermischung in den Zylinder gefüllt wird. Der Zylinder wird dann waagrecht positioniert und bis zur Erreichung der schmelzflüssigen Phase induktiv erhitzt. Gleichzeitig wird der Zylinder rotiert, wodurch hohe Zentrifugalkräfte von bis zu 100-facher Erdbeschleunigung die Schmelze gleichmäßig an der Zylinderinnenwand verteilen. Eingesetzt werden solche innenbeschichteten Zylinder z. B. für Extruder und Spritzgussmaschinen in der Polymerverarbeitung [26].

Pulvermetallurgisch lassen sich verschleißbeständige MMCs u.a. durch Aufbringen von äußerem Druck, wie zum Beispiel beim Heißisostatischen Pressen (HIP), verdichten. Beim HIP-Prozess wird die Pulvermischung in eine Kapsel gefüllt und gasdicht verschlossen. Der Verdichtungsprozess erfolgt bei hohem isostatischen Druck von 50 bis 200 MPa, welcher durch inerte Gase (z.B. Argon) aufgebracht wird. Zusätzlich wird die Kapsel auf $0,5 - 0,8 \cdot T_{\text{SOL}}$ (Solidustemperatur in Kelvin) für eine Dauer von 1 - 6 h erhitzt. Die Verdichtung der Pulverschüttung erfolgt dabei vorzugsweise über plastisches Fließen und Versetzungskriechen sowie über Diffusionsprozesse entlang der Partikeloberflächen, Korngrenzen und durchs Pulvervolumen. Bei fortgeschrittener Verdichtung kommen zusätzlich Sintermechanismen zum Tragen (siehe [27, 28] für Fachliteratur zu Sintermechanismen und HIP). Die Benetzungsproblematik der Keramik durch das Metall ist hier aufgrund des hohen aufgetragenen Drucks, der zur Verdichtung beiträgt, von untergeordneter Rolle. Auf diese Weise können in dem Gefüge hohe Hartstoffgehalte, niedrige Porositäten und feingliedrige Mikrostrukturen erzielt werden. Das Heißisostatische Pressen kann auch genutzt werden, um Funktionsschichten auf technische Bauteile aufzubringen (sogenanntes HIP-Cladding). Dies wird z.B. für hoch beanspruchte Teile wie Zerkleinerungswalzen angewendet [29]. Es konnte von THEISEN [30] gezeigt werden, dass durch diese Technologie eine Standzeitverlängerung von Hochdruckwalzen um den Faktor 5-10 im Vergleich zu konventionellen System erreicht werden kann.

In Forschungsarbeiten von WEBER et al. und HILL et al. [31–33] konnte nachgewiesen werden, dass sich MMCs mit vergleichbaren Eigenschaften wesentlich kostengünstiger mittels Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS) herstellen lassen. Bei diesem Verfahren werden Metall- und Keramikpulver miteinander vermischt und die Sintertemperatur so gewählt, dass das vorlegierte Metallpulver in die teilflüssige Phase übergeht. Die Abbildung B.6 zeigt einen schematischen Ausschnitt eines Zustandsdiagramms von einem binären System mit dem entsprechenden Solidus-Liquidus-Intervall. Die Temperatur sollte für den SLPS-Prozess so gewählt werden, dass sich ein Flüssigphasengehalt von 20-40 Vol.-% einstellt. Durch die Benetzung der Hartstoffe und der festen Körner mit der flüssigen Metallschmelze entsteht eine Kapillarwirkung, die die Haupttriebkraft der Verdichtung darstellt. Von entscheidender Bedeutung ist hier der Kontaktwinkel der flüssigen Phase auf den Hartstoffen, damit eine Verdichtung einsetzt. Der Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel und der resultierenden Kapillarwirkung beim SLPS wird in der Abbildung B.7 illustriert. Ist keine Benetzbarkeit gegeben, kann keine ausreichende Verdichtung eintreten und es verbleibt eine hohe Re-

sporosität im Gefüge. Bei guter Benetzung kann der Werkstoff fast bis zur theoretischen Dichte verdichtet werden. Ausführliche Beschreibungen der wirkenden Mechanismen beim SLPS sind u.a. den Arbeiten von GERMAN zu entnehmen [34–36]. SLPS kann auch zur Herstellung verschleißbeständiger Dickschichten genutzt werden und wird dann als SintClad oder Sinterbeschichten bezeichnet. Das Verfahren wurde am LWT entwickelt und wird in Arbeiten von WEBER, ÖZKAN und BLÜM beschrieben [37–39]. Dabei wird die Pulvermischung auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht und wie beim SLPS prozessiert. Die sich in der Schicht ausbildende Flüssigphase benetzt dabei auch das Substrat und bewirkt durch Interdiffusionsprozesse eine stoffschlüssige Anbindung des Schichtwerkstoffs an das Substrat. Der große Vorteil im Vergleich zum HIP liegt darin, dass die aufwendige Kapselung entfällt und die Verarbeitung in üblichen Vakuumsinteröfen unter Vakuum oder Stickstoffpartialdruck durchgeführt werden kann. Die Technologie ist jedoch auf einfache Substratgeometrien beschränkt.

Die Induclad-Technologie ist dem Sinterbeschichten ähnlich und wird in Arbeiten von WINKELMANN et al. beschrieben [40, 41]. Dabei wird das Pulvergemisch ebenso auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht und das Metallpulver bis in das Zweiphasengebiet fest-flüssig erwärmt. Der Wärmeeinbringung erfolgt hier jedoch durch elektromagnetische Induktion. Durch die damit verbundene kurzzeitige Wärmeeinbringung kann die Beschichtung an Luft erfolgen, ohne dass die Schicht stark oxidiert. Als weitere innovative Verfahren um MMCs aus Pulvern als Verschleißschuttschicht aufzubringen sind hier noch das Strangpressen [42, 43] und das Ringwalzen zu nennen [44].

Die kommerziell am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Auftragung verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe als Schicht sind das Auftragschweißen und das Thermische Spritzen. Mittels Auftragschweißen lassen sich durch mehrlagige Schweißungen Schichtdicken von bis zu mehreren Zentimetern erzielen. Der Schichtwerkstoff wird entweder als Pulver, als Stabelektrode oder als Fülldrahtelektrode zugeführt und durch Energiezufuhr aufgeschmolzen. Die Wärmequelle kann z.B. die Reaktion eines Gasgemisches, wie beim Autogenschweißen, oder eine Gasentladung, wie beim Plasma-Pulver-Auftragschweißen (PTA) oder Metallschutzgasschweißen (MSG), sein. Durch gleichzeitiges partielles Aufschmelzen der Substratoberfläche findet die Verbindungsbildung zwischen Schicht und Substrat statt. Das Aufschmelzen der Substratoberfläche führt zudem zu einer Aufmischung des aufgetragenen Schichtwerkstoffs mit dem Substratwerkstoff und bewirkt so eine Veränderung der chemischen Zusammen-

setzung des Schichtwerkstoffs. Das volle Eigenschaftspotential des Schichtwerkstoffs kann dadurch erst in der zweiten oder dritten Decklage erreicht werden. Das Auftragschweißen ist flexibel hinsichtlich der geometrischen Abmessungen des zu beschichtenden Substrats, jedoch auf metallische Beschichtungsmaterialien und Substrate beschränkt. Eingesetzt wird das Auftragschweißen z. B. für die Panzerung von Bauteilkomponenten von Straßenbau- und Erdbewegungsmaschinen oder von Gaswechselventilen und Extruderschnecken [45–47].

Das Thermische Spritzen ist nach DIN EN 657 genormt. Dabei wird ein draht-, stab- oder pulverförmiger Beschichtungswerkstoff teilweise oder ganz aufgeschmolzen und mittels Expansion eines Gases in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt. Die Erwärmung kann dabei z. B. durch Verbrennung eines Brenngases mit Sauerstoff (Flammspritzen), Zündung eines Lichtbogens (Lichtbogenspritzen) oder Erzeugung eines Plasmas (Plasmaspritzen) erfolgen. Beim Auftreffen der Partikel auf dem Substrat werden die Tropfen stark verformt und abgekühlt, wodurch die Schicht eine lamellare Struktur erhält. Das Verfahren erlaubt neben der Nutzung und Beschichtung von metallischen Werkstoffen auch die Nutzung von Keramiken oder Polymeren als Beschichtungs- oder Substratwerkstoff [48]. Die Flexibilität hinsichtlich der Substratgeometrie ist zudem noch höher als beim Auftragsschweißen. Des Weiteren wird das Substrat thermisch weniger beeinflusst. Jedoch sind die Schichtdicken auf wenige Millimeter begrenzt, teilweise porös und die Schichthaftung weniger stark, da sie im Wesentlichen auf mechanischer Verklammerung beruht. Insofern die Verarbeitung nicht unter Vakuum stattfindet (wie beim Vakuum-Plasmaspritzen, VPS), kann es zudem zu einer Oxidation des Beschichtungsmaterials kommen. Anwendung findet das thermische Spritzen u. a. im Korrosionsschutz von Stahlkonstruktionen, Verschleißschutz von Maschinenteilen (z. B. Wellen und Walzen) und zur Auftragung von Wärmedämm- und Hochtemperaturkorrosionsschutzschichten auf Gasturbinenschaufeln [45].

1.3. Alternative Hartstoffe für verschleißbeständige Verbundwerkstoffe

1.3.1. Auswahl alternativer Hartstoffe

Die im Kapitel 1.1 gezeigte Kritikalität von Wolfram führt zu der Notwendigkeit alternative Hartstoffe zu Wolframkarbid und Wolframschmelzkarbid für den Einsatz in verschleißbestän-

digen Hartverbundwerkstoffen zu evaluieren. Nachfolgend soll daher eine Auswahl alternativer Hartstoffe getroffen werden. Die Auswahl der Hartstoffe orientiert sich an technologischen und wirtschaftlichen Anforderungen. Technologisch ist vor allem gefordert, dass die Hartstoffe eine möglichst hohe Härte aufweisen. Damit sie wirksam gegen abrasiven Verschleiß sind, sollte die Härte der Hartstoffe die Härte des angreifenden Abrasivs übersteigen, um die Furchung möglichst gering zu halten oder ganz zu vermeiden (siehe Kapitel 1.2.2). Im Falle von Mineralverarbeitung ist in vielen Anwendungen Quarzsand (SiO_2) mit einer Härte von rund 1200 HV_{0,05} der abrasive Gegenkörper [16]. In der Polymerverarbeitung stellen Füllstoffe wie Titandioxid (TiO_2) mit einer Härte von etwa 1000 HV_{0,05} die härtesten Abrasive dar [14]. Eine Vielzahl von Hartstoffen erfüllt die Anforderungen nach der Härte, wie Tabelle A.1 für ausgewählte Hartstoffe zeigt.

In Anbetracht des Benetzungs- und Einbindungsverhaltens in metallische Matrices erscheinen metallische Hartstoffe wie TiC oder VC vorteilhaft. Problematisch ist jedoch die Verfügbarkeit der Hartstoffe in verschiedenen und ausreichend großen Partikelgrößen, um das Gefüge der MMCs gegen groben abrasiven Verschleiß auszulegen. Zwar sind z.B. Titankarbide als agglomeriertes Pulver verfügbar, um die Partikelgröße zu steigern, jedoch kann das volle Verstärkungspotential der Hartstoffe auf diese Weise nicht genutzt werden. Untersuchungen von HILL et al. [33] zeigten, dass sich die agglomerierten TiCs bei der Herstellung schlecht durch die Kaltarbeitsstahlschmelze infiltrieren lassen und unter Verschleißbeanspruchung teilweise herausbrechen. In Bezug auf die Hartstoffgröße bieten sich hingegen Hartstoffe an, die kommerziell als Abrasivmittel genutzt werden, da diese in verschiedenen Kornfraktionen preisgünstig verfügbar sind. Kubisches Bornitrid (cBN) und Diamant sind auch als solche verfügbar, werden aus Kostengründen nachfolgend jedoch nicht weiter berücksichtigt.

Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Siliziumkarbid hingegen erfüllen die zuvor genannten Anforderungen hinsichtlich der Härte und der Verfügbarkeit in verschiedenen Partikelgrößen und großen Mengen, und sind zu niedrigen Preisen kommerziell zu erwerben [20]. Aluminium ist außerdem nicht als kritisch Element eingestuft. Dies ist zwar für metallisches Silizium der Fall [2], die Herstellung von Siliziumkarbid erfolgt jedoch über Carburierung von Siliziumdioxid [20], welches weltweit in großen Mengen zur Verfügung steht, so dass kein Versorgungsrisiko für SiC besteht. Gemäß der deutschen Rohstoffagentur (DERA) ist für Zirkonium ebenfalls kein Versorgungsrisiko in den nächsten Jahren zu erwarten [49].

Als besonders interessant für den Einsatz als Hartstoffverstärkung in verschleißbeständigen

MMCs erscheinen Hartstoffe aus einem eutektischen Gemisch aus Al_2O_3 und ZrO_2 (AlZrO). Die eutektische Struktur des AlZrO führt ähnlich wie beim Wolframschmelzkarbid zu einer Kombination aus hoher Härte und Bruchzähigkeit. In der Literatur werden für diesen Werkstoff K_{IC} -Werte von 2,3 bis zu 10,3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ und Härten von 1500 bis 2000 HV_{0,05} berichtet [50–52]. Der Hartstoff SiC weist mit 2200 - 4000 HV eine noch deutlich höhere Härte als die oxidischen Hartstoffe auf. Die Bruchzähigkeit ist jedoch mit berichteten K_{IC} -Werten von 2,4 - 6,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ geringer als von AlZrO , wodurch der Gefahr steigt, dass die Hartstoffe unter dem Mechanismus des Mikrobrechens versagen [20, 53–55]. Die Hartstoffe AlZrO und SiC werden nachfolgend unter dem Begriff der ionisch-kovalenten Hartstoffe zusammengefasst.

1.3.2. Verschleißbeständige Fe-Basis Verbundwerkstoffe mit ionisch-kovalenten Hartstoffen

Die oxidischen Hartstoffe Al_2O_3 und ZrO_2 bzw. das eutektische Gemisch aus diesen (AlZrO) sowie der Hartstoff SiC, wurden aufgrund des dargestellten Anforderungsprofils als mögliche Substitutionskandidaten für Wolframkarbide in verschleißbeständigen Metallmatrix-Verbundwerkstoffen evaluiert. Nachfolgend soll daher nun der Stand der Forschung zum Einsatz dieser ionisch-kovalenten Hartstoffe in verschleißbeständigen Fe-Basis Verbundwerkstoffen, beginnend mit den Hartstoffen Al_2O_3 und AlZrO , betrachtet werden.

PAGOUNIS et al. [56] verglichen den Einfluss der Metall/Keramik-Grenzfläche auf die tribo-mechanischen Eigenschaften eisenbasierter MMCs. Es wurden Al_2O_3 -, TiC- und Cr_3C_2 -Partikel mit weißem Chromgusseisen per HIP verdichtet und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass keine Diffusion zwischen den Al_2O_3 -Partikeln und der Matrix stattfindet und sich dadurch scharfe Grenzflächen ausbilden. Im Gegensatz dazu bildet sich zwischen den Cr_3C_2 -Partikeln und der Matrix ein ausgeprägter Diffusionssaum, bestehend aus der thermodynamisch stabileren Phase $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$, aus. Die Titankarbide weisen einen schmalen Diffusionssaum zur Matrix auf. Es wurde die Härte und die Verschleißbeständigkeit der MMCs im Reibradversuch (Dreikörperverschleiß) gemessen. Alle drei Hartstoffe steigern die Härte und die Verschleißbeständigkeit der MMCs. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Grenzflächenbildung auf die Härte und den Verschleißwiderstand erwiesen sich als gering, jedoch zeigten sich Unterschiede in den gemessenen Schlagarbeiten. Das MMC mit Titankarbid

zeigte hier die höchsten Werte, aufgrund der besten Anbindung zwischen Hartstoff und Matrix. Der ausgeprägte Diffusionssaum zwischen den Chromkarbiden und der Matrix wirkt sich versprödhend aus und die Anbindung der Aluminiumoxidpartikel erwies sich als zu schwach. Dies zeigte sich auch in weiteren Untersuchungen der gleichen Forschergruppe [57]. Analysen der Bruchfläche von Al_2O_3 -verstärktem 316L-Stahl nach Zugversuchen, zeigten Versagen des MMCs entlang der Hartstoff/Metall-Grenzflächen. Beim MMC mit TiC-Verstärkung hingegen wurden auch transkristalline Brüche der Hartstoffe beobachtet.

Auch Untersuchungen von SHAMSUDDIN et al. [58, 59] bestätigten den positiven Einfluss von Aluminiumoxidpartikeln auf den Verschleißwiderstand einer Fe-Cr-Matrix. Dazu wurden Elementarpulver aus Fe und 12 Ma.-% Cr mit Al_2O_3 -Partikeln uniaxial gepresst und anschließend gesintert. Die Verschleißmessungen erfolgten gemäß ASTM G99 im Stift-Scheibe-Versuch. Positive Auswirkungen zeigten sich bis zur Zugabe von 20 Ma.-% Hartstoffen. Bei höheren Hartstoffgehalten nahm der positive Einfluss aufgrund schlechter Anbindung der Hartstoffe zur Matrix ab.

In Arbeiten von WEBER et al. [32] wurden MMCs mit 10 Vol.-% AlZrO-Partikeln und X320VCrMoNi10-6-5-2-Pulver per SLPS hergestellt. Es wurde jedoch eine schlechte Benetzung der Hartstoffe und eine daraus resultierende schlechte Anbindung festgestellt. HILL et al. [33] nutzten einen Kaltarbeitsstahl X190CrVMo20-4 als Metallmatrix und verdichteten diesen ebenfalls mit 10 Vol.-% AlZrO Hartstoffen per SLPS. Es konnte eine Steigerung der Verschleißbeständigkeit durch die Hartstoffzugabe um 225 % im Stift-Papier-Versuch (Zweikörperverschleiß) im Vergleich zur reinen Matrixlegierung nachgewiesen werden. Eine Verdichtung des gleichen MMCs per HIP führte jedoch zu einer Steigerung der Verschleißbeständigkeit um 555 %, was auf eine geringere Porosität an der Hartstoff/Metall-Grenzfläche zurückgeführt wird.

WINKELMANN et al. [40] nutzten AlZrO-Partikel um verschleißbeständige MMCs mit einer Matrix aus X210CrNiBMo10-4-2-2 (X210) per InduClad herzustellen. Trotz der schlechten Hartstoffanbindung, konnte der Volumenverlust im 2-Körper-Verschleiß mit gebundenem Abrasiv durch die Zugabe 10 Vol.-% AlZrO-Hartstoffe um 57 % bzw. durch die Zugabe von 30 Vol.-% AlZrO um 83 % im Vergleich zur reinen Matrixlegierung X210 reduziert werden. Eine Verbesserung der Grenzflächenanbindung konnte zudem durch Beschichtung der Hartstoffe mit Titan erzielt werden [41].

JOUANNY-TRESY et al. [60] nutzten ebenfalls beschichtete Hartstoffe um die Benetzbarkeit und die Anbindung der Hartstoffe zu verbessern. In diesem Fall wurden Al_2O_3 -Partikel

per CVD mit TiN und TiC beschichtet und zusammen mit Cu_3P -Partikeln per SLPS mit einem Schnellarbeitsstahl (HSS) verdichtet. Die Cu_3P -Partikel führten zur Ausbildung eines niedrigschmelzenden Eutektikums, das die beschichteten Hartstoffe bei der Verdichtung benetzte und so die Anbindung der Hartstoffe an die Metallmatrix verbessert. Dies führte zur einer Steigerung der Verschleißbeständigkeit im Stift-Scheibe-Versuch im Vergleich zum unverstärkten HSS und zum MMC mit unbeschichteten Al_2O_3 .

WITTING [25] zeigte in ihrer Dissertation, dass sich poröse Al_2O_3 - und ZrO_2 -Körper mit niedrig- und hochlegierten Stählen drucklos infiltrieren lassen, indem bei der Herstellung der porösen keramischen Körper 10 - 20 Ma.-% Ti-Partikel hinzugegeben werden. Auf diesem Wege konnten verschleißbeständige MMCs erzeugt werden.

In einem Forschungsbericht der Caterpillar Inc. zusammen mit der University of California und dem Albany Research Center [61] werden Versuche zur Herstellung verschleißbeständiger MMCs mit Al_2O_3 und AlZrO -Partikeln und einem niedriglegierten Stahl mittels Druckguss beschrieben. Auch hier wurden zunächst poröse Körper aus den keramischen Partikeln hergestellt, die anschließend mit der metallischen Schmelze infiltriert wurden. Allerdings konnte trotz Beschichtung der Keramikkörper mit Cu und Ni keine Infiltration erreicht werden. Dies wird mit einer Auflösung der Beschichtung während der Druckgussinfiltration begründet. MMCs aus den oxidischen Hartstoffen und niedriglegiertem Stahl ließen sich jedoch mittels HIP verdichten und wiesen gute tribo-mechanische Eigenschaften auf.

Die Fa. Magotteaux vertreibt oxidpartikelverstärkte Verschleißschutzteile für Vertikal-Rollenmühlen [62]. Gemäß des Patentes [63] werden auch hier zunächst poröse Keramikkörper hergestellt und anschließend durch Abgießen eines Chromgussstahls infiltriert. Das Problem der Benetzung wird hier gemäß des Patentes durch eine Wabenstruktur der Keramikeinleger erzielt, indem die Wände der Struktur jeweils einen Mindestabstand von 25 mm zueinander aufweisen.

Neben oxidischen Hartstoffen wird in dieser Arbeit auch Siliziumkarbid als Hartstoffverstärkung betrachtet. SiC -Partikel werden schon kommerziell in Al-Legierungen als Hartstoffverstärkung eingesetzt, um die Festigkeit, Steifigkeit und Verschleißbeständigkeit des Werkstoffs zu steigern und die Dichte zu verringern [64, 65]. In Kontakt mit Fe-, Ni- und Co-Legierungen neigt Siliziumkarbid jedoch dazu sich unter Bildung der thermodynamisch stabileren Phasen Graphit und verschiedener Silizide aufzulösen. Um die Auflösung von Siliziumkarbidhartstoffen in Kontakt mit Fe-, Ni- und Co-Legierungen zu verhindern und

so den Hartstoff als Partikelverstärkung nutzbar zumachen, wurden daher verschiedenste Forschungsaktivitäten unternommen.

SCHÜTTE [66] nutzte eine Kurzzeitsinteranlage um MMCs zu verdichten. Dabei wird mit Hilfe einer Hydraulik die zu verdichtende Pulverschüttung vorverdichtet. Anschließend wird durch Kondensatorentladung innerhalb von 5 ms ein hoher Strom von ungefähr 300 kA durch die Partikelschüttung geleitet. Dies führt zu einem partiellen Aufschmelzen des Metallpulvers an den Partikelkontaktpunkten. In der Arbeit wurde untersucht, ob sich durch die kurzzeitige Wärmeeinbringung die Auflösung von Siliziumkarbidpartikeln in einer Matrix aus dem Kaltarbeitsstahl X230CrVMo13-4 verhindern lässt. Die Auflösung konnte zwar verhindert werden, jedoch konnte bei SiC-Gehalten >20 Vol.-% keine ausreichende Verdichtung dieser MMCs erreicht werden, was auf die elektrisch isolierende Wirkung der Hartstoffe zurückgeführt wurde. TERRY et al. [67] berichten von zahlreichen Versuchen um die Auflösungsreaktion in Eisen zu verhindern. Dies umfasst zum einen die Zugaben von Titan oder Aluminium zum Eisen in der Annahme, dass sich in-situ eine Diffusionsbarriere am SiC bildet. Dies sollte im Fall von legiertem Titan durch Auflösung des SiC und Bildung thermodynamisch stabilerer Titankarbide (TiC), bzw. im Fall von legiertem Aluminium durch Reduktion des auf der Oberfläche befindlichen SiO₂ und Bildung des thermodynamisch stabileren Al₂O₃ an der Grenzfläche gelingen. Diese Versuche erwiesen sich jedoch erfolglos, da die sich ausgebildeten Schichten nicht dicht genug sind. Ebenso erfolglos waren die Versuche die Auflösung der Hartstoffe durch Beschichtung dieser mit Nickel oder Kupfer zu verhindern. Dies wurde damit begründet, dass diese Schichten bei niedrigerer Temperatur als das Eisen aufschmelzen und sich daher auflösen. Wirksam waren diese Schichten jedoch beim Sintern bei niedriger Temperatur (1000-1200 °C) ohne flüssige Phase. In diesen Versuchen wurde zwar die Auflösung der Hartstoffe verhindert, jedoch aufgrund der niedrigen Sintertemperatur keine Verdichtung der MMCs erreicht.

RÖTTGER [21] beschichtete SiC-Hartstoffe mit einer dünnen Schicht Ti und TiN per PVD bevor diese mittels InduClad verdichtet wurden. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Hartstoffauflösung zwar nicht vollständig verhindert, jedoch stark verringert werden konnte. Die Auflösung einzelner Hartstoffe wurde mit Schichtdelaminationen begründet, die durch Partikel-Partikel-Interaktionen beim Homogenisieren der Pulvermischung auftreten, sowie durch thermisch bedingte Eigenspannungen in der Schicht, die beim Aufheizen der Pulvermischung entstehen. Letztendlich konnte der Verschleißwiderstand der MMCs im Reibradversuch durch die Hartstoffbeschichtung im Vergleich zur reinen Matrixlegierung sowie MMCs mit unbeschichteten SiC gesteigert werden.

1.4. Verbinden von Metallen mit Keramiken

Im vorangegangenen Kapitel 1.3.2 wurde gezeigt, dass der Verschleißwiderstand von Fe-basierten Legierungen wirksam gesteigert werden kann, insofern oxidische Hartstoffe in die Matrix eingebunden werden können. Jedoch stellt bei Herstellungsverfahren die ohne äußeren Druck arbeiten die schlechte Benetzbarkeit der oxidischen Hartstoffe das größte technologische Hindernis dar, um solche MMCs herzustellen. Die Herausforderung die Benetzbarkeit oxidischer Keramiken durch metallische Schmelzen zu erhöhen, stellt sich auch beim Löten keramischer Werkstoffe. Daher soll nachfolgend ein Überblick zum Stand der Forschung zum Löten keramischer Werkstoffe aufgezeigt werden, um aus diesem Umfeld mögliche Handlungskonzepte für die Herstellung von Verbundwerkstoffen abzuleiten.

Die Herausforderungen beim Fügen von Metallen und Keramiken ergeben sich im Wesentlichen aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Fügepartner, welche zu hohen Eigenspannungen nach der Abkühlung führen können, sowie aus den stark unterschiedlichen Bindungsstrukturen von Metallen und Keramiken (siehe auch Kapitel 2.2), welche die Benetzbarkeit vieler Keramiken durch Metalle beeinträchtigen (siehe auch Kapitel 2.3). Trotz dieser unterschiedlichen Bindungsstrukturen wurden vielfältige Technologien entwickelt, um die beiden Materialklassen miteinander zu verbinden. Für die Verbindung von Bauteilen können neben kraft- und formschlüssigen Verbindungen, wie z. B. durch Presspassungen oder Klemmverbindungen, in diesem Zusammenhang auch Klebeverbindungen genannt werden. Stoffschlüssige Verbindungen werden beim Fügen von Metallen mit Keramiken im wesentlichen durch Lotverbindungen erreicht, wobei in Nischenanwendungen auch Diffusionsschweißen und das gemeinsame Sintern zum Fügen von Bauteil genutzt werden [22]. Die Technologien der Oberflächenmetallisierung und des Aktivlötens werden nachfolgend näher vorgestellt, weil diese die Grundlagen für die Entwicklung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Technologien Aktivsintern und Hartstoffmetallisierung darstellen.

1.4.1. Oberflächenmetallisierung

Die Metallisierung von Oberflächen hat vielfältige Einsatzgebiete. Diese reichen von dekorativen Schichten zu funktionalisierten Oberflächen. Im Bereich der Lottechnik werden Keramiken mit Metallen beschichtet, sodass im anschließenden Lötprozess die Benetzung des

keramischen Fügepartners durch konventionelle metallische Lotwerkstoffe ermöglicht wird. Zumeist erfolgt die Metallisierung entweder durch die Auftragung von Pasten oder über die Gasphase abgeschiedene Dünnschichten [68–70]. Der Molybdän-Mangan-Prozess stellt eines der ältesten Metallisierungsverfahren dar. Dabei wird eine Paste bestehend aus Mo- und Mn-haltigem Pulver zusammen mit einer glasartigen Phase und einem Binder auf die zu fügende Fläche der Keramik aufgetragen. Anschließend wird die Beschichtung bei 1300 °C bis 1600 °C in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre eingebrannt, wodurch die Paste mit der Keramik reagiert. Im Fall von Aluminiumoxid bildet sich neben einer Glasphase das Spinell MnAl_2O_4 (Mineralname: Galaxit) auf der Oberfläche der Al_2O_3 -Keramik aus. Auf dieser Reaktionsschicht liegt ein metallischer Film aus Molybdän vor, der sich durch den metallischen Lotwerkstoff benetzen lässt [71].

Vielfach werden auch titanreiche metallisierende Schichten eingesetzt. Das Titan sorgt für eine oberflächliche Dissoziation des Aluminiumoxid unter der Bildung titanreicher Oxide. Die Stöchiometrie des Oxides ist dabei abhängig von der Temperatur, dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck und der Schichtdicke. Untersuchungen von MORET et al. [72] zeigten, dass die Benetzbarkeit von reaktiv gebildeten Titanoxiden mit zunehmendem Ti/O-Verhältnis, aufgrund des steigenden metallischen Charakters der Verbindung, zunimmt. Begründet werden kann dies mit einem verbessertem Austausch von Elektronen vom Metall zur Oberfläche der metall-keramischen Reaktionsschicht, wodurch die Adhäsion zunimmt und der Kontaktwinkel abnimmt [73]. Als Paste kann Titan zum Beispiel als Titanhydrid aufgetragen werden. Dabei wird in Cellulosenitrat gelöstes TiH_2 -Pulver auf die Keramikoberfläche aufgetragen. Das Hydrid dissoziiert während des Aufheizens zur Löttemperatur und hinterlässt eine Schicht Titan auf der Keramikoberfläche, welche die Benetzung durch den Lotwerkstoff ermöglicht [74]. Auch Titansalze wurden erfolgreich als Ausgangsmaterial genutzt, um eine titanreiche Schicht auf der Oberfläche von Si_3N_4 entstehen zu lassen [75]. Planare Flächen lassen sich auch mechanisch mit Titan metallisieren. Durch eine Relativbewegung wird dabei das Material von einer Art „Titanstift“ auf die Keramik übertragen [76, 77]. Über die Gasphase können Oberflächen per PVD und CVD metallisiert werden (siehe auch Kapitel 2.4). Beim PVD-Verfahren wird im Wesentlichen das Material in die Gasphase überführt und kondensiert anschließend auf dem zu beschichtenden Substrat. PVD eignet sich vor allem für die Abscheidung von Metallen, wobei Titan auch hier das am häufigsten genutzte Element für die dargestellte Anwendung ist [78]. Die Abscheidung über das CVD-Verfahren eignet sich eher für Metallverbindungen, wobei die

Abscheidung von Reinmetallen durch sogenannte metallorganische Präkursoren auch möglich ist [79]. Um die Benetzung der Keramikoberfläche durch metallische Schmelzen zu fördern ist es jedoch wichtig, dass die abgeschiedene Metallverbindung einen zu mindestens teilweise metallischen Bindungscharakter aufweist.

1.4.2. Aktivlöten

Das Aktivlöten stellt eine weitere Möglichkeit dar, Keramiken mit anderen Werkstoffen zu fügen [69]. Typische Lote wie Kupfer, Silber oder Nickel benetzen die meisten Keramiken nicht reaktiv, wodurch sich Kontaktwinkel $\omega > 90^\circ$ einstellen. Die Benetzung der Keramik durch das Lot wird verbessert, indem dem Lot sogenannte Aktivelemente hinzulegiert werden, wodurch eine reaktive Benetzung gefördert wird. Hervorgerufen durch die zusätzliche chemische Interaktion bei der Benetzung, können sich Kontaktwinkel ω deutlich unterhalb von 90° einstellen [73]. In der Abbildung B.8 ist beispielhaft der positive Einfluss des Titangehalts auf die Benetzungsfähigkeit von Ag-Cu-Loten auf Al_2O_3 , SiC und Si_3N_4 gezeigt [80]. Die Wirkung der Aktivelemente kann dabei im Wesentlichen über zwei Mechanismen erfolgen:

- (i) die Bildung einer Reaktionsschicht oder
- (ii) die verstärkte oberflächliche Auflösung des Substrats

Der Fall (i) kann bei hoher Affinität des Aktivelements zum Anion (z. B. Sauerstoff im Fall von Oxidkeramiken) eintreten, insofern die thermodynamischen Randbedingungen (Reduktion der Gibbs-Energie durch die Reaktion, siehe Kapitel 2.1) erfüllt sind. Voraussetzung zu einer Verbesserung der Benetzung durch Bildung einer Reaktionsschicht ist jedoch, dass sich die Reaktionsschicht besser benetzen lässt als das eigentliche Substrat. In [81] wird zum Beispiel davon berichtet, dass bei der Benetzung von Silber auf Siliziumkarbid der Kontaktwinkel nach der Reaktion an der Grenzfläche steigt, da sich das Silizium im Silber löst, der Kohlenstoff allerdings nicht und die sich dabei bildende Graphitschicht von der Ag-Si-Legierung schlechter benetzt wird als das SiC . Beim Mechanismus (ii) bildet sich aufgrund thermodynamischer Restriktionen keine Reaktionsschicht aus. Dennoch verstärkt sich durch die Zugabe von Aktivelementen die oberflächliche Auflösung der Keramik, aufgrund der Affinität des Aktivelements zu den keramischen Anionen, mit einer damit verbundenen Absorption der Elemente in die Metallschmelze. Durch die Bildung von Clustern mit einem teilweise ionischen Bindungscharakter, welche zur Grenzfläche segregieren, kann so die Grenzflächenenergie

zwischen Metall und Keramik σ_{SL} und damit auch der Kontaktwinkel verringert werden [81, 82].

Von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit des Aktivelements ist dabei vor allem die Affinität des Elements zum Anionen der Keramik, um eine Grenzflächenreaktion oder Auflösung der Keramik zu bewirken. Diese Affinität kann z. B. über Ellingham-Diagramme und der Gibbsschen Reaktionsenergie der möglichen Verbindungen abgeschätzt werden. Daneben muss das Aktivelemente aber auch eine möglichst hohe chemische Aktivität in der Schmelze aufweisen. Gemäß NICHOLAS [83], steigt durch die Zugabe von Zinn in Cu-Ti-Legierungen die Aktivität des Elements Titan. Dadurch wiederum bilden sich Titanoxide mit höherem Ti/O-Verhältnis, wodurch die Benetzbarkeit verbessert. WANG et al. [84] zeigten, dass das Element Ti in konventionellen Lotlegierungen effektiver ist als Zr, obwohl Zr eine höhere Sauerstoffaffinität aufweist. Begründet wird die mit der höheren Aktivität des Titans als Zirkonium in den schmelzflüssigen Metallen. WANG et al. ließen dabei jedoch die notwendige Löslichkeit der Keramikkomponenten in dem schmelzflüssigem Lot außer Acht. Denn ist keine ausreichende Löslichkeit gegeben, kann es nicht zu einer Absorption der Keramikkomponenten in die flüssige Phase kommen, wodurch die Dissoziation der Keramik unterbunden wird [73].

1.5. Forschungsbedarf und Aufgabenstellung

Es wurde in den vorherigen Kapiteln gezeigt, dass es einen Bedarf an neuen Hartverbundwerkstoffen für Anwendungen mit hohem abrasivem Verschleiß gibt. Dieser Bedarf resultiert aus der Kritikalität und der damit verbunden unsicheren Versorgungslage der Elements Wolfram, welches für die Herstellung der technologisch wichtigen Hartstoffe WC und WSC gebraucht wird. Aus diesem Grunde gilt es alternative Hartstoffe zu finden. Da für die Nutzung von Wolframkarbiden üblicherweise Ni-Basislegierungen als Matrixwerkstoff verwendet werden, bietet die Substitution von Wolframkarbiden zugleich die Möglichkeit die teuren Nickellegierung durch kostengünstigere und härte Eisenlegierungen zu ersetzen. Die oxidischen Hartstoffe Al_2O_3 und ZrO_2 bzw. das eutektische Gemisch aus diesen (AlZrO) sowie der Hartstoff SiC wurden als mögliche Substitutionskandidaten für Wolframkarbide evaluiert. In einigen Forschungsarbeiten konnte gezeigt werden, dass die Hartstoffverstärkung mit Oxiden wirksam ist, insofern eine Benetzung der Hartstoffe durch die Metallmatrix erfolgt. Da sich Oxide in der Regel jedoch schlecht durch Eisenlegierungen benetzen lassen, stellt die Benetzbarkeit

und damit die Anbindung der Oxide an die Fe-Legierung das größte technische Problem bei der Herstellung solcher Hartverbundwerkstoffe dar. Das Problem der Benetzbarkeit wurde in bisherigen Forschungsarbeiten u. a. durch Herstellung der oxidpartikelverstärkten Verbundwerkstoffe mittels Heißisostatischem-Pressen gelöst [33, 56, 57]. Als nachteilig erweist sich hier jedoch der hohe Fertigungsaufwand und die damit verbundenen hohen Fertigungskosten, welche die ökonomische Triebkraft zur Entwicklung dieser Hartverbundwerkstoffe zunichtemachen.

Daraus leitet sich das Hauptziel dieser Arbeit ab, abrasionsbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffe auf Eisenbasis mit ionisch-kovalenten Hartstoffen unter Einsatz kostengünstiger Herstellungsverfahren zu entwickeln. Um dieses Ziel zu erreichen, werden in dieser Arbeit zwei Lösungswege entwickelt: die *Hartstoffmetallisierung* und das *Aktivintern*, welche sich aus den Technologien Aktivlöten und Oberflächenmetallisierung zum Löten keramischer Werkstoffe ableiten. Aus den entwickelten Verfahren ergeben sich eine Reihe von wissenschaftlichen Fragestellungen zu den Metall-Keramik-Wechselwirkungen, welche untenstehend erläutert werden. Zuletzt gilt es die entwickelten Verbundwerkstoffe auf technologische Anwendungen zu übertragen. Die Grafik in der Abbildung 1.1 visualisiert die Zusammenhänge zur Aufgabenstellung dieser Arbeit.

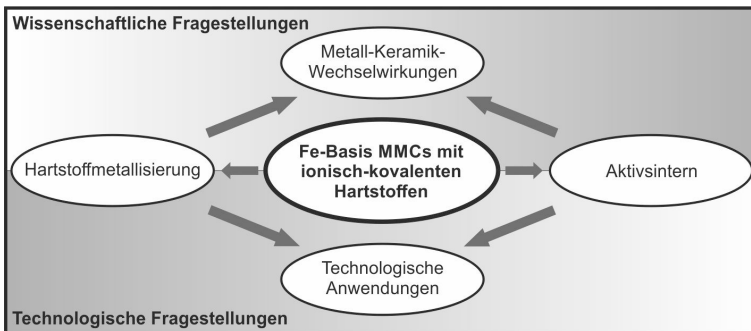


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit entwickelten Lösungswege zur Herstellung abrasionsbeständiger Fe-Basis MMCs mit ionisch-kovalenten Hartstoffen und den daraus resultierenden Fragestellungen

1.5.1. Entwicklung, Herstellung und Analyse neuartiger Verbundwerkstoffe

Beide entwickelten Lösungswege, um abrasionsbeständige Metallmatrix-Verbundwerkstoffe auf Eisenbasis mit oxidischen Hartstoffen unter Einsatz kostengünstiger Verfahren herzustellen, haben eine Verbesserung des Benetzungsverhaltens des Metall-Keramik-Systems zum Ziel. Die *Hartstoffmetallisierung* soll dieses durch Modifikation der Hartstoffoberfläche und das *Aktivintern* durch Modifikation der Matrixlegierung erreichen. Beide Herstellungsrouten lassen sich mit verschiedenen Herstellungsverfahren kombinieren. Zur Herstellung der MMCs wird im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich das Supersolidus-Flüssigphasensintern verwendet. SLPS erlaubt es gut kontrollierbare Prozessbedingungen einzustellen und so das Benetzungs- und Verdichtungsverhalten zu analysieren, sowie den Flüssigphasengehalt der Matrixlegierung bei der Verdichtung durch Anpassung der Temperatur zu regulieren. Dies ist wichtig, um ein Aufschwimmen der Hartstoffe, aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen den AlZrO-Partikeln ($\rho_{AlZrO}=4,7 \text{ g/cm}^3$) und der flüssigen Metallmatrix ($\rho_{fl.Metall}\approx 7-8 \text{ g/cm}^3$), zu verhindern. Nachfolgend werden die beiden entwickelten Herstellungsrouten und die damit verbundenen Aufgabenstellungen für diese Arbeit kurz vorgestellt.

Hartstoffmetallisierung

Aus dem Bereich des Lötens ist die Metallisierung von Oberflächen zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens der Keramiken bekannt (siehe Kapitel 1.4.1). In der vorliegenden Arbeit sollen Hartstoffpartikel so modifiziert werden, dass deren Benetzbarkeit durch Fe-Basislegierungen gegeben ist. Um die Benetzbarkeit zu fördern, muss die auf die Hartstoffe aufzubringende Transferschicht metallische Eigenschaften aufweisen, weshalb diese technologische Route *Hartstoffmetallisierung* genannt wird. Zur Umsetzung dieses Zieles gilt es zunächst geeignete Beschichtungsmaterialien und -verfahren zu evaluieren, die folgende Anforderungen erfüllen:

- Beschichtung oxidischer Hartstoffe verschiedener Größen ($\sim 100-1500 \text{ }\mu\text{m}$ Partikeldurchmesser) mit einer dünnen Schicht, welche
- die Benetzbarkeit durch Fe-Basislegierungen erhöht und
- während der Herstellung der Verbundwerkstoffe bei Temperaturen von $1100-1500 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil auf den Hartstoffen haftet.

Anschließend ist die Anlage zur Hartstoffbeschichtung konstruktiv und verfahrenstechnisch auszuliegen, aufzubauen und in Betrieb zu nehmen. Nach Evaluierung geeigneter Beschichtungsparameter werden die Hartstoffe beschichtet und die abgeschiedenen Schichten charakterisiert. Es folgt die Herstellung der MMCs mit beschichteten Hartstoffen und konventionellen und neuentwickelten Hartlegierungen mittels SLPS. Daran schließt sich ein Vergleich des Sinterverhaltens an, um die Auswirkungen der Transferschichten auf das Sinterverhalten und die Gefügeausbildung sowie den resultierenden tribo-mechanischen Eigenschaften zu analysieren.

Neben der Metallisierung der Oberfläche oxidischer Hartstoffe ermöglicht dieses Verfahren prinzipiell auch metastabile Hartstoffe wie SiC mit einer Diffusionssperrschicht zu ummanteln. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher erprobt werden, ob sich das Beschichtungsmaterial und -verfahren auch zur Funktionalisierung von SiC-Hartstoffen eignen, um eine Auflösung der Hartstoffe zu verhindern. Dazu soll die Diffusionssperrschicht Reaktionen und die Bildung thermodynamisch stabilerer Phasen zwischen den Hartstoffen und den Metallschmelzen verhindern.

Aktivintern

Das zu entwickelnde Verfahren Aktivintern leitet sich vom Aktivlöten ab und stellt ein Legierungskonzept für Legierungen zum Supersolidus-Flüssigphasensintern dar. Das Aktivlöten ist ein Verfahren zum Löten oxidischer Keramiken, bei der das Lot mit aktiven Elementen gezielt so legiert wird, dass eine Benetzung der Keramik durch das Lot erreicht wird (siehe Kapitel 1.4.2). Die Grundlagen zum Design der Lotlegierungen werden im Rahmen dieser Arbeit auf eisenbasierte Hartlegierungen zur Herstellung von MMCs übertragen, um das Benetzungsverhalten auf Aluminium- und Zirkoniumoxid zu verbessern. Dazu wird zunächst das Konzept des Aktivinterns anhand theoretischer Grundlagen entwickelt. Nach Definition der Anforderungen an die Legierungen hinsichtlich Verarbeitbarkeit und tribo-mechanischer Eigenschaften, erfolgt das Legierungsdesign mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen. Es folgt eine Charakterisierung der neuentwickelten Legierungen und eine Analyse des Benetzungs- und Sinterverhaltens mit oxidischen Hartstoffen. Die neuentwickelten Legierungen werden dabei stets mit kommerziell erhältlichen Fe- und Ni-Basishartlegierungen verglichen.

Analyse der tribo-mechanischen Eigenschaften

Die mittels SLPS über die Routen Aktivintern und Hartstoffmetallisierung hergestellten Hartverbundwerkstoffe werden anschließend hinsichtlich der resultierenden tribo-mechanischen Eigenschaften untersucht. Die verschleißmindernde Wirkung von oxidischen Hartstoffen in Fe-Basis MMCs in integralen Verschleißversuchen ist in der Literatur bekannt. Weitestgehend unerforscht sind jedoch die Mikromechanismen, die bei Indentation und Furchung dieser Hartstoffe auftreten. Daher werden hier an den AlZrO-Hartstoffen Nanoindentations- und -scratchversuche durchgeführt, um anhand von Einzelfurchungen die Eigenschaften der AlZrO-Hartstoffe zu bestimmen und mit konventionellen Wolframschmelzkarbiden zu vergleichen. Mittels 3-Punkt-Biegeversuchen wird zudem der Einfluss der Hartstoffe und der Herstellungsrouten auf die Biegefestigkeit der Verbundwerkstoffe untersucht. Eine anschließende fraktographische Analyse der Proben erlaubt es Rückschlüsse auf die Keramik-Metall-Anbindung zu ziehen.

1.5.2. Analyse der Metall-Keramik-Interaktionen

Die Metall-Keramik-Interaktionen spielen bei der Herstellung und den resultierenden Werkstoffgefügen und Eigenschaften von MMCs eine bedeutende Rolle. Unter Interaktionen werden hier zum einen die bei der Herstellung ablaufenden Benetzungsvorgänge verstanden und zum anderen die chemisch getriebenen Grenzflächenreaktionen. Diese Wechselwirkungen sind so bedeutsam, da sie zum einen das Verdichtungsverhalten und die damit verbundene Porosität der verdichteten MMCs und zum anderen die Adhäsion der Hartstoffe an die Metallmatrix bestimmen. Porosität und Hartstoff-Matrix-Bindung wiederum definieren maßgeblich die tribo-mechanischen Eigenschaften der MMCs. Durch die beiden Herstellungsrouten *Hartstoffmetallisierung* und *Aktivintern* ergeben sich eine Vielzahl verschiedener Grenzflächen und Benetzungssysteme, die in der wissenschaftlichen Literatur bisher nur wenig untersucht wurden. Deren Analyse stellt folglich einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar.

Beim Aktivintern werden die Aluminium-Zirkoniumoxide durch Fe-Legierungen benetzt. Es stellt sich die Frage, welche der Phasen der AlZrO sich in welchem Maße benetzen lassen und welche Reaktionen dabei an den Grenzflächen ablaufen. Zudem ist zu klären, welchen Einfluss die chemische Zusammensetzung der Fe-Legierung und die wirkende Temperatur auf die Metall-Keramik-Interaktion haben. Die Analyse der Metall-Keramik-Wechselwirkungen

erfolgt hier im Wesentlichen durch in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen, um das Benetzungsverhalten als Funktion der Temperatur und Zeit charakterisieren zu können. Eine anschließende Analyse der Proben im Rasterelektronenmikroskop ermöglicht die ablaufenden Grenzflächenreaktionen und die damit verbundene Diffusion von Elementen und die Bildung neuer Phasen zu untersuchen. Um die Auswirkungen einzelner Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten zu analysieren, erfolgen die Untersuchungen sowohl an den Hartlegierungen, als auch an Laborlegierungen. Die Benetzungseigenschaften der einzelnen Phasen des AlZrO werden getrennt betrachtet. Dazu wurden die Benetzungsversuche auf planaren Al₂O₃- und ZrO₂-Substraten durchgeführt. Da die Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen und Sinterversuche unter den gleichen Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Atmosphäre erfolgen, erlauben sie zudem eine direkte Korrelation der Ergebnisse. Dies ermöglicht den Einfluss des Benetzungsverhaltens auf die Verdichtung beim SLPS zu analysieren.

Wenn beschichtete Hartstoffe in Metallmatrices eingesintert werden, liegen Grenzflächen zwischen der Beschichtung und den Hartstoffen sowie zwischen der Beschichtung und der Metallmatrix vor. Um die ablaufenden Grenzflächenreaktionen zu untersuchen, werden diese Grenzflächen separat voneinander betrachtet. Zunächst stellt sich dazu die Frage, ob die abgeschiedenen Schichten stabil auf den Hartstoffen haften und welche Grenzflächenreaktionen zwischen den Transferschichten und den Hartstoffen auftreten. Dazu werden planare Substrate der Keramiken Al₂O₃, ZrO₂ und SiC beschichtet. Die Nutzung planarer Substrate ermöglicht eine wesentlich einfachere und genauere Analyse der Interaktionen zwischen Transferschicht und Hartstoff im Gegensatz zur Nutzung beschichteter Partikel. Zudem lassen sich so die Gefügebestandteile der Aluminium-Zirkoniumoxide separat betrachten. Im Rahmen dieser Arbeit wird Titannitrid (TiN) als Transferschicht genutzt. Diese wird mit Titanschichten als Referenz verglichen, welche häufig zur Metallisierung von Konstruktionskeramiken eingesetzt wird, um die Benetzbarkeit mit Loten zu verbessern. Für die Analyse werden die beschichteten Keramiken zunächst im beschichteten Zustand mittels Ionenstrahlspektrometrie (RBS und NRA), Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert. Anschließend werden die beschichteten Keramiken bei hoher Temperatur ausgelagert, um die bei der Herstellung der MMCs auftretenden thermischen Einflüsse zu simulieren und anschließend wie im beschichteten Zustand untersucht. Nachfolgend ist die Frage zu beantworten, wie sich diese Transferschicht auf das Benetzungs- und Sinterverhalten der Fe-Legierungen mit den Hartstoffen auswirkt. Um dies zu untersuchen, werden ex-situ Benetzungsversuche

durchgeführt. Anschließend wird das Benetzungsverhalten anhand fotografischer Aufnahmen bewertet, sowie die Grenzflächen Ausbildung mit einem Rasterelektronenmikroskop analysiert.

1.5.3. Anwendung auf technologische Applikationen

Die Konzepte der *Hartstoffmetallisierung* und des *Aktivsinterns* sind nicht auf das Urformverfahren SLPS begrenzt. Im BMBF-Projekt „SubsTungs - Substitution von Wolfram in Verschleißschuttschichten“ sowie in den beiden AiF-Projekten „Entwicklung neuartiger hartstoffverstärkter Verschleißkomponenten für hochkomplexe Zerkleinerungsaufgaben“ und „Entwicklung eines innovativen Herstellungsverfahrens für hochfeste und dynamisch belastbare Gussteile mit Vibrationsunterstützung“ wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf technologische Anwendungen übertragen werden und so deren praktische Umsetzbarkeit gezeigt. Dazu wurden vier gänzlich unterschiedliche Verfahren ausgewählt und z. T. in Kooperation mit Industrieunternehmen speziell für die Nutzbarmachung oxidischer Hartstoffe in verschleißbeständigen MMCs weiterentwickelt. Die schweißtechnische Umsetzung wurde von den entsprechenden Projektpartnern erarbeitet und wird daher nicht in dieser Arbeit behandelt.

Zunächst werden Dickschichten vorgestellt, welche mittels SintClad hergestellt wurden. Hier kann ein direkt Übertrag der Erkenntnisse aus den SLPS-Versuchen erfolgen. Mittels Schleuderinnenbeschichtung werden zylindrische Körper, wie sie z. B. in der Polymerverarbeitung eingesetzt werden, von innen mit Hartverbundwerkstoffen beschichtet. Eine besondere Herausforderung stellen hier die hohen wirkenden Zentrifugalkräfte dar, welche aufgrund der Dichteunterschiede der einzelnen Phasen zu einer Segregation führen. Hier gilt es eine Technologie zu entwickeln um die Segregation der oxidischen Hartstoffe als Folge der wirkenden Zentrifugalkräfte zu verhindern. Aufgrund der raschen Erstarrung stellt Segregation beim thermischen Spritzen kein Problem dar. Zudem ermöglicht die große Flexibilität des Verfahrens eine Verarbeitung oxidischer Hartstoffe ohne große Technologieanpassung. Die hergestellten Schichten werden metallographisch und tribologisch untersucht. Mittels Gießinfiltration wurden Zerkleinerungshämmer mit keramischen Einlegern für die Mineralverarbeitung hergestellt und als Demonstratoren im Betrieb eingesetzt. Neben der metallographischen Analyse eines Hammers erfolgt eine Bewertung der Standzeitverlängerung im Vergleich zu konventionellen Werkzeugen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1. Thermodynamik und thermodynamische Simulation

Bei der Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Verbundwerkstoffe, werden Werkstoffe miteinander in Verbindung gebracht, die nicht immer miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Die Thermodynamik erlaubt es Aussagen über den Gleichgewichtszustand eines geschlossenen Systems zu machen, insofern die Zustandsgrößen bekannt sind. Durch Analyse der Thermodynamik eines Systems können daher chemische Triebkräfte identifiziert und Aussagen über die Phasenbildung gemacht werden. Die Grundlagen dazu bilden der erste und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die daraus abgeleitete Gibbs-Energie G [85, 86]:

$$G = H - T \cdot S \quad (2.1)$$

Die Gibbs-Energie ist demnach von der Enthalpie H und der Entropie S multipliziert mit der Temperatur T abhängig. Das System ist immer bestrebt den Zustand minimaler Energie einzustellen. Der Zustand minimaler Energie wird als Gleichgewicht und ein lokales Minimum wird als metastabiles Gleichgewicht bezeichnet. Der Prozess der ein solches Gleichgewicht einstellt, kann z. B. eine Phasenumwandlung oder eine chemische Reaktion sein. Ein solcher Prozess kann spontan stattfinden, insofern die Differenz der Summen der Gibbs-Energien der Reaktionsprodukte $\Delta G_{Produkte}$ (die entstehenden Stoffe) und der Edukte ΔG_{Edukte} (die Ausgangsstoffe,

Reaktanten) negativ ist [85, 86]:

$$\Delta G = \Sigma G_{\text{Produkte}} - \Sigma G_{\text{Edukte}} \quad (2.2)$$

Mit Hilfe von Daten aus thermodynamischen Datenbanken kann so zum Beispiel überprüft werden ob $\Delta G < 0$ für eine bestimmte Reaktion unter den jeweiligen Bedingungen gegeben ist und demnach diese chemische Reaktion stattfinden kann. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die Thermodynamik keine Aussage über die Reaktionskinetik macht. Die Gibbs-Energie mehrkomponentiger Systeme kann unter Berücksichtigung der Stoffmengenanteile (x_i , x_j) für Systeme mit n Komponenten berechnet werden:

$$G_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot G_i^0 + RT \sum_{i=1}^n x_i \cdot \ln(x_i) + \sum_{i=1}^{n-1} \cdot \sum_{j=i+1}^n x_i \cdot x_j \cdot \sum_{v=0}^k (x_i - x_j)^v \cdot \Omega_{ij}^v \quad (2.3)$$

Dabei steht G_i^0 für die Gibbs-Energien der Reinstoffe, R für die ideale Gaskonstante und Ω_{ij} für den Wechselwirkungsparameter, der die Interaktionen der Atome untereinander beschreibt.

Eine weitere thermodynamische Größe, die im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielt, ist die sogenannte chemische Aktivität a . Sie beschreibt die scheinbare Stoffkonzentration und kann anstelle der Stoffkonzentration x verwendet werden, um die Eigenschaften realer Mischungen zu beschreiben. Sie ist mit der Stoffkonzentration über den Aktivitätskoeffizienten f verknüpft [85, 86]:

$$a = f \cdot x \quad (2.4)$$

Die Gibbs-Energie und die Aktivität sind über das Massenwirkungsgesetz miteinander gekoppelt. Die Differenz der molaren Gibbs-Energie ΔG_m ist demnach Abhängig von der molaren Gibbs-Energie unter Standardbedingungen ΔG_m^0 , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T und dem Produkt der Aktivitäten $\prod_i a_i^{v_i}$ [85, 86]:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (2.5)$$

In der Werkstoffwissenschaft werden häufig thermodynamische Simulationsprogramme genutzt um Phasen- und Zustandsdiagramme zu berechnen. Diese beruhen auf der so genannten CALPHAD-Methode (engl.: CALculation of PHase Diagrams). Den CALPHAD-Programmen sind eine Vielzahl experimentell bestimmter Daten für binäre, ternäre und quaternäre Systeme in Datenbanken hinterlegt. Mit Hilfe der Programme können die Daten auf höherwertige Systeme extrapoliert werden, in dem das jeweilige Programm, nach Eingabe der Randbedingungen

(Stoffkonzentration, Stoffmenge, Druck und Temperatur), die Gibbs-Energie für das gewählte System durch numerische Rechenoperationen minimiert. Zu beachten ist dabei die Begrenzung der berechenbaren Systeme durch die jeweilige hinterlegten Datenbanken [87].

2.2. Chemische Bindungsstrukturen und Grenzflächen

2.2.1. Chemische Bindungen

Benachbarte Atome wechselwirken miteinander über deren äußere Elektronen und diese Wechselwirkungen wiederum bestimmen maßgeblich die makroskopischen Eigenschaften des Stoffes sowie die Bindung verschiedener Stoffe zueinander. Dies ist für die Betrachtung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Verbundwerkstoffe relevant, da es darum geht zwei Stoffe mit grundsätzlich unterschiedlichen Bindungscharakteristiken (Keramiken und Metalle) miteinander zu verbinden. Die Wechselwirkungen der Atome erfolgen über chemische Bindungen, die in drei Gruppen eingeteilt werden können: ionische Bindung (auch Ionenbindung oder heteropolare Bindung genannt), kovalente Bindung und metallische Bindung. Daneben gibt es noch die Wasserstoffbrückenbindung und die Van-der-Waals-Wechselwirkungen, welche unter dem Begriff der schwachen Bindungen zusammengefasst werden. Da sie jedoch keine eigentlichen Atombindungen, sondern Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen darstellen, werden sie nachfolgend nicht weiter betrachtet.

Ionische Bindungen erfolgen zwischen verschiedenen Elementen, vorzugsweise einem Element mit wenigen Valenzelektronen und einem mit einer fast vollständig gefüllten äußeren Elektronenschale. Sie kommt zumeist bei Verbindungen eines Metalls mit einem Nichtmetall vor, wie zum Beispiel bei Metalloxiden und Salzen. Ein typisches Beispiel für diesen Bindungstyp stellt Natriumchlorid (NaCl) dar. Bei der Reaktion wird das 3s-Elektron des Na zum sechsten 3p-Elektron des Chlors, wodurch beide Elemente eine vollständig gefüllte äußere Schale gemäß der Oktettregel haben. Da die Kernladung jedoch nicht mehr mit der Anzahl der Elektronen in einem Atom übereinstimmen, sind die Atome zueinander elektrisch entgegengesetzt geladen. Daher wirkt zwischen den sich gebildeten Ionen eine elektrostatische Anziehungskraft.

Auch für die kovalente Bindung ist die Oktettregel maßgebend. Sie wird in diesem Fall jedoch

dadurch verwirklicht, dass sich benachbarte Atome Valenzelektronen teilen, wodurch gerichtete Bindungen entstehen. Sie herrscht vorwiegend bei Verbindungen zwischen Nichtmetallen untereinander oder mit Halbmetallen vor.

Um die metallische Bindung zu beschreiben, wird meist das Modell des „Elektronengases“ genutzt. Demnach geben die Atome ihre Elektronen ab, jedoch nicht an ein bestimmtes Nachbaratom, sondern die Elektronen sind delokalisiert und füllen den Raum um die Ionen herum aus. Metallische Bindungen haben zu meist deutlich niedrigere Bindungsenergie und sind damit schwächer als ionische und kovalente Bindungen [88].

Außer bei reinen Metallen (komplett metallisch gebunden) oder der Phase Diamant (komplett kovalent gebunden) treten meist Mischbindungen in Erscheinung, die mehr oder weniger ausgeprägt sind und dadurch die Werkstoffeigenschaften definieren. Die Elektronegativitätsdifferenz ΔEN beschreibt den ionischen Anteil einer Verbindung. Sie ergibt sich aus der Differenz der Elektronegativität der beteiligten Atome (die Werte der Elektronegativität können der Pauling-Skala entnommen werden [89]). Eine ionische Bindung wird üblicherweise definiert ab $\Delta EN > 1,8$ und kann per Definition nicht in Reinform auftreten. Visualisiert werden können die Bindungsverhältnisse durch sogenannte chemische Bindungsdreiecke (auch Van Arkel-Ketelaar Dreieck genannt) [90]. Die drei Ecken des Dreiecks repräsentieren dabei jeweils die drei chemischen Bindungstypen und die Position einer Verbindung in dem Dreieck visualisiert den Anteil des jeweiligen Bindungstyps. In der Abbildung B.5 ist ein solches für die Einteilung von technischen Hartstoffen gemäß RÖTTGER [21] gezeigt.

2.2.2. Grenzflächen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Verbundwerkstoffe und ihre Grenzflächen betrachtet. Da die sich bildenden Grenzflächen maßgeblich die Eigenschaften von Verbundwerkstoffen definieren, soll nachfolgend auf Grenzflächen näher eingegangen werden. Eine Grenzfläche (auch Phasengrenze genannt) ist die Fläche, die zwei Phasen voneinander trennt. Dies umfasst sowohl die Flächen zwischen einer festen und einer flüssigen Phase, zwei flüssigen Phasen, als auch zwischen zwei verschiedenen festen Phasen. Auch die Phasengrenze zwischen einer festen bzw. flüssigen Phase und einer gasförmigen Phase ist eine Grenzfläche, wird jedoch üblicherweise als Oberfläche bezeichnet. An einer Grenzfläche kommt es zu einem diskontinuierlichen Übergang verschiedenster Materialparameter, wie der chemischen Zusammensetzung, der atomaren

Bindungs- und Kristallstrukturen, des Elastizitätsmodul, der thermischen Ausdehnungskoeffizienten etc. [91, 92].

Da sich die Bindungs- und Kristallstrukturen zwischen den beiden Phasen unterscheiden, muss eine Energie aufgewendet werden, um die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen aufzubauen. Diese Energie wird als Grenzflächenenergie σ , bzw. als Oberflächenenergie im Fall von Oberflächen, bezeichnet. Sie resultiert aus der Tatsache, dass die Atome an der Grenzfläche weniger stark gebunden sind, als die Atome im Materialinneren. Im Fall von Festkörpern ist die Größe der Grenzflächenenergie abhängig vom Unterschied in der Kristallstruktur der beiden Phasen. Weisen die beiden Phasen die gleiche Kristallstruktur und nur eine geringe Abweichung in der Gitterkonstante auf, so liegt eine kohärente Grenzfläche vor. Haben beide Phasen nur einige gemeinsame Gitterebenen, so ist die Grenzfläche teil- bzw. semikohärent. Wenn die Fehlpassungen zwischen den Kristallgittern groß sind, ist die Grenzfläche inkohärent. Je kohärenter die Grenzfläche ist, desto geringer ist für gewöhnlich die Grenzflächenenergie. Vom Begriff der Grenzflächenenergie ist der Begriff der Grenzflächenspannung γ abzugrenzen. Während die Grenzflächenenergie die Energie bezeichnet, die aufgebracht werden muss um eine neue Grenzfläche zu schaffen, bezeichnet die Grenzflächenspannung die Triebkraft die Grenzflächenenergie zu minimieren. Im Fall von Fluiden gilt jedoch, dass die Oberflächenenergie der Oberflächenspannung identisch ist [91, 92].

Bei der Betrachtung von Grenzflächen ist außerdem zu berücksichtigen, dass sich die beiden Phasen nicht zwangsläufig im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander befinden. Werden also zwei Phasen miteinander in Kontakt gebracht, so kann es zusätzlich zu chemischen Triebkräften kommen, die die Grenzflächencharakteristik verändern. Dies kann z.B. die Absorption der einen Phase in die andere sein (wie das Lösen verschiedener Metalle ineinander) oder aber die Reaktion der beiden Phasen miteinander unter Bildung einer neuen Phase (z. b. die Auflösung von WSC in Fe-Basis Legierungen unter Bildung technisch ungünstigeren Phasen M_6C und $M_{12}C$).

Die Art dieser Grenzflächenreaktion bestimmt auch maßgeblich die Adhäsionskraft der Phasen aneinander. Grundsätzlich wird hier zwischen mechanischer, physikalischer und chemischer Haftung unterschieden. Eine mechanische Haftung ergibt sich bei einer reinen mechanischen Verklammerung der beiden Phasen, ohne dass es zu einer atomaren Bindung der beiden Phasen zu einander kommt. Auch bei der physikalischen Haftung findet keine chemische Reaktion

statt, jedoch werden atomare Bindungen über van der Waals, Dipol- oder Wasserstoffbrücken-Bindungen aufgebaut. Die chemischen Bindungen stellen die stärksten Verbindungen dar und entstehen zumeist, wenn sich eine Reaktions- oder Diffusionszone ausbildet [91].

2.3. Benetzung bei hoher Temperatur

Bei der Herstellung der hier betrachteten Verbundwerkstoffe kommt es zu Benetzungssphänomenen, da die festen Hartstoffe mit der flüssigen Metallschmelze in Kontakt kommen. Diese Benetzungssphänomene beeinflussen maßgeblich das Verdichtungsverhalten der Werkstoffe. Zudem überlagert sich die Benetzung mit chemischen Reaktionen an den Grenzflächen. Nachfolgend sollen diese Phänomene daher näher beschrieben werden.

2.3.1. Physikalische Benetzung

Benetzung beschreibt das Verhalten einer Flüssigkeit bei Kontakt mit einem Festkörper und Benetzbarkeit die dazu analoge Eigenschaft der Festkörperoberfläche. Nachfolgend wird zunächst die Ausbreitung von Flüssigkeiten an einem idealen, nicht reaktivem System erklärt. Häufig wird zur Beschreibung des Benetzungsverhaltens der sogenannte Kontaktwinkel ω verwendet. Dies ist der Winkel, der sich an der Dreiphasenkontaktlinie (engl.: Triple line, TL) zwischen Festkörper, Flüssigkeit und Gasphase einstellt. Die Abbildung B.9 illustriert diesen Winkel für eine gute ($\omega < 90^\circ$) und eine schlechte Benetzung ($\omega > 90^\circ$). Die Dreiphasenkontaktlinie liegt hier senkrecht zur Bildebene [81].

Das Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit wird maßgeblich durch die Oberflächenenergie der Flüssigkeit σ_{LV} , der Oberflächenenergie des Festkörpers σ_{SV} und der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Materialien σ_{SL} bestimmt. Die Indices bezeichnen hier die aneinander grenzenden Phasen im Englischen: *L* für Liquid (Flüssigkeit), *V* für Vapor (Gas) und *S* für Solid (Festkörper). YOUNG [93] fasste die Zusammenhänge zwischen dem Kontaktwinkel und den Grenzflächenenergien in der nach ihm benannten Youngschen Gleichung 2.6 zusammen:

$$\cos(\omega) = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (2.6)$$

Zu beachten ist, dass die Youngsche Gleichung nur für ideale Systeme und Tropfen mit einer Durchmesser >100 nm gilt. Die Tropfengröße ist von Bedeutung, da sich in unmittelbarer

Umgebung der TL (Nanometergröße) ein mikroskopischer Kontaktwinkel einstellt, der vom makroskopischem abweicht. Dies kann mit den atomaren Bindungskräften begründet werden, die sich direkt an der Kontaktlinie von weiter entfernt liegenden Atomen unterscheiden [81]. Abweichungen vom idealen System ergeben sich im Wesentlichen durch chemische Inhomogenitäten, der kristallographischen Orientierung des Festkörpers und der technischen Oberflächenrauheit des Substrats, aber auch durch den Einfluss der Gaszusammensetzung und des Gasdrucks und durch Verunreinigungen in der Flüssigkeit. Diese Abweichungen führen zu deutlich unterschiedlichen gemessenen Kontaktwinkeln für die gleichen Materialpaarungen in der Literatur. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass sich der Kontaktwinkel von einem sich ausbreitendem Tropfen von einem sich zusammenziehenden unterscheidet. Dieses Phänomen wird Kontaktwinkelhysterese genannt [81, 94]. Zum Einfluss der Oberflächenrauheit auf den Kontaktwinkel formulierte WENZEL [95] folgende Beziehung nach Gleichung 2.7:

$$\cos(\omega_W) = s_r \cdot \cos(\omega_Y) \quad (2.7)$$

Demnach ist auf rauen Oberflächen der sich einstellende Wenzelwinkel ω_W , für Tropfen mit einer größeren maximalen Meniskushöhe als die Abstände zwischen Rauheitsspitzen, eine Funktion des Young-Winkels ω_Y und des Verhältnisses der wahren zur planaren Fläche (s_r). Das Verhältnis s_r ist bei nicht idealen Flächen größer als Eins. Aus dem Zusammenhang der Gleichung 2.7 ergibt sich, dass für benetzende Systeme der Wenzelwinkel ω_W kleiner als der Young-Winkel ω_Y ist und umgekehrt.

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Benetzung, und der daraus resultierenden Haftung zweier Phasen aneinander, ist die Adhäsionsarbeit W_a . Sie ist die Arbeit, die aufgebracht werden muss, um die aneinander grenzenden Phasen zu trennen. In der Umkehrung stellt sie die Energie dar, die beim Vorgang der Benetzung frei wird. Nach DUPRÉ [96] ist W_a gemäß Gleichung 2.8 geknüpft an die Oberflächenenergien der beiden Phasen σ_1 und σ_2 , sowie ihrer Grenzflächenenergie σ_{12} :

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} \quad (2.8)$$

Durch Kombination der Gleichungen 2.6 und 2.8 ergibt sich die Young-Dupré-Gleichung 2.9:

$$W_a = (\cos(\omega) + 1) \cdot \sigma_{LV} \quad (2.9)$$

Demnach ist die Adhäsionsarbeit direkt gekoppelt an den Kontaktwinkel und die Oberflächenenergie der Flüssigkeit. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass für eine gegebene Flüssigkeit die Adhäsion zum Festkörper mit sinkendem Kontaktwinkel steigt.

2.3.2. Reaktive Benetzung

Der Begriff reaktive Benetzung bezeichnet Benetzungsvorgänge bei denen gleichzeitig eine chemische Wechselwirkung zwischen dem Substrat, der Flüssigkeit oder der Atmosphäre stattfindet. Dies ist bei der Benetzung von Metallen auf Keramiken bei hoher Temperatur immer der Fall. Als zusätzliche Triebkräfte, neben der Reduzierung der Grenzflächenenergie, wirken hier chemische Triebkräfte zur Reduzierung der Gibbs-Energie (siehe auch Kapitel 2.1).

In der einfachsten Betrachtungsweise lässt sich abschätzen, ob eine Benetzung reaktiv abläuft, indem die Reaktionsenergie (siehe Gleichung 2.2) mithilfe der Gleichgewichtsthermodynamik berechnet wird und geprüft wird ob $\Delta G < 0$ ist. CHIDAMBARAM [97] wies diese Betrachtungsweise jedoch als unzureichend zurück. Er beobachtete, dass die Benetzung von α -Aluminium durch Mn, Cr und Cu-Ti reaktiv erfolgt, obwohl dies thermodynamisch betrachtet nicht möglich sein sollte. Er erweiterte daher das Modell und betrachtete die Oberfläche der Keramik als eigene separate Phase mit einer eigenen Gibbs Energie (G^{OF}). Die Atome an der Oberfläche der Keramik sind schwächer gebunden, da ihnen ein Teil der Nachbaratome fehlen. Daher ist die Gibbs-Energie der Oberfläche eines Festkörpers geringer als der Wert für die Festphase des gleichen Stoffes: $G^{OF} < G^0$. Dies ermöglicht Grenzflächenreaktionen während der Benetzung mancher Materialkombinationen, obwohl dies gemäß der Gleichgewichtsthermodynamik nicht möglich sein sollte.

Eine wichtige Rolle für die Benetzbarkeit eines reaktiven System spielt die Art der entstehenden Reaktionsprodukte. Grundsätzlich lassen zwei verschiedene Arten der reaktiven Benetzung unterscheiden:

- Benetzung unter teilweiser Dissoziation des Festkörpers (hier Keramik) und Absorption in die Flüssigkeit (hier geschmolzenes Metall)
- Benetzung mit Bildung eines dreidimensionalen Reaktionsprodukts an der Keramik/Metall-Grenzfläche [81]

Im ersten Fall kommt es zunächst zu einer Dissoziation der Keramik der Stöchiometrie A_mO_n gemäß Gleichung 2.10:



und anschließend zur Absorption der Elemente in die Schmelze. Die Auflösung kann sich dabei auf oberflächennahe Bereiche beschränken, oder aber auch so extensiv sein, dass sich die geometrischen Verhältnis an der Dreiphasenkontaktlinie, sowie das Tropfen- und Substratvolumen verändern.

EUSTATHOPOLOUS et al. [98] sammelten Daten von Benetzungsversuchen verschiedener Metall/Metalloxid-Paarungen und plotteten die gemessenen Kontaktwinkel über den berechneten Stoffmengenanteil des Sauerstoffs in der Schmelze (X_O) hervorgerufen durch Dissoziation des Metalloxids. Die Abbildung B. 10 zeigt eine schematische Darstellung des Kurvenverlaufs, sowie ausgewählte Einzelwerte. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Für $X_O < 10^{-5}$ kann kein tendenzieller Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und dem Grad der Oxidauflösung festgestellt werden. Die gemessenen Kontaktwinkel liegen im Bereich von 120 bis 140°.
- Mit zunehmender Oxidauflösung ($X_O > 10^{-5}$) sinken die Kontaktwinkel. In diesen Bereich wird auch der Übergang von nicht-reaktiven zu reaktiven Systemen definiert.
- Bei einem Wert von ungefähr $X_O \approx 10^{-4}$ liegt der Übergang von nicht benetzenden Systemen ($\omega > 90^\circ$) zu benetzenden ($\omega < 90^\circ$).
- Bei Systemen mit starker Oxidauflösung nähert sich der Kontaktwinkel dem Wert 0° an. In diesen stark benetzenden Fällen kommt es jedoch zur Bildung einer Reaktionsschicht an der Grenzfläche.

Zu bedenken ist bei diesen Berechnungen jedoch, dass der Einfluss der Ofenatmosphäre nicht berücksichtigt wurde [73]. Generell lässt sich für die Benetzung von Metallen auf ionischen Oxiden sagen, dass die Interaktion bei $\omega \approx 120\text{-}140^\circ$ auf rein physikalischer van der Waals Wechselwirkung beruht. Ist $\omega < 120\text{-}140^\circ$ muss irgendeine Art chemischer Interaktion an der Grenzfläche stattgefunden haben. Die aus der chemischen Interaktion entstehenden ionischen und kovalenten Bindungen stärken zudem die Adhäsionskräfte zwischen Metall und Keramik [81].

NAIDICH [82] erklärte den positiven Effekt von im Metall gelösten Sauerstoff auf das Benetzungsverhalten mit der Bildung von Metall-Sauerstoffclustern in der Schmelze. Aufgrund von

Ladungsübertragung von den Metallatomen zu den Sauerstoffatomen, bildet sich ein partieller ionischer Bindungscharakter in den Sauerstoffclustern aus. Dadurch können die Cluster mit den ionischen Substraten über Coulombwechselwirkung interagieren, weshalb die Cluster zur Metall/Oxid-Grenzfläche segregieren und die Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen (σ_{LV}) verringern. Gemäß der Youngschen Gleichung 2.6 verringert sich dadurch im Folgenden der Kontaktwinkel ω . Außerdem verringern schon geringe Sauerstoffgehalte die Oberflächenspannung der Schmelze [99].

Kommt es zur Bildung eines Reaktionsprodukts an der Grenzfläche zwischen Metall und Keramik, dominiert dieses mit fortschreitender Zeit (und damit auch fortschreitender Reaktion) das Benetzungsverhalten. Dabei ist zum einen die entstehende Reaktionsphase von Bedeutung, zum anderen die Reaktionskinetik und die sich einstellenden geometrischen Verhältnisse. Die Reaktionsphase stellt nach der Reaktion die neugebildete Oberfläche dar, welche mit dem flüssigen Metall in Kontakt steht. Daher sollte diese besser benetzbar sein, als das eigentliche Substrat, um die Benetzung zu verbessern. In der Abbildung B.11 sind in Anlehnung an [100] verschiedene Typen möglicher Reaktionsprodukte dargestellt.

Reaktive Benetzungen des Typs a) sind keimbildungslimitiert. Da die Ausbreitung des Tropfens schneller erfolgt als die Grenzflächenreaktion ist die Grenzfläche metastabil und ändert sich mit fortschreitender Benetzungszeit. Bei der Benetzung des Typs b) erfolgt nur die Benetzung des Reaktionsproduktes, da das eigentliche Substrat nicht benetzbar ist. Die Ausbreitung des Reaktionsproduktes erfolgt in c) weitläufiger als die des Tropfens. Hierzu muss Diffusion durch den Festkörper oder durch Übergang flüchtiger Elemente in die Gasphase erfolgen. Des Weiteren kann das Reaktionsprodukt schlechter benetzbar sein, als das eigentliche Substrat, so dass es zu einer Entnetzung kommt. Im Fall d) kann die Schmelze das poröse Reaktionsprodukt infiltrieren, so dass es zu einer weitläufigen Ausbreitung des Reaktionsprodukts kommen kann.

2.3.3. Messung der Benetzungsparameter

In 90% aller Untersuchungen zum Benetzungsverhalten bei hoher Temperatur wird die Methode des ruhenden liegenden Tropfens verwendet. Bei diesem Verfahren wird ein zylindrischer Körper auf einem planaren Substrat aufgeschmolzen und die sich einstellende Tropfenkontur während der Ausbreitung der Flüssigkeit auf dem Substrat bestimmt (siehe schematische Darstellung in Abbildung B.12). Der Kontaktwinkel ist die meist genutzte Größe zur Quantifizierung des

Benetzungsverhaltens, jedoch kann prinzipiell auch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gemessen werden, da ω und σ_{LV} über Youngsche Gleichung 2.6 miteinander verknüpft sind. Zur Durchführung akkurater Versuche werden folgende Anforderungen an die Proben und den Versuchsaufbau gestellt:

- eine möglichst weitgehende Charakterisierung der Probenmaterialien,
- eine beheizbare Prüfkammer mit kontrollierbarer Atmosphäre und
- eine Möglichkeit die Tropfenkontur zu evaluieren .

Eine Charakterisierung der Probenmaterialien muss sowohl für das Substrat, als auch das Metall erfolgen. Das Substrat sollte möglichst genau hinsichtlich der Chemie und der Oberflächenbeschaffenheit bestimmt sein. Hier spielt insbesondere die Oberflächenrauheit, aber auch die Mikrostruktur eine Rolle. Hinsichtlich des Mittenrauwerths R_a ist die Mindestanforderung ein Wert unter 1 μm . Weit verbreitet ist ein Zielwert von unter 0,1 μm , um eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu erreichen. Dabei ist es jedoch wichtig die Oberflächenrauheit nicht nur statistisch zu erfassen, sondern die Substratoberfläche auch mit einem Lichtmikroskop auf Kratzer zu untersuchen, welche den R_a -Wert möglicherweise nicht signifikant beeinflussen haben. Die Positionierung des Substrats muss möglichst horizontal erfolgen, damit sich der Tropfen symmetrisch ausbildet. Eine Verkippung von bis zu 1 - 2° gilt als akzeptabel [81].

Für das Metall hat ebenfalls eine chemische Analyse zu erfolgen. Außerdem ist die Tropfengröße für die Messungen von Bedeutung. Zur Messung des Kontaktwinkels sind kleine Tropfen (wenige mm^3 Tropfenvolumen) vorteilhaft, da bei diesen die Tropfenform weniger von der Gravitation beeinflusst wird. Wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gemessen werden soll verhält es sich genau umgekehrt. Hier werden große Tropfen (Tropfenvolumen mindestens 0,4 cm^3) bevorzugt, welche sich unter dem Einfluss der Gravitation krümmen [81, 101].

Der Ofen sollte eine zielgenaue Temperaturregelung ermöglichen, sowie eine Kontrolle der Probentemperatur durch ein zusätzliches Thermoelement. Die zur Temperaturregelung notwendigen Heizelemente sollten sich außerhalb des Ofenraums befinden, um eine Kontamination der Proben mit von den Heizelementen verdampften Material zu vermeiden. Es ist zudem darauf zu achten, dass sich die Vibrationen vom Pumpenstand nicht auf den Ofenraum übertragen, da Vibrationen zur Bewegung der Tropfen führen können. Für die Atmosphäre ist ein hohes Vakuum ($p=5\cdot 10^{-5}$ - $5\cdot 10^{-7}$ mbar) oder eine reduzierende Atmosphäre zu bevorzugen, wenn die Eigenschaften der reinen Materialpaarung gemessen werden sollen. Da die Atmosphäre jedoch einen großen Einfluss auf das Benetzungsverhalten z.B. durch die Absorption von Sauerstoff

in die Schmelze oder durch die Bildung von Oxidfilmen hat, ist es sinnvoll diese möglichst ähnlich dem entsprechenden Anwendungsfall zu wählen [81, 101].

Zur Messung des Kontaktwinkels ist ein Goniometer notwendig. Dies geschieht üblicherweise durch am Ofenraum angebrachte Schaugläser und einer Aufnahme des Tropfens mittels einer Foto-, Video- oder Röntgenkamera. Es ist dabei notwendig, dass sich die Kamera in der gleichen Ebene wie das Substrat befindet. Falls erforderlich kann der Tropfen von hinten beleuchtet werden, um einen höheren Kontrast der Probe vor dem Hintergrund zu erreichen. Eine anschließende Verarbeitung der Aufnahme sollte computergestützt erfolgen [81, 101]. Hier sind Programme zur achsensymmetrischen Tropfenkonturanalyse als sinnvolle Hilfsmittel zu nennen [102].

Es wird davon ausgegangen, dass sich bei Gleichhaltung aller Versuchsparameter der Kontaktwinkel einer Werkstoffkombination auf $1 - 2^\circ$ genau bestimmen lässt. Da der Kontaktwinkel jedoch sehr sensitiv für die Umgebungs- und Materialeinflüsse ist, lassen sich große Streuungen in den publizierten Werten beobachten. Sobczak et al. [101] haben z. B. publizierte Daten aus dem Zeitraum 1955 bis 2002 für die Benetzung von Aluminium auf Aluminiumoxid miteinander verglichen. Dabei zeigt sich eine Streuung der Daten für eine Temperatur von 1023 K zwischen 88 und 162° . Da die Messung der Oberflächenspannung noch sensitiver ist, werden Werte mit Abweichungen in der Höhe mehrerer Zehnerpotenzen publiziert [81, 101]. Neben der in-situ Messung besteht auch die Möglichkeit das Benetzungsverhalten ex-situ zu analysieren. Dabei wird ebenfalls das Metallstück auf einem planarem Substrat aufgeschmolzen. Die Analyse der Benetzung erfolgt dabei jedoch nicht in-situ bei hoher Temperatur, sondern ex-situ an dem erstarrten ruhenden Tropfen. Aufgrund der Verzerrung der Größe und der Form des Tropfens durch die Erstarrung, ist die Genauigkeit der Messung jedoch geringer. Hier muss mit einer Abweichung von $\pm 5^\circ$ gerechnet werden. Diese Versuche erlauben jedoch eine semi-quantitative, vergleichende Analyse [81, 101].

2.4. Dünnschichttechnologien

Um die Oberflächen der genutzten Hartstoffe zu funktionalisieren, werden in dieser Arbeit Dünnschichten mittels PVD und CVD abgeschieden. Nachfolgend sollen die Grundlagen zu diesen Verfahren erläutert werden.

2.4.1. Physikalische Gasphasenabscheidung

Grundlagen der PVD-Technik

Die physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapor Deposition, PVD) bezeichnet Verfahren bei den das Beschichtungsmaterial unter Vakuum in die Gasphase überführt wird, anschließend auf dem Substrat kondensiert und dort eine Dünnschicht bildet. Mit dem Verfahren lassen sich vor allem Reinmetalle und Metalllegierungen abscheiden. Durch Einlassen reaktiver Gase in die Vakuumkammer, können jedoch auch Metallverbindungen abgeschieden werden. Haupteinsatzgebiete der PVD-Technik liegen in der Abscheidung dünner Schichten für optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauteile, aber auch für Verschleiß- und Korrosionsschutzanwendungen, sowie dekorative Schichten. PVD-Verfahren werden üblicherweise nach der Art eingeteilt, wie das Schichtmaterial in die Gasphase überführt wird. Die drei Hauptgruppen sind Bedampfen, Sputtern und Ionenplattieren [45].

Einteilung der PVD-Verfahren

Beim Bedampfungsverfahren wird die zu verdampfende Substanz üblicherweise unter Hochvakuum erhitzt, so dass die oberflächennahen Atome in die Gasphase übergehen. Die Verdampfung des Aufdampfmaterials kann durch verschiedene Energiequellen erfolge. Diese sind Stromwärme, elektromagnetische Induktion, Gasentladung, Elektronen- und Laserstrahl. Die direkte Widerstandsheizung kommt für elektrisch leitende Elemente infrage, welche schon unterhalb des Schmelzpunktes den in der Vakuumkammer herrschenden Dampfdruck übersteigen können. Häufiger werden jedoch indirekte Widerstandsheizung genutzt, bei denen das Verdampfungs-gut in einem mittels Strom beheiztem Tiegel liegt. Ebenfalls für elektrisch leitende Werkstoffe kommt die Beheizung durch nieder- oder hochfrequente Induktion infrage. Besonders hohe Verdampfungsraten können mittels Lichtbogenverdampfens (auch Arc-PVD genannt) erreicht werden. Bei diesem Verfahren wird das Substrat als Anode und der Beschichtungswerkstoff als Kathode geschaltet und ein Lichtbogen zwischen diesen in der Vakuumkammer gezündet. Die hohen Leistungsdichten führen zur schlagartigen Verdampfung des Beschichtungsmaterial, was zur Bildung von Tröpfchen führen kann. Die Verdampfung mittels Elektronen- oder Laserstrahl bringt den Vorteil mit sich, dass praktisch keine Reaktion mit dem Tiegelmaterial geschieht, sodass Schichten hoher Reinheit auch reaktiver und hochschmelzender Metalle abgeschieden

werden können [45].

Bei der Sputtertechnik wird ein Inertgas in die Kammer eingelassen und eine Glimmentladung bewirkt eine Ionisierung dieses Gases. Dies führt zu einem Bombardement der so entstanden Ionen auf das Beschichtungsmaterial (Target), wodurch Atome oder Moleküle aus diesem heraus gelöst werden, welche dann wiederum auf das Substrat treffen und dort kondensieren. Der große Vorteil dieses Verfahrens liegt in der Tatsache, dass nahezu jegliche Substanz zerstäubt werden kann, da der Werkstoff nicht thermisch, sondern durch Impulsübertrag in die Gasphase überführt wird [45].

Nach klassischer Einteilung stellt das Ionenplattieren neben Bedampfen und Sputtern eine weitere Untergruppe der PVD-Verfahren dar. Streng genommen, stellt es jedoch kein eigenes Beschichtungsverfahren dar, sondern Varianten der Bedampfungs- und der Sputterverfahren. Dabei wird das Substrat zusätzlich als Kathode geschaltet, wodurch die ionisierten Atome des Beschichtungsmaterials auf das Substrat beschleunigt werden. Dadurch erhöht sich im Vergleich zu herkömmlichen Bedampfungs- und Sputterverfahren die Energie der kondensierenden Atome. Dies führt zu höheren Schichtdichten und -haftungen durch Implantation der Atome in das Substratmaterial [45, 103].

Mikrostruktur und Schichtwachstum

Die Mikrostruktur von PVD-Schichten wird durch drei Faktoren geprägt: die Rauheit der Substratoberfläche, der Aktivierungsenergien für die Oberflächen- und Volumendiffusion und der Bindungsenergie zwischen Adatom und Substrat. Die genannten Energien sind für Reismetalle proportional zu ihrem Schmelzpunkt und die Wachstumskinetik ist außerdem abhängig von dem bei der Abscheidung herrschendem Druck. Auf Basis dessen hat THORNTON ein Strukturzonenmodell für die Mikrostruktur von PVD-Kondensaten entwickelt [104], das in der Abbildung B. 13 dargestellt ist. Demnach wird die Mikrostruktur in 4 Zonen eingeteilt:

Die Zone 1 umfasst Schichten, die bei niedriger Temperatur im Verhältnis zur Schmelztemperatur (T/T_m) abgeschieden wurden. Durch die niedrige Temperatur ist die Adatom-Diffusion gering, wodurch Abschattungseffekte nicht ausgeglichen werden. Die Struktur besteht aus einer Vielzahl nadelförmiger Kristallite und hoher Porosität mit einer hohen Versetzungsdichte und inneren Spannungen. Mit steigender Abscheidetemperatur nimmt die Oberflächendiffusion über die Zonen 1 und 2 zu, wodurch Abschattungen vermehrt ausgeglichen werden und die Morphologie der erzeugten Schicht in eine kolumnare Struktur übergeht. Außerdem nimmt die

Dichte der Schicht zu. In Zone 3 wird das Schichtwachstum durch Volumendiffusion bestimmt, wodurch das Gefüge rekristallisiert und Eigenspannungen abgebaut werden [45, 105].

2.4.2. Chemische Gasphasenabscheidung

Grundlagen der CVD-Technik

Die chemische Gasphasenabscheidung (engl.: Chemical Vapor Deposition, CVD) bezeichnet ein Verfahren zur Abscheidung fester und dünner Schichten auf einer Substratoberfläche unter Reaktion oder Zersetzung einer oder mehrerer gasförmiger Ausgangsstoffe (Präkursoren). Die wesentlichen Vorteile des Verfahrens im Vergleich zu PVD liegen in hohen Abscheideraten und der Möglichkeit homogene Beschichtungen auf 3-dimensionale Substrate mit inneren Oberflächen aufbringen zu können. Des Weiteren kann mit dem Verfahren eine Vielzahl von Werkstoffen, einschließlich Polymeren, abgeschieden werden. Häufige Anwendung findet dieses Verfahren im Maschinen- und Apparatebau, um Oberflächen gegen Verschleiß und Korrosion zu schützen, sowie zum Bau elektronischer Bauelemente. Nachteilig wirken sich beim CVD-Verfahren die hohen Prozesstemperaturen (bei anorganischen Präkursoren) aus, die den Substratwerkstoff beeinflussen können. Zudem sind viele Präkursoren schwer verfügbar sowie toxisch und korrosiv [79, 106].

Einteilung der CVD-Verfahren

CVD-Verfahren können nach der Art der Aktivierung, dem Arbeitsdruck, der Temperatur, den Präkursoren, dem Reaktortyp und der Schichtdicke unterschieden werden. Die resultierenden Schichtdicken reichen von Schichten atomarer Dicke (Atomic Layer Deposition, ALD) bis hin zu mehreren Mikrometern.

Die Aktivierung der Reaktion aus den Präkursoren kann dabei entweder thermisch, durch Photonenbeschuss (üblicherweise mittels Laser) oder durch Plasmen erfolgen, wobei dabei noch zwischen Plasma unterstützten (Plasma Enhanced CVD; PECVD) und Plasma aktivierten (Plasma Activated CVD, PACVD) Verfahren unterschieden wird. Die Nutzung von Plasmen bietet den Vorteil die zur Aktivierung notwendige Temperatur herabsenken zu können, wodurch das Substrat thermisch weniger beeinflusst wird. Die Aktivierung mittels Photonenbeschuss erlaubt die gezielte Beschichtung von Teilflächen eines Substrats.

Erfolgt die Erhitzung des Reaktors gleichmäßig, wird von einem Heißwandreaktor gesprochen. Heißwandreaktoren haben den Vorteil einer zumeist einfacheren Anlagentechnik, sowie der gleichmäßigeren Beschichtung von mehreren oder großen Substraten. Unvermeidlich werden dabei jedoch jegliche Anlagenkomponenten im Reaktorraum beschichtet und die Präkursoren verbrauchen sich beim Durchlauf durch den Reaktorraum. Wird nur das Substrat erhitzt wird dies als Kaltwandreaktor bezeichnet.

Der Arbeitsdruck während der Beschichtung kann dabei von Atmosphärendruck (Atmospheric Pressure CVD, APCVD) bis Hochvakuum reichen, wobei die Verfahren mit verringertem Druck unter dem Begriff Niederdruck-CVD (Low-Pressure CVD, LPCVD) zusammengefasst werden. Höhere Drücke bieten den Vorteil höherer Abscheideraten und einer einfacheren Anlagentechnik. Mit sinkendem Gasdruck hingegen steigt die Reinheit der Gasphase und die Diffusivität in dieser, wodurch sich komplexe Konturen gleichmäßiger Beschichten lassen und höhere Schichtqualitäten erreicht werden.

Die Abscheidetemperatur richtet sich nach der zur Reaktion notwendigen Aktivierungstemperatur und ist begrenzt durch die Anlagentechnik, die Auswirkungen auf das Substratmaterial, sowie der gewünschten Schichtmorphologie. Die Verfahren werden grob in Hoch-Temperatur- (HTCVD, $T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), Mittel-Temperatur- (MTCVD, $T \approx 500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) und Nieder-Temperatur- (NTCVD, $T < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) Verfahren eingeteilt.

Die häufigsten verwendeten Präkursoren sind anorganische (ACVD) Halogenide, wobei auch Carbonyle, Hydride und Alkyle Verwendung finden. Metallorganische Präkursoren (MOCVD) gewinnen zunehmend an Bedeutung. Die Vorteile der metallorganischen Präkursoren liegen in geringeren Abscheidetemperaturen und weniger korrosiven und toxischen Reaktionsprodukten. Jedoch sind die notwendigen Präkursoren noch schlecht verfügbar, teuer und deren Eigenschaften noch wenig erforscht [79, 106].

Thermodynamik, Stofftransport und Schichtwachstum

Die Triebkraft zur Schichtbildung während der CVD-Beschichtung stellt die im Kapitel 2.1 erläuterte Reduktion der Gibbs-Energie durch eine chemische Reaktion dar. Die Präkursoren müssen demnach so gewählt werden, dass ΔG unter den Prozessbedingungen (Temperatur, Druck, Mischungsverhältnis der Gase) negativ ist.

Damit die Reaktion an der Substratoberfläche ablaufen kann, müssen verschiedene Stofftransportvorgänge vonstatten gehen, wobei der langsamste Vorgang die Abscheiderate bestimmt.

Die Abbildung B.14 illustriert diese Vorgänge. Durch die Druckdifferenz zwischen Gasein- und -auslass strömen die Präkursoren und das Trägergas durch den Reaktorraum. Die Gasgeschwindigkeit ist dabei direkt am Substrat und den Reaktorwänden gleich null und bei einer laminaren Strömung in der Mitte am höchsten. Ein Teil der Präkursoren diffundiert durch die entstehenden Grenzschichten (1) und adsorbiert an der Oberfläche (2). Dort findet anschließend die chemische Reaktion statt (3). Die Reaktionsprodukte desorbieren dann von der Oberfläche (4), müssen allerdings, bevor sie zusammen mit unverbrauchten Präkursoren und dem Trägergas den Reaktorraum verlassen, wieder durch die Grenzschicht diffundieren (5) [79].

Diese Darstellung visualisiert auch, dass sich die Präkursoren beim Durchgang durch den Reaktor verbrauchen und sich damit verbunden die Gaszusammensetzung und die Abscheidebedingungen örtlich im Reaktorraum unterscheiden. Die Reaktionskinetik bzw. Abscheiderate kann durch zwei Faktoren begrenzt sein: erstens durch die Oberflächenreaktionsrate und zweitens durch den Stofftransport. Bei niedrigen Temperaturen und Drücken ist die Grenzschicht dünn und die Diffusionskoeffizienten hoch, wodurch ein Überfluss an Reaktanten an der Oberfläche herrscht. Unter diesen Umständen ist die Reaktionskinetik begrenzt durch die Oberflächenreaktionsrate. Sind Temperatur und Druck hoch, ist die Reaktionskinetik begrenzt durch den Stofftransport durch die Grenzschicht, da die Grenzschicht dicker und die Diffusionskoeffizienten geringer sind und damit die Diffusion durch die Grenzschicht erschwert ist. Außerdem kommt es durch die hohen Temperaturen zu schnelleren Zersetzungsprozessen der Reaktanten, wodurch diese wiederum schneller miteinander reagieren. Ein hoher Druck hat außerdem zur Folge, dass die Wahrscheinlichkeit für unerwünschte Gasphasenreaktionen steigt. Diese Gasphasenreaktionen sind für die Abscheidung von Dünnschichten unerwünscht, da sie zur Bildung von feinem Pulver führen. Dies führt zum einen zum Verbrauch von Präkursoren und vermindert dadurch die Abscheiderate und zum anderen wird dieses Pulver in die Dünnschichten eingebaut, wodurch Gefügeinhomogenitäten und die Oberflächenrauheit zunehmen und die Schichthaftung abnimmt [79].

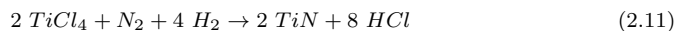
Die Struktur der abgeschiedenen Dünnschicht ist abhängig vom Beschichtungsmaterial und dessen Kristallstruktur, den Abscheidebedingungen und dem Substratmaterial. Sind sowohl das Substrat als auch die Schicht kristallin, kann die Schicht epitaktisch aufwachsen. Das Substrat wirkt dabei als Keimbildner für das Schichtwachstum. Sind die Kristallstrukturen

gleich oder zueinander ähnlich, so wird von homoepitaxy gesprochen. Bei unterschiedlichen Gitterparametern wird das Wachstum als heteroepitaktischem bezeichnet. Epitaxie kann jedoch nur auftreten wenn die Unterschiede in Kristallstruktur und Gitterparameter nicht zu groß sind. Diese Fehlpassungen in den Gitterparametern können außerdem zu Eigenspannungen in der Schicht führen. Deutlich verstärkt werden Eigenspannungen in der Schicht außerdem durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht- und Substratwerkstoff, welche nach dem Abkühlen zu Rissen oder sogar Abplatzungen der Schicht führen können [79].

Die Struktur von CVD-Schichten kann, in Analogie zum Zonenmodell nach Thornton, grob in drei Typen eingeteilt werden, welche in der Abbildung B. 15 dargestellt sind. Die Struktur in Zone A besteht aus kolumnaren Körnern, welche sich zumeist nach oben hin verdicken. Die Schicht in Zone B ist auch kolumnar, jedoch facettierter und eckiger. Schichten aus Zone C haben ein feinkristallines äquiaxiales Gefüge. Hohe Temperaturen begünstigen kolumnare und hohe Drücke equiaxiale Strukturen [79].

Abscheidung von TiN

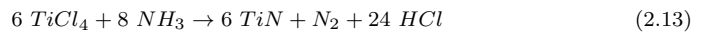
Titannitrid ist das am häufigsten untersuchte und mittels CVD abgeschiedene Metallnitrid. TiN-Dünnschichten haben vielfältige Einsatzgebiete als Schutz vor Verschleiß und Korrosion für Schneidwerkzeuge. Sie werden aber auch als Diffusionssperrschichten genutzt und im Bereich der Elektronik- und Optikindustrie aufgrund der guten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit, sowie der goldenen Färbung und den guten Reflexionseigenschaften im Infrarotbereich eingesetzt. Zur Abscheidung von Titannitrid mittels CVD stehen verschiedene Präkursorensysteme zur Verfügung [107]. Konventionell wird Titantrichlorid (TiCl_3) als Titanspender genutzt. Als Stickstoffspender kann molekular Stickstoff (N_2) genutzt werden, insofern gleichzeitig molekularer Wasserstoff (H_2) eingesetzt wird um das Chlor abzubinden:



Die angegebene Reaktion kann genutzt werden um TiN im Temperaturbereich von 900-1200 °C abzuscheiden [108]. Durch den Einsatz von Ammoniak (NH_3) anstelle von N_2 als Stickstoffspender kann die notwendige Temperatur auf 575-700 °C reduziert werden [109]:



Gemäß Untersuchungen von BUITING et al. [110] spielt H_2 bei der Reaktion nach Gleichung 2.12 jedoch keine Rolle während der Abscheidung mit LPCVD, so dass auf die Zugabe von Wasserstoff auch verzichtet werden kann:



Wird im Präkursoren System $\text{TiCl}_4 + \text{NH}_3$ (+ H_2) die zur Bildung von TiN notwendige Reaktionstemperatur unterschritten, kommt es zur Bildung von $\text{TiCl}_4 \cdot \text{NH}_3$ -Komplexverbindungen. Dieses stellt sich als feines gelbes Pulver dar und legt sich auf alle Stellen nieder, an denen sich die beiden Präkursoren unterhalb der Reaktionstemperatur mischen. Vor dem Reaktorraum lässt sich dies durch getrennte Gaseinlässe der Präkursoren verhindern. Nachdem Durchgang der Gase durch den Reaktor kommt es jedoch unweigerlich zur Komplexbildung, welche Pumpen und Ventile schädigen kann [110–112].

Die Literaturübersicht von KAFIZAS et al. [107] stellt den Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Eigenschaften von TiN-Schichten zusammenfassend dar. Da Titannitridschichten häufig für den Bau elektronischer Bauelemente genutzt werden, wird zumeist der spezifische elektrische Widerstand der Schicht gemessen und als Maß für die erzeugte Schichtqualität herangezogen. Bei der Analyse der Daten zeigt sich, dass bei Abscheidungen mittels LPCVD der spezifische elektrische Widerstand mit steigender Abscheidetemperatur abnimmt und mit steigendem Abscheidedruck zunimmt. Dies wird mit einem sinkenden Verunreinigungsgrad mit steigender Temperatur und sinkendem Druck erklärt. Qualitativ hochwertigere Schichten und höhere Abscheideraten lassen sich zudem mit steigendem $\text{NH}_3/\text{TiCl}_4$ -Verhältnis beobachten, während der Einfluss des Trägergases eher gering ist.

Neben den Metallhalogeniden wurden auch diverse Präkursoren auf metallorganischer Basis entwickelt. Diese bieten den Vorteil Titannitrid bei niedrigerer Temperatur abscheiden zu können, was wichtig für empfindliche Substrate, wie z.B. elektronische Bauelemente, ist. Als nachteilig erweisen sich jedoch geringere Schichtqualitäten aufgrund höherer Verunreinigungsgrade mit Kohlenstoff und Sauerstoff [107].

2.4.3. Dünnschichtabscheidungen auf Partikeln

Die Beschichtung partikel- oder pulverförmiger Substrate stellt größere Herausforderungen an die Beschichtungstechnologie als die Beschichtung geometrisch bestimmter fester Körper. Dies liegt im Wesentlichen an folgenden Punkten:

- der Größe der Oberfläche
- Abschattungseffekten
- Agglomerationseffekten

Da bei gleichbleibendem Gesamtvolumen die Oberfläche einer Kugelschüttung umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser wächst, ergeben sich für kleine Partikel sehr große Oberflächen. Dies führt zu dem, dass ausreichend Beschichtungsmaterial in der umgebenden Gas- bzw. Flüssigphase vorliegen muss, damit sich genügend Schichtmaterial auf den Oberflächen niederschlagen kann, und zum anderen müssen die Oberflächen auch alle Kontakt zur umgebenden Phase haben, damit überhaupt eine Deposition des Beschichtungsmaterial auf jeglichen Oberflächen stattfinden kann. Außerdem neigt feines Pulver zur Agglomeration, insofern dessen Oberflächenenergie hoch ist, wodurch die Exposition der Oberflächen zur umgebenden Phase erschwert wird. Des Weiteren kann auch die Beschichtung selbst zur Agglomeration der Partikel führen, wenn sich die Schicht über mehrere Partikel zu gleich legt. Es wurden verschiedene Methoden entwickelt, um trotz dieser Herausforderungen feine Partikel zu beschichten. Dies umfasst u. a. Sol-Gel-Beschichtungen [113–115] und chemische Metallabscheidungen [116]. Da im Rahmen dieser Arbeit Verfahren der physikalischen und chemischen Gasphasenabscheidung genutzt werden, werden die dazu entwickelten Verfahren nachfolgend näher vorgestellt.

Da bei PVD-Verfahren üblicherweise die Abscheidung entlang der Sichtlinie vom Target zum Substrat verläuft, werden bei der Beschichtung einer Partikelschüttung fast ausschließlich jene Partikel beschichtet, welche oben auf der Partikelschüttung aufliegen. D. h. um eine Partikelschüttung zu beschichten, muss diese ständig umgewälzt werden, damit eine all-umseitige Beschichtung aller Partikel stattfinden kann. Dies wird bei PVD-Verfahren üblicherweise dadurch erreicht, dass die Schüttung mechanisch umgewälzt wird, entweder durch die Rotation in einer Trommel [117], Rotation eines Zylinders mit innen-liegendem Leitwerk [118] oder mittels einer Wendelfördereinheit [21]. Des Weiteren wurden auch Verfahren mit vibrierenden

Probenhaltern entwickelt [119].

Die Abbildung B.16 stellt schematisch verschiedene Methoden dar, um Partikel mittels CVD zu beschichten [120, 121]. Dies umfasst zum einen dieselben mechanischen Möglichkeiten zur Umwälzung wie für die PVD-Verfahren. CVD-Verfahren bieten für die Beschichtung von Partikeln gegenüber PVD-Verfahren jedoch noch den Vorteil, dass das Gas durch die Partikel strömen kann und so auch innenliegende Partikel im Kontakt zum gasförmigen Beschichtungsmaterial kommen können. So kann die Beschichtung auch mittels Gasströmung über ein horizontales liegendes Flachbett erfolgen oder über ein vertikales festes Bett. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch, dass sich die Präkursoren beim Durchgang durch das Partikelbett verbrauchen. Dadurch herrschen nicht überall im Partikelbett die gleichen Abscheidebedingungen, durch sich ändernde Drücke und Präkursorenverhältnisse.

Außerdem kann die Gasströmung auch genutzt werden um eine Wirbelschicht im Reaktorraum zu erzeugen. Dieses ist die meistgenutzte Möglichkeit um Partikel mittels CVD zu beschichten [120]. Bei der Wirbelschichttechnik strömt ein Gas von unten nach oben durch eine Partikelschüttung, die auf einem Sieb aufliegt. Da die Partikelschüttung eine Querschnittverengung darstellt, und hinter der Partikelschüttung durch kontinuierliches Abpumpen ein Unterdruck erzeugt wird, stellt sich eine Druckdifferenz Δp zwischen den Bereichen vor und hinter der Partikelschüttung ein. Diese Druckdifferenz und die Gasströmung wirken der Schwerkraft entgegen, wodurch die Partikel angehoben werden. Bei ausreichend großer Druckdifferenz kommt es zur sogenannten Fluidisierung der Partikelschüttung. Diese Fluidisierung bewirkt eine Durchmischung der Partikel, eine homogene Temperaturverteilung und einen intensiven Gas-Partikel-Austausch [122].

In Abhängigkeit der Gasgeschwindigkeit kann die entstehende Druckdifferenz das Partikelbett in drei verschiedene Zustände versetzen, die in der Abbildung B.17 schematisch dargestellt sind. Ebenfalls in dieser Abbildung ist die Abhängigkeit der Druckdifferenz von der Strömungsgeschwindigkeit aufgezeigt. Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten liegt ein unbewegtes Festbett vor. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit staut sich so lange Gas auf der Unterseite des Bettes auf, bis die Druckdifferenz ausreicht um die Gewichtskraft der Partikel zu überwinden. Im voll fluidisierten Zustand tritt mit weiter steigender Strömungsgeschwindigkeit keine Erhöhung der Druckdifferenz auf. Ab diesem Lockerungspunkt bilden sich in der Partikelschüttung jedoch blasenförmige Gebilde, wodurch es scheint als würde die

Schüttung „kochen“. Die sich dabei einstellende Druckdifferenz lässt sich beschreiben durch die Gleichung 2.14:

$$\Delta p_{FI} = \Delta L \cdot (1 - \epsilon_L) \cdot (\rho_S - \rho_G) \cdot g \quad (2.14)$$

Demnach ist die sich bei der Fluidisierung einstellende Druckdifferenz Δp_{FI} abhängig von der Höhe der Wirbelschicht am Lockerungspunkt ΔL , der Dichtedifferenz zwischen dem Feststoff ρ_S und dem Fluid ρ_F sowie dem Volumenanteil der Hohlräume im Partikelbett ϵ_L und der Schwerkerebeschleunigung g . In der Realität ist das Verhalten einer Wirbelschicht jedoch komplexer, da die Eigenschaften der Partikel (Größe, Dichte, Kohäsionskräfte, Partikelgrößenverteilung, Form), des Gases (Dichte, Viskosität) und der Reaktorwand (Reibung), sowie deren Wechselwirkung untereinander, mit berücksichtigt werden müssen. Daraus ist zu schlussfolgern, dass sich die Daten für die Fluidisierung einer Partikelart bzw. eines Reaktors nicht einfach auf andere übertragen lassen [120, 122]. Dennoch können Partikel nach GERALD [123] in Abhängigkeit ihrer Dichte und Partikeldurchmesser in Typen eingeteilt werden, die ihre Fluidisierbarkeit beschreiben, wobei die Übergänge zwischen den Gruppen fließend sind:

- Typ A Partikel sind einfach zu fluidisieren, haben eine geringe Dichte ($\rho < 2 \text{ g/cm}^3$) und eine kleine Partikelgröße ($d < 20\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$).
- Partikel des Typs B sind mit einer Dichte von $1\text{-}4 \text{ g/cm}^3$ und einer Partikelgröße von $40\text{-}500 \text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls gut zu fluidisieren.
- In der Gruppe C befindet sich kohäsives Pulver mit einer kleinen Partikelgröße (typischerweise $d < 20 \text{ }\mu\text{m}$). Werden Pulver dieser Gruppe fluidisiert expandiert das Pulverbett relativ stark.
- Die Gruppe D umfasst grobe Partikel mit einem Partikeldurchmesser über $800 \text{ }\mu\text{m}$ und/oder einer hohen Dichte. Zur Fluidisierung dieser Partikel sind hohe Gasgeschwindigkeiten notwendig. Während der Fluidisierung breitet sich das Partikelbett nur wenig aus.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1. Verwendete Werkstoffe

3.1.1. Metallpulver

Nickelbasierte Hartlegierungen mit einer Hartstoffverstärkung aus Wolframschmelzkarbid sind ein weitverbreiteter Standardwerkstoff zur Panzerung abrasionsbeanspruchter Werkzeuge. Die Nickelbasislegierungen Eutalloy BoroTec 10009 / $\text{Ni}_{16}\text{Cr}_4\text{Si}_4\text{Fe}_3\text{B}_1\text{C}$ (NiCrSiFeB) von Castolin Eutectic und DEW SZW 5022-P / $\text{Ni}_3\text{B}_3\text{Si}$ (NiBSi) von Deutsche Edelstahlwerke dienten daher im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichswerkstoffe. Die Gefüge bestehen aus einem Nickelmischkristall und der eutektisch ausgeschiedenen Phase M_3B . In der Legierung NiCrSiFeB bilden sich zusätzlich primär kristallisierte Hartphasen des Typs MB. Die Legierungen sind beide kommerziell erhältlich und werden zur Panzerung von verschleiß- und korrosionsbeanspruchten Oberflächen eingesetzt. Die Legierung X210CrNiBMo10-4-2-2 (X210) diene als eisenbasierter Referenzwerkstoff. Sie wird kommerziell zur Panzerung von Extrudern und Extruderinnengehäusen eingesetzt und wurde detailliert in [21] charakterisiert. Durch den hohen B- und C-Gehalt scheiden sich die Phasen M_2B , M_7C_3 , M_3B_2 und $\text{M}_3(\text{C},\text{B})$ während der Erstarrung in einer martensitisch härtbaren Matrix aus, welche der Legierung einen hohen Widerstand gegen abrasiven Verschleiß verleihen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den

kommerziell erhältlichen zwei weitere eisenbasierte Hartlegierungen entwickelt und untersucht. Die beiden Legierungen X300CrVMoB13-10-3-2 (ST1) und X340CrVMoB12-10-1-1 (ST1b) basieren als Weiterentwicklung auf der Legierung X210. Die chemische Zusammensetzung der Legierungen wurde dabei in Hinblick auf die Einbindung oxidischer Hartstoffe optimiert. Eine Analyse der resultierenden Gefüge wird im Kapitel 4.2.3 dargestellt. Alle Legierungen lagen als vorlegiertes gasverdüstes Pulver vor. Die chemischen Zusammensetzungen sind in der Tabelle A. 2 zusammengefasst.

3.1.2. Keramikpartikel

Keramische Partikel wurden als Hartstoffverstärkung für die Herstellung von abrasionsbeständigen Metallmatrix-Verbundwerkstoffen genutzt. Das als Referenzwerkstoff verwendete Wolframschmelzkarbid ist unter der Bezeichnung DURMAT WSC bei der Firma DURUM erhältlich. Es hat eine spratzige gebrochene Form und eine Korngröße von 63-160 μm . Als mögliche Substitutionswerkstoffe für WSC wurden oxidische Hartstoffe aus einem eutektischen Gemisch aus Aluminiumoxid (53-60 Ma.-%) und Zirkoniumoxid (39-42,5 Ma.-%) evaluiert. Diese wurden von der Fa. Saint-Gobain Ceramic Materials unter dem Handelsnamen NorZon NV 1610 (AlZrO) bezogen und weisen eine gebrochene spratzige Form auf. Sie kamen in den Partikelgrößen F24, F46, F80, F120 und F150 zum Einsatz. Eine Umrechnung der Partikelgröße nach FEPA-Standard 42-1:2006 ist in der Tabelle A.3 dargestellt. In ersten Versuchen die Hartstoffoberflächen zu Metallisieren fanden zudem Zirkoniumoxidpartikel der Größe 400-600 μm Anwendung. Sie wurden von der Fa. Mühlmeier Mahltechnik bezogen. Die sphärischen Partikel tragen die Produktbezeichnung R-CZP Zirkonoxid und sind mit 21 Ma.-% CeO_2 , sowie 0,6 Ma.-% Al_2O_3 stabilisiert. Als weiterer möglicher Substitutionswerkstoff für WSC wurden Siliziumkarbidpartikel evaluiert. Die SiC-Partikel wurden von einem Projektpartner bereitgestellt. Verwendet wurden Partikel der Größe F16, F80 und F150. Sie weisen eine gebrochene, spratzige Form auf.

3.1.3. Keramiksubstrate

Zur einfacheren Analyse der Benetzbarkeit der Hartstoffe sowie der Interaktion der Hartstoffe mit Transferschichten und Metallmatrices, wurden planare keramische Substrate anstelle von

Hartstoffpartikeln verwendet. Zudem konnten auf diesem Wege die beiden Phasen des AlZrO (Al_2O_3 und ZrO_2) getrennt betrachtet werden. Die verwendeten Keramiksubstrate wurden von der Firma Coorstek bezogen und werden unter den Bezeichnungen AD-998 (Al_2O_3), YTZP (ZrO_2) und SC-30 (SiC) geführt. Das Aluminiumoxid hat eine Reinheit von 99,70 Ma.-%, mit geringen Verunreinigungen von SiO_2 (0,15 Ma.-%), MgO (0,07 Ma.-%), CaO (0,05 Ma.-%) und Na_2O (0,03 Ma.-%). Der Werkstoff hat eine Dichte von $3,92 \text{ g/cm}^3$. Das Zirkoniumoxid besteht zu 94,20 Ma.-% aus ZrO_2 und ist mit 5,40 Ma.-% Y_2O_3 stabilisiert. Es enthält außerdem 0,25 Ma.-% Al_2O_3 , und 0,10 Ma.-% TiO_2 und hat eine Dichte von $6,02 \text{ g/cm}^3$. Eine chemische Analyse des Siliziumkarbids lag nicht vor. Die Dichte der SiC-Substrate liegt bei $3,15 \text{ g/cm}^3$.

3.2. Herstellung und Analyse von Dünnschichten

Um die evaluierten Hartstoffe AlZrO und SiC in Fe-Basislegierungen einbringen zu können, galt es deren Oberflächen durch Aufbringen einer Transferschicht zu funktionalisieren. Zu diesem Zweck wurde eine CVD-Anlage zur Beschichtung planarer und partikelförmiger Hartstoffe mit Titanitrid konstruiert und aufgebaut. Die abgeschiedenen Schichten sollten mit per PVD abgeschiedenen Titanschichten verglichen werden, da diese häufig zur Metallisierung der Oberflächen von Konstruktionskeramiken eingesetzt wird. In einem ersten Schritt wurden planare Substrate der Keramiken Al_2O_3 , ZrO_2 und SiC mit Titan und Titanitrid beschichtet. Die Keramiksubstrate wurden vor den Beschichtungen auf eine Größe von etwa $10 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ getrennt und anschließend mit Diamantsuspension poliert, wobei die feinste Suspension Partikel von $1 \mu\text{m}$ Größe enthielt. Anschließend wurden die Proben für 10 min erst in Aceton und dann in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Hilfe eines Föns getrocknet. Auch die Hartstoffpartikel wurden vor der Beschichtung in Aceton und Ethanol für jeweils 10 min im Ultraschallbad gereinigt. Es folgte eine Trocknung bei 120°C im Umluftofen.

3.2.1. Chemische Gasphasenabscheidung von Titanitrid

Aufbau der Anlage

Zunächst wird nun der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und aufgebauten CVD-Anlage dargestellt. Das Schaltungsschaubild der aufgebauten Anlage ist in der Abbildung B.18 gezeigt. Die Anlage besteht aus zwei Reaktoren, wobei beide Reaktoren das gleiche

Gasver- und entsorgungssystem nutzen. Der eine ist horizontal ausgerichtet und primär zur Beschichtung planarer Substrate ausgelegt. Der zweite Reaktor ist vertikal ausgerichtet und zur Beschichtung von Hartstoffpartikeln konstruiert worden. Das Gasversorgungssystem besteht aus Druckgasbehältern der Gase N_2 und NH_3 , sowie daran angeschlossenen Massenflussreglern (MFR). Ein N_2 -Behälter dient zur Belüftung der Anlage und der andere Behälter stellt das Trägergas während der Prozesses bereit. Das Trägergas Stickstoff wird durch den jeweiligen Bubbler geführt, der mit flüssigem $TiCl_4$ gefüllt ist. Die Bubbler sind jeweils mit einem temperaturgeregelten Heizband umwickelt, um ein gezieltes Verdampfen der Flüssigkeit zu ermöglichen und so den notwendigen Gasvolumenstrom des Präkursors einzustellen. Anschließend wird das $N_2/TiCl_4$ -Gasgemisch in den jeweiligen Reaktor geleitet, in dem es sich mit NH_3 vermischt und reagiert. An die Reaktoren schließen sich mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kältefallen an. In diesen kondensieren die unverbrauchten Präkursoren und entstandenen Beiprodukte. So wird eine Beschädigung des nachfolgenden Vakuumpumpsystems mit diesen vermieden. Der sich in der Anlage einstellende Druck wird über piezo-elektrische Druckmessgeräte aufgenommen und kann über ein mechanisches Druckregelventil eingestellt werden. Das Vakuum wird durch eine doppelstufige Drehschieberpumpe erzeugt.

Ein Foto der Anlage zur Beschichtung planarer Substrate ist in der Abbildung B.19 gezeigt. Die Abbildung B.20 illustriert schematisch den dazugehörigen Reaktor. Dieser besteht aus einem Quarzglasrohr, das von einem Rohrofen umgeben ist. In dem Rohr wird das zu beschichtende Substrat auf einem Quarzglashalter positioniert. Ein direkt dahinter befindliches Thermoelement kontrolliert die Temperatur während des Prozesses. Die beiden Präkursoren $TiCl_4$ und NH_3 werden erst bei Eintritt in den Reaktorraum miteinander vermengt. Dies wird dadurch erreicht, indem das Ammoniak in einem Stahlrohr geführt wird, dass sich innerhalb des Glasrohres befindet, das das $N_2/TiCl_4$ -Gasgemisch führt. In diesem Reaktor ist auch eine Beschichtung von Hartstoffenpartikeln, jedoch ohne Umwälzung während der Beschichtung, möglich. Dazu wird das Quarzglasrohr gegen eines ausgetauscht, in dem sich eine poröse Fritte (Porosität P1, Porenweite 100 - 160 μm) auf der einen Seite, sowie eine Quarzglasscheibe mit Loch auf der anderen Seite, befindet. Die Anordnung ist schematisch in der Abbildung B.21 dargestellt. Die Anordnung der Scheibe und der Fritte sorgt dafür, dass die Hartstoffpartikel nicht durch die Gasströmung fortbewegt werden, gleichzeitig aber ein Gasfluss durch den Reaktorraum möglich ist.

Der Reaktor zur Beschichtung von Hartstoffpartikeln ist in der Abbildung B.22 a) schematisch und b) als Foto gezeigt. Auch dieser Reaktor besteht aus einem Quarzglasrohr, das sich in einem Rohrofen befindet. In diesem Fall ist die Anordnung von Ofen und Reaktorrohr jedoch vertikal. In dem Quarzglasrohr befindet sich eine Fritte (Porosität P1, Porenweite 100-160 μm), auf der die Hartstoffpartikel positioniert werden. Die Präkursoren werden diesem Reaktor aus verschiedenen Richtungen zugeführt. Das Gasgemisch N_2/TiCl_4 sowie der reine Stickstoff werden durch die Fritte und die darauf liegende Pulverschüttung geleitet. Der reine Stickstoff wird hier zur Fluidisierung und damit zur Umwälzung der Partikel genutzt. Ammoniak wird von oben über ein eingehängtes Stahlrohr in die Partikelschüttung geführt. Gleichzeitig befindet sich in diesem Stahlrohr ein Thermoelement zur Prozessüberwachung. Oberhalb des Reaktors ist ein Diffusor verbaut. Durch die vergrößerte Querschnittsfläche nimmt hier die Strömungsgeschwindigkeit ab und der Druck zu. Dadurch wird verhindert, dass Partikel zu hoch aufsteigen und in das dahinter liegende Pumpensystem gelangen. Des Weiteren befindet sich hinter dem Diffusor ein grobmaschiger Filter, um eventuell herumfliegende Partikel abzufangen. Der Druck in der Anlage wird über piezo-elektrische Drucksensoren, sowohl vor der Fritte als auch hinter der Partikelschüttung aufgenommen.

Durchführung der Schichtabscheidungen

Um die Keramiksubstrate und Hartstoffe per CVD zu beschichten wurden diese zunächst in den jeweiligen Reaktor geschleust. Anschließend wurde die Anlage auf 10^{-3} mbar evakuiert und der Reaktor auf die Abscheidetemperatur (800 °C) erhitzt und dort für 30 min gehalten. Danach wurde das System mit Stickstoffgas 5.0 geflutet, um den Abscheidedruck einzustellen. Dieser variierte je nachdem, ob planare oder partikelförmige Hartstoffe beschichtet wurden, da die Partikelschüttung eine Querschnittsverengung darstellt. Stickstoffgas 5.0 wurde auch als Trägergas verwendet (100 cm^3/min), um das verdampfte TiCl_4 (33 cm^3/min , Sigma-Aldrich, Reinheit 99,9 %) in die Reaktorkammer zu transportieren. Gleichzeitig wurde dem System Ammoniak 3.8 mit einem Volumenstrom von 60 cm^3/min zugeführt. Nach Beendigung der Beschichtungszeit von 60 min wurde der Ofen ausgeschaltet und die Proben kühlen unter Zufuhr von 200 sccm N_2 und einem Druck von etwa 5-20 mbar bis auf Raumtemperatur ab. Insofern eine Umwälzung der Hartstoffpartikel erfolgte, geschah dies alle 10 min mit Hilfe von N_2 5.0 unter weiterer Zufuhr der anderen Prozessgase. Die Beschichtungsparameter sind in der Tabelle A.4 zusammengefasst.

3.2.2. Physikalische Gasphasenabscheidung von Titan

Titandünnschichten dienten als Referenz für die TiN-Schichten und wurden daher ebenfalls auf Al_2O_3 -, ZrO_2 - und SiC -Substrate abgeschieden, welche wie oben beschrieben präpariert wurden. Dies geschah mit Hilfe einer Arc-PVD Anlage am Lehrstuhl für Werkstofftechnologie der TU Dortmund. Die Abscheidung erfolgte bei $3 \cdot 10^{-4}$ mbar mit einem konstanten Durchfluss von Argon. Die Biasspannung betrug etwa 30 V, die Stromstärke 90 A und die gesamte elektrische Ladung 30 Ah. Während des Prozesses wurden die Substrate auf 290 °C erhitzt. Die Beschichtungsparameter sind in der Tabelle A.5 zusammengefasst.

3.2.3. Thermische Auslagerung

Um die Hochtemperaturstabilität der Dünnschichten und die während der Weiterverarbeitung der beschichteten Hartstoffe ablaufenden chemischen Interaktionen zwischen den Dünnschichten und den Keramiken zu untersuchen, wurden die beschichteten Keramiksubstrate einer thermischen Auslagerung unterzogen. Dazu wurde ein Vakuumofen Typ Schmetz IU54/1F-2RV mit einer Graphitheizkammer genutzt und die Proben in einen Al_2O_3 -Tiegel gelegt. Die Glühungen wurden bei 1200 °C und 1500 °C für 2 h in 1 bar statischer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 10 K/min und die Abkühlung bis auf Raumtemperatur erfolgte durch Gasabkühlung.

3.2.4. Ionenstrahlspektrometrie

Die tiefenabhängige chemische Zusammensetzung der per CVD abgeschiedenen TiN-Schichten wurde mittels Ionenstrahlspektrometrie durch Kombination von Rutherford-Rückstreupektroskopie (RBS) und Nukleare Reaktionsanalyse (NRA) bestimmt. Die Messungen und Auswertungen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem RUBION der Ruhr-Universität Bochum. Für die Messungen wurde das beschichtete Substrat auf 1 mm Dicke getrennt. Die RBS-Messungen erfolgten am Dynamitron-Tandem Beschleuniger mit einem 2 MeV He^+ -Ionenstrahl in der Cornell-Geometrie bei einem Streuwinkel von 160° und einem Kippwinkel der Probe von 7°. Die Strahlintensität betrug 40 nA. Die NRA-Messungen wurden mit einem 1 MeV 2H^+ -Ionenstrahl durchgeführt mit einem Strahlstrom von 40 nA auf einer kreisförmigen Fläche mit

etwa 1 mm Durchmesser. Die gesamte gemessene Ladungsmenge für eine Probe betrug etwa 40 μC . Die Probenoberfläche wurde 45° zum Strahl gedreht. Durch die nukleare Reaktion leichter Elemente entstandenen Protonen wurden mit einem Detektor unter einem Winkel von 135° zur Strahlachse detektiert. Um elastisch gestreute Deuteriumionen vor dem Detektor herauszufiltern, war dieser mit einer 6 μm dicken Nickelfolie bedeckt. Die Analyse der Spektren erfolgte danach mit Hilfe der Software RBX [124]. Das Programm kann unter Angabe der Messparameter und einer angenommenen Schichtzusammensetzung die theoretischen Spektren berechnen. Die Analyse erfolgt dabei durch Variation der angenommenen Schichtzusammensetzung und -dicke bis das berechnete und das gemessene Spektrum übereinstimmen. Auf diese Weise konnte die Schichtzusammensetzung tiefenauflöst bestimmt werden.

3.2.5. Röntgendiffraktometrie

Die Analyse der Kristallstrukturen der Ti- und TiN-Schichten auf Al_2O_3 , ZrO_2 und SiC erfolgte im beschichteten Zustand sowie in verschiedenen Wärmebehandlungszuständen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Dazu wurde ein Bruker D8 Advanced Diffraktometer in der Bragg-Brentano Konfiguration mit einer Kupferanode verwendet, welcher Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 nm emittiert. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von 25 bis 80° mit einem Strom 40 mA und einer Beschleunigungsspannung von 40 kV. Die Diffraktogramme wurden in einer Schrittweite $0,01^\circ 2\theta$ und einer Haltezeit von 5 s pro Abtastschritt aufgenommen. Nachfolgend wurden die Diffraktogramme mit Hilfe der Software Diffrac.EVA 3.0 und der Datenbank JCPDS-PDF-2 ausgewertet.

3.2.6. Metallographie und Mikroskopie

Probenpräparation

Für Gefüge- und Phasenanalysen mittels Rasterelektronenmikroskop mussten metallographische Schliffe der hergestellten Proben angefertigt werden. Dies erfolgte indem die Proben zunächst mit Feintrennmaschinen getrennt und in elektrischleitfähiges Warmeinbettmasse PolyFast der Firma Struers ApS eingebettet wurden. Anschließend wurden die Proben nass auf SiC -Schleifpapier oder mit diamantimprägnierten Schleifscheiben geschliffen. Es folgte eine Politur der Probenoberflächen mit Diamantsuspension der Körnungen 6 μm , 3 μm und 1 μm .

Abschließend wurden die Proben für 10 min in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und mit Hilfe eines Föns getrocknet.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Analysen der Proben wurden weitestgehend mit einem Teskan MIRA 3 Rasterelektronenmikroskop (REM) im Rückstreuелеktronenkontrast (RE) durchgeführt. Falls eine andere Kontrastart verwendet wurde, ist dies in der Bildunterschrift angemerkt. Die Beschleunigungsspannung lag dabei zwischen 5 und 15 keV und der Arbeitsabstand zwischen 10 und 30 mm. Zur Bestimmung der lokalen chemischen Zusammensetzung wurden energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)-Untersuchungen mit einem an dem REM adaptierten Oxford Instruments X-Max^N System durchgeführt. Hierbei lag der Arbeitsabstand bei 15 mm. Vor den Messungen wurde das System je nach verwendeter Beschleunigungsspannung mit einem Standardblock mit verschiedenen Reinelementen kalibriert. Zur orts aufgelösten Phasenanalyse wurde ein ebenfalls adaptiertes EBSD System NordlysNano der Fa. Oxford Instruments verwendet. Die EBSD-Messungen wurden bei einem Arbeitsabstand von etwa 17 mm und einer Probenkipfung von 70° durchgeführt. Einige Aufnahmen erfolgten außerdem im RE-Kontrast mit einem REM der Firma Leo-Gemini vom Typ 1530VP bei einem Arbeitsabstand von 10-15 mm und einer Beschleunigungsspannung von 15-20 keV.

3.3. Thermodynamische Berechnungen

Thermodynamische Berechnungen wurden verwendet um Reaktionsgleichgewichte und Reaktionsenergien der Metall-Keramik-Systeme zu berechnen. Diese Berechnungen und die Erstellung eines Ellingham-Diagramms erfolgten gemäß der in Kapitel 2.1 beschriebenen Gleichungen und Tabellenwerten aus [125]. Um die Wirkungsweise einzelner Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen auf Oxiden abschätzen zu können, erfolgten des Weiteren Berechnungen mit Hilfe der CALPHAD-Methode. Gemäß der in Kapitel 1.4.2 und 2.3 dargestellten Grundlagen zur Benetzung von Metallen auf Oxiden, spielen die chemischen Aktivitäten der Elemente und die Sauerstofflöslichkeit der Metallschmelze entscheidende Rollen. Deshalb wurde der Einfluss der Legierungselemente auf die chemischen Aktivitäten der Elemente und die Sauerstofflöslichkeiten der Schmelzen mit der Software Thermo-Calc Version S und der

Datenbank TCFE7 berechnet. Die Berechnungen erfolgten unter der Randbedingung des Atmosphärischen Drucks. Es wurden keine Phasen für die Berechnungen ausgeschlossen, da die Temperaturen jeweils so gewählt waren, dass das System in der vollständig flüssigen Phase vorliegt. Zur Berechnung der Aktivitäten wurden die Standardreferenzzustände von ThermoCalc genutzt.

3.4. Herstellung und Analyse von Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffen

3.4.1. Differenzthermoanalyse

Um geeignete Sinterfenster für die Verdichtung der verwendeten Legierungen zu evaluieren, wurden zunächst die jeweiligen Solidus- und Liquidustemperaturen mittels Differenzthermoanalyse (DTA) bestimmt. Diese Analysen wurden in einem HDSC PT-1600 Kalorimeter der Fa. Linseis Messgeräte GmbH an etwa 100 mg des entsprechenden Materials durchgeführt. Die Aufheizung erfolgte mit 20 K/min während die Heizkammer kontinuierlich mit 12 l/min He durchspült wurde. Die Daten wurden nachfolgend gemäß DIN 51004 [126] ausgewertet. Je Legierung wurden mindestens zwei Messungen zur Kontrolle durchgeführt.

3.4.2. Partikelgrößenanalyse

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der verwendeten Stahlpulver kam ein Gerät Mastersizer 2000 der Fa. Malvern Instruments Ltd. zum Einsatz. Die Messung erfolgte gemäß ISO 13320:2009 [127] trocken unter einem Druck von 2 bar und bei einer Frequenz von 75 Hz. Je Pulver wurden zwei Messungen durchgeführt.

3.4.3. Sinterversuche

Um das Sinterverhalten der Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe zu analysieren und anschließend kompakte Probekörper herzustellen, wurden Sinterversuche durchgeführt. Alle Sinterversuche zur Herstellung der hier betrachteten Werkstoffen wurden in Al_2O_3 -Keramiktiegeln

durchgeführt. Dazu wurde das Pulver oder die Pulvermischung in diese Tiegel gefüllt und auf Klopfdichte vorverdichtet. Pulvermischungen wurden durch Einwiegen der Einzelkomponenten (Stahl- und Hartstoffpulver) und Abfüllen dieser in einer Handschuhbox in inerte Atmosphäre vorbereitet und in einem Taumelmischer für 30 min homogenisiert. Die Proben zur Analyse des Verdichtungsverhaltens, des Gefüges und der Phasen der Hartlegierungen und der MMCs wurden in Rohröfen der Fa. Heraeus gesintert. Die Probenkammer besteht in diesem aus einem hitzebeständigen Stahl. In dieser Kammer wird ein Vakuum von etwa 10^{-3} mbar durch eine Drehschieberpumpe erzeugt. Die Proben für tribo-mechanische Untersuchungen wurden in einem Vakuumofen Typ Schmetz IU54/1F-2RV mit einer Graphitheizkammer hergestellt. Das Aufheizen erfolgte jeweils mit 10 K/min und die Haltezeit betrug 30 min auf Sintertemperatur unter einem Vakuum von etwa 10^{-3} mbar. Die jeweiligen Sintertemperaturen sind den Ergebnisbeschreibungen beigelegt. Die Abkühlung in den Rohröfen erfolgte durch Ofenabkühlung und die Abkühlung im Schmetzofen durch Gasabkühlung bis auf Raumtemperatur. Nachfolgende metallographische Analysen der gesinterten Proben wurden wie im Kapitel 3.2.6 beschrieben durchgeführt.

3.4.4. Dichtemessung und Porositätsbestimmung

Um das Verdichtungsverhalten der gesinterten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe quantitativ bewerten zu können und so die optimalen Sintertemperaturen zu bestimmen, wurden Dichte- und Porositätsmessungen durchgeführt. Die Messung der Massendichte ρ_m erfolgte nach dem Archimedischen Prinzip. Gemäß Gleichung 3.1 kann unter Kenntnis der Masse der Probe an Luft m_L und in einer bekannten Flüssigkeit m_F die Massendichte einer Festkörperprobe berechnet werden. Dazu muss die temperaturabhängige Dichte der Flüssigkeit ρ_F bekannt sein. Die Messungen dieser Arbeit erfolgten in Ethanol und mit Hilfe eines Dichtebestimmsets der Fa. Sartorius Weighing Technology GmbH. Es wurden pro Probe und umgebendes Medium jeweils fünf Einzelmessungen durchgeführt und der arithmetische Mittelwert bestimmt.

$$\rho_m = \frac{m_L \cdot \rho_F}{m_L - m_F} \quad (3.1)$$

Porositätsmessungen wurden mittels Bildanalyse durchgeführt, indem rasterelektronenmikroskopische Panoramaaufnahmen von metallographischen Schliffen mit einer Fläche von mindestens 50 mm^2 aufgenommen wurden. Diese Aufnahmen wurden anschließend mit dem Programm ImageJ binarisiert und ausgewertet.

3.4.5. Funkenspektrometrie

Die Bestimmung der chemische Zusammensetzungen der verwendeten Hart- und Laborlegierungen erfolgte mit einem Funkenspektrometer Typ QSG 750 der Fa. OBLF. Zunächst wurden die Proben dafür mit SiC-Schleifpapier der Körnung 180 Mesh nass plan geschliffen und anschließend trocken mit 120er Al_2O_3 -Schleifpapier behandelt. Danach wurden die Proben kurz mit Druckluft gereinigt. Auf eine Entfettung mit Ethanol wurde verzichtet, da alle Kalibrationsproben des verwendeten Spektrometers auf diese Weise präpariert werden (siehe auch [128]). Die angegebenen Zusammensetzungen sind Mittelwerte aus mindestens drei Einzelmessungen.

3.4.6. Dilatometrie

Die Bestimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Hartlegierungen erfolgte mit Hilfe eines Differential-Dilatometers Typ L75 PT Vertikal der Firma Linseis Messgeräte GmbH und einem Al_2O_3 -Messgestänge. Dazu wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 20 mm angefertigt. Die Messungen erfolgten unter statischer He-Atmosphäre. Vor den Messungen wurde der Ofenraum jeweils dreimal auf $5 \cdot 10^{-3}$ mbar evakuiert und mit Helium auf einen Überdruck von 0,1 bar geflutet. Simultan erfolgte die Messung an einer Al_2O_3 -Referenzprobe, um die thermisch bedingte Dehnung des Messgestänges zu ermitteln und das Messergebnis der eigentlichen Probe diesbezüglich zu korrigieren. Je Werkstoff erfolgten Messungen an mindestens drei Proben.

3.5. Benetzungsversuche

Das Benetzungsverhalten der Metallschmelze auf den Hartstoffen ist einer der kritischsten Parameter bei der Herstellung oxidpartikelverstärkter Fe-Basis MMCs. Um dieses zu analysieren erfolgten in-situ und ex-situ Benetzungsversuche. Die in-situ Messungen erlauben es die Kontaktwinkel von Metallschmelzen auf keramischen Substraten temperatur- und zeitabhängig zu bestimmen. Es erfolgten in-situ Messungen der Kontaktwinkel der verwendeten Hartlegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 , so dass sowohl die Legierungen als auch die Substrate hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens miteinander verglichen werden können. Zudem wurden die Kontaktwinkel verschiedener Laborlegierungen in-situ gemessen. Die Laborlegierungen wurden hergestellt,

um gezielt den Einfluss der Legierungselemente B, Cr, Ni und V auf das Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen auf Aluminium- und Zirkoniumoxidsubstraten untersuchen zu können. In-situ Messungen erfolgten nicht auf TiN-beschichteten Substraten, da diese trotz des Feinvakuums oxidierten. Da die Versuchstemperatur in der verwendeten Hochtemperaturkontaktwinkelmessanlage auf 1350 °C beschränkt ist, wurden zudem ex-situ Benetzungsversuche durchgeführt. Diese Versuche ermöglichen es höhere Versuchstemperaturen zu nutzen, was durch stärkere Grenzflächenreaktionen eine bessere Analyse der Grenzflächen im Rasterelektronenmikroskop ermöglicht. Zudem verhinderte hier die Nutzung eines Graphitofens die Oxidation der Titannitridschichten, so dass ebenfalls Benetzungsversuche auf TiN-beschichteten Substraten erfolgen konnten. Nachfolgend wird zunächst die Probenherstellung -vorbereitung beschrieben. Es folgt eine Beschreibung der ex-situ und in-situ Versuche mit den jeweiligen Versuchsreihen.

3.5.1. Probenvorbereitung

Benetzungsversuche wurden auf Aluminiumoxid-, Zirkoniumoxid- und mit TiN beschichteten Zirkoniumoxidsubstraten durchgeführt. Die Al_2O_3 -Substrate hatten eine hexagonale Form mit 20 mm Breite und 5 mm Dicke. Da die Al_2O_3 -Substrate an der Oberfläche nicht vollständig dicht waren, wurden plan-parallele Scheiben mit 1 bis 2 mm Dicke aus der Mitte herausgetrennt. Die ZrO_2 -Substrate waren quaderförmig mit 18 mm Kantenlänge und 5 mm Dicke. Dieser waren an der Oberfläche ausreichend dicht, so dass keine Scheiben aus den Quadern entnommen werden mussten. Die TiN-Schichten wurden wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben auf die ZrO_2 -Substrate per CVD abgeschieden. Alle Substrate wurden nachfolgend in kaltpolymerisierendes Einbettmittel eingebettet, per Hand mit leichtem Druck nass auf SiC-Schleifpapier der Körnung 1000 geschliffen und anschließend mit Diamantsuspension bis zu einer Körnung von 1 μm poliert. Bei den TiN-beschichteten Substraten entfiel das Schleifen um die Beschichtung nicht zu entfernen. Die Proben wurden daraufhin im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und im Lichtmikroskop auf Kratzer untersucht. Mit Hilfe eines Perthometers M1 der Firma Mahr wurde sichergestellt, dass der aus vier Einzelmessungen gemittelte R_a -Wert unter 0,025 μm liegt. Anschließend wurden die Substrate ausgebettet, indem das Kalteinbettmittel in Aceton aufgelöst wurde und im Ultraschallbad in Aceton und Ethanol gereinigt.

Die Laborlegierungen wurden gezielt so legiert, dass sich in den Benetzungsversuchen der Einfluss der Legierungselemente in Fe-Legierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 darstellen lässt.

Als Referenzwerkstoff diene eine Modelllegierung X300 (3 Ma.-% C, Rest Fe). Diese wurde zum einen gewählt, da sie einen vergleichbaren Kohlenstoffgehalt wie die Fe-Hartlegierungen aufweist und zum anderen bei der maximal erreichbaren Temperatur (1350 °C) vollständig flüssig ist. Die weiteren Laborlegierungen beinhalten jeweils immer 4 bzw. 8 At.-% einer der Legierungselemente B, Cr, Ni oder V. Die Tabelle A.6 gibt einen Überblick über die resultierenden Legierungsgehalte in Atom- und Massenprozent. Die gemessenen Schwefel- und Phosphorgehalte lagen unter 0,01 Ma.-% und die Siliziumgehalte unter 0,1 Ma.-%. Die Legierungen wurden hergestellt, indem Pulver der Reinelemente (bzw. VC-Pulver für die vanadiumhaltigen Legierungen) in der geforderten Legierungszusammensetzung in einer Handschuhbox unter Ar-Atmosphäre in einem verschließbaren Behälter gefüllt wurden. Anschließend wurde das Pulver in einem Taumelmischer für 30 min homogenisiert. Das Pulvergemisch wurde danach in Al_2O_3 -Tiegel gefüllt und in einem Vakuumofen Typ Schmetz IU54/1F-2RV umgeschmolzen. Nach der Abkühlung wurde die chemische Zusammensetzung mittels Funkenspektrometrie überprüft (siehe Kapitel 3.4.5). Proben der Hartlegierungen wurden aus gesinterten Proben entnommen. Alle metallischen Probekörper wurden anschließend mit Hilfe einer Feintrennmaschine auf eine Größe von ca. $3 \times 3 \times 3$ mm getrennt, mit Hilfe eines Ultraschallbads für 10 min gereinigt und mit einem Fön getrocknet.

3.5.2. Ex-situ Benetzungsversuche

Für die ex-situ Benetzungsversuche wurden die quaderförmigen Proben der Fe-Basislegierungen (X210 und ST1) mittig auf die Substrate (Al_2O_3 , ZrO_2 und TiN-beschichtetes ZrO_2) gelegt und zusammen in den schon beschriebenen Vakuumofen der Fa. Schmetz platziert. Die Proben wurden dann unter 20 mbar Argonatmosphäre bei 10 K/min Aufheizrate auf 1500 °C erwärmt und dort für 1 h gehalten. Anschließend wurden die Proben durch Gasabkühlung auf Raumtemperatur gebracht. Lichtmikroskopische Aufnahmen der Benetzungsproben wurden mit einem Digitalmikroskop Typ VHX der Fa. Keyence mit einem Objektiv Typ VH-Z20R im Hellfeldmodus angefertigt. Metallographische Querschliffe wurden gemäß Kapitel 3.2.6 erstellt. Jedoch wurden die Proben zuerst in ein durchsichtiges lichthärtendes Einbettmittel eingebracht bevor sie getrennt wurden, um ein Abplatzen der erstarrten Metalltropfen vom Substrat zu vermeiden.

3.5.3. In-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung

Aufbau der Anlage

Die Anlage zur in-situ Messung von Kontaktwinkeln bei hohen Temperaturen wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Die Abbildung B. 23 zeigt eine Prinzipskizze und die Abbildung B. 24 ein Foto dieser Anlage. Die zu betrachtenden Proben bestehen aus dem Metallstück und dem Keramiksubstrat, deren Herstellung in Kapitel 3.5.1 beschrieben wird. Sowohl der Probenhalter als auch der rohrförmige Rezipient bestehen aus Al_2O_3 . Der Probenhalter ist an der Unterseite rund, mit dem gleichen Radius wie der Innenradius des Rezipienten, und an der Oberseite flach. Dadurch kann der Probenhalter frei in dem Rezipienten bewegt werden. Das Al_2O_3 -Rohr ist umgeben von einem Rohrofen Typ STF 16/-/180/E301 der Fa. Carbolite Gero GmbH & Co. KG. Über wassergekühlte Flansche und T-Stücke sind auf der eine Seite ein Thermoelement und die Drehschieber-Vakuumpumpe angeflanscht, welche ein Vakuum von etwa 10^{-3} mbar erzeugt. Das Thermoelement ist so positioniert, dass es in einem Abstand von weniger als 1 cm zur Probe die Temperatur erfasst. Auf der anderen Seite des Rohres befindet sich ein Schauglas aus Borosilikat. Durch dieses Schauglas wird mit Hilfe einer Sony Alpha 400 Spiegelreflexkamera mit einem adaptierten Makro-Objektiv, welche auf einem Stativ montiert sind, der Ofeninnenraum fotografiert. Aufgrund eines Defektes wurde teilweise auch ein 4K Ultra-HD-Camcorder der Firma Sony vom Typ FDR-AX100 für die Aufnahmen genutzt. Über eine programmierbare Fernbedienung wurde alle 15 s ein Bild aufgenommen. Über das jeweilige Zeit-Temperatur-Profil (siehe Kapitel 3.5.3) konnte so jedem Foto eine Versuchszeit und -temperatur zugeordnet werden.

Tropfenkonturanalyse

Um die Kontaktwinkel zu bestimmen, mussten die während den in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen aufgenommenen Fotos nachfolgend analysiert werden. Die Abbildung B. 25 a) zeigt beispielhaft ein Foto aus dem Ofeninnenraum während eines Benetzungsversuchs. Die Fotos wurden in ein Graustufenbild umgewandelt und mit der Bildbearbeitungssoftware ImageJ und dem PlugIn Drop-Analysis LB-ADSA [102] (Abkürzung für: Low-Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis) ausgewertet. Dabei wird der Kontur des Tropfens, durch Variation von Parametern wie Position des Scheitelpunktes und Höhe und Breite des Tropfens, ein Polynomfit an-

genähert (siehe Teilbild b)). Mittels dieses Fits wird die Youngsche-Gleichung (siehe Gleichung 2.6) gelöst und der Kontaktwinkel berechnet. Für weitere Informationen zu diesem Verfahren siehe Kapitel 2.3.3. Da in den hier durchgeführten Untersuchungen die für die Bestimmung der Oberflächenenergie notwendige Tropfengröße, sowie die Genauigkeit hinsichtlich der Tropfenkonturanalyse nicht gegeben sind, wird auf eine Bestimmung dieser verzichtet.

Versuchsreihen

Bei den in-situ Messungen wurden drei verschiedene Versuchsprogramme mit unterschiedlichen Zeit-Temperatur-Profilen durchgeführt, wobei die Aufheizraten immer 4 K/min betrugen. Die Zeit-Temperatur-Profile sind schematisch in der Abbildung B.26 gezeigt. Im ersten Versuchsprogramm wurden die Hartlegierungen (X210, ST1, ST1b, NiBSi und NiCrSiFeB) auf Al_2O_3 und ZrO_2 aufgeschmolzen. In diesen Versuchen sollte der Einfluss der Temperatur auf das Benetzungsverhalten im Bereich der Sintertemperaturen bestimmt werden. Dazu wurde die Temperatur schrittweise um jeweils 20 °C im Solidus-Liquidus-Intervall erhöht und der sich einstellende Kontaktwinkel nach jeweils 5 min Haltezeit bestimmt. Die Temperaturen entsprechen den Sintertemperaturen aus Kapitel 3.4.3. Das entsprechende Zeit-Temperatur-Profil ist im Teilbild a) der Abbildung B.26 dargestellt.

Das zweite Versuchsprogramm wurde durchgeführt, um den Einfluss der Zeit auf das Benetzungsverhalten bei der jeweiligen optimalen Sintertemperatur zu bestimmen (zur Bestimmung der optimalen Sintertemperaturen siehe Kapitel 3.4.3). Das entsprechende Zeit-Temperatur-Profil ist in Teilbild b) dargestellt. Dabei wurden die Proben (X210, ST1, ST1b, NiBSi und NiCrSiFeB auf Al_2O_3 und ZrO_2) zunächst auf knapp unter T_{SOL} für 10 min erhitzt, um eine gleichmäßige Durchwärmung zu erreichen. Anschließend wurde die Temperatur auf die jeweilige OST erhöht, dort für 30 min gehalten und der sich einstellende Kontaktwinkel alle 5 min bestimmt.

In Teilbild c) ist das Zeit-Temperaturprogramm zur Messung des Einflusses der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen gezeigt. Die anvisierte Maximaltemperatur lag bei 1350 °C, was über den jeweiligen Liquidustemperaturen der Laborlegierungen liegt. Da 1350 °C die Maximaltemperatur des Ofens darstellen, erfolgte die Annäherung an die Zieltemperatur gegen Ende der Aufheizung langsam. Deshalb ist in den grafischen Darstellungen der Ergebnisse jeweils auch die Ist-Temperatur im Ofen über der Zeit aufgetragen.

3.6. Tribo-mechanische Untersuchungen

3.6.1. Makrohärtemessung

Die Messung der Makrohärte erfolgte an den Hartlegierungen im gesinterten Zustand mit einem Härteprüfer KB30s der KB Prüftechnik GmbH mit einer Last von 294,2 N (HV30) gemäß der DIN EN ISO 6507 [129] nach Vickers. Die Bestimmung der Mittelwerte und Standardabweichungen erfolgte aus mindestens 5 Einzelmessungen.

3.6.2. Instrumentierte Eindringprüfung

Die instrumentierte Eindringprüfung wurde zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte (Härte, Eindringmodul, Indentations-Bruchzähigkeit) der Hartstoffe AlZrO und WSC genutzt, um den potentiellen Substitutionshartstoff AlZrO mit dem etablierten Hartstoff WSC zu vergleichen. Die Messungen wurden mit einem Nanoindenter Typ iMicro der Firma Nanomechanics Inc., welcher mit einem Berkovich-Diamantindenter bestückt war, durchgeführt. Die Positionierung der Eindrücke erfolgte mit Hilfe eines Lichtmikroskops mittig in die Hartstoffe. Die Messungen wurden dehnratenkontrolliert (0,2 1/s) bis zur einer Last von 1 N durchgeführt. Die anschließende Auswertung der Versuchsergebnisse zur Bestimmung von Härte und Eindringmodul erfolgte gemäß der Methode von OLIVER und PHARR [130]. Das genutzte Indentationsmodul erlaubte dabei die Anwendung der "Continuous Stiffness Measurement Method", bei der die Belastung mit einer Sinus-Schwingung geringer Amplitude überlagert wird. Auf diese Weise ist es möglich Härte und Eindringmodul eindringtiefenabhängig innerhalb eines Be- und Entlastungsvorgangs zu messen. Im Anschluss wurden die eindringtiefenabhängigen Werte für Härte und Eindringmodul für jede gemessene Kraft-Eindringkurve zwischen den Eindringtiefen 400 und 1600 nm gemittelt. Die Härtewerte wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit gemäß Gleichung 3.2 in Vickers umgerechnet, obwohl dies gemäß DIN ISO 14577 [131] für Eindringtiefen kleiner als 6 µm nicht empfohlen wird.

$$HV = H_i \cdot 92,6 \quad (H_i \text{ in GPa}) \quad (3.2)$$

Der Anteil der elastischen Eindringarbeit $\frac{W_{el}}{W_{tot}}$ wurde aus dem Quotienten der elastischen Arbeit W_{el} und der gesamten Eindringarbeit W_{tot} berechnet. Die Eindringarbeiten ergeben sich

aus den Flächen unter der Last-Eindringkurve [132].

Für die Bestimmung der Indentations-Bruchzähigkeit wurden die Eindrücke anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht und die Länge der gebildeten Risse (Risslänge l) vermessen. Die Bruchzähigkeit K_C wurde anschließend mit Hilfe der Formel 3.3 nach LAUGIER [133] berechnet:

$$K_C = k_{BI} \left(\frac{a}{l} \right)^{1/2} \left(\frac{E_i}{H_i} \right)^{2/3} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (3.3)$$

Für die Konstante k_{BI} wurde der Wert 0,016 benutzt, welcher von OUCHTERLONY vorgeschlagen wurde [134, 135]. Der Wert a entspricht der halben Eindruckdiagonalen. Der Wert c ergibt sich aus $c=a+l$. Die Werte für den Eindringmodul (E_i) und die Härte (H_i) wurden durch die instrumentierten Eindringprüfung bestimmt. F steht hier für die verwendete Kraft. Für jeden Hartstoff wurden die arithmetischen Mittelwerte und die Standardabweichungen der Härte, des Eindringmoduls und der Indentations-Bruchzähigkeit aus mindestens zehn Einzelmessungen ermittelt.

3.6.3. Nanoritzen

Die Nanoritzversuche wurden an gemäß Kapitel 3.2.6 metallographisch präparierten Proben der MMCs im gesinterten Zustand durchgeführt. Dazu wurde ein Nano-Scratch Tester (NST) der Firma CSM Instruments mit der zugehörigen Scratch-Software genutzt. Als Indenter wurde ein sphärokonischer Diamant mit einem Spitzenradius von $2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ und einem Öffnungswinkel von $90 \pm 1,5^\circ$ der Firma CSM Instruments (Bezeichnung Sb-B43) verwendet. Als Cantilever kam ein HL-127 zum Einsatz. Eine Übersicht der verwendeten Versuchsparameter und Proben ist in der Tabelle A. 7 gegeben. Zur Bestimmung der verbleibenden Eindringtiefen und der Reibungskoeffizienten wurden Normalkräfte F_N zwischen 100 und 200 mN gewählt. Höhere Normalkräfte führten zur starker Spanbildung, welche nach den Versuchen z. T. in den Ritzfurchen lagen und so die Bestimmung der verbleibenden Eindringtiefe verhinderten. Die verbleibende Eindringtiefe wurde bestimmt, indem das Gerät nach Durchführung eines Ritzes erneut das Tiefenprofil des Ritzes abgetastet hat. Da der Reibtisch in der Lage ist die Tangentialkraft F_t zu messen, konnte nachfolgend der Reibwert μ_r gemäß der Formel 1.1 bestimmt werden. Zur Analyse der Abrasionsmechanismen waren höhere Normalkräfte von 500 mN vorteilhaft, da die Mikromechanismen der Spanbildung und des Mikrobrechens besser sichtbar wurden.

Rasterelektronenmikroskopische Bilder der Ritze wurden direkt im Anschluss an die Ritzver-

suche aufgenommen, um eine Kontamination der Oberfläche durch Staub o.ä. zu minimieren. Die topographischen Untersuchungen der Ritze in den Hartstoffen wurden mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (engl.: Atomic Force Microscope, AFM) der Firma Bruker Corporation, Typ Nanos durchgeführt und über die Software SIScanPanel 1.1 gesteuert. Mithilfe der Software ImagePlus 2.9 wurden anschließend dreidimensionale Abbilder des abgetasteten Bereichs erstellt. Innerhalb der dreidimensionalen Abbildungen wurden an jeweils 12 zufällig gewählten Positionen graphische Höhenprofile der Ritzfurchen erstellt. Die Daten dieser Höhenprofile wurden anschließend in die Software Origin 9.81 importiert. Durch Flächenintegration wurden die Flächen der Aufwerfungen und Furchen bestimmt und die resultierenden f_{ab} -Werte gemäß Gleichung 1.2 berechnet.

3.6.4. 3-Punkt-Biegeversuch

Die Biegefestigkeiten σ_B und Biegebruchdehnungen ϵ_B der verwendeten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe wurden gemäß DIN EN ISO 7437 [136] mittels 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelt. Dazu wurden die Proben in Sinterformen bei ihrer jeweiligen optimalen Sintertemperatur (siehe Tabelle A.8) endkonturnah gesintert und anschließend auf Maß geschliffen. Die anschließenden 3-Punkt-Biegeversuche erfolgten mit einer Zug-Druck-Maschine Z100 der Fa. Zwick GmbH & Co. KG an fünf Proben der Abmaße 10 x 7 x 75 mm pro Werkstoff. Der Abstand der Auflagerrollen betrug 65 mm. Die Prüfung erfolgte mit einer Traversenfahrgeschwindigkeit von 0,5 mm/min bis zum Bruch der jeweiligen Probe.

Kapitel 4

Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die gewonnenen Ergebnisse dargestellt. Um die Einbindung der Hartstoffe AlZrO und SiC in Fe-Basislegierungen zu ermöglichen, wurden zwei Herstellungsrouten entwickelt: „Hartstoffmetallisierung“ und „Aktivintern“. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt nachfolgend zunächst für die beiden Herstellungsrouten in den Kapiteln 4.1 und 4.2 getrennt. In den darauf folgenden Kapiteln „Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Fe-Hartlegierungen auf keramischen Oberflächen“ (Kapitel 4.3), „Analyse des Sinterverhaltens mit beschichteten und unbeschichteten Hartstoffen“ (Kapitel 4.4) und „Tribo-mechanische Untersuchungen“ (Kapitel 4.5) werden die Ergebnisse für beide Herstellungsrouten für vergleichende Zwecke zusammen gezeigt. Die neuentwickelten Legierungen ST1 und ST1b werden dabei stets mit der Fe-Basislegierung X210CrNiBMo-10-4-2-2 (X210), die die Grundlage der Legierungsentwicklung und damit den Referenzwerkstoff darstellt, sowie teilweise mit den zwei Ni-Basislegierungen Ni3B3Si (NiBSi) und Ni15Cr4Si4Fe3B1C (NiCrSiFeB), verglichen. Ebenso erfolgt ein Vergleich der Aluminium-Zirkoniumoxide mit Wolframschmelzkarbid.

4.1. Metallisieren von Hartstoffen

Um die Benetzbarkeit oxidischer Hartstoffe zu fördern bzw. die Auflösung von Siliziumkarbid in Kontakt mit flüssigen Fe- und Ni-Basissschmelzen zu verhindern, wurde die Metallisierung der

Hartstoffoberflächen als eine Lösungsstrategie entwickelt. Die Metallisierung der Hartstoffoberflächen erfolgte mit einer CVD-Anlage, welche eigens zum Zweck der Hartstoffbeschichtung im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. Nachdem Aufbau galt es die abgeschiedenen Schichten zu analysieren. Da die Hartstoffe nach dem Beschichtungsprozess noch einmal hohen Temperaturen bei der Verarbeitung zu MMCs ausgesetzt sind, wurde auch der Einfluss hoher Temperaturen auf das Schicht/Substrat-System untersucht. Die Charakterisierung der TiN-Schichten erfolgte auf planaren Al_2O_3 -, ZrO_2 - und SiC-Substraten, da diese eine einfachere Analyse im Vergleich zu partikelförmigen Hartstoffen ermöglichen. Zudem ermöglichte die Verwendung von Al_2O_3 - und ZrO_2 -Substraten die beiden Phasen des Hartstoffs AlZrO separat zu betrachten. Die TiN-Schichten wurden mit per PVD abgeschiedenen Titanschichten verglichen, da die Metallisierung von Keramikoberflächen mit Titan ein verbreitetes Standardverfahren ist. Anschließend wurden die gewonnenen Erkenntnisse auf die Beschichtung von Hartstoffpartikeln übertragen. Dazu wurden zuerst geeignete Parameter zur Umwälzung der Hartstoffpartikel während des Beschichtungsprozesses evaluiert und anschließend der Einfluss der Umwälzung auf die Beschichtung der Hartstoffe analysiert. Anschließend erfolgte eine Charakterisierung der beschichteten Hartstoffpartikel.

4.1.1. Analyse der Ti- und TiN-Dünnschichten im beschichteten Zustand

TiN-Schichten im beschichteten Zustand

Für die Abscheidung der Titannitridschichten mittels CVD wurden Standardparameter ermittelt (siehe Tabelle A. 4) und fanden für alle nachfolgenden Versuche Anwendung. Durch Nutzung dieser Parameter können, wie in der Abbildung B. 27 gezeigt, für Titannitrid typische goldgelbe Schichten abgeschieden werden. Die Abbildungen B. 28 und B. 29 zeigen die Messergebnisse der Ionenstrahlspektrometrie dieser Schicht. Die RBS-Analyse wird zur Bestimmung der Gehalte schwerer Elemente (hier: Ti und Cl) und die NRA-Analyse zur Bestimmung leichter Elemente (hier: C, N und O) genutzt. Durch Kombination der RBS und NRA-Messungen konnte die chemische Zusammensetzung der TiN-Schicht tiefenaufgelöst bestimmt werden. Die TiN-Schicht hat eine kubische Kristallstruktur mit bevorzugter (200)-Orientierung (siehe Kapitel 4.1.2) und setzt sich zusammen aus 51,3 At.-% N, 45,4 At.-% Ti und 2,6 At.-% O. Die Kohlenstoff- und Chlorgehalte liegen bei unter 1 At.-%. Die TiN-Schicht ist von einer 31 nm dicken TiO_2 -Schicht bedeckt. In der Abbildung B. 30 wird die Titannitridschicht auf ZrO_2 in der Draufsicht (a) und

b)) und im Querschliff (c) und d)) gezeigt. Die Schicht ist etwa 5 μm dick, fest anhaftend, rissfrei und weist eine blumenkohlartige Struktur auf. Eine Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat wurde auf mikroskopischer Ebene nicht festgestellt. Dieselbe Schichtmorphologie ist nach der Abscheidung auf Al_2O_3 und SiC zu beobachten, wobei die Schicht auf SiC , wie weiter unten gezeigt wird, im beschichteten Zustand nicht rissfrei ist.

Ti-Schichten im beschichteten Zustand

In der Draufsicht auf die Titanschicht (siehe Abbildung B.31 a) und b)) sind sphärische Partikel im Größenbereich von wenigen μm sichtbar sowie Bereiche in denen das aufgebrachte Material durch das Auftreffen auf das Substrat stark verformt wurde. Diese Bereiche weisen eine Größe von etwa 10-30 μm auf. In den Abbildungen B.31 c) und d) ist der Querschliff der Ti-Schicht auf ZrO_2 dargestellt. Die Schicht ist etwa 10 μm dick und weist vereinzelte Fehlstellen auf. Die Schicht hat eine hexagonale Kristallstruktur und einen Sauerstoffgehalt von etwa 10 At.-% (siehe Kapitel 4.1.2). Die Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat ist scharf. Demnach ist keine chemische Interaktion zwischen den beiden Werkstoffen zu beobachten. Die Schicht weist dieselbe Morphologie auf Al_2O_3 und SiC auf.

4.1.2. Analyse der Ti- und TiN-Dünnschichten nach thermischer Auslagerung

Um die Stabilität der Dünnschichten bei hoher Temperatur sowie die dabei ablaufenden Grenzflächenreaktionen zu untersuchen, wurden die oben dargestellten Dünnschichten bei 1200 °C und 1500 °C für eine Stunde ausgelagert. Nachfolgend werden die Schicht/Substrat-Systeme nacheinander betrachtet.

TiN auf Al_2O_3

Die XRD-Analyse (siehe Abbildung B.32) zeigt, dass die Titannitridschicht eine kubische Kristallstruktur mit bevorzugter (200)-Orientierung aufweist. Das Al_2O_3 -Substrat besitzt eine trigonal-rhomboedrische Struktur. Die Orientierungen der Phasen wurden durch die Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C nicht beeinflusst. Des Weiteren konnten keine

zusätzlichen Phasen, verursacht durch die Wärmeeinbringung, beobachtet werden. Es kam jedoch zu einer Verschiebung der TiN-Reflexe zu kleineren Winkellagen und somit größeren Gitterparametern von 0,423 nm im beschichteten Zustand im Vergleich zu 0,424 nm nach beiden Glühbehandlungen.

Die REM-Aufnahmen in der Abbildung B.33 verdeutlichen, dass sich die Morphologie der Schicht durch die thermische Auslagerung verändert. Nach der thermischen Auslagerung bei 1200 °C lässt sich eine Verdichtung der Schicht, sowie vereinzelt Delaminationen und Risse innerhalb der Schicht, orthogonal zur Oberfläche verlaufend, beobachten. Die Schichtmorphologie verändert sich signifikant nach einer thermischen Auslagerung bei 1500 °C. Die Morphologie ist charakterisiert durch globulare TiN-Körner, zwischen denen sich Substratmaterial an den Korngrenzen angereichert hat, so dass keine scharfe Grenze mehr zwischen Substrat und Beschichtung vorhanden ist. Gemäß der EDX-Linienanalyse in der Abbildung B.34 a) hat die Schicht einen O-Gehalt von etwa 1,5 At.-% im beschichteten Zustand. Durch die thermische Auslagerung bei 1200 °C hat sich dieser Wert auf 3 At.-% erhöht (siehe b)). Auf eine Quantifizierung des Ti/N-Verhältnisses wird hier und nachfolgend verzichtet, da diese durch EDX, aufgrund der Überlagerung der Ti_L - und N_K -Peaks, nicht möglich ist. Zur Analyse der lokalen Verteilung der chemischen Elemente innerhalb der Schicht nach der thermischen Auslagerung bei 1500 °C, wurde eine EDX-Mappinganalyse durchgeführt. Diese ist in der Abbildung B.35 dargestellt. Diese zeigt, dass es zu einer weiteren Sauerstoffaufnahme in der Schicht zu etwa 7 At.-% kam. Des Weiteren konnten die Korngrenzbereiche zwischen den Titanitridkörnern als Al-, Si- und O-reich identifiziert werden.

Ti auf Al_2O_3

Die Titanschicht hat im beschichteten Zustand eine hexagonale Kristallstruktur, die sich nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C in eine kubische TiO-Phase umwandelt (siehe Abbildung B.36). Für diese TiO-Phase können mehrere parallel zueinander verschobene Reflexe für jede Orientierung festgestellt werden. Des Weiteren sind Reflexe bei $44,1^\circ$ und $50,1^\circ$ zu beobachten, die jedoch nicht identifiziert werden konnten. Diese nicht identifizierten Reflexe liegen nach der Glühbehandlung bei 1500 °C nicht mehr vor. Außerdem ist der Effekt mehrerer parallel-verschobener Reflexe der Phase TiO weniger stark ausgeprägt.

In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Abbildung B.37 ist zu erkennen, dass

die Titanschicht auch nach der thermischen Auslagerung bei 1200 °C fest am Aluminiumoxidsubstrat haftet. Jedoch sind in der Schicht einige Risse, orthogonal zur Oberfläche verlaufend, sowie Poren im Submikrometerbereich zu beobachten. Im Rückstreuелеlektronenkontrast ist zu erkennen, dass sich nach der thermischen Auslagerung bei 1200 °C eine etwa 5 µm breite Reaktionsschicht zwischen Schicht und Substrat ausgebildet hat. Nach der thermischen Auslagerung der Schicht bei 1500 °C ist keine Reaktionsschicht erkennbar, jedoch kann eine weitere, heller erscheinende Phase beobachtet werden. Die Anzahl an Poren und Rissen in der Schicht hat im Vergleich zur bei 1200 °C behandelten Probe leicht zugenommen. Wie die EDX-Analyse in der Abbildung B.38 zeigt, hat die Ti-Schicht im beschichteten Zustand einen Sauerstoffgehalt von etwa 10 At.-% über die gesamte Schichtdicke (siehe a)). In der Linienanalyse aus Teilbild b) wird ersichtlich, dass die Reaktionsschicht der bei 1200 °C ausgelagerten Probe eine andere chemische Zusammensetzung aufweist als die TiO-Schicht. Die Reaktionsschicht an der Grenzfläche zum Al₂O₃-Substrat besteht zu etwa 67 At.-% aus Ti, 18 At.-% O und 15 At.-% Al und entspricht damit der Stöchiometrie Ti₃Al_{0,9}O_{1,1}. Die kristallographische Struktur dieser Schicht konnte mit EBSD nicht bestimmt werden, da für das beobachtete Beugungsmuster keine Übereinstimmung in den Datenbanken (HKL Phases, Inorganic Crystal Structure Database und NIST Structural Database) gefunden wurde. In der äußeren Phase hingegen wurde kein Al detektiert, sondern 77 At.-% Ti und 23 At.-% O. Mittels EBSD wurde verifiziert, dass es sich dabei um die kubische Phase TiO handelt. Diese TiO-Phase wurde auch in der Schicht nach der Glühbehandlung bei 1500 °C mittels EBSD bestätigt. Es kann jedoch ein Gradient im Ti/O-Verhältnis innerhalb der Schicht festgestellt werden. So fällt der Sauerstoffgehalt von etwa 40 At.-% nahe der Grenzfläche zum Al₂O₃-Substrat auf etwa 25 At.-% an der Oberfläche ab (siehe c)). Die EDX-Flächenanalyse in der Abbildung B.39 zeigt, dass die heller erscheinenden Ausscheidungen reich an den Elementen Silizium und Aluminium sind.

TiN auf ZrO₂

Die Titannitridschicht weist auf dem Zirkoniumoxidsubstrat die gleiche (200)-Orientierung auf wie auf Al₂O₃ (siehe Abbildung B.40). Durch die Auslagerung bei 1200 °C oder 1500 °C ändert sich der Gitterparameter des Titannitrids von 0,423 nm zu jeweils 0,424 nm. Im beschichteten Zustand ist die Titannitridschicht auf Zirkoniumoxid auch ebenso rissfrei, festhaftend und hat die gleiche Mikrostruktur wie auf Aluminiumoxid (siehe Abbildung B.41). Nach der thermischen Auslagerung bei 1200 °C können einige wenige Risse orthogonal zur Oberfläche und eine

Vielzahl an submikrometer großen Poren parallel zur Grenzfläche Schicht/Substrat beobachtet werden. Schichtdelaminationen sind jedoch nicht sichtbar. Die beschriebenen Poren können nach der Auslagerung bei 1500 °C nicht beobachtet werden. Trotz des vermehrten Auftretens von Rissen orthogonal zur Oberfläche ist die Schicht fest anhaftend und delaminationsfrei. Gemäß der EDX-Analyse in der Abbildung B.42 weist die Schicht im beschichteten Zustand einen Sauerstoffgehalt von etwa 2 At.-% auf. Innerhalb des Substrats kann ein Gradient des Zr/O-Verhältnisses beobachtet werden. Das Verhältnis wird mit zunehmendem Abstand zur Schicht/Substrat-Grenzfläche kleiner. In der chemischen Zusammensetzung von Schicht und Substrat kann nach der Glühbehandlung bei 1200 °C kein wesentlicher Unterschied zum beschichteten Zustand festgestellt werden. Nach der Auslagerung bei 1500 °C ist der Gradient im Zr/O-Verhältnis im Substrat an der Grenzfläche jedoch größer und es wurde ein höherer Sauerstoffgehalt von 4 At.-% in der TiN-Schicht gemessen.

Ti auf ZrO₂

Die Titanschicht vollzieht nach einer Glühbehandlung bei 1200 °C auf ZrO₂ dieselbe Umwandlung von hexagonalem Ti im beschichteten Zustand zu kubischen TiO wie auf Al₂O₃ (siehe Abbildung B.43). Dabei sind ebenso mehrere parallel-verschobene Reflexe der Phase TiO im Diffraktogramm und nicht indizierte Reflexe bei 44,1° und 55° zu beobachten. Nach der Auslagerung bei 1500 °C wird mittels XRD nur die tetragonale Zirkoniumoxidphase gemessen, da die Schicht vollständig delaminiert ist, wie auch in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Querschliffe in der Abbildung B.44 dargestellt ist.

Im beschichteten Zustand weist die Titanschicht auf dem ZrO₂-Substrat die gleiche Morphologie wie auf Al₂O₃ auf. Nach der thermischen Auslagerung bei 1200 °C besteht die Schicht jedoch vollständig aus unterstöchiometrischem TiO mit vereinzelt etwa 1 µm großen Poren und Ti-Si-reichen Ausscheidungen ähnlicher Größe. Im Substrat ist eine Anreicherung von Ti bevorzugt an den ZrO₂-Korngrenzen zu registrieren. Gemäß den EDX-Linienmessungen in der Abbildung B.45 beträgt der Sauerstoffgehalt in der Schicht im beschichteten Zustand 10 At.-%. Der O-Gehalt im Substrat verringert sich in Richtung Schicht/Substrat-Grenzfläche. Dieser Effekt verstärkt sich nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C. Der Sauerstoffgehalt in der Schicht beträgt nahe der Grenzfläche 44 At.-%. Dieser Wert nimmt zur Oberfläche hin stetig auf etwa 30 At.-% ab. Die kubische Kristallstruktur der Phase TiO wurde mit EBSD bestätigt.

TiN auf SiC

Mittels XRD wurden bei dem TiN-beschichteten SiC-Substrat kubisches Titannitrid und hexagonales Siliziumkarbid detektiert (siehe Abbildung B. 46). Im beschichteten Zustand weist das TiN einen Gitterparameter von 0,429 nm auf. Der Gitterparameter des Titannitrids wird durch die thermische Auslagerung bei 1200 °C nicht verändert, vergrößert sich aber nach der Auslagerung bei 1500 °C auf 0,435 nm.

Die REM-Aufnahme des Querschliffs (siehe Abbildung B. 47) zeigt, dass die TiN-Schicht schon im beschichteten Zustand Risse aufweist und stellenweise vom SiC-Substrat delaminiert. Dieser Effekt verstärkt sich durch die thermische Auslagerung bei 1200 °C und 1500 °C. Zusätzlich kommt es zur Ausscheidungen von Al-reichen Phasen in der TiN-Schicht, wie die EDX-Flächenanalyse in der Abbildung B. 48 zeigt. Des Weiteren wird ein erhöhter Kohlenstoffgehalt in der TiN-Schicht gemessen, der den Stickstoff substituiert.

Ti auf SiC

In der Abbildung B. 49 sind die Diffraktogramme der titanbeschichteten SiC-Substrate dargestellt. Gemäß der XRD-Analyse weist die Ti-Schicht auf Siliziumkarbid im beschichteten Zustand eine hexagonale Kristallstruktur auf. Nach der Glühbehandlung bei 1200 °C wandelt sich diese in die Phasen kubisches TiC, kubisches TiO und hexagonales Ti_5Si_3 um. Die gleichen Phasen werden nach der Wärmebehandlung bei 1500 °C registriert, jedoch sind die Reflexe der Phasen TiC und TiO-Phasen deutlich ausgeprägter, als die der Phase Ti_5Si_3 .

Schon im beschichteten Zustand lassen sich im Rasterelektronenmikroskop Delaminationen der Ti-Schicht vom SiC-Substrat beobachten, ohne dass die Schicht jedoch vollständig abplatzt (siehe Abbildung B. 50). Nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C sind Abplatzungen zu registrieren sowie ein mehrphasiger Aufbau der Schicht. In der EDX-Mappinganalyse in Abbildung B. 51 lässt sich erkennen, dass sich direkt an der Grenzfläche zum SiC-Substrat eine Titankarbid-schicht ausgebildet hat. Darüber liegen die Phasen TiC und Ti_5Si_3 feingliedrig nebeneinander vor. An der Oberfläche der Schicht befindet sich die Phase TiO. Die Schicht ist nach der Wärmebehandlung bei 1500 °C nahezu vollständig delaminiert. Die verbleibende Schicht stellt sich im Querschliff hoch porös dar. Innerhalb der Schicht sind feine dunkle Ausscheidungen sichtbar. Mit Hilfe einer EDX-Mappinganalyse (siehe Abbildung B. 52) können diese als Ti-, Al- und O-reich identifiziert werden.

4.1.3. Beschichten von Hartstoffpartikeln

Nachfolgend wurden Hartstoffpartikel beschichtet, welche im Folgenden betrachtet werden. Dazu werden zunächst Hartstoffe untersucht, die mit TiN beschichtet, jedoch während der Beschichtung nicht umgewälzt wurden. Anschließend werden Hartstoffe betrachtet, die während der Beschichtung umgewälzt wurden.

Beschichten sphärischer ZrO_2 -Partikel mit CeO_2 -Stabilisierung ohne Umwälzung

In einem ersten Schritt zur Beschichtung partikelförmiger Hartstoffe wurden sphärische CeO_2 -stabilisierte ZrO_2 -Partikel (400-600 μm) ohne Umwälzung mit dem in der Abbildung B.21 dargestellten Versuchsaufbau beschichtet. Je nach örtlicher Lage der Partikel während des Beschichtungsversuchs, wurde eine unterschiedliche Oberflächenfärbung der Partikel beobachtet. Dies ist schematisch in der Abbildung B.53 gezeigt. Nah an der Gaseintrittsöffnung weisen die Hartstoffpartikel eine schwarze Färbung auf, dahinter liegende Partikel in den obersten Lagen der Partikelschüttung eine rote Färbung und der Großteil der Hartstoffe eine gelbe Färbung. Rasterelektronenmikroskopische Analysen dieser beschichteten ZrO_2 -Partikel sind in der Abbildung B.54 gezeigt. Die Schicht auf den schwarzgefärbten Partikeln besteht gemäß der EDX-Analyse aus Titan, Stickstoff und Sauerstoff. Die Schicht ist fest anhaftend und führt dazu, dass die Partikel stellenweise Konglomerate bilden. Diese Konglomerate wurde auch bei den rot gefärbten Partikeln beobachtet. Hier kam es häufig zu Abplatzungen der etwa 50 μm dicken Schicht. Oben auf der Titanitridschicht wurde eine cer- und chlorhaltige nadelförmige Verbindung beobachtet, dessen Stöchiometrie gemäß EDX-Messung der Phase CeCl_3 entspricht. Diese CeCl_3 -Nadeln wurden vermehrt auf den ZrO_2 -Partikeln mit gelber Färbung vermerkt. Auch hier führte die Schichtbildung zur Bildung von Konglomeraten und Abplatzungen der Schicht. Aufgrund der chemischen Interaktion zwischen Cer und Chlor, die zur Bildung von Chloriden auf der Oberfläche der Partikel führt, wurde die Nutzung der CeO_2 -stabilisierten ZrO_2 -Hartstoffe im weiteren Verlauf der Arbeit nicht weiter verfolgt.

Beschichten spratziger AlZrO -Partikel ohne Umwälzung

Mit dem selben Versuchsaufbau aus der Abbildung B.21 wurden AlZrO -Partikel der Größe F24 (764 μm) ohne Umwälzung beschichtet. Danach wurde die in der Abbildung B.55 schematisch

dargestellte Färbung der Hartstoffe beobachtet. Nahe an der Gaseintrittsstelle weisen die Partikel eine goldene Färbung auf. In der Partikelschüttung unten und hinten liegende Partikel sind grau bis schwarz gefärbt. Diese dunkel gefärbten Hartstoffe weisen keine homogene Beschichtung auf, wie die REM- und EDX-Analysen in der Abbildung B.56 a) zeigen. Es finden sich zwei verschiedenartige Regionen auf der Oberfläche der Hartstoff, die auch direkt nebeneinander vorliegen. In der einen Region ist die eutektische Struktur der AlZrO-Partikel zu erkennen. Mittels EDX lassen sich hier vor allem die Elemente Al, Zr und O detektieren und nur geringe Mengen der Elemente Ti und N. In den Bereichen daneben lässt sich die Titanitridschicht durch die Elemente Ti und N nachweisen. Die TiN-Schicht liegt demnach nicht geschlossen auf der Oberfläche der Partikel vor. Die goldfarbenen Partikel hingegen weisen eine allseitige und durchgehende Beschichtung auf. Auf der Oberfläche dieser Hartstoffe wurden mittels EDX die Elemente Ti und N nachgewiesen (siehe Abbildung B.56 b)).

Analyse der Hartstoffumwälzung

Wie zuvor gezeigt wurde, kann ohne Umwälzung der Hartstoffe während des Beschichtungsprozesses mittels CVD keine homogene Beschichtung der Hartstoffoberflächen erreicht werden. Daher wurden anschließend Hartstoffe bei gleichzeitiger Umwälzung beschichtet. Die Ergebnisse dazu werden nachfolgend vorgestellt. Die Umwälzung der Hartstoffe erfolgte durch Fluidisierung der Partikelschüttung mit Hilfe eines Stickstoffgasstroms. Bevor eine Beschichtung der Hartstoffe bei gleichzeitiger Umwälzung erfolgen konnte, musste das Fluidisierungs- und Umwälzverhalten der Partikelschüttungen charakterisiert werden. Die Steighöhe der Partikelschüttung hängt von der Partikelmenge, -größe, -form und -dichte, sowie von dem Volumenstrom des Gases und des Drucks ab. Daher wird für diese Arbeit der Fluidisierungspunkt definiert, als der Gasvolumenstrom und die Druckdifferenz die notwendig sind, um die jeweilige Partikelschüttung einmal komplett zu Durchmischen. Eine solche Durchmischung einer Partikelschüttung ist in der Abbildung B.57 durch eine Abfolge von Fotos während der Umwälzung dargestellt. Dazu wurde der Reaktor mit 100 g sphärischen ZrO₂-Partikeln und 10 g schwarz gefärbter ZrO₂-Partikel befüllt. Die Partikelschüttung wurde mit 2 l/min N₂ bei laufender Vakuumpumpe durchspült. Die Fotoabfolge verdeutlicht, dass nach etwa 120 s eine vollständige Durchmischung der Partikelschüttung stattgefunden hat. Eine solche Analyse wurde ebenfalls für die Hartstoffe AlZrO und SiC verschiedener Partikelgrößen durchgeführt.

In der Abbildung B.58 ist der zur Umwälzung notwendige Volumenstrom über der Füllmenge für diese Hartstoffe aufgetragen. Für Volumenströme zwischen 220 und 1000 cm³/min wurden keine Messungen erhoben, da die digitalen MFR maximal 220 cm³/min aufgeben können und die Regelung des MFR mit Schwebekörper einen minimalen Volumenstrom von 1000 cm³/min ermöglicht. Es lassen sich aus den Messwerten folgende Tendenzen erkennen: Der zur Fluidisierung notwendige Volumenstrom steigt mit der eingefüllten Partikelmenge, zunehmender Partikelgröße und zunehmender Dichte der Hartstoffe an. Während der Fluidisierung stellt sich eine Druckdifferenz zwischen den Bereichen vor und hinter der Partikelschüttung ein. Diese Druckdifferenz ist in der Abbildung B.59 ebenso in Abhängigkeit der eingefüllten Partikelmenge für verschiedene Hartstoffe dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die resultierende Druckdifferenz proportional zum zugegeben Volumenstrom verhält und sich daraus die gleichen Abhängigkeiten bezüglich der Partikelmenge, der Partikelgröße und der Dichte der Hartstoffe ergeben und die Druckdifferenzen für die analysierten Partikelschüttungen zwischen 12 und 180 mbar liegen.

Beschichten spratziger AlZrO-Partikel mit Umwälzung

AlZrO-Partikel der Größe F24 (764 µm) wurden in der Anlage mit Umwälzung (siehe Abbildung B. 22) beschichtet. Diese sind weitestgehend gleichmäßig und flächendeckend auf der Oberfläche mit TiN bedeckt, wie die REM-Analyse in der Abbildung B. 60 a) zeigt. Das Teilbild b) zeigt ein beschichtetes Partikel im Querschliff. Die Schicht ist delaminations- und rissfrei. Eine genaue Bestimmung der Schichtdicke erweist sich aufgrund der unregelmäßigen Partikelform als nicht möglich. Sie liegt jedoch im Bereich von 0,5-2 µm.

Vergleichend wurden AlZrO-Partikel der Größe F120 (109 µm) mit Umwälzung beschichtet. Dies diente dazu den Einfluss der Partikelgröße und damit den Einfluss der spezifischen Oberflächenzunahme als Folge der kleineren Partikelgröße auf die Schichtausbildung bei gleichen Beschichtungsparametern zu untersuchen. Eine Oberflächenanalyse der beschichteten Hartstoffe mittels REM und EDX ist in der Abbildung B.61 gezeigt. Im Rückstreuelektronenkontrast der REM-Aufnahme ist die Schicht nicht zu erkennen, sondern die eutektische Struktur der AlZrO-Partikel ist sichtbar. Jedoch können mittels EDX die Elemente Ti und N allseitig auf den Partikeloberflächen nachgewiesen werden. Hier wird davon ausgegangen, dass die Informationstiefe des RE-Kontrastes die Dicke der TiN-Schicht übersteigt, wodurch diese in diesem Abbildungsmodus nicht abzubilden ist.

Beschichten spratziger SiC-Partikel mit Umwälzung

SiC-Partikel wurden nur mit Umwälzung beschichtete, da bei diesen zwingend eine allseitige Beschichtung notwendig ist. Dies ergibt sich aus der Notwendigkeit, dass die TiN-Schicht als Diffusionssperrschicht wirkt, um die Auflösung der metastabilen Hartstoffe als Folge von Reaktionen mit der flüssigen Metallmatrix bei der Urformung der MMCs zu verhindern. Auch bei diesen Hartstoffen der Größe F16 kann eine allseitige Beschichtung erreicht werden. Es zeigen sich jedoch Delaminationen der Schicht, wie in der Abbildung B. 62 gezeigt. Auch im Querschliff lässt sich in der Schicht eine Vielzahl von Rissen und partielle Delaminationen von den Hartstoffen beobachten. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Partikel auch dreifach beschichtet, um Abplatzungen mit einer neuen TiN-Schicht zu überziehen. Die Anzahl an Abplatzungen konnte dadurch reduziert, jedoch nicht gänzlich verhindert werden (siehe Abbildung B. 63). Die dafür verantwortlichen Delaminationen und Risse können auch im Querschliff der beschichteten Partikel beobachtet werden (siehe Teilbild b)).

4.2. Entwicklung und Charakterisierung von Aktivsinterlegierungen

Als zweite Lösungsstrategie, um die Einbindung oxidischer Hartstoffe in Fe-Basislegierungen zu ermöglichen, wurde das Aktivintern entwickelt. Die Einbindung von Siliziumkarbidhartstoffen ermöglicht dies nicht, da eine Auflösung der SiC auf diesem Wege nicht verhindert werden kann. Das Konzept leitet sich vom Aktivlöten ab und sieht vor, dass der Matrixlegierung Elemente hinzulegiert werden, die eine hohe Sauerstoffaffinität aufweisen, eine hohe chemische Aktivität in der flüssigen Phase haben und die Sauerstofflöslichkeit der flüssigen Phase erhöhen. Zunächst werden thermodynamische Berechnungen vorgestellt, die genutzt wurden um die Effektivität von Aktivelementen abzuschätzen und daher die Grundlage für die Legierungsentwicklung zum Aktivintern bilden. Anschließend erfolgt eine Charakterisierung der gasverdünsten Legierungen im Ausgangszustand, eine Beschreibung des Sinterverhaltens und eine Gefüge- und Phasenanalyse. Die beiden entwickelten Legierungen ST1 und ST1b werden jeweils mit der Referenzlegierung X210CrNiBMo-10-4-2-2 (X210) verglichen.

4.2.1. Thermodynamische Berechnungen zur Legierungsentwicklung

Um die Wirkung der Legierungselemente abschätzen zu können, wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt. In der Abbildung B. 64 ist ein Ellingham-Diagramm für ausgewählte Metalloxide, sowie CO und CO₂ gezeigt. In diesem Diagramm wird die Bildungsenthalpie ΔG^0 pro mol O₂ der Metalloxide über der Temperatur aufgetragen. Je tiefer die Linie eines Oxides in dem Diagramm liegt, desto sauerstoffaffiner ist das jeweilige Metall. Bei 1200 °C weist Y₂O₃ die höchste thermodynamische Stabilität auf, gefolgt von ZrO₂, TiO, Al₂O₃, SiO₂, VO, B₂O₃, NbO, MnO, Cr₂O₃, FeO, WO₂, MoO₂, CoO, NiO und Cu₂O.

Um die Aktivität der Legierungselemente sowie deren Auswirkungen auf die Sauerstofflöslichkeit abschätzen zu können, wurden ThermoCalc-Berechnungen für eine Temperatur von 1350 °C und ausgehend von einem X300 (0,3 Ma.-% C, Rest Fe) durchgeführt. Alle berechneten Systeme befinden sich unter diesen Randbedingungen vollständig in der flüssigen Phase. Die Nutzung dieser Randbedingungen und Legierungszusammensetzungen erlaubt es die berechneten Ergebnisse mit den Benetzungsversuchen aus Kapitel 4.3.1 in Zusammenhang zu bringen. Zudem ist der Kohlenstoffgehalt vergleichbar mit den hier betrachteten Fe-Hartlegierungen. Die berechnete Aktivität in Abhängigkeit des Legierungsgehalts ausgewählter Metalle ist in der Abbildung B.65 dargestellt. Kupfer weist die höchste chemische Aktivität unter diesen Randbedingungen auf, gefolgt von Nickel, Mangan, Chrom, Molybdän, Vanadium, Bor und Silizium. Den berechneten Einfluss dieser Legierungselemente auf die Sauerstofflöslichkeit zeigt die Abbildung B. 66. Das Element Cr erhöht die Sauerstofflöslichkeit der Fe-Legierung am meisten, gefolgt von den Elementen C und V. Die Elemente Mo, Mn, Cu, Ni, B und Si verringern die Sauerstofflöslichkeit.

Die Legierungsentwicklung beruhte auf der Legierung X210CrNiBMo10-4-2-2. Die neu entwickelten Legierungen ST1 und ST1b basieren auf den oben dargestellten Berechnungen und den mit den Legierungselementen verbundenen vermutlich positiven Auswirkungen auf das Benetzungsverhalten auf oxidischen Hartstoffen. Daher weisen die beiden Legierungen einen hohen Gehalt des Legierungselements Vanadium sowie einen etwas höheren Gehalt Kohlenstoff auf. Die Legierungsgehalte von Bor, Molybdän, Nickel und Silizium wurden aus den genannten Gründen im Vergleich zur Legierung X210 reduziert. Dies resultierte in den Legierungen X300CrVMoB13-10-3-2 (ST1) und X340CrVMoB12-10-1-1 (ST1b). Es wurden mit ThermoCalc auch Berechnungen zu den Phasendiagrammen in den untersuchten

Legierungssystemen durchgeführt. Diese sagen die Entstehung von primären Cr_2B und Fe_2B in den Legierungen ST1 und ST1b voraus, die jedoch in der Phasenanalyse (siehe Kapitel 4.2.3) nicht beobachtet wurden. Ein Ausschluss dieser Phasen führte auch zu keinen sinnvollen Berechnungsergebnissen. Daher wird auf eine Darstellung dieser Berechnungen hier verzichtet.

4.2.2. Charakterisierung der Pulver im Ausgangszustand

Die Legierungen ST1 und ST1b wurden gasverdüst und werden nachfolgend im gasverdüsteten Ausgangszustand beschrieben. Wie die Abbildung B.67 zeigt, weisen die Pulver beider Werkstoffe eine sphärische Form mit einer geringen Anzahl kleinerer Satelliten auf (siehe Teilbilder a) und b)). Sowohl auf den Partikeloberflächen (siehe Teilbilder c) und d)), als auch im Querschliff der Partikel (siehe Teilbilder e) und f)) können bei beiden Legierungen feine, primäre Vanadiumkarbide, erkennbar anhand des dunkleren Kontrasts, identifiziert werden.

Die Abbildung B.68 stellt die mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößenverteilungen der beiden Legierungen ST1- und ST1b im Vergleich zur Legierung X210 dar. Die Verteilungssummenfunktion zeigt, dass das X210 Pulver tendenziell eine größere Partikelgröße aufweist als die beiden ST1- und ST1b-Pulver. Anhand der relativen Häufigkeit der Partikelgrößen ist zu erkennen, dass die Partikelgrößenverteilungen aller drei Pulver eine bimodale Verteilung mit Maxima bei etwa $45\text{ }\mu\text{m}$ und $180\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Das ST1-Pulver ist am feinsten mit einem volumetrischen Mittelwert von $111,96\text{ }\mu\text{m}$. 10 Vol.-% aller Partikel (d_{10}) haben eine Größe von unter $30,07\text{ }\mu\text{m}$, 50 Vol.-% (d_{50}) unter $110,59\text{ }\mu\text{m}$ und 90 Vol.-% (d_{90}) unter $202,00\text{ }\mu\text{m}$. Die Verteilung des ST1b-Pulver ist dem ST1-Pulver hinsichtlich der Partikelgrößen ähnlich mit einem volumetrischen Mittelwert von $114,35\text{ }\mu\text{m}$ und $d_{10}=27,48\text{ }\mu\text{m}$, $d_{50}=107,75\text{ }\mu\text{m}$ und $d_{90}=218,62\text{ }\mu\text{m}$. Das X210 Pulver hat ein volumetrischen Mittelwert von $166,43\text{ }\mu\text{m}$ und $d_{10}=31,27\text{ }\mu\text{m}$, $d_{50}=134,33\text{ }\mu\text{m}$ und $d_{90}=320,25\text{ }\mu\text{m}$. Die Ergebnisse sind in der Tabelle A.9 zusammengefasst.

4.2.3. Analyse der Sinterverhalten und der resultierenden Gefüge

In einem nächsten Schritt wurde das Sinterverhalten der beiden Legierungen ST1 und ST1b analysiert. Die Verdichtung fand dabei mittels Supersolidus-Flüssigphasensintern statt. Um

ein geeignetes Sinterfenster abzustecken, wurden zunächst die Solidus- (T_{SOL}) und Liquidustemperaturen (T_{LIQ}) der beiden Legierungen mittels Differenz-Thermoanalyse bestimmt. Für vergleichende Zwecke und um geeignete Temperaturen für die Benetzungsversuche (siehe Kapitel 4.3) zu evaluieren, wurden T_{SOL} und T_{LIQ} ebenfalls für die Legierungen X210, NiBSi und NiCrSiFeB bestimmt.

Bestimmung der Solidus- und Liquidustemperaturen

In der Abbildung B.69 sind die gemessenen DTA-Signale der Fe-Basislegierungen X210, ST1 und ST1b, sowie der Ni-Basislegierungen NiBSi und NiCrSiFeB, gezeigt. Die daraus ermittelten Solidus- (T_{SOL}) und Liquidustemperaturen (T_{LIQ}) und deren Differenz (ΔT) sind in der Tabelle A.8 aufgelistet. Die beiden nickelbasierten Legierungen weisen die niedrigsten Solidus- und Liquidustemperaturen ($T_{\text{SOL},\text{NiCrSiFeB}}=951,7\text{ °C}$, $T_{\text{LIQ},\text{NiCrSiFeB}}=1066,2\text{ °C}$, $T_{\text{SOL},\text{NiBSi}}=1018,0\text{ °C}$ und $T_{\text{LIQ},\text{NiBSi}}=1140,2\text{ °C}$) auf. Die Breite des Solidus-Liquidus-Intervalls beträgt $114,5\text{ °C}$ (NiCrSiFeB) bzw. $122,2\text{ °C}$ (NiBSi). Die Legierung X210 ist die niedrigschmelzende der untersuchten Fe-Basislegierungen mit einer Solidustemperatur von $1050,4\text{ °C}$ und einer Liquidustemperatur von $1244,8\text{ °C}$ und außerdem die Legierung mit dem breitesten Schmelzintervall ($\Delta T_{\text{SOL-LIQ}}=194,4\text{ °C}$). Die neuentwickelten Legierungen fangen bei einer Temperatur von $1131,1\text{ °C}$ (ST1) bzw. $1148,4\text{ °C}$ (ST1b) an aufzuschmelzen und sind oberhalb von $1278,7\text{ °C}$ (ST1) bzw. $1222,2\text{ °C}$ (ST1b) komplett flüssig. Dies resultiert in einem Schmelzintervall $\Delta T_{\text{SOL-LIQ}}$ von $147,7\text{ °C}$ (ST1) bzw. $73,9\text{ °C}$ (ST1b).

Analyse des Sinterverhaltens

Um die optimale Sintertemperaturen (OST) zu bestimmen, wurde Pulver der beiden Legierungen ST1 und ST1b bei sechs verschiedenen Temperaturen in 20 °C Schritten von 1140 °C bis 1240 °C gesintert. Die Auswahl dieser Sintertemperaturen erfolgte auf Basis der in Kapitel 4.2.3 ermittelten Solidus- und Liquidustemperaturen. Anschließend wurde das Gefüge im REM analysiert, sowie die relative Dichte bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen B.70 und B.71 visualisiert, sowie in der Tabelle A.10 zusammengefasst. Das Pulver beider Legierungen zeigt erste Sinterhalsbildung nach der Sinterung bei 1140 °C . Das Gefüge ist porös und die resultierende relative Dichte gering (ST1: $95,08\%$; ST1b: $83,95\%$). Die Legierung ST1b weist

nach dem Sintern bei 1160 °C die höchste relative Dichte auf (99,80 %) und auch die Legierung ST1 ist fast vollständig verdichtet (98,67 %). Nach dem Sintern bei 1180 °C, 1200 °C und 1220 °C weisen beide Legierung eine vollständige Verdichtung auf (> 99 %). Es kommt jedoch mit steigender Sintertemperatur zu einer Vergröberung des Gefüges und ab 1220 °C (ST1) bzw. 1200 °C (ST1b) zu einem Aufschwimmen der Hartphasen. Diese Effekte verstärken sich weiter nach dem Sintern bei 1240 °C, zusätzlich nimmt die Porosität zu.

Gefüge- und Phasenanalyse

Die Abbildung B. 72 stellt die Gefüge der Legierungen ST1 und ST1b dem Gefüge der Referenzlegierung X210, jeweils verdichtet bei OST, gegenüber. Gemäß den Untersuchungen in [137] besteht das Gefüge der Legierung X210 aus primären Hartphasen vom Typ M_2B und M_7C_3 in einer martensitischen Matrix (α') und eutektischem $M_3(C,B)$ und M_3B_2 . Die Legierung ST1 weist die primär kristallisierten Phasen VC und M_7C_3 sowie die Phasen $M_3(C,B)$, M_3B_2 und α' auf. In der Legierung ST1b wurden primär erstarrte Hartphasen des Typs VC und M_7C_3 in einer martensitischen Matrix und eutektischem $M_{23}(C,B)_6$ beobachtet. Die daraus resultierende Elementverteilung wurde für die beiden Neuentwicklungen ST1 und ST1b mittels einer EDX-Mappinganalyse ermittelt und in den Abbildungen B. 73 und B. 74 dargestellt. Es zeigt, dass der metallische Anteil der Phase M_3B_2 hauptsächlich aus Molybdän besteht. Das Monokarbid VC hingegen besteht fast ausschließlich aus den Elementen Vanadium und Kohlenstoff. Die Phase M_7C_3 ist chrom- und eisenreich. In den Phasen $M_3(C,B)$ und $M_{23}(C,B)_6$ ist der Cr-Gehalt geringer als in der Phase M_7C_3 . Auf eine Analyse der Bor-Gehalte wurde aufgrund der beschränkten Messgenauigkeit mittels EDX verzichtet.

4.3. Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Hartlegierungen auf keramischen Oberflächen

Nach der Entwicklung der beiden Herstellungsrouten *Hartstoffmetallisierung* und *Aktivintern* galt es zu untersuchen, ob sich das Benetzungsverhalten der Fe-Basislegierungen auf oxidischen Hartstoffen mit diesen beiden Methoden verbessern lässt und welche Grenzflächenreaktionen bei den Benetzungsvorgängen ablaufen. Um dies zu erreichen wurden in-situ und ex-situ Benetzungsversuche durchgeführt. Um das Benetzungsverhalten der einzelnen Phasen der AlZrO-

Partikel (Al_2O_3 und ZrO_2) separat zu betrachten, wurden Substrate aus eben diesen beiden Werkstoffen gewählt. Die in-situ Messungen erlauben es das Benetzungsverhalten zeit- und temperaturabhängig zu analysieren. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Feinvakuum von ungefähr 10^{-3} mbar) oxidierten jedoch die Titanitridschichten, so dass TiN-beschichtete Substrate auf diese Weise nicht betrachtet werden konnten. Analysen zum Benetzungsverhalten beschichteter Substrate erfolgten in den ex-situ Versuchen. Zunächst werden nachfolgend die in-situ Benetzungsversuche vorgestellt.

4.3.1. In-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen

Benetzungsverhalten von Fe- und Ni-Basis Hartlegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2

Um das Benetzungsverhalten der betrachteten Hartlegierungen zu untersuchen wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Zum einen wurde der sich einstellende Kontaktwinkel der Legierungen auf Al_2O_3 - und ZrO_2 -Substraten in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Die dabei verwendeten Temperaturen entsprechen den Sintertemperaturen mit Hartstoffen aus Kapitel 4.4.1 und erlauben es daher das Sinterverhalten direkt mit dem Benetzungsverhalten zu korrelieren. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Abbildungen B. 75 und B. 76 dargestellt. Einzelne Messergebnisse sind zudem der Tabelle A. 11 zu entnehmen. Eine Auswertung der Kontaktwinkel erfolgte erst, wenn sich eine vollständige Tropfenform ausbildete. Eine Bestimmung der Kontaktwinkel der Legierung NiCrSiFeB war nicht möglich, da sich bei den gemessenen Temperaturen und Zeiten keine vollständige Tropfenform ausbildete (siehe Abbildungen B. 77 und B. 78). Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass keines der Systeme unter den genutzten Parametern benetzend ist ($\omega > 90^\circ$). Des Weiteren sind in der Abbildung B. 75 folgende Trends zu erkennen:

Die Fe-Basislegierungen benetzen Aluminiumoxid im gemessenen Temperaturbereich besser als Zirkoniumoxid. Der Kontaktwinkel der Legierung X210 reduziert sich auf dem Al_2O_3 -Substrat mit steigender Temperatur (1120 °C bis 1160 °C) von 123° auf 112° . Im selben Temperaturbereich steigt der Kontaktwinkel auf dem ZrO_2 -Substrat jedoch von 122° auf 128° . Die neuentwickelten Legierungen ST1 und ST1b benetzen tendenziell besser als die Legierung X210. Auf Al_2O_3 reduziert sich der Kontaktwinkel mit steigender Temperatur im Temperaturbereich von 1200 °C bis 1240 °C von 110° auf 98° (ST1) bzw. von 111°

auf 101° (ST1b). Auf ZrO_2 lässt sich bei den neu entwickelten Legierungen kein stetiges Verhalten des Kontaktwinkels in Abhängigkeit der Temperatur erkennen. Der Kontaktwinkel schwankt hier zwischen 111° und 130° (ST1) bzw. 117° und 120° (ST1b). Die Legierung NiBSi weist einen deutlich höheren Kontaktwinkel auf beiden Oxidkeramiken auf, als die Fe-Legierungen. Der Kontaktwinkel auf ZrO_2 bleibt konstant bei 136° . Im Falle der Legierung NiBSi wird Al_2O_3 schlechter benetzt als ZrO_2 , da der Kontaktwinkel mit steigender Temperatur von 136° (1010°C) bis auf 143° (1050°C) steigt und dann leicht auf 140° (1070°C) abfällt.

In der zweiten Versuchsreihe wurden die oben beschriebenen Proben auf die jeweilige optimale Sintertemperatur mit AlZrO -Hartstoffen ($\text{OST}_{\text{AlZrO}}$, siehe Kapitel 4.4.1) gebracht und dort für die 30 min gehalten. Die sich einstellenden Kontaktwinkel wurden in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Die erhobenen Ergebnisse können der Abbildung B.76 und der Tabelle A.12 entnommen werden. Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die Werte für ω mit zunehmender Zeit bei der jeweiligen optimalen Sintertemperatur mit Hartstoffen ($\text{OST}_{\text{AlZrO}}$) auf Al_2O_3 bei allen Legierungen abnimmt und auf ZrO_2 zunimmt. Innerhalb von 30 min reduziert sich der Kontaktwinkel der Legierung X210 auf dem Al_2O_3 -Substrat von 114° auf 111° und steigt auf dem ZrO_2 -Substrat von 134° auf 138° . Auf Aluminiumoxid reduziert sich der Kontaktwinkel der Legierung ST1 von 104° auf 97° und der Legierung ST1b von 114° auf 103° . Auf Zirkoniumoxid steigen die Kontaktwinkel von 110° auf 125° (ST1) bzw. 113° auf 120° (ST1b). Der Kontaktwinkel der Legierung NiBSi bleibt auf beiden Substrat vergleichsweise konstant und ändert sich auf ZrO_2 von 140° auf 141° und auf Al_2O_3 von 140° auf 137° .

Untersuchungen zum Einfluss der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten von Fe-Basislegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2

Um gezielt den Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten von Fe-Basislegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 zu bestimmen, wurden Laborlegierungen hergestellt. Diese Laborlegierungen bestehen aus Eisen und 3 Ma.-% Kohlenstoff und sind jeweils mit unterschiedlichen Gehalten eines der Elemente B, Cr, Ni oder V legiert und wurden mit einer Legierung aus Eisen mit 3 Ma.-% Kohlenstoff (X300) verglichen. Die sich einstellenden Kontaktwinkel wurden in Abhängigkeit der Temperatur bis zu 1350°C gemessen, um die Legierungen vollständig in die flüssige Phase zu überführen.

Die Ausbildung des Kontaktwinkels der Legierung X300 auf Al_2O_3 und ZrO_2 als Funktion der Temperatur und der Zeit ist graphisch in der Abbildung B.79 dargestellt. Auf Aluminiumoxid zeigt sich ein stetig mit steigender Temperatur und Zeit abnehmender Kontaktwinkel. Nachdem sich bei 1262°C ein Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 98° ausgebildet hat, reduziert sich dieser zu 94° bei einer Temperatur von 1329°C . Auf Zirkoniumoxid verhält sich der Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Temperatur und Zeit nicht stetig. Der erste Tropfen bildet sich mit einem Winkel von 107° aus. Anschließend schwankt der Betrag des Kontaktwinkel zwischen 69° und 103° und nach 135 min bildet sich ein Gleichgewichtswinkel von 84° aus.

Wie die Abbildungen B.80 und B.81 zeigen, verschlechtert die Zugabe von Bor zum X300 das Benetzungsverhalten vor allem auf ZrO_2 , aber auch auf Al_2O_3 . Ein erster Tropfen bildet sich bei 1163°C (X300B1) bzw. 1168°C mit einem Kontaktwinkel auf ZrO_2 von $133\text{--}134^\circ\text{C}$ bzw. $131\text{--}134^\circ$ (X300B2) aus. Auf Al_2O_3 nimmt der Kontaktwinkel mit steigender Temperatur bei beiden Legierungen stetig von 120° auf 100° ab.

Bei der Benetzung von Aluminiumoxid verhält sich der Kontaktwinkel der chromlegierten Legierungen X300Cr4 und X300Cr8 vergleichsweise konstant und reduziert sich mit steigender Temperatur von 99° auf 98° bzw. 96° auf 90° (siehe Abbildungen B.82 und B.83). Erste Tropfen bilden sich bei einer Temperatur von 1229°C (X300Cr4) und 1238°C (X300Cr8) aus. Das Zirkoniumoxidsubstrat wird von der Legierung X300Cr4 zuerst schlechter (113°) und dann besser benetzt (93°) als das Al_2O_3 -Substrat. Der Kontaktwinkel der Legierung X300Cr8 auf ZrO_2 schwankt stark mit einem ersten Kontaktwinkel von 111° , einem zwischenzeitlichen Minimum von 69° und einem Gleichgewichtskontaktwinkel von 90° .

Die vanadiumlegierten Laborlegierungen bilden Tropfen erst bei höheren Temperaturen aus (1268°C und 1306°C) und zeigen auf ZrO_2 auch schwankende ω -Werte, wie die Abbildungen B.84 und B.85 darstellen. Die Legierung X300V4 hat einen ersten Kontaktwinkel von 104° , ein Minimum von 68° und einen Gleichgewichtskontaktwinkel von 94° . Die Legierung X300V7 benetzt zunächst mit 103° , zwischenzeitlich mit 76° und im Gleichgewicht mit 85° . Auf Aluminiumoxid ändert sich der Kontaktwinkel kaum mit Temperatur und Zeit. Er reduziert sich von 97° auf 93° (X300V4) bzw. 94° auf 93° (X300V7).

Die Abbildungen B.86 und B.87 zeigen den Verlauf der Kontaktwinkel für die Legierungen X300Ni4 und X300Ni8. Ein erster vollständig ausgebildeter Tropfen ist bei einer Temperatur von 1155°C (X300Ni4) bzw. 1197°C (X300Ni8) registriert worden. Auf Aluminiumoxid reduziert sich der Kontaktwinkel stetig von 103° auf 94° (X300Ni4) bzw. 97° auf 90° (X300Ni8).

mit steigender Temperatur. Auch auf Zirkoniumoxid zeigt sich tendenziell eine Reduzierung des Kontaktwinkels mit steigender Zeit und Temperatur mit leichten Schwankungen. Der erste sich ausbildende Tropfen hat einen Kontaktwinkel von 121° (X300Ni4) bzw. 122° (X300Ni8). Im Gleichgewicht liegt der Kontaktwinkel dann bei 93° bzw. 95° .

Die Abbildung B.88 zeigt fotografische Aufnahmen der Proben nach den Benetzungsversuchen. Es ist erkenntlich, dass sich einige Tropfen während der Versuche auf den Substraten bewegt haben. Die Legierung X300 und die chrom- und nickellegierten Legierungen zeigen dieses Verhalten auf beiden Substratwerkstoffen. Die vanadiumlegierten Legierungen zeigen dies in nur geringem Umfang und die borlegierten Legierungen fast gar nicht. Nach den Versuchen hafteten die Legierung X300, und die chrom-, vanadium-, und nickellegierten Schmelztropfen auf dem Zirkoniumoxidsubstrat fest an. Auf dem Aluminiumoxidsubstrat haftete nur die Laborlegierung X300 an.

4.3.2. Ex-situ Benetzungsversuche

Die ex-situ Benetzungsversuche ermöglichten es auch TiN-beschichtete Substrate zu verwenden, da bei diesen Versuchen ein Graphitofen zum Einsatz kam und so eine Oxidation der Schicht verhindert wurde. Um ausgeprägtere Grenzflächenreaktionen im Vergleich zu den in-situ Versuchen zu erzeugen, wurde zudem die Versuchstemperatur auf 1500°C gesetzt. Es wurden Versuche mit den Legierungen X210 und ST1 auf Al_2O_3 -, ZrO_2 - und TiN beschichtetem ZrO_2 -Substraten durchgeführt.

Die Abbildung B.89 zeigt mikroskopische Aufnahmen in der Seitenansicht der erstarrten Metalltropfen der Legierungen X210 und ST1 auf Al_2O_3 (a) und d)), ZrO_2 (b) und e)) und TiN-beschichtetem ZrO_2 (c) und f)) nach den ex-situ Benetzungsversuchen. Die Aufnahmen zeigen, dass beide Legierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 ein nicht benetzendes Verhalten aufweisen. Die Metalltropfen lagen auf den Aluminiumoxidsubstraten lose auf, sind jedoch mit den Zirkoniumoxidsubstraten fest verbunden. Das Benetzungsverhalten ändert sich jedoch, wenn die ZrO_2 -Keramiken vorher mit Titanitrid beschichtet wurden. Dies führt dazu, dass die Legierungen die Substratoberflächen großflächig benetzen und fest mit diesen verbunden sind. In der mikroskopischen Draufsicht (siehe Abbildung B.90) ist auf dem Al_2O_3 -Substrat des Versuchs mit der Legierung X210 eine Benetzungsspur zu erkennen (siehe Teilbild a)). Dies ist

bei dem Versuch mit der Legierung ST1 nicht der Fall (siehe d)). Auf den ZrO_2 -Substraten lässt sich um die Metalltropfen herum auf der Oberfläche der Substrate eine Verfärbung erkennen (siehe b) und e)). Die X210 -Legierung benetzt das TiN-beschichtete Substrat breitflächig (siehe c)). In Teilbild f) ist erkennbar, dass es bei der Probe mit der Legierung ST1 zu einer Entnetzung im inneren Bereich des Tropfens kam. Dieser Effekt konnte mit einer zweiten Probe reproduziert werden.

Nachfolgend wurden die Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Abbildung B.91 zeigt eine Analyse der Benetzungsspur der Legierung X210 auf Al_2O_3 . In dem Teilbild a) ist ein Kontrastunterschied zwischen den benetzten und den unbenetzten Bereichen zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung konnten in Teilbild b) in Kombination mit EDX-Analysen Fe-reiche Partikel im benetzten Bereich identifiziert werden. Im unbenetzten Bereich (Teilbild c)) liegen diese nicht vor.

Die Proben, bei denen eine stoffschlüssige Verbindung zwischen Metalltropfen und Keramiksubstrat erfolgte, wurden mit dem REM im Querschliff analysiert. In den Abbildungen B.92 und B.93 sind diese Analysen für die Legierungen X210- und ST1 auf den Zirkoniumoxidsubstraten dargestellt. In beiden Fällen sind Risse zu beobachten, die ausgehend von den Dreiphasenkontaktpunkten in das Substrat hinein verlaufen (siehe Teilbilder a)). Mit Hilfe höherer Vergrößerungen der Grenzfläche lässt sich in den Teilbildern b) jeweils ein Diffusionsaum identifizieren. Durch Kombination von EDX- und EBSD-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass an der Grenzfläche Kohlenstoff den Sauerstoff im ZrO_2 teilweise substituiert, so dass ein kubisches $\text{Zr}(\text{C},\text{O})_2$ -Karbooxid entsteht. Zur Seite des Metalltropfens hin schließen sich Fe- und Zr-reiche oxidische Phasen an, deren Kristallographie nicht näher bestimmt werden konnten. Im Fall der Legierung ST1 kann des Weiteren die Nukleation von Vanadiumkarbid am ZrO_2 -Substrat beobachtet werden.

Während der Probenpräparation der Probe X210/TiN kam es zur teilweisen Delamination des Metalltropfens vom Substrat, dargestellt in der Abbildung B.94 a). Teilbild b) zeigt die Grenzfläche zwischen der Legierung X210 und der ehemaligen TiN-Schicht in höherer Vergrößerung. Die EDX-Flächenanalyse zeigt, dass es zu einer Aufnahme von Kohlenstoff in die Titannitridschicht kommt und damit zur Bildung von $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$. An dieses Titankarbonitrid bildet sich vorzugsweise die molybdänreiche Phase $\text{M}_3(\text{B},\text{C})_2$. Im Querschliff der Probe ST1/TiN zeigt sich, dass die Titannitridschicht während des Benetzungsversuchs vom Substrat delaminiert und im Metalltropfen aufschwimmt (siehe Abbildung B.95 a)). Der ebenfalls zu

beobachtende Riss, der durch Metalltropfen und Keramiksubstrat verläuft, zeigt, dass es eine stoffschlüssige Verbindung zwischen den beiden Komponenten gibt. Das Teilbild b) zeigt einen Ausschnitt der ehemaligen TiN-Schicht im Metalltropfen. Die ehemalige Schicht ist in einzelne kleine Kristallite zerfallen, wobei die Kristallite im Vergleich Ausgangszustand an den Elementen C und O angereichert sind. Die Kristallstruktur ist gemäß EBSD-Punktanalysen weiterhin kubisch flächenzentriert. Innerhalb und in der Nähe der ehemaligen Schicht finden sich des Weiteren Zr(C,N)-Körner und Vanadiumkarbide, die an der ehemaligen Schicht kristallisieren. Deren Kristallstruktur wurde mit Hilfe von EBSD-Punktmessungen als ebenfalls kubisch flächenzentriert bestimmt

4.4. Analyse des Sinterverhaltens mit beschichteten und unbeschichteten Hartstoffen

Nachdem eine verbesserte Benetzbarkeit der Oxidkeramiken Al_2O_3 und ZrO_2 durch die Verfahren Hartstoffmetallisierung und Aktivsintern nachgewiesen wurde, galt es zu überprüfen, ob dies auch zu einem verbessertem Sinterverhalten der Hartlegierungen mit oxidischen Hartstoffen führt. Zudem war zu überprüfen, ob sich durch die TiN-Beschichtung die Auflösung von SiC-Hartstoffen beim Sintern mit den betrachteten Hartlegierungen verhindern lässt.

4.4.1. Sinterversuche mit unbeschichtete AlZrO-Partikeln

Nachfolgend werden zunächst die Sinterversuche mit unbeschichteten Aluminium-Zirkoniumoxiden betrachtet. Da sich durch Zugabe von Hartstoffpartikeln zu einer Metalllegierung der Gesamtflüssigphasengehalt beim Supersolidus-Flüssigphasensintern reduziert, wird die optimale Sintertemperatur im Vergleich zu den reinen Matrixlegierungen zu höheren Temperaturen verschoben. Um die optimale Sintertemperaturen der Legierungen mit AlZrO-Hartstoffen ($\text{OST}_{\text{AlZrO}}$) zu bestimmen, wurden daher Sinterreihen mit variierenden Sintertemperaturen durchgeführt. Die Abbildung B.96 zeigt REM-Übersichtsaufnahmen der resultierenden Mikrostrukturen aus randfernen Bereichen der Proben, sowie der daraus resultierenden Porosität und durchschnittlichen Porengrößen für die Legierung X210 mit 10 Vol.-% AlZrO F120. Die Sinterung bei 1060 °C führt lediglich zu Sinterhalsbildung zwischen den Metallpartikeln, jedoch kaum zu Verdichtung. Die Verdichtung verstärkt sich mit zunehmender

Sintertemperatur und hat ihr Maximum bei 1120 °C mit einer Restporosität von 2,04 % und einer durchschnittlichen Porengröße von 660,9 μm^2 . Die Temperatur 1120 °C entspricht damit der optimalen Sintertemperatur der Legierung X210 mit 10 Vol.-% AlZrO Hartstoffen. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1140 °C verstärkt die Porosität (6,97 % und 1698,4 μm^2). Nach der Sinterung bei 1160 °C sind die AlZrO-Hartstoffe zum größten Teil aufgeschwommen.

Das Sinterverhalten der Legierungen ST1 und ST1b in Abhängigkeit der Sintertemperaturen stellt sich ähnlich dar, wie das der Legierung X210, jedoch zu höheren Temperaturen verschoben (siehe Abbildungen B.97 und B.98). Bei der niedrigsten Sintertemperatur (1140 °C) bildet sich ein Sintergerüst aus. Mit steigender Sintertemperatur bis 1200 °C verringert sich die Porosität auf bis zu 0,30 % (ST1) bzw. 0,18 % (ST1b). Daher stellt 1200 °C die OST zur Sinterung mit AlZrO beider Legierungen dar. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur führt auch hier zu einer Erhöhung der Porosität, sowie einem Aufschwimmen der Hartstoffe.

Die optimale Sintertemperatur der Legierung NiBSi mit AlZrO-Partikeln wurde auf 1050 °C bestimmt mit einer verbleibenden Porosität von 1,04 % (siehe Abbildung B.99). Auch hier bewirkt eine steigende Sintertemperatur eine deutliche Erhöhung der Porosität (6,41 %) und ein Aufschwimmen der oxidischen Hartstoffe. Wie die Abbildung B.100 zeigt, sind diese beiden Effekte bei der Legierung NiCrSiFeB deutlich weniger stark ausgebildet. Die geringste Porosität (0,49 %) wurde nach dem Sintern bei 1010 °C beobachtet. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf bis zu 1070 °C vergrößert die Porosität auf bis zu 1,70 %. Ein Aufschwimmen der Hartstoffe wurde jedoch nicht beobachtet.

In der Abbildung B.101 sind die Gefüge der Verbundwerkstoffe sowie Nahaufnahmen an den Hartstoff/Matrix-Grenzflächen der Legierungen X210, ST1 und ST1b mit AlZrO-Hartstoffen nach der Verdichtung bei ($\text{OST}_{\text{AlZrO}}$) gezeigt. Die Nutzung der Legierung X210 führt zur Anhäufung von Partikeln in manchen Bereichen. Dadurch sind die Hartstoffe ungleichmäßig verteilt und der Verbundwerkstoff ist lokal porös (siehe Teilbild a)). Bei näherer Betrachtung der Grenzfläche (siehe b)), ist zu erkennen, dass es an vielen Stellen zu keiner Anbindung zwischen AlZrO-Hartstoff und Metallmatrix kam. Werden die Legierungen ST1 und ST1b als Matrixwerkstoff verwendet, sind die Hartstoffe gleichmäßig im Gefüge verteilt und es ist kaum verbleibende Porosität zu beobachten (siehe c) und e)). Eine Restporosität kann jedoch an Hartstoffkontaktpunkten beobachtet werden. Die Betrachtung der Grenzflächen zwischen den Hartstoffen und den Metallmatrixen bei hoher Vergrößerung (siehe d) und f)) zeigt eine

vollständige Anbindung der beiden Werkstoffe aneinander.

Obwohl bei den Verbunden NiBSi/AlZrO und NiCrSiFeB/AlZrO keine stoffschlüssige Anbindung beobachtet werden kann (siehe Abbildung B.102 a) bis d)), ist die Porosität im Gefüge außerhalb der Hartstoff/Matrix-Grenzfläche gering und die Hartstoffe gleichmäßig verteilt. Zu erwähnen ist hier, dass die Ergebnisse aller Verbunde in randfernen Bereichen der Probenquerschliffe erhoben wurden. Wie die Abbildungen B.102 e) und f) zeigen, ist im Randbereich der MMCs zu beobachten, dass die AlZrO-Partikel aus dem randnahen Bereich an die Oberfläche segregieren und die Porosität in diesem Bereich durch die höhere Anzahl an Hartstoffen zunimmt. Eine Übersicht der beschriebenen Ergebnisse ist in der Tabelle A.13 gegeben.

4.4.2. Sinterversuche mit TiN-beschichteten AlZrO-Partikeln

Die Abbildungen B. 103 und B. 104 stellen die Gefüge und Grenzflächen der Hartverbundwerkstoffe mit TiN beschichteten AlZrO-Partikeln aus randfernen Bereichen dar. Im Vergleich zum MMC mit unbeschichteten Hartstoffen weist das MMC bestehend aus der Legierung X210 und TiN-beschichteten AlZrO mit 0,1 % eine verringerte Porosität auf (siehe Tabelle A.13 und Teilbild B. 103 a)). Eine verbleibende Porosität kann vorrangig an Hartstoff-Kontaktpunkten festgestellt werden. Mit Blick auf die Hartstoff/Matrix-Grenzfläche in hoher Vergrößerung ist festzustellen, dass die beschichteten Hartstoffe vorzugsweise durch die molybdänreiche Phase vom Typ $M_3(B,C)_2$ benetzt wurden (siehe b)).

Die Verbundwerkstoffe mit ST1 und ST1b als Matrixwerkstoff weisen auch mit beschichteten AlZrO-Partikeln eine geringe Porosität auf (siehe c) und e)). An den Grenzflächen kann ein Anreicherung von Vanadiumkarbiden an den TiN-beschichteten Hartstoffen beobachtet werden (siehe e) und f)). Im Gefügequerschliff der Verbunde aus den Legierungen NiBSi bzw. NiCrSiFeB und TiN-beschichteten AlZrO-Partikeln kann eine Restporosität an Hartstoff-Kontaktpunkten registriert werden (siehe B. 104 a) und c)). Die Porosität jedoch ist im Vergleich zu den MMCs mit unbeschichteten AlZrO deutlich geringer (0,22 % bzw. 0,20 %). In hoher Vergrößerung ist eine Benetzung der Hartstoffe durch die Ni-Basismatrices sichtbar (siehe b) und d)). Wie auch bei den unbeschichteten Hartstoffe kommt es bei den beschichteten AlZrO ebenso zu einer Segregation von Hartstoffen an die Oberfläche aus dem randnahen Bereich.

4.4.3. Sinterversuche mit beschichteten und unbeschichteten SiC-Partikeln

Für die Herstellung von MMCs mit Siliziumkarbidpartikeln wurden die Legierungen X210, ST1 und NiCrSiFeB verwendet. Die Abbildung B. 105 zeigt unbeschichtete SiC-Hartstoffe, welche in die genannten Matrices eingesintert wurden. In allen drei Fällen kommt es zur Auflösung der Hartstoffe durch Reaktionen der Hartstoffe mit der jeweiligen Metallschmelze unter Bildung von Eisen- bzw. Nickelsiliziden und Graphit.

Um die Auflösung der Hartstoffe zu verhindern, wurden dreifach mit TiN beschichtete SiC-Hartstoffe in die zuvor genannten Metallmatrices eingesintert. Eine Übersicht der Versuche in in der Tabelle A. 14 dargestellt. Jedoch kam es auch hier bei einem Großteil der Partikel zur Auflösung dieser. Die Abbildung B. 106 zeigt einzelne Hartstoffe, bei denen eine partielle Auflösung verhindert werden konnte. Insofern die Titannitridschicht intakt bleibt, wirkt diese als Diffusionsspererschicht und verhindert erfolgreich die Auflösung des SiC und führt zur Einbindung des Hartstoffs (im Fall der Matrix X210 siehe Teilbild a) links unten). Sobald die Schicht jedoch Fehlstellen aufweist, führt dies zur Auflösung des Hartstoffs. Die ehemalige TiN-Schicht lässt sich dann im Diffusionssaum nachweisen (siehe Teilbild b)). Die Teilbilder c) und d) zeigen ein beschichtetes SiC-Partikel in der Legierung ST1. Aufgrund von Delaminationen der Schicht vom Hartstoff (sichtbar im linken Teil des Teilbildes c)), bildet sich während des Sinterprozesses ausgehend von dieser Stelle ein Diffusionssaum durch Reaktion des Hartstoffs mit der Metallschmelze aus. Bei Betrachtung des Teilbilds d) kann ein Anwachsen von Vanadiumkarbiden an die TiN-Schicht beobachtet werden. Des Weiteren ist in diesem Schliff der dreilagige Aufbau der TiN-Schicht, hervorgerufen durch die dreifache Beschichtung, zu erkennen. Auch bei der Verwendung der Nickellegierung NiCrSiFeB kommt es als Folge der Reaktion zwischen den beschichteten Hartstoffen und der Metallschmelze während des Sinterprozesses zur Auflösung der Hartstoffe (siehe Teilbild e)). Ein Teil des Hartstoffs ist noch erhalten, jedoch kam es von einer Seite her zur Auflösung. Das Teilbild f) zeigt eine Nahaufnahme am Übergang zwischen aufgelöstem und nicht aufgelöstem Hartstoff. Hier ist die Titannitridschicht zu erkennen, die im linken Teil des Bildes den Hartstoff vor der Auflösung schützt und in die NiCrSiFeB-Matrix einbindet, jedoch im rechten Teil delaminiert ist und so den Hartstoff nicht vor der Auflösung schützen kann.

4.5. Tribo-mechanische Untersuchungen

In einem nächsten Schritt wurden gesinterte Proben der Legierungen X210, ST1, ST1b und NiBSi tribo-mechanisch untersucht. Die Härten der Hartlegierungen wurden im gesinterten Zustand (optimale Sintertemperatur) mittels Makrohärtemessung nach Vickers bestimmt. Zur Charakterisierung der Hartstoffe fand die instrumentierte Eindringprüfung Anwendung. Mit Hilfe dieser Methode wurden die Härten, Eindringmodule und Indentations-Bruchzähigkeiten der Hartstoffe AlZrO und WSC ermittelt und miteinander verglichen. Der Hartstoff SiC wurde aufgrund der starken Hartstoffauflösung beim Sintern trotz Aufbringung von Diffusionssperrschichten nicht weiter betrachtet. Nachfolgend schließen sich Untersuchungen zum Verhalten der Hartlegierungen und Hartstoffe bei Einzelfurchung mittels Nanoritzversuchen an. Anschließend werden die Biegefestigkeiten der hergestellten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe in 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelt.

4.5.1. Makro- und Nanohärtemessungen

In der Tabelle A. 15 sind die gemessenen Makrohärten der verwendeten Legierungen aufgeführt. Die Legierung X210 weist mit 956 ± 10 HV30 die höchste Härte auf, gefolgt von der Legierung ST1 (804 ± 14 HV30) und der Legierung ST1b (776 ± 6 HV30). Die nickelbasierte Legierung NiBSi ist mit 526 ± 3 HV30 weicher als die eisenbasierten Legierungen.

Die mittels instrumentierter Eindringprüfung gemessenen Eigenschaften der Hartstoffe AlZrO und WSC sind vergleichend in der Tabelle A.16 aufgeführt. Es zeigt sich, dass das Wolframschmelzkarbid mit $31,8 \pm 2,6$ GPa (3242 ± 268 HV0,1) eine höhere Härte (H_i) als das Aluminium-Zirkoniumoxid ($25,0 \pm 1,7$ GPa / 2544 ± 173 HV0,1) aufweist. Ebenso ist der Hartstoff WSC mit einem Eindringmodul (E_i) von 743 ± 39 GPa steifer als der Hartstoff AlZrO (406 ± 48 GPa) und hat eine höhere Indentations-Bruchzähigkeit (K_C) von $11,8 \pm 4,1$ MPa·m^{1/2} als das AlZrO ($6,1 \pm 3,2$ MPa·m^{1/2}). Der elastische Anteil der Eindringarbeit ist mit $42,8 \pm 1,6$ % beim Hartstoff AlZrO in etwa gleich hoch wie beim Hartstoff WSC ($40,0 \pm 1,0$ %)

4.5.2. Ritzversuche

Bestimmung der verbleibenden Eindringtiefen und Reibwerte

Das Verhalten der Hartlegierungen NiBSi, X210, ST1 und ST1b sowie der Hartstoffe WSC und AlZrO unter Abrasionsbeanspruchung wurde anhand von Einzelfurchungen mit Hilfe eines Nanoritzers untersucht. Zum einen wurden dazu die verbleibende Eindringtiefen nach den jeweiligen Ritzen ermittelt. Zum anderen resultiert aus der Widerstandskraft der Werkstoffe gegen die Furchung eine Tangentialkraft. Aus dem Verhältnis dieser Tangentialkraft zur aufgebrachten Normalkraft wurde der jeweilige Reibwert μ_r bestimmt.

In der Abbildung B.107 ist die verbleibende Eindringtiefe (R_d), in Abhängigkeit der Normalkraft (100 mN, 150 mN und 200 mN) in den Matrices NiBSi, X210, ST1 und ST1b, sowie den Hartstoffen WSC und AlZrO, gezeigt. Die ermittelten Werte sind ebenso der Tabelle A.17 zu entnehmen. Der Werkstoff NiBSi weist die größte verbleibende Eindringtiefe aller Werkstoffe für alle drei gemessenen Normalkräfte auf. Der R_d -Wert reicht von 425 nm (bei 100 mN) bis zu 1012 nm (bei 200 mN). Die Fe-Basislegierungen X210, ST1 und ST1b weisen einander ähnliche verbleibende Eindringtiefen auf und unter Berücksichtigung der Standardabweichung lässt sich kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen den drei Legierungen feststellen. Die verbleibende Eindringtiefe liegt bei 100 mN im Bereich von 189 nm (X210) bis 248 nm (ST1) und steigt auf 396 nm (ST1b) bis 563 nm (X210) bei 200 mN an. Die beiden Hartstoffe WSC und AlZrO weisen im Vergleich zu den Metallmatrices eine deutlich geringere verbleibende Eindringtiefe auf, sind jedoch zu einander fast gleich. Der R_d -Wert liegt bei einer Normalkraft von 100 mN bei 63 nm (X210) bzw. 81 nm (AlZrO) und steigt auf 130 nm (AlZrO) bzw. 139 nm (WSC) bei 200 mN an.

Wie der Abbildung B.108 und der Tabelle A.17 zu entnehmen ist, weist die Legierung ST1b beim Ritzten mit 100 mN mit 0,32 den höchsten Reibwert (μ_r) auf. Die μ_r -Werte der Werkstoffe NiBSi, ST1, X210 und WSC sind ähnlich hoch zueinander (0,20 bis 0,23). Der Reibungskoeffizient des AlZrO ist mit 0,13 am geringsten. Mit einer Erhöhung der Normalkraft lässt sich bei allen Werkstoffen auch eine Erhöhung des μ_r -Wertes feststellen. Bei einer Normalkraft von 200 mN weisen die Werkstoffe NiBSi, ST1b und ST1 ähnliche Reibwerte im Bereich von 0,42 bis 0,46 auf. Der Reibwert der Legierung X210 ist mit 0,37 etwas geringer. Der Reibungskoeffizient des WSC ist bei allen drei F_N höher als Reibungskoeffizienten der

AlZrO. Bei einer Normalkraft von 200 mN hat WSC ein μ_r von 0,29 und AlZrO einen Wert von 0,25.

Untersuchung der resultierenden Abrasionsmechanismen

In einem weiteren Schritt erfolgte eine Analyse der aus der Einzelfurchung resultierenden Abrasionsmechanismen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops. Die Abbildung B.109 zeigt die Aufnahme eines Ritzes durch die NiBSi-Matrix. Die Ritzspur ist geprägt durch Aufwerfungen seitlich des Ritzes, was auf vorrangiges Mikropflügen hindeutet. An der Oberfläche lassen sich Gleitlinien erkennen. Im Ritzgrund sowie an den Ritzflanken sind jedoch auch Risse sichtbar. Die Fe-Basismatrices weisen ein zueinander ähnliches Ritzverhalten auf (siehe Abbildungen B.110, B.111 und B.112). Neben dem Mikropflügen kommt es hier im Vergleich zur NiBSi-Matrix vermehrt auch zum Mikrospanen. Seitliche Aufwerfungen und Gleitlinien an den Ritzflanken lassen sich jedoch auch erkennen. Zusätzlich kommt es auch vereinzelt zum Mikrobrechen. Vorrangig ist dies bei der Furchung von Vanadiumkarbiden in den Legierungen ST1 und ST1b zu beobachten.

Die Abbildungen B.113 und B.114 verdeutlichen, wie die Hartstoffe WSC und AlZrO die Furchungsbreite, und damit auch die Furchungstiefe, im Vergleich zu den Matrixlegierungen deutlich reduzieren. In beiden Hartstoffen ist ein vorrangiges Mikrospanen und vereinzelt Mikrobrechen zu beobachten. Zum Teil kommt es zur Rissbildung entlang der Furchungsflanken. In der Abbildung B.115 sind dreidimensionale AFM-Aufnahmen von Ritzen in den Hartstoffen mit 100 mN gezeigt. Die Materialaufwerfungen an den Seiten der Furchen weisen auf ein teilweises Mikropflügen hin. Die f_{ab} -Werte dieser Ritze wurden quantitativ bestimmt und in der Abbildung B.116 und der Tabelle A.17 dargestellt. Das Wolframschmelzkarbid weist mit 0,62 im Mittel einen etwas höheren f_{ab} -Wert auf als das Aluminium-Zirkoniumoxid mit 0,52. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung muss jedoch erwähnt werden, dass dieser Unterschied statistisch nicht vollständig abgesichert ist.

4.5.3. 3-Punkt-Biegeversuche

Mittels 3-Punkt-Biegeversuchen wurden die Biegebruchfestigkeiten und Biegebruchdehnungen der verwendeten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe im gesinterten Zustand (verdichtet bei der jeweiligen optimalen Sintertemperatur) ermittelt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle

A.18 zusammengefasst, sowie in den Abbildungen B.117 und B.118 visualisiert. Die Legierung NiBSi weist mit 1078,7 MPa die höchste Biegebruchfestigkeit und Bruchdehnung (0,88 %) auf, gefolgt von der Legierung ST1b mit 630,2 MPa und 0,36 %. Die Legierungen X210 (471,1 MPa und 0,3 %) und ST1 (457,9 MPa und 0,28 %) unterscheiden sich kaum in den mechanischen Kennwerten. Die Biegebruchfestigkeit aller vier Hartlegierungen X210, ST1, ST1b und NiBSi verringert sich durch die Zugabe von Hartstoffen, wobei auch hier die Verbundwerkstoffe mit der NiBSi-Legierung (650,8 MPa mit WSC und 472,4 MPa mit AlZrO+TiN) die höchsten Festigkeiten aufweisen. Bei Nutzung des Hartstoffs WSC verringert sich die Bruchzähigkeit im Vergleich zur reinen Matrixlegierung NiBSi weniger stark als bei Nutzung von beschichteten AlZrO-Partikeln. Der Fe-Basis Hartverbundwerkstoff mit den höchsten Festigkeit ist die Probe ST1b+AlZrO (439,6 MPa). Der Werkstoff ST1+AlZrO (419,5 MPa) weist ebenso eine höhere Festigkeit auf als der Werkstoff X210+AlZrO (345,7 MPa). Die Biegebruchfestigkeit konnte im MMC X210+AlZrO durch die Beschichtung der Hartstoffe mit Titannitrid (X210+AlZrO+TiN) auf 360,9 MPa erhöht werden. Ein positiver Effekt durch die Hartstoffbeschichtung konnte bei Nutzung der Matrices ST1 und ST1b nicht beobachtet werden.

Kapitel 5

Diskussion

Es bestand die Aufgabe Substitutionswerkstoffe für Verbundwerkstoffe bestehend aus Nickel-basishartlegierungen mit Wolframkarbidverstärkung zu finden und hierzu zunächst mögliche Werkstoffe zu evaluieren. Um eine möglichst hohe Kostenersparnis und eine hohe Abrasionsbeständigkeit durch die Neuentwicklung zu erreichen, wurde festgelegt, dass die Matrixlegierung Fe-basiert sein soll. Als mögliche Hartstoffalternativen wurden Aluminium-Zirkoniumoxide und Siliziumkarbid in Betracht gezogen. Wie die Ergebnisse aus Kapitel 4.4.3 zeigen, konnte die Auflösung des metastabilen Hartstoffs SiC in Fe- und Ni-Basissschmelzen durch Aufbringen einer Diffusionssperrschicht aus Titannitrid nicht verhindert werden. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit und der Einbindung oxidischer Hartstoffe in Fe-Basismatrices hingegen wurden zwei Lösungswege erarbeitet. Der eine Lösungsweg wird hier *Aktivintern* genannt und führt über die Veränderung der Legierungszusammensetzung der Matrix. Beim zweiten Lösungsweg wird die Hartstoffoberfläche beschichtet. Dieser Lösungsweg wird als *Hartstoffmetallisierung* bezeichnet.

Die nachfolgende Diskussion ist untergliedert nach den beiden Verfahren Aktivintern und Hartstoffmetallisierung. Im Kapitel 5.1 „Aktivintern“ wird zunächst das Prinzip des Aktivinterns erläutert und die Legierungsentwicklung diskutiert. Es folgt eine Analyse der Interaktionen zwischen den Oxidkeramiken und den Hartlegierungen, wobei der Begriff Interaktion das Benetzungsverhalten und die Grenzflächenreaktionen umfasst. Nachfolgend werden die Auswirkungen der Legierungsentwicklung auf das Verdichtungsverhalten beim

Supersolidus-Flüssigphasensintern erörtert. Im Kapitel 5.2 „Hartstoffmetallisierung“ wird zuerst die CVD-Technik zur Beschichtung von Hartstoffen diskutiert und die Reaktionen zwischen der Transferschicht und den Keramiken analysiert. Es folgt eine Analyse der Interaktionen zwischen diesen Transferschichten und den Hartlegierungen während der Benetzung und der resultierenden Auswirkungen auf das Sinterverhalten von Verbundwerkstoffen mit beschichteten Hartstoffen. An die beiden genannten Kapitel schließt sich das Kapitel 5.3 „Bewertung der Hartstoffe und Hartverbundwerkstoffe“ an, in dem die Eigenschaften der Hartstoffe AlZrO und WSC und aus diesen hergestellte Verbundwerkstoffe miteinander verglichen und bewertet werden.

5.1. Aktivintern

5.1.1. Entwicklung von Aktivsinterlegierungen

Entwicklung des Konzepts Aktivintern

Das Konzept des Aktivinterns sieht vor, dass MMCs mit oxidischen Hartstoffe mittels Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS) ohne vorherige Metallisierung der Hartstoffe verdichtet werden können, indem das Benetzungsverhalten der Fe-Basishartlegierungen auf den oxidischen Hartstoffen verbessert wird. Auf Basis der im Kapitel 2.3 und 1.4.2 dargestellten Grundlagen zur Benetzung von Metallen auf Oxidkeramiken, werden nachfolgend die theoretischen Grundlagen vom Aktivlöten auf das Konzept des Aktivinterns übertragen und die daraus entstandene Legierungsentwicklung dargestellt.

Gemäß der Youngschen Gleichung 2.6 ist der Kontaktwinkel eines liegenden Tropfen auf einem festen ebenen Substrat, unter Gleichgewichtsbedingungen bei rein physikalischer Benetzung, abhängig von der Oberflächenenergie des Festkörpers γ_S , der Oberflächenenergie der Flüssigkeit γ_L und der Grenzflächenenergie zwischen den beiden γ_{SL} . Bei einem gegebenen Substrat (hier Hartstoffpartikel) kann die Benetzbarkeit des keramischen Substrats durch das flüssige Metall durch Legieren des Metalls mit aktiven Elementen verbessert werden. Diese Aktivelemente haben zu mindestens einem der Keramikionen (im Falle von Oxidkeramiken ist dies Sauerstoff) eine hohe chemische Affinität. Dies verstärkt die oberflächliche Auflösung der

Keramik in die flüssige Metallschmelze und kann den Kontaktwinkel ω durch zwei Effekte reduzieren: (i) durch das Ablaufen von Grenzflächenreaktionen können sich an der Grenzfläche neue Phasen bilden, welche eine bessere Benetzbarkeit als das eigentliche Substrat aufweisen; (ii) oberflächliche Dissoziation der Oxidkeramik führt zu einer erhöhten Sauerstoffkonzentration in der Metallschmelze. Daraus entstandene Metall-Sauerstoff-Cluster in der Schmelze adsorbieren durch ihren teilweise ionischen Bindungscharakter an der Metall/Keramik-Grenzfläche und reduzieren die Grenzflächenenergie γ_{SL} .

Die genannten Effekte werden durch eine möglichst hohe Sauerstoffaffinität der Aktivelement verstärkt. Eine reine Betrachtung der Gleichgewichtsthermodynamik reicht jedoch nicht aus, um den Einfluss von Aktivelementen auf das Benetzungsverhalten abschätzen zu können, da die Aktivität der Aktivelemente in der flüssigen Legierung nicht berücksichtigt wird. Um die Oberfläche der Oxidkeramik möglichst effektiv reduzieren zu können, muss das Aktivelement eine möglichst hohe chemische Aktivität in der flüssigen Phase aufweisen, da die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion direkt proportional zur Aktivität der Edukte ist. Des Weiteren kann die oberflächliche Dissoziation der Oxidkeramik verhindert werden, wenn die Sauerstofflöslichkeit in der Schmelze nicht hoch genug ist, um den Sauerstoff zu absorbieren. Dies führt zu der Forderung nach einer möglichst hohen Sauerstofflöslichkeit in der schmelzflüssigen Legierung, um die Benetzung positiv zu beeinflussen [73, 81, 82].

Ableitung von Legierungszusammensetzungen

Nachfolgend werden aus dem gezeigten Konzept Legierungszusammensetzungen abgeleitet. Die Legierungsentwicklung basierte auf den folgenden beiden Ansprüchen:

1. Kostengünstige Hartlegierung mit hohem Widerstand gegen abrasiven Verschleiß
2. Möglichkeit Metallmatrix-Verbundwerkstoffe mit oxidischen Hartstoffen mittels SLPS herzustellen

Um den Anspruch 1 zu erfüllen, soll das Legierungssystem auf Fe-Basis und martensitisch härtbar sein, sowie primäre und eutektische Hartphasen ausscheiden (siehe auch das Kapitel „Werkstoffe gegen abrasiven Verschleiß“ 1.2). Des Weiteren soll die Legierung bevorzugt eine niedrige Solidustemperatur und ein breites Solidus-Liquidus-Intervall aufweisen, um niedrige Prozesskosten zu verursachen und eine hohe Prozessstabilität beim SLPS Prozess aufzuweisen. Die Legierung X210CrNiBMo10-4-2-2 erfüllt den Anspruch 1 und kann mittels

SLPS verdichtet werden. Es ist jedoch nicht möglich mit dieser Legierung oxidische Hartstoffe stoffschlüssig einzubinden (Anspruch 2). Daher wurde die Legierung X210 als Grundlage für die Legierungsentwicklung verwendet und gemäß den Vorgaben aus Kapitel 5.1.1 angepasst.

Eine der Vorgaben betrifft die Sauerstoffaffinität der möglichen Aktivelemente. Die Sauerstoffaffinität der Elemente kann mittels eines Ellingham-Diagramms (siehe Abbildung B.64) abgeschätzt werden. In diesem wird die Bildungsenergie der Metalloxide unter Standardbedingungen pro mol O_2 über der Temperatur aufgetragen. Die Metalle mit der höchsten Sauerstoffaffinität, die typischerweise in Stählen eingesetzt werden, befinden sich in der 4. bis 7. Gruppe des Periodensystems. Die Elemente der 5. bis 6. Periode, ausschließlich Molybdän, aber einschließlich Cobalt, wurden für die Legierungsentwicklung wegen ihrer hohen Preise und teilweise beschränkten Verfügbarkeit für die Legierungsentwicklung ausgeschlossen. Titan wurde der Legierung trotz der hohen Sauerstoffaffinität nicht hinzugegeben. Dies begründet sich in dem hohen Preis für das Element, sowie der komplizierten Pulververdüsung (durch Reaktion mit dem Tiegelmaterial sowie dem bekannten Verstopfen der Düse) und der Pulverlagerung (Oxidation des Pulvers). Obwohl Mangan eine hohe Sauerstoffaffinität aufweist, wurde es nur in geringen Gehalten berücksichtigt, da es in Fe-Basislegierungen keine Karbide bildet und die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung von Restaustenit erhöht.

Die chemische Aktivität der aus den oben genannten Gründen betrachteten Legierungselemente wurde mittels ThermoCalc berechnet und in der Abbildung B.65 über dem Elementgehalt in einem Stahl mit 3 Ma.-% Kohlenstoff (hier X300 genannt), bei einer Temperatur von 1350 °C, aufgetragen. Das Legierungssystem weist unter den genannten Parametern nur die schmelzflüssige Phase auf. Das Diagramm zeigt, dass sich die chemische Aktivität der Legierungselemente stark voneinander unterscheidet. Das Element Cu hat mit Abstand die höchste chemische Aktivität in dem betrachteten System, gefolgt vom Element Ni. Für die hier durchgeführte Legierungsentwicklung sind diese Elemente jedoch weniger interessant, da sie eine niedrige Sauerstoffaffinität aufweisen (siehe Abbildung B.64). Die Elemente Mn, Cr und Mo sind die Elemente mit der nächsthöchsten chemischen Aktivität. Die chemische Aktivität der Elemente V, B und Si ist vergleichsweise niedrig.

In der Abbildung B.66 ist der mit ThermoCalc berechnete Einfluss der Legierungselemente auf die Sauerstofflöslichkeit der Legierung X300 bei 1350 °C in der schmelzflüssigen Phase gezeigt. Die Elemente Cr, C und V haben, in abnehmender Reihenfolge, einen positiven Einfluss auf die Sauerstofflöslichkeit. Im Gegensatz dazu, verringern die Elemente Mo, Mn, Cu, Ni, B und Silizium, in aufsteigender Reihenfolge, die Sauerstofflöslichkeit. Aufgrund dieser negativen

Auswirkungen auf die Sauerstofflöslichkeit der Fe-Basissschmelze wurden die Legierungsgehalte der Elemente Molybdän und Silizium niedrig gehalten.

Auf Basis der gezeigten Berechnungen wurden Vanadium, Chrom, Kohlenstoff und Bor als Hauptlegierungselemente für die Neuentwicklungen gewählt, um primäre (MC , M_7C_3 , $\text{M}_3(\text{C,B})_2$) und eutektische ($\text{M}_3(\text{C,B})$, $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$) Hartphasen auszuscheiden, sowie die Sauerstofflöslichkeit in der flüssigen Phase im Vergleich zur Legierung X210 zu erhöhen. Obwohl das Element Bor die Sauerstofflöslichkeit verringert, wurde es als Legierungselement genutzt, da es Boride hoher Härte ausscheidet, die Solidustemperatur durch die Bildung niedrigschmelzender Eutektika herabsetzt [21], und eine hohe Sauerstoffaffinität besitzt. Die mittels Funkenspektrometrie gemessene Ist-Zusammensetzung der Referenzlegierung X210, sowie der Neuentwicklungen ST1 und ST1b ist in der Tabelle A.2 gezeigt. Die wesentlichen Unterschiede können im hinzulegierten Vanadium, sowie in den geringeren Bor-, Molybdän-, Nickel- und Siliziumgehalten gefunden werden.

Die veränderte chemische Zusammensetzung resultiert in unterschiedlich hohen berechneten Sauerstofflöslichkeiten der Legierungen bei 1350 °C in der schmelzflüssigen Phase, welche in der Abbildung B.119 verglichen werden. Der Vergleichswerkstoff X210 hat eine berechnete Sauerstofflöslichkeit von $37,7 \cdot 10^{-6}$ At.-%, welche damit deutlich geringer ist, als die Sauerstofflöslichkeit eines nur mit Kohlenstoff legiertem Stahls X300 ($146,4 \cdot 10^{-6}$ At.-%). In der Legierung X210 wirken sich die hohen Gehalte an Bor, Molybdän und Silizium negativ auf die Sauerstofflöslichkeit aus. Durch Reduzierung dieser Legierungselemente, sowie der Zugabe von Vanadium und höherer Kohlenstoffgehalte weist die ST1-Legierung mit $154,6 \cdot 10^{-6}$ At.-% in etwa die gleiche Sauerstofflöslichkeit auf wie der X300. Durch die Entwicklung der ST1b-Legierung (mehr C, weniger B) konnte die Sauerstofflöslichkeit auf $250,8 \cdot 10^{-6}$ At.-% weiter gesteigert werden.

Analyse der Hartlegierungen

Durch die geringeren Bor- und Siliziumgehalte verschieben sich die Solidustemperaturen der Legierungen ST1 (1131,1 °C) und ST1b (1148,4 °C) im Vergleich zur Legierung X210 (1050,4 °C) zu höheren Temperaturen (siehe Tabelle A.8). Da das Solidus-Liquidus-Intervall (ΔT) der Legierung X210 (194,4 °C) jedoch deutlich breiter ist, als das der Legierungen ST1 (147,7 °C) und ST1b (73,9 °C), liegt die optimale Sintertemperatur der Legierung X210

mit 1140 °C jedoch nur geringfügig niedriger als die der Legierung ST1 (1180 °C). Durch die niedrige Liquidustemperatur wird die optimale Sintertemperatur der Legierung ST1b mit 1160 °C bei niedrigeren Temperaturen erreicht, als bei der Legierung ST1, obwohl die T_{SOL} der ST1b bei einer höheren Temperatur liegt. Durch das schmalere Solidus-Liquidus-Intervall der neuentwickelten Legierung, ist das Prozessfenster für die Verdichtung mittels SLPS auch schmäler (siehe Abbildung B. 6). Die ST1-Legierung lässt sich zwischen 1160 °C und 1200 °C beinahe bis zur theoretischen Dichte verdichten (siehe Abbildung B. 70). Niedrigere Sintertemperaturen führen zu einer unzureichenden Verdichtung. Wird die Sintertemperatur höher gewählt, ist der Flüssigphasenanteil so groß, dass zum einen das Gefüge stark vergrößert und zum anderen Phasen mit einer geringen Dichte, wie die Phasen VC und M_7C_3 , aufschwimmen und an die Oberfläche der teilflüssigen Sinterprobe segregieren. Die selben Effekte lassen sich beim Sintern der Legierung ST1b beobachten (siehe Abbildung B. 70). Ledoch liegt der Temperaturbereich zur Verarbeitung der Legierung mit 1160 - 1180 °C aufgrund des noch kleineren $\Delta T_{\text{LIQ-SOL}}$ in einem noch engerem Intervall. Ebenso durch die geringeren Borgehalte bedingt, bilden sich in den Legierungen ST1 und ST1b keine M_2B -Boride aus (siehe Abbildung B. 72). Dafür bilden sich aufgrund des Vanadiums Monokarbide des Typs VC aus. Das Bor ist in den Phasen M_3B_2 und $\text{M}_3(\text{C,B})$ (ST1) bzw. $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$ (ST1b) gelöst.

Die Vielzahl an sich ausbildenden Hartphasen vom Typ MC, M_7C_3 , M_3B_2 und $\text{M}_3(\text{C,B})$ (ST1) bzw. MC, M_7C_3 , $\text{M}_{23}(\text{C,B})_6$ (ST1b) in Kombination mit α' -Martensit führen zu hohen Makrohärten der entwickelten Legierungen. Mit 804 ± 15 HV30 bzw. 776 ± 6 HV30 sind die Legierungen im gesinterten Zustand dennoch weniger hart als die Referenzlegierung X210 (956 ± 10 HV30). Die Legierung ST1b erzielt jedoch mit 630 ± 26 MPa eine höhere Biegebruchfestigkeit als die Legierungen ST1 (458 ± 20 MPa) und X210 (470 ± 21 MPa) (siehe Tabellen A. 15 und A. 18 und Abbildung B. 117). Die höhere Härte der Fe-Legierungen (siehe Tabelle A. 15) führt zu geringeren verbleibenden Eindringtiefen nach den Nanoritzversuchen im Vergleich zur NiBSi-Legierung (siehe Tabelle A. 17 und Abbildung B. 107). Dabei überwiegen beim Ritzen der Fe-Legierungen die Mechanismen des Mikrospanens und Mikrobrechens. Bisweilen wird aber auch Mikropflügen beobachtet (siehe Abbildungen B. 110, B. 111 und B. 112). Der Anteil an Mikropflügen ist in der NiBSi-Legierung deutlich höher, wie die REM-Aufnahme eines Ritzes in der Abbildung B. 109 zeigt, was auf ein höheres Verformungsvermögen der NiBSi-Legierung zurückzuführen ist.

5.1.2. Interaktionen zwischen Oxidkeramiken und Fe-Basislegierungen

Das Benetzungsverhalten der entwickelten Hartlegierungen auf oxidischen Hartstoffen und die sich dabei ausbildenden Grenzflächenreaktionen wurden mit Hilfe von Benetzungsversuchen untersucht. Die beiden Phasen Al_2O_3 und ZrO_2 des im Fokus stehenden Hartstoffs AlZrO wurden dabei separat betrachtet, um die bei der Benetzung wirkenden Mechanismen besser analysieren zu können.

Die im vorherigen Abschnitt gezeigte Legierungsentwicklung spiegelt sich in niedrigeren Kontaktwinkeln und damit einem verbesserten Benetzungsverhalten der Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210 auf Al_2O_3 und ZrO_2 wider. Wie die Abbildung B. 75 zeigt, sinkt der Kontaktwinkel aller drei Fe-Legierungen auf Al_2O_3 mit steigender Temperatur. Dies kann mit zwei Mechanismen erklärt werden. Zum einen steigt mit steigender Temperatur auch der Flüssigphasenanteil der Legierungen an, da sich die Versuchstemperaturen im Solidus-Liquidus-Intervall der jeweiligen Legierungen befinden. Zum anderen ist bekannt, dass der Kontaktwinkel von Metallen auf Keramiken mit steigender Temperatur abnimmt [81, 97]. Begründet werden kann dies unter anderem mit der steigenden Oberflächendissoziation der Keramik und der Absorption der Komponenten im flüssigen Metall (siehe Abbildung B. 10) sowie einer sinkenden Oberflächenspannung der Schmelze mit steigender Temperatur. In der Abbildung B. 120 sind schematisch die Kontaktwinkel der Legierungen X210 und ST1b in Abhängigkeit des gelösten Sauerstoffgehalts aus der Dissoziation von Al_2O_3 eingezeichnet. Es zeigt sich, dass der von EUSTATHOPOULOS [81] postulierte Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel ω und dem im flüssigen Metall gelösten Sauerstoffgehalt aufgrund der Keramikdissoziation auch auf die hier untersuchten Legierungen zutrifft.

Wesentliche Unterschiede zeigen sich zwischen der Benetzung von Aluminium- und Zirkoniumoxid durch die Fe-Legierungen, sowohl in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Abbildung B. 75) als auch der Zeit (siehe Abbildung B. 76). Während die Kontaktwinkel mit steigender Temperatur und Zeit auf Al_2O_3 tendenziell abnehmen, steigen sie auf ZrO_2 tendenziell an. Eine Erklärung dafür liefern rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben nach den Benetzungsversuchen. Da bei allen drei Fe-Legierungen ähnliche Charakteristika beobachtet wurden, werden nachfolgend nur ausgewählte Untersuchungen gezeigt, die sich aber auf alle drei untersuchten Fe-Basislegierungen übertragen lassen.

Bei der Betrachtung der Aluminiumoxidsubstrate nach den Benetzungsversuchen ist keine

Grenzflächenreaktion mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops zu erkennen. Wie die Abbildung B.121 zeigt, können jedoch viele kleine (ca. 10-50 μm) Fe-reiche Partikel im benetzten Bereich beobachtet werden. Um den benetzten Bereich wurde die Ablagerung von Chrom auf der Substratoberfläche detektiert. Dies lässt sich auf Verdampfung und Kondensation des Elements Chrom bei hoher Temperatur im Vakuum zurückführen [138]. Bei der Betrachtung der Zirkoniumoxidsubstrate (siehe Abbildung B.122) fallen jedoch neu gebildete Phasen auf der Oberfläche des ZrO_2 -Substrats auf. Diese sind vornehmlich bor- und siliziumreiche Oxide, die netzwerkartige Strukturen bilden. Im Querschliff der ZrO_2 -Substrate, wie z.B. in der Abbildung B.123 dargestellt, ist ersichtlich, dass die bor- und siliziumreichen Oxide bis zu 3 μm dick sind. Im Querschliff ist des Weiteren eine dünne yttriumreiche Phase auf der Oberfläche des ZrO_2 zu erkennen. Zudem infiltrieren die an der Grenzfläche gebildeten Oxide die Korngrenzen des Zirkoniumoxids.

Diese auf der Oberfläche des Zirkoniumoxids gebildeten Phasen haben zwei Effekte auf das Benetzungsverhalten. Zum einen werden die neugebildeten Phasen anstelle der eigentlichen Substratoberfläche benetzt, so dass die Benetzbarkeit der Reaktionsphasen für das Benetzungsverhalten entscheidend sind. Zum anderen erhöhen sie die Oberflächenrauheit der polierten Oberflächen, was dazu führt, dass die wahre Fläche bezogen auf die planare Fläche stark ansteigt. Gemäß der Gleichung 2.7 nach WENZEL, führt eine Vergrößerung der wahren Fläche der Oberfläche dazu, dass der Kontaktwinkel für nicht benetzende System ($\omega > 90^\circ$) zunimmt. Aufgrund der fraktalen Eigenschaften technischer Oberflächen (siehe „Fraktale“ in [139]), kann jedoch die wahre Fläche einer Oberfläche nicht eindeutig bestimmt werden. Daher ist es nicht möglich den Kontaktwinkel der Schmelze auf der reaktiv gebildeten Phase zu bestimmen, indem durch eine nachträgliche Bestimmung der wahren Oberfläche und der Gleichung 2.7 der „wahre“ Kontaktwinkel ausgerechnet wird.

Dieser Unterschied in der Grenzflächenausbildung von Aluminium- und Zirkoniumoxid in Kontakt mit Fe-Basislegierungen ist für die Metall-Keramik-Interaktion von entscheidender Bedeutung. Der Unterschied lässt sich damit erklären, dass Al_2O_3 nur rein stöchiometrisch stabil ist. D.h. um Sauerstoff abzugeben, muss das Al_2O_3 gemäß $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{Al} + \frac{3}{2} \text{O}_2$ dissoziieren, was aber nur dann erfolgt, wenn die möglichen Reaktionsprodukte thermodynamisch stabiler sind als die Ausgangsstoffe (siehe auch Kapitel 2.1). Da die Oxidverbindungen der Legierungselemente der hier betrachteten Hartlegierungen weniger stabil sind, als Al_2O_3 (siehe Ellingham-Diagramm in der Abbildung B.64), ist dies nicht möglich. Auch ZrO_2 ist

stabiler als die Oxidverbindungen der hier betrachteten Legierungselemente. Im Gegensatz zu Aluminiumoxid kann Zirkoniumoxid jedoch Sauerstofffehlstellen bilden. Dadurch ist es auch unterstöchiometrisch stabil und kann Sauerstoff abgeben, wodurch die Zersetzungsreaktion $ZrO_2 \longrightarrow Zr + 2 O$ vermieden wird [140, 141]. Da das ZrO_2 -Substrat im Verhältnis zur gebildeten Schicht sehr dick ist, ist der Gehalt an abgegebenem Sauerstoff pro Volumenelement ZrO_2 letztendlich gering. Dies ermöglicht die Bildung neuer Metalloxide an der Metall/ ZrO_2 -Grenzfläche.

Noch deutlicher werden diese Unterschiede in der Grenzflächenausbildung zwischen Al_2O_3 und ZrO_2 in den ex-situ Versuchen, die bei höherer Temperatur (1500 °C) durchgeführt wurden. Wie die Abbildung B.91 zeigt, konnte hier keine chemische Interaktion zwischen den Fe-Basislegierungen und den Aluminiumoxidsubstraten festgestellt werden. Zwischen dem Zirkoniumoxidsubstrat und den Legierungen X210 und ST1 konnten jedoch stoffschlüssige Verbindungen beobachtet werden, die zu Rissen in der Keramik führten und die Schmelztropfen fest anhaften ließen (siehe Abbildungen B.92 und B.93). Dies verdeutlicht, dass die Adhäsionskraft in diesem Fall zwischen den Fe-Legierungen und den ZrO_2 -Substraten hoch ist, obwohl der Benetzungswinkel $\omega > 90^\circ$ beträgt. Dies lässt sich auf den chemischen Anteil der Adhäsionsarbeit, aufgrund von kovalenten und ionischen Bindungen, zurückführen.

Die chemische Interaktion zwischen den betrachteten metallischen Legierungen und den ZrO_2 -Keramiken ist im Wesentlichen auf den Austausch zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zurückzuführen. Kohlenstoff substituiert Sauerstoff zum Teil im Zirkoniumoxid nahe der Grenzfläche. Das Element O wiederum wird vom ZrO_2 in die Legierungen abgegeben, erkennbar am Gradienten im Zr/O-Verhältnis nahe der Keramikoberfläche. Dadurch bildet sich am reaktiv gebildetem $Zr(C,O)_2$ eine zweiphasige Grenzfläche aus Fe- und Zr-reichen Oxiden aus.

Aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe resultieren thermischen Spannungen. Der thermische Ausdehnungskoeffizient von tetragonalem ZrO_2 (a_{th,ZrO_2}) ist mit $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ größer als die der Hartlegierungen ($a_{th,X210}=7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $a_{th,ST1}=5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Dies führt zu Druckspannungen in den erstarrten Schmelztropfen während der Abkühlung und letztendlich zur Delamination. Da die mit der Delamination verbundenen Risse in den ex-situ Versuchen durch die Keramik und nicht an der Metall/Keramik-Grenzfläche verlaufen, kann auf eine stoffschlüssige Verbindung zwischen den Metallen und der Keramik mit hoher Adhäsionskraft geschlossen werden.

Wie die zuvor gezeigte Analyse zeigt, scheint die Nutzung eutektischer Aluminium-

Zirkoniumoxide nicht nur aus tribo-mechanischer Sicht vorteilhaft zu sein (siehe Kapitel 5.3), sondern auch für das Sinterverhalten. Das Aluminiumoxid lässt sich durch die Hartlegierungen besser benetzen als das Zirkoniumoxid, jedoch führt das Zirkoniumoxid zu einer besseren metallurgischen Anbindung durch eine höhere Grenzflächenreaktivität.

Einfluss der Legierungselemente auf die Interaktionen zwischen den Oxidkeramiken und den Fe-Legierungen

Durch die zuvor gezeigte Analyse konnte zwar eine Verbesserung des Benetzungsverhalten der neuentwickelten Legierungen bewiesen werden, unklar bleibt dabei jedoch der spezifische Einfluss einzelner Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten. Eine Analyse zum Einfluss der einzelnen Legierungselemente soll daher nachstehend erfolgen.

Die zur Legierung X300 (Fe + 3 Ma.-% C) hinzulegierten Elemente erwiesen sich in den Benetzungsversuchen als unterschiedlich effektiv. Einen direkten Vergleich zum Einfluss der Elemente erlaubt die Auftragung der gemessenen Kontaktwinkel über die Temperatur. Diese sind in den Abbildungen B. 124, B. 125, B. 126 und B. 127 dargestellt. Auf dem Keramiksubstrat Al_2O_3 zeigten sich die Elemente V und Ni, sowie Cr in höheren Legierungsgehalten, und auf dem Substrat ZrO_2 vorrangig V und auch hier in höheren Gehalten Cr als benetzungsfördernd. Das Element Bor erhöht die Kontaktwinkel auf beiden Substraten, im besonderen jedoch auf Zirkoniumoxid. Nachfolgend sollen die bei der Benetzung wirkenden Mechanismen näher betrachtet werden.

EUSTATHOPOLOUS [81] unterscheidet zwischen reaktiven und nicht-reaktiven Legierungselementen. Bei Zugabe nicht-reaktiver Elemente kann eine Verbesserung der Benetzung erreicht werden, wenn die Elemente eine geringere Oberflächenenergie und eine höhere Adhäsionsarbeit zum Substrat aufweisen. Bekannt ist z.B. dass die nicht-reaktiven Elemente S, P und O die Benetzung von Fe-Legierungen auf Aluminiumoxid fördern [142–145]. Häufig wird diskutiert, dass dies auf eine Reduzierung der Oberflächenenergie der Schmelze durch die genannten Legierungselemente zurückzuführen ist. Eine alleinige Reduzierung der Oberflächenenergie kann jedoch die Benetzung nicht verbessern, insofern der Kontaktwinkel über 90° liegt (siehe Youngsche Gleichung 2.6). Eher ist der gegenteilige Effekt zu erwarten. In diesem Zusammenhang müssen also auch Grenzflächeneffekte zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper eine Rolle spielen, welche σ_{SL} herabsetzen. Für Sauerstoff ist dieser Effekt

umfangreich von EUSTATHOPOLOUS et al. [98] beschrieben worden.

In einigen Publikationen zum Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen auf Al_2O_3 wird die Bildung von Hercynit (Ferrosinell FeAl_2O_4) berichtet [143, 146–148]. Dies wurde in den Versuchen dieser Arbeit ebenso wenig beobachtet wie von DUBBERSTEIN et al. [144]. KAPILASHRAMI [146] zeigte anhand von thermodynamischen Berechnungen, dass die Bildung des Ferrosinells von der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck abhängt. Gemäß den Berechnungen liegt der zur Bildung notwendige p_{O_2} -Wert bei 1300 °C bei etwa 10^{-8} mbar. Wahrscheinlich spielt in den hier durchgeführten Versuchen der hohe Kohlenstoffgehalt in den Legierungen eine Rolle, welcher durch die Bildung von CO und CO_2 eine lokale Deoxidation bewirkt bzw. den lokalen Sauerstoffpartialdruck absenkt und damit die Spinellbildung verhindert.

Kohlenstoff scheint ebenfalls an der Grenzflächenausbildung beteiligt zu sein. Bei der nachträglichen Analyse der Probe X300 auf Al_2O_3 im Querschliff mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde eine bevorzugte Ausscheidung von Graphitlamellen an der Metall-Keramik-Grenzfläche festgestellt, wie die Abbildung B.128 zeigt. DUBBERSTEIN et al. [144] konnten eine solche Kohlenstoffanreicherung an der Stahl- Al_2O_3 -Grenzfläche ebenfalls beobachten und führten dies auf die Reduzierung der Grenzflächenenergie durch Segregation von Kohlenstoff an die Grenzfläche zurück.

Das Element Nickel ist aufgrund der niedrigen Sauerstoffaffinität (siehe Ellingham-Diagramm in der Abbildung B.64) ebenfalls als nicht reaktiv einzustufen. Dennoch wurde hier eine Verbesserung des Benetzungsverhalten der Fe-Legierungen auf Aluminiumoxid beobachtet, obwohl das Element auch eine Reduzierung der Sauerstofflöslichkeit der Schmelze bewirkt (siehe Abbildung B.66). Ähnliches wurde von SHARAN et al. [142] beschrieben. Sie führten die Reduzierung des Kontaktwinkels auf die Reduzierung der Oberflächenenergie der Schmelze durch die Nickelzugabe zurück. Ebenfalls von DUBBERSTEIN et al. wurde zudem auch die Anreicherung des Elements Nickel an der Grenzfläche beobachtet. In der nachträglichen Analyse der Probe X300Ni8- Al_2O_3 zeigte sich im Querschliff zudem auch eine Anreicherung von Graphit an der Grenzfläche, wie bei der Probe X300- Al_2O_3 . Gemäß Berechnungen mit ThermoCalc (siehe Abbildung B.129) erhöht die Zugabe von Nickel die Kohlenstoffaktivität in der Schmelze der Legierung X300. Möglicherweise bewirkt das Element Nickel also auch eine Verstärkung des Einflusses von Kohlenstoff durch Segregation des Elements C an die Grenzfläche.

Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität kann Bor als Aktivelement gewertet werden. Zudem erhöht es auch die Kohlenstoffaktivität in der Stahlschmelze, wie die thermodynamischen

Berechnungen in der Abbildung B.129 zeigen. Dennoch wurde in den hier durchgeführten Versuchen ein negativer Einfluss des Elements Bor auf das Benetzungsverhalten festgestellt. Als mögliche Erklärungen dafür können hier zum einen der negative Einfluss des Elements B auf die Sauerstofflöslichkeit (siehe Abbildung B.66) sowie bislang nicht bekannte Auswirkungen auf die Oberflächenspannung der Schmelze, genannt werden. Jedoch widersprechen die Beobachtungen Untersuchungen von DUBBERSTEIN et al. [144]. Sie untersuchten u. a. das Benetzungsverhalten der Legierung Fe-0,6C-0,2B auf Al_2O_3 und beobachteten einen positiven Einfluss der Elements Bor auf das Benetzungsverhalten von Stahl und haben zudem eine Anreicherung von Bor an der Grenzfläche zum Aluminiumoxid nachgewiesen.

Die Anreicherung des Elements Chrom an der Grenzflächen zwischen Fe-Legierungen und Al_2O_3 ist auch aus der Literatur bekannt [81]. Das Element Chrom ist zudem sauerstoffaffin und erhöht die Sauerstofflöslichkeit der Schmelze. Die Ausscheidung von Graphit an der Metall-Keramik-Grenzfläche wird durch die Bildung von Chromkarbiden unterdrückt. Eine Anreicherung von Chromkarbiden an der Grenzfläche konnte jedoch mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht festgestellt werden. Auffällig ist jedoch die Vielzahl an Ortswechsel, die der Tropfen der Legierung X300Cr8 auf dem Al_2O_3 -Substrat während des Benetzungsversuchs durchführt (siehe Abbildung B.88). KAPILASHRAMI [149] führt dieses Bewegungsverhalten von metallischen Tropfen auf Keramiksubstraten auf chemische Interaktionen zurück. So „sucht“ der Tropfen stets neue Oberfläche, damit sich neue Reaktionsprodukte bilden können. Ein Nachweis dieser Reaktionsprodukte gelang hier jedoch nicht. In den hier durchgeführten Versuchen kam es zur Verdampfung von Chrom aus der Schmelze und Kondensation dessen auf der Substratoberfläche. Möglicherweise führte dieses auf der Substratoberfläche kondensierte Chrom die Bewegung des Tropfens herbei, indem sich lokal entlang der Dreiphasenkontaktlinie unterschiedliche Kontaktwinkel einstellen. Das daraus resultierende Kräfteungleichgewicht führt zu einer horizontal auf den Tropfen wirkenden Kraft und damit zur Bewegung des Tropfens.

Eine Beeinflussung des Benetzungsverhalten der Fe-C-Legierung auf Aluminiumoxid kann durch das Legieren mit Vanadium nicht beobachtet werden. Anders verhält sich dies bei der Benetzung des Zirkoniumoxidsubstrats. Vanadium verbessert das Benetzungsverhalten der Fe-C-Hartlegierung auf Zirkoniumoxid und nach dem Benetzungsversuchen sind die Schmelztropfen der Legierungen X300V4 und X300V7 fest anhaftend, was auf eine erhöhte Adhäsionskraft zwischen Metall und Keramik hindeutet. Eine REM-Aufnahme eines Querschliffs

der Probe X300V7-ZrO₂ ist in der Abbildung B.130 gezeigt. Es kann eine stoffschlüssige Verbindung zwischen dem Metalltropfen und dem Keramiksubstrat beobachtet werden. Dies kann zum einen auf die Nukleation primärer Vanadiumkarbide (VC) an der Grenzfläche zurückgeführt werden, die während der Erstarrung zur Verbindung der beiden Werkstoffe führen. Zum anderen ist in der lichtmikroskopischen Aufnahme (Abbildung B.131 a)) eine Schwarzfärbung des ZrO₂ zu erkennen, welche halbkreisförmig von der Metall-Keramik-Kontaktfläche ausgeht. Diese Farbänderung kann durch eine Änderung der stöchiometrischen Zusammensetzung des Zirkoniumoxids in Verbindung gebracht werden [150]. In der EDX-Linienanalyse der Abbildung B.131 b) zeigt sich ein Gradient im Zr/O-Verhältnis ausgehend von der Kontaktfläche in das Keramikvolumen, was auf eine Diffusion von Sauerstoff vom ZrO₂ in die Fe-Legierung hindeutet. In der EDX-Mappinganalyse an der Keramik-Metall-Grenzfläche (siehe Abbildung B.130) lässt sich der Sauerstoff in der Legierung vorrangig in den Vanadiumkarbiden nachweisen, ermöglicht durch die Löslichkeit von O im VC [151]. DUROV et al. [152] zeigten zudem, dass sich unterstöchiometrisches Zirkoniumoxid von Metallen besser benetzen lässt als stöchiometrisches, was sie auf die Ausbildung stärkerer Bindungen zwischen den Metallatomen und den Zirkoniumionen zurückführten. In der Mappinganalyse ist zudem die Anreicherung von Aluminiumoxid an der X300V7-ZrO₂-Grenzfläche zu erkennen. Dies lässt sich auch auf allen anderen benetzten ZrO₂-Substraten beobachten. Aluminium liegt als Verunreinigung im Zirkoniumoxid vor. Die Segregation von Verunreinigungen zur Grenzfläche bei Benetzungsversuchen von Fe-Legierungen auf Zirkoniumoxid wurde auch von NAKASHIMA et al. [145] beobachtet.

Die Schmelztropfen der Legierungen X300, X400Ni4, X300Ni8, X300Cr4 und X300Cr8 haften nach den Benetzungsversuchen ebenfalls auf den ZrO₂-Substraten. Bei der Anfertigung von Querschliffen delaminierten diese jedoch entlang der Metall-Keramik-Grenzflächen. Die Haftung ist also als geringer als bei den vanadiumlegierten Laborlegierungen zu bewerten. Bei der Benetzung von Zirkoniumoxid wirkt sich der Einfluss des Legierungselements Bor besonders negativ aus, da die Kontaktwinkel der Legierungen X300B1 und X300B2 für alle gemessenen Temperatur- und Zeitbereiche stets deutlich höher sind, als die aller anderen Legierungen. Die Abbildung B.132 a) und b) zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Zirkoniumoxidsubstrats nach dem Benetzungsversuch mit der Laborlegierung X300B2 und ermöglicht die Beobachtung von Reaktionsprodukten auf der Oberfläche. Neben den Stabilisierungs- und Verunreinigungselementen Aluminium und Yttrium aus dem ZrO₂-Substrat befinden sich hier vorrangig borreiche Oxide. Möglicherweise spielt daher auch der für

die Hartlegierungen in Kapitel 5.1.2 diskutierte Wenzel-Effekt auf den Kontaktwinkel durch Erhöhung der Oberflächenrauheit durch die Reaktionsprodukte ein Rolle.

Im zeitlichen Verlauf der Kontaktwinkelmessungen der übrigen Legierungen auf Zirkoniumoxid schwanken die gemessenen Kontaktwinkel relativ stark. Damit verbunden sind auch Bewegungen der Tropfen auf den Substraten, wobei die Tropfen dabei eine „Spur“ auf den Substraten hinterlassen. Beispielhaft ist dies in der Abbildung B.133 für die Probe X300Cr8-ZrO₂ gezeigt. Die gekoppelte REM und EDX-Analyse der Spuren zeigte, dass sich hier vorrangig Aluminiumoxid anreichert. Der Nachweis weiterer Metalloxide durch Reaktion mit dem flüssigen Metall konnte mit den benutzten Untersuchungsmethodiken nicht erfolgen.

Aufgrund der zeitlich schwankenden Kontaktwinkel ist bei der Benetzung von Zirkoniumoxid eine direkte Bestimmung der Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Temperatur nicht möglich. Anders verhält sich das bei der Benetzung von Aluminiumoxid. Es zeigt sich, dass die Werte für ω stets mit steigender Temperatur abnehmen. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Literatur [81, 97], welche dies auf sinkende Oberflächenspannungen und steigende Keramikdissoziation zurückführt. Zudem erhöht sich nach Beginn der ersten Tropfenbildung der Anteil der flüssigen Phasen, da während des Versuchsprogramms bis zum Erreichen der maximalen Versuchstemperatur das jeweilige Solidus-Liquidus-Intervall der Laborlegierungen durchlaufen wird.

Bei der Änderung der chemischen Zusammensetzung der Legierung kommt es bezüglich des Benetzungsverhalten zu einer Überlagerung unterschiedlicher Einflüsse, so dass die vorgestellten Beobachtungen zum Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen auf Aluminium- und Zirkoniumoxid nicht auf einzelne Einflussfaktoren zurückgeführt werden können. Dies umfasst die Änderung der Sauerstoffaffinität und Sauerstofflöslichkeit der Schmelze sowie der Oberflächenspannung durch das Legieren mit verschiedenen Elementen. Zudem kommt es zum Teil zur Anreicherung von Legierungselementen an den Metall-Keramik-Grenzflächen, was die Grenzflächenenergie herabsenkt. Die Legierungselemente beeinflussen sich des Weiteren auch gegenseitig z.B. bezüglich der chemischen Aktivität. Die Beeinflussung der Solidus- und Liquidustemperaturen durch die Legierungselemente wirkt sich zudem bei gleicher Versuchstemperatur auf die Höhe der Überhitzung der Schmelze und die Menge der Flüssigphase aus. Durch Bildung von Reaktionsprodukten wird zuletzt auch die Oberflächenbeschaffenheit der Keramiksubstrate und damit u. a. die Oberflächenrauheit während des Versuchs verändert, was wiederum das Benetzungsverhalten beeinflusst.

5.1.3. SLPS oxidpartikelverstärkter Fe-Basis MMCs

Nachfolgend wird das Verdichtungsverhalten der Verbundwerkstoffe mittels SLPS im Zusammenhang mit dem Benetzungsverhalten betrachtet. Die Triebkraft für die Verdichtung beim Sintern stellt die Reduzierung der Oberflächenenergie dar [28]. Insofern eine flüssige Phase dabei vorliegt, wie beim Flüssigphasen- oder Supersolidus-Flüssigphasensintern, wird die Verdichtung durch Kapillarkräfte beschleunigt. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die flüssige Phase die festen Phasen benetzt (siehe schematische Darstellung in der Abbildung B.7) [27]. Die im Kapitel 5.1.2 durchgeführten Benetzungsversuche wurden bei den gleichen Temperaturen und in der gleichen Atmosphäre durchgeführt, wie die Sinterversuche, so dass ein Übertrag der Erkenntnisse beider Versuche durchgeführt werden kann.

Aufgrund des schlechten Benetzungsverhaltens der Legierung X210 auf Aluminium- und Zirkoniumoxid (siehe Abbildungen B.75 und B.76), findet auch keine ausreichende Benetzung der AlZrO-Hartstoffe beim Supersolidus-Flüssigphasensintern und damit eine Verdichtung der MMC statt (siehe Abbildungen B.96 und B.101). Die Anbindung der Hartstoffe ist vorrangig kraftschlüssig. Das verbesserte Benetzungsverhalten durch die Legierungsentwicklung führt auch zur einem verbessertem Sinterverhalten der Legierung ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210. Die Porosität der MMCs ist nach dem Sintern bei optimaler Sintertemperatur deutlich geringer und die Werkstoffe lassen sich beinahe bis zur theoretischen Dichte per SLPS verdichten (siehe Abbildungen B.97 und B.98). Ein geringe Restporosität ist an Kontaktstellen zweier oder mehrerer Hartstoffe noch zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Kontaktwinkel ω stets größer als 90° sind, so dass keine 100%-ige Infiltration dieser Stellen durch die Schmelze erfolgen kann. Die Hartstoffe wurden jedoch zum allergrößten Teil vollständig von den ST1- und ST1b-Schmelzen benetzt und umschlossen.

Eine höhere Temperatur verbessert zwar, wie in der Abbildung B.75 gezeigt, dass Benetzungsverhalten der Hartlegierungen auf Al_2O_3 und die Anbindung zum Zirkoniumoxid (siehe Kapitel 5.1.2), jedoch ist die Sintertemperatur begrenzt, da eine höhere Temperatur zu einem höheren Anteil flüssiger Phase führt (siehe Abbildung B.6). Für die Verdichtung von Werkstoffen mittels SLPS wird üblicherweise ein Flüssigphasengehalt von 20-40 Vol.-% angestrebt [34]. Ist der Flüssigphasengehalt zu hoch, führt dies zu einem dazu, dass die Kapillarspannung abnimmt, der Flüssigphasenfilm abreißt [35] und so die Porosität in den MMCs ansteigt. Zum anderen schwimmen die oxidischen Hartstoffe aufgrund ihrer geringen

Dichte von $4,7 \text{ g/cm}^3$ nach oben auf, wodurch sie ungleichmäßig verteilt im Querschnitt der Proben vorliegen (siehe Abbildungen B.96, B.97 und B.98). Als Folge der hohen Diffusivität in der flüssigen Phase vergrößert zudem das Gefüge. Das Sinterfenster ist dadurch für die Herstellung der oxidpartikelverstärkten MMCs mit etwa $20 \text{ }^\circ\text{C}$ vergleichsweise eng. Die beim Sintern entstehenden Kapillarkräfte bewirken außerdem, dass die Flüssigkeit nach innen in die Hohlräume gesogen wird. Im äußeren Bereich der Proben nimmt dadurch der Flüssigphasengehalt ab. Dies hat zur Folge, dass in den Randbereichen die Porosität und der Hartstoffgehalt etwas höher ist, sowie Hartstoffe am äußersten Rand an die Oberfläche segregieren (siehe Abbildung B.102 e) und f)).

Im Vergleich zu den reinen Hartlegierungen liegen die optimalen Sintertemperaturen der MMCs ($\text{OST}_{\text{AlZrO}}$) mit den Legierungen ST1 und ST1b um $20\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$ höher (siehe Tabelle A.8). Da die Hartstoffe bei den vorliegenden Sintertemperaturen keine flüssige Phase ausbilden, wird der Flüssigphasengehalt des Gesamtsystems um den prozentualen Anteil des Hartstoffs reduziert. Um den gleichen Anteil flüssiger Phase bezogen auf das gesamte MMC zu erzielen, muss daher die Sintertemperatur im Vergleich zur SLPS-Verdichtung von Metallpulvern ohne Hartstoffzugabe höher gewählt werden [153]. Dies führt zudem dazu, dass das Gefüge der Matrixlegierung vergrößert und sich einem feinstrukturiertem Gussgefüge annähert [154]. Anders verhält es sich beim Sintern der Legierung X210 mit AlZrO-Hartstoffen. Hier wurde beobachtet, dass für die Herstellung der MMCs eine niedrigere $\text{OST}_{\text{AlZrO}}$ ($1120 \text{ }^\circ\text{C}$) vorliegt als die OST der reinen Legierung X210 ($1140 \text{ }^\circ\text{C}$). Möglicherweise führt hier das schlechtere Benetzungsverhalten der Legierung auf den oxidischen Hartstoffen zu einem Abriss des Flüssigphasenfilms schon bei niedrigeren Temperaturen und Flüssigphasengehalten.

Da konventionell zumeist Nickelbasislegierungen zur Herstellung Hartverbundwerkstoffen mit WSC genutzt werden, wurden vergleichend auch Benetzungs- und Sinterversuche mit Nickelbasislegierungen und oxidischen Hartstoffen durchgeführt. Bei der NiCrSiFeB-Legierung konnte in den untersuchten Temperatur- und Zeitintervallen, trotz beinahe Überschreitung der Liquidustemperatur ($T_{\text{LIQ, NiCrSiFeB}}=1066 \text{ }^\circ\text{C}$) keine Tropfenbildung in den Benetzungsversuchen beobachtet werden (siehe Abbildungen B.77 und B.78). In den Sinterversuchen führt die hohe Viskosität der Schmelze dazu, dass die Hartstoffe auch bei hohen Sintertemperaturen nicht aufschwimmen. Die Restporosität ist zwar relativ gering (siehe Abbildung B.100), jedoch befindet sich die Restporosität fast ausschließlich an den Metall-Keramik-Grenzflächen (siehe Abbildung B.102 c) und d)), so dass eine Anbindung der Hartstoffe an die Matrix nicht

gegeben ist. Die NiBSi-Legierung bildet zwar einen Schmelztropfen aus, die sich einstellenden Kontaktwinkel sind mit $135 - 145^\circ$ jedoch deutlich höher als die der Fe-Legierungen (siehe Abbildungen B.75 und B.76), was sich auch in einer schlechten Benetzung der Hartstoffe beim Sintern und damit einer hohen Restporosität (siehe Abbildung B.99), sowie schlechten Anbindung der Hartstoffe an die Metallmatrix (siehe Abbildungen B.102 a) und b)), widerspiegelt. Eine Eignung dieser Nickellegierungen als Matrixwerkstoff für die Herstellung oxidpartikelverstärkter MMCs mit unbeschichteten Partikeln ist daher nicht gegeben.

5.2. Hartstoffmetallisierung

Als zweites Verfahren um ionisch-kovalente Hartstoffe für die Verstärkung eisenbasierter MMCs nutzbar zumachen, wurde das Konzept der Hartstoffmetallisierung erarbeitet. Das Konzept der Metallisierung von Oberflächen zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens, wurde ebenfalls aus dem Bereich des Lötens ingenieurkeramischer Werkstoffe abgeleitet und auf die hier zu bearbeitende Problemstellung übertragen. Um Werkstoffe wie Al_2O_3 zu fügen, werden die Oberflächen häufig mit Materialien beschichtet, welche selbst gut benetzbar sind, um die Benetzung und die Anbindung des Lotes an den Strukturwerkstoff zu erhöhen. Für weitere Informationen zu diesem Verfahren sei hier auf die Kapitel 1.4.1 „Oberflächenmetallisierung“ und 2.3 „Benetzung bei hoher Temperatur“ verwiesen. So galt es im Rahmen dieser Arbeit zu überprüfen, ob sich auch die Oberflächen von oxidischen Hartstoffpartikeln metallisieren lassen und sich dann nachfolgend Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe mit diesen metallisierten ionisch-kovalenten Hartstoffen durch die verbesserte Benetzbarkeit herstellen lassen. Gleichzeitig galt es auch zu überprüfen, ob nicht nur die Einbindung oxidischer Hartstoffe mit Hilfe einer solchen Transferschicht verbessert werden kann, sondern auch die Auflösung von Siliziumkarbidhartstoffen verhindert werden kann, indem die Transferschicht in diesem Fall als eine Diffusionssperrschicht wirkt.

Um dieses zu erreichen wurden in einem ersten Schritt geeignete Beschichtungswerkstoffe und -verfahren evaluiert. Nachfolgend wird das Verfahren und die Konstruktion der entsprechenden Anlage zur Beschichtung der Hartstoffpartikel erörtert. Die mit der Anlage abgeschiedenen Schichten werden charakterisiert und hinsichtlich Ihrer Interaktionen, sowohl mit den Hartstoffen, als auch mit den Metallmatrices analysiert und teilweise mit Titanschichten verglichen.

5.2.1. Beschichten von Hartstoffen mittels CVD

Auswahl des Beschichtungswerkstoffs und -verfahrens

Zunächst wurden geeignete Beschichtungsverfahren und -materialien ausgewählt. Das Beschichtungsmaterial muss die Benetzung und Einbindung verbessern, in dem es selbst gut durch die verwendeten Hartlegierungen benetzt wird, oder aber während der Verarbeitung eine benetzbare Reaktionsschicht bildet. Des Weiteren muss die Schicht ausreichend am Hartstoff haften und darf auch während der weiteren Verarbeitung der Hartstoffe nicht von diesen delaminieren (z. B. durch thermisch induzierte Spannungen). Zudem gab es die Forderungen, dass das Beschichtungsmaterial und -verfahren weitestgehend erforscht und auf industriellen Maßstab hoch skalierbar sein soll, so dass eine Umsetzbarkeit in die industrielle Praxis gegeben ist. Mit der industriellen Umsetzbarkeit geht auch eine gute und günstige Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe für die Beschichtungen einher.

Grundsätzlich benetzten Metalle andere Metalle, insofern keine Barrieren wie Oxidfilme dazwischen liegen, mit einem Kontaktwinkel $\omega < 90^\circ$. WINKELMANN et al. [41] machten sich dies zu nutze, indem sie oxidische Hartstoffe mit einer Dünnschicht Titan durch physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: Physical Vapor Deposition, PVD) beschichteten. Die verbesserte Benetzbarkeit der beschichteten Hartstoffe führte dazu, dass sie Hartverbundwerkstoffe mit diesen beschichteten Oxiden und einer eisenbasierten Hartlegierung mittels InduClad herstellen konnten. Zwei Punkte sind an diesem Verfahren als nachteilig anzusehen: zum einen neigen die Titanschichten aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität des Titans zur Oxidation, wodurch die Dünnschichten im zeitlichen Verlauf oxidieren [155] und damit ihre positive Wirkung auf die Benetzbarkeit der Keramikoberfläche verlieren. Des Weiteren ist das PVD Verfahren ein sogenanntes Sichtlinienverfahren. Dadurch ist die Beschichtung von Partikelschüttungen erschwert, da sich die Partikel gegenseitig beschatten. Hier weist die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD) Vorteile auf, da sie aufgrund der hohen Diffusivität der Präkursoren in der Gasphase die Beschichtung komplexer dreidimensionaler Strukturen erlaubt [156]. Aus diesem Grunde ist die CVD-Technik ein etabliertes Verfahren um Partikelschüttungen zu beschichten [120].

Die Abscheidung von Übergangsmetallkarbid- und -nitridsystemen per CVD wurde weitreichend erforscht [107, 120]. Zugleich weisen diese Werkstoffe eine gute Benetzbarkeit durch die

meisten Übergangsmetalle, aufgrund ihres teilweise metallischen Bindungscharakters, auf [81]. Durch ihre höhere thermodynamische Stabilität haben sie im Vergleich zum Titan außerdem eine geringere Oxidationsneigung.

Die Temperaturstabilität von Dünnschichten hängt zum einen von der chemischen Stabilität (mögliche Reaktionen mit dem Substratmaterial und der Atmosphäre) ab und zum anderen von der Haftung der Dünnschicht am Substrat. Eigenspannungen können die Adhäsionskräfte überschreiten und zu Delamination der Schicht führen. Um die thermisch bedingten Eigenspannungen abzuschätzen, hilft eine Betrachtung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten a_{th} der Substrat- und Schichtwerkstoffe. Für dünne Schichten auf einem vergleichsweise dickem Substrat, kann die thermisch bedingte Eigenspannung in der Schicht σ_S durch Gleichung 5.1 berechnet werden [157]:

$$\sigma_S = \frac{\Delta T E_S (\alpha_{th}^G - \alpha_{th}^S)}{1 - \nu_S} \quad (5.1)$$

Demnach ist die Höhe der Wärmespannung in der Schicht abhängig von der Temperaturänderung ΔT ($\Delta T = T_2 - T_1$), dem E-Modul der Schicht (E_S), der Querkontraktionszahl der Schicht (ν_S) sowie der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff und Schicht ($\alpha_{th}^G - \alpha_{th}^S$). Die dünne Schicht bekommt dabei nahezu vollständig die thermische Bewegung des Substrates aufgezwungen. Umgekehrt bedeutet dies, dass so gut wie keine Spannung von der Schicht auf das Substrat übertragen wird [157]. Diese Betrachtungsweise lässt Diffusionsprozesse, Phasenumwandlungen und intrinsische Eigenspannungen außer Acht [158]. Sie zeigt aber, dass thermisch bedingte Eigenspannungen in der Schicht im Wesentlichen aus der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten resultiert. Demnach lässt sich diese reduzieren, indem ein Schichtwerkstoff gewählt wird, der einen ähnlichen a_{th} aufweist wie der Substratwerkstoff.

Wie der Tabelle A.1 zu entnehmen ist, liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient von hexagonalem Al_2O_3 bei $7,2-8,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und für tetragonales ZrO_2 bei $10,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Für die in dieser Arbeit hauptsächlich betrachteten $AlZrO$ -Partikel ist anzunehmen, dass deren thermischer Ausdehnungskoeffizient zwischen den Werten für Al_2O_3 und ZrO_2 bei etwa $8,6-9,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ liegt. Titanitrid weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $9,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ und liegt damit im anvisierten Bereich von $AlZrO$.

Zur Abscheidung von Titanitrid mittels CVD sind eine Vielzahl von Präkursorensystemen entwickelt worden (siehe Kapitel 2.4.2). Die Auswahl des Präkursorensystems erfolgte für diese Arbeit maßgeblich hinsichtlich der industriellen Umsetzbarkeit der Technologie.

Das Präkursorensystem sollte sich daher schon industriell zur Abscheidung von TiN etabliert haben. Des Weiteren ist eine Abscheidung der Schicht bei hohen Temperaturen aus technischer Sicht vorteilhaft, da eine höhere Interdiffusion zwischen Schicht und Substrat auftritt, die wiederum zu einer höheren Schichthaftung führt. Daher wurden die Stoffe Titantetrachlorid (TiCl_4) und Ammoniak (NH_3) als Präkursoren, sowie Stickstoff (N_2) als Trägergas für die Abscheidung von Titanitrid gewählt. Auf die Zugabe von Wasserstoff (H_2) wird hier aus Gründen der Arbeitssicherheit und dem umstrittenen Nutzen für die Abscheidung von TiN (siehe Kapitel 2.4.2) verzichtet. Die Auswahl der Beschichtungsparameter erfolgte auf Basis von wissenschaftlichen Veröffentlichungen, die die Abscheidung von TiN mit Hilfe der Präkursoren TiCl_4 , NH_3 und N_2 untersuchten [107].

CVD-Abscheidungen können in einem breiten Druckbereich von Hochvakuum ($\sim 10^{-4}$ mbar) bis atmosphärischem Druck ($\sim 10^{-3}$ mbar) durchgeführt werden (siehe Kapitel 2.4.2). Die Vorteile der CVD-Abscheidung im Hochvakuum (HVCVD) liegen bei einem geringen Verunreinigungsgrad der Atmosphäre, geringen Gasphasenreaktionen der Präkursoren und einer hohen Diffusivität im Gas. Als nachteilig erweisen sich jedoch die vergleichsweise geringen Abscheideraten und die hohen Anforderungen an das Vakuumequipment. Im Gegensatz dazu verhalten sich die Vor- und Nachteile bei der CVD-Abscheidung bei atmosphärischem Druck (APCVD) genau gegensätzlich dazu. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das Niederdruck CVD-Verfahren (LPCVD) mit einem Arbeitsdruckbereich von 0,1 bis 20 mbar gewählt, wodurch ein geeigneter Kompromiss der zuvor genannten Aspekte gewährleistet wird.

Aufbau der CVD-Anlage

Nach Auswahl des Schichtwerkstoffs und Verfahrens galt es die dazu notwendige Anlage zu konstruieren. Der Aufbau der Anlage besteht aus zwei getrennten Reaktoren. Dieser Aufbau wurde gewählt, da konstruktiv grundsätzlich unterschiedliche Anforderungen an den Reaktor gestellt werden, wenn eine Partikelschüttung anstelle von flachen Substraten beschichtet werden soll. Um erzielte Ergebnisse von einem Reaktortyp auf den anderen übertragen zu können, verwenden beide Reaktoren das gleiche Gasver- und -entsorgungssystem. Da die eingesetzten Präkursoren TiCl_4 und NH_3 schon bei niedrigen Temperaturen miteinander unter Bildung sogenannter Donor-Akzeptor Komplexe reagieren [111, 159], wurde die Zuführung dieser bis in die jeweiligen Reaktorräume voneinander getrennt.

Der Aufbau des Reaktors zur Beschichtung planarer Substrate besteht aus einem einfachen

Quarzglasrohr (siehe Abbildung B.20). Dieses kann durch ein Quarzglasrohr mit einer eingebauten Fritte auf der einen und einer Scheibe mit Loch auf der anderen Seite getauscht werden (siehe Abbildung B.21). Dies ermöglicht die Beschichtung von Hartstoffpartikeln ohne Umwälzung. Die Ergebnisse in Kapitel 4.1.3 zeigen, dass dies zwar zu einer Beschichtung aller eingefüllten Hartstoffe führt, jedoch ist diese Beschichtung inhomogen innerhalb der Partikelschüttung. Wie in den Abbildungen B.53, B.54, B.55 und B.56 dargestellt, unterscheiden sich die Beschichtungen in den chemischen Zusammensetzungen und Morphologien. Dies kann mit einer Veränderung der Gaszusammensetzungen während der Durchströmung der Partikelschüttung begründet werden. So werden die Partikel, welche oben und vorne in der Partikelschüttung liegen, von den eingelassenen Gasen umströmt. Während der Durchströmung reagieren die Präkursoren TiCl_4 und NH_3 miteinander unter der Bildung von TiN , N_2 und HCl (siehe Gleichung 2.13). Dadurch verringert sich die Konzentration der Präkursoren TiCl_4 und NH_3 während sich die Konzentration der unerwünschten Nebenprodukte (HCl) erhöht. Letztendlich führt dies dazu, dass sich im inneren der Partikelschüttung weniger TiN abscheidet (siehe Abbildung B.56) und die Entstehung chlorreicher Ablagerungen begünstigt wird (siehe Abbildung B.54). Neben der inhomogen Schichtabscheidung führte die Beschichtung der Hartstoffe ohne Umwälzung zu einer Konglomeration der Hartstoffe, da sich diese durch die Schicht an Kontaktpunkten miteinander verbinden (siehe Abbildung B.53). Für den dauerhaften Gebrauch weist dieser Aufbau außerdem den Nachteil auf, dass die eingesetzte Fritte zum Verstopfen neigt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Fritte ebenso wie die Hartstoffpartikel mit Titanitrid beschichtet wird. Dies führt letztendlich dazu, dass die Porengröße der Fritte mit fortschreitender Beschichtungszeit immer kleiner wird, und damit auch ihre Gasdurchlässigkeit.

Für die Umwälzung von Partikeln während der CVD-Beschichtung stehen verschiedene Techniken zur Verfügung, welche im Kapitel 2.4.3 näher erläutert werden. Im Wesentlichen lassen sich diese in mechanische und gasunterstützte Techniken unterscheiden. Während bei den mechanischen Techniken eine Umwälzung durch Rotation oder Vibration erreicht wird, geschieht dies bei den gasunterstützten Techniken dadurch, dass die Partikel mittels einer Gasströmung bewegt werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Anlage wird das Prinzip des Wirbelschichtreaktors genutzt. Dies hat den Vorteil, dass keine mechanisch beweglichen Teile in die Anlage integriert werden müssen, für die Schutz vor korrosiven Beiprodukten und aufwendige Vakuumdurchführungen angefertigt werden müssten. Die zu beschichtenden

Partikel liegen im Reaktor auf einer gasdurchlässigen Fritte auf (siehe Abbildung B.22). Dadurch wird gewährleistet, dass das Gasgemisch durch die Partikelschüttung strömen muss, bevor es denn Reaktorraum verlässt. Um die Gefahr des Verstopfens der Fritte zu verringern, werden in diesem Reaktor die Präkursoren aus zwei verschiedenen Richtungen zugeführt.

Im Reaktor zur Partikelbeschichtung wird sowohl vor als auch hinter der Partikelschüttung der sich einstellende Druck gemessen (siehe Abbildung B.18). Dies ist notwendig, da die Fritte und die Partikelschüttung eine Querschnittsverengung darstellen und damit zu einer Druckdifferenz vor und hinter dieser Querschnittsverengung führen. Der Druck hinter der Schüttung entspricht damit in einfacher Näherung dem Abscheidedruck. Diese Annahme vernachlässigt jedoch den Druckgradienten innerhalb der Schüttung. Der Druck vor der Schüttung ist maßgeblich für die Verdampfungsrate des Titan-tetrachlorids, da er in erster Näherung dem Druck im Bubbler entspricht. Damit das flüssige TiCl_4 verdampfen kann, muss der Dampfdruck des Materials höher sein als der anliegende Druck. Durch Erhöhung der Temperatur am Bubbler mit Hilfe von Heizbändern kann der Dampfdruck des Titan-tetrachlorids ebenfalls erhöht werden. So kann für eine für eine gleichbleibende Verdampfungsrate des Präkursors die Temperatur am Bubbler dem sich einstellenden Druck angepasst werden.

Da der Reaktorraum während der Beschichtung nicht einsehbar ist, war es notwendig den zur Umwälzung der Partikelschüttung notwendigen Volumenstrom N_2 zu bestimmen. Ein zu niedriger Gasstrom würde dazu führen, dass die Partikel nicht ausreichen umgewälzt werden. Ein zu hoher Gasstrom hingegen würde zu einer starken Abkühlung der Partikelschüttung, sowie unkontrolliertem Herumfliegen heißer Hartstoffpartikel in der Anlage führen. Zusätzlich war eine Analyse der sich einstellenden Druckdifferenz notwendig, um sicherzustellen, dass sich kein Überdruck vor der Partikelschüttung aufbaut und des Weiteren um gegebenenfalls die Temperatur am Bubbler zur Verdampfung des TiCl_4 anzupassen.

Wie die Analyse der Abbildung B.58 zeigt, steigt der zur Fluidisierung notwendige Volumenstrom mit der eingefüllten Partikelmenge, zunehmender Partikelgröße und zunehmender Dichte der Hartstoffe, was wiederum zu einer Zunahme der sich einstellende Druckdifferenz führt, wie die Abbildung B.59 zeigt. Das kann für die Dichte und die Partikelmenge mit der Gleichung 2.14 erklärt werden. Da mit steigender Dichte und steigender Menge die Gewichtskraft der Partikel zunimmt, muss die Druckdifferenz steigen, um die Gewichtskraft überwinden zu können. Mit steigender Partikelgröße nimmt zudem die Fluidisierbarkeit der Partikel ab, welche durch die Einordnung der Partikel in die Typenkategorisierung abgeschätzt

werden kann (siehe Kapitel 2.4.3). Partikel der Größe F150 (82 μm) lassen sich dem Typ A - B zuordnen und sind damit gut zu fluidisieren, ebenso Partikel der Größe F80 (185 μm), welche sich dem Typ B zuordnen lassen. Partikel der Größe F16 (1230 μm) werden dem Typ D zugeordnet und lassen sich aufgrund ihrer großen Größe nur schwer fluidisieren.

Der Gesamtvolumenstrom bei den im Rahmen dieser Arbeit genutzten Parametern (siehe Tabelle A.4) liegt bei etwa 200 sccm. Die Verwirbelung und Umwälzung der Partikel kann dem entsprechend für kleine Partikelmengen, Hartstoffe geringerer Dichte und kleinen Partikelgrößen kontinuierlich erfolgen. Ist dies jedoch nicht möglich, kann eine diskontinuierliche Umwälzung genutzt werden. Dazu wird in einem definierten zeitlichen Abstand der N_2 -Gasstrom gemäß der vorherigen Analysen erhöht. Zur Beschichtung der Hartstoffe wurde in dieser Arbeit eine Fluidisierung der Hartstoffe während der Beschichtung alle 10 min durchgeführt und dadurch eine gleichmäßige Beschichtung der Hartstoffe erreicht (siehe Kapitel 4.1.3).

Analyse der abgeschiedenen TiN-Schichten

Nachfolgend werden die mit oben beschriebenen CVD-Anlage abgeschiedenen Titannitridschichten auf planaren und partikelförmigen Substraten analysiert. Die untersuchten Titannitridschichten haben auf den planaren Substraten eine Dicke von etwa 5 μm bei einer Abscheiderate von 0,17 $\mu\text{m}/\text{min}$. Die Schichten haben eine typische kfz-Struktur (siehe Abbildungen B.32 und B.40) mit bevorzugter (200)-Orientierung, welches die Oberfläche mit der geringsten Oberflächenenergie des TiNs darstellt [160]. Die Schichten weisen nur einen geringen Verunreinigungsgrad mit Sauerstoff auf (siehe Abbildungen B.34 und B.42). Jedoch zeigten die Ionenstrahlanalysen, dass die Schichten mit einer etwa 31 nm dicken Schicht TiO_2 bedeckt sind, was mit der natürlichen Oxidationsneigung des TiN erklärt werden kann [161]. Außerdem konnte nicht bei allen Abscheideversuchen eine gold-gelbe Farbe der Schicht beobachtet werden. Da schon geringe Abweichungen von der Stöchiometrie und leichte Verunreinigungsgrade zu einer Veränderung der Farbe des TiNs führen [162, 163], kann davon ausgegangen werden, dass es hier z. T. zur Verunreinigung der Schichten mit Kohlenstoff oder Sauerstoff durch eventuelle Leckagen kam. Die Gefahr der Verunreinigung könnte durch die zusätzliche Nutzung von H_2 -Gas wahrscheinlich reduziert werden.

Es konnten keine Unterschiede in der Schichtmorphologie und Wachstumsrichtung der TiN-Schichten auf den verschiedenen Substraten (Al_2O_3 , ZrO_2 und SiC) festgestellt werden, so

dass kein epitaktisches Wachstum vorzuliegen scheint. Die Schicht hat eine blumenkohlartige Morphologie mit einzelnen Nadeln und kann damit der Zone (B) des Modells nach MOVCHAN und DEMCHISHIN [164] zugeordnet werden. Die Struktur ist typisch für hohe Abscheideraten und Temperaturen, jedoch suboptimal für mechanische Belastungen, in denen eher eine feinkristalline Struktur gewünscht ist [79]. Für die Funktion der Schicht ist dies jedoch nicht von Bedeutung, da für die hier vorliegende Aufgabenstellung die chemischen Eigenschaften im Vordergrund stehen und es während der Verarbeitung der Hartstoffe durch den Temperatureinfluss zu einer Veränderung der Schichtmorphologie kommt.

Während die TiN-Schichten auf Al_2O_3 und ZrO_2 im abgeschiedenen Zustand rissfrei waren, konnten bei der Schicht auf dem SiC-Substrat Risse orthogonal zur Oberfläche im beschichteten Zustand beobachtet werden (siehe Abbildung B.47). Diese Beobachtung lässt mit den Unterschieden in den linear thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_{th} von SiC ($4,8-5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und TiN ($9,3-9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [20] erklären. Das größere α_{th} des TiN führt nach der Abkühlung von der Abscheidetemperatur durch die stärkere Schrumpfung zu Zugspannungen in der Schicht (siehe auch Gleichung 5.1). Übersteigen diese Eigenspannungen die Festigkeit des Werkstoffs kommt es zur Rissbildung [45].

Im Gegensatz zur Beschichtung planarer Substrate, bei denen der Präkursorverbrauch im Bereich einiger % liegt, können die Präkursoren beim Durchfluss durch eine Partikelschüttung vollständig verbraucht werden. Dies kann mit der Vergrößerung der Oberfläche durch die Partikelschüttung erklärt werden. Unter der Annahme sphärischer Partikel, vergrößert sich die Oberfläche der Partikelschüttung bei gleichbleibendem Gesamtvolumen umgekehrt proportional zur Partikelgröße:

$$A_{\text{Kugel}} = \frac{6 \cdot V_{\text{Kugel}}}{d_{\text{Kugel}}} \quad (5.2)$$

Wobei A_{Kugel} die Oberfläche der Kugel ist, V_{Kugel} dessen Volumen und d_{Kugel} dessen Durchmesser. Im Vergleich zur CVD-Beschichtung eines einfachen Wafers vergrößert sich dadurch die zu beschichtende Oberfläche einer Partikelschüttung um 3 - 4 Zehnerpotenzen [120]. Die Abscheidung der TiN-Schicht auf die Hartstoffe ohne Umwälzung führt zu einer ungleichmäßigen Beschichtung der Hartstoffe durch den Verbrauch der Präkursoren an der großen Oberfläche der Partikelschüttung (siehe Abbildungen B.54 und B.56). Durch diskontinuierliche Umwälzung (alle 10 min) bei größeren Hartstoffmengen (100 - 200 g), kann eine deutlich gleichmäßigere Beschichtung der Hartstoffe erfolgen. Im Fall der feinen Hartstoffe AlZrO F120 ist die Schicht selbst im Rasterelektronenmikroskop nicht sichtbar. Die Informationstiefe der Rückstreuелек-

tronen (für weitere Informationen hierzu siehe [165]) übersteigt hier die Schichtdicken, wodurch diese im REM nicht abgebildet werden können. Ein Nachweis der Schicht erfolgte mittels EDX. Wie die Abbildung B. 61 zeigt, konnten die Messungen die Anwesenheit der Elemente Ti und N auf der Schicht bestätigen. Durch Nutzung gröberer Hartstoffe der Größe F24 konnte die Schichtdicke deutlich gesteigert werden (siehe Abbildung B. 60). Eine Bestimmung der Schichtdicke im Querschliff ist aufgrund der unregelmäßigen Form der Hartstoffe jedoch nicht möglich. Sie kann aber auf eine Größe von 0,5-2 μm geschätzt werden.

Unter der Annahme, dass die Präkursoren in der Partikelschüttung vollständig verbraucht wurden, sich in der Schüttung zu TiN abgeschieden haben und wird der Zusammenhang zwischen Oberfläche und Partikeldurchmesser aus Gleichung 5.2 zugrunde gelegt, kann die Schicht der feinen Hartstoffe annäherungsweise abgeschätzt werden. Demnach verhalten sich Oberfläche und Durchmesser einer Kugel umgekehrt proportional zu einander. Der Durchmesser der F24 Hartstoffe ist etwa um den Faktor 7 größer als der Hartstoffe F120. Demnach ergibt sich für die feinen Hartstoffe eine etwa 7-fach größere Oberfläche und 1/7 der Schichtdicke mit etwa 70-290 nm.

Auf den SiC-Partikeln F16 ist die Schicht entsprechend der gröberen Hartstoffe nach der einfachen Beschichtung dicker und liegt bei 1,0-3,5 μm . Die Schicht weist auf den partikelförmigen Substraten jedoch ebenso Abplatzungen und Delaminationen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, wie auf den planaren SiC-Substraten (siehe Abbildung B. 62). Um eine Auflösung der Siliziumkarbide bei der Verarbeitung zu Verbundwerkstoffen mit Fe- oder Ni-Legierungen zu verhindern, muss die als Diffusionssperre wirkende Schicht jedoch vollständig die Hartstoffe überdecken. Aus diesem Grunde wurden SiC-Partikel auch dreifach mit Titannitrid beschichtet. Jedoch konnte auch auf diesem Wege keine delaminationsfreie Schicht auf den Hartstoffen erzeugt werden, wie die Abbildung B. 63 zeigt.

5.2.2. Dünnschicht-Keramik-Wechselwirkungen

Nach der Analyse der Titannitridschichten im beschichteten Zustand, sollen nachfolgend die Dünnschicht-Keramik-Wechselwirkungen nach thermischer Auslagerung der beschichteten Keramiken bei 1200 und 1500 $^{\circ}\text{C}$ untersucht werden. Die thermische Auslagerung soll den Temperatureinfluss simulieren, der bei der Weiterverarbeitung der Hartstoffe zu Verbundwerkstoffen auftritt. Zum einen führt dieser Temperatureinfluss zu thermischen Spannungen in den Dünnschichten (siehe Gleichung 5.1) und kann dadurch Schichtdelaminationen hervorrufen.

Zum anderen werden durch die hohe Temperatur Diffusionsprozesse und Grenzflächenreaktionen begünstigt, welche die Eigenschaften der Dünnschicht beeinflussen können.

Per PVD abgeschiedene Dünnschichten aus Titan werden häufig zur Metallisierung von Aluminium- und Zirkoniumoxidsubstraten eingesetzt, um die Benetzbarkeit der Keramiken beim Löten zu verbessern (siehe Kapitel 1.4.1). Diese sollen daher nachfolgend als Referenz dienen, um die Hochtemperaturstabilität der TiN-Schichten beurteilen zu können. Aufgrund des weit verbreiteten Einsatz von Titandünnschichten ist die Interaktion zwischen Titan und Al_2O_3 , ZrO_2 oder SiC gut untersucht [21, 73, 140, 141, 166–178]. Die Verarbeitungstemperatur beim Löten liegt mit maximal 1200 °C jedoch niedriger als bei den meisten hier eingesetzten Anwendungen. Daher ist wenig über die Hochtemperaturstabilität der Ti-Dünnschichten auf Al_2O_3 , ZrO_2 und SiC bekannt.

Um die chemischen Prozesse an den Dünnschicht-Keramik-Grenzflächen zu verstehen, wurden die experimentellen Untersuchungen mit thermodynamischen Berechnungen gemäß Gleichung 2.2 kombiniert. Die einzelnen Ergebnisse können den Tabellen A.19 und A.20 entnommen werden. Durch die Berechnungen zeigte sich, dass eine Reduktion des ZrO_2 durch Ti gemäß $\text{Ti} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{Zr}$ oder $2 \text{Ti} + \text{ZrO}_2 \rightarrow 2 \text{TiO} + \text{Zr}$ nicht möglich ist. Dennoch kann Titan Zirkoniumoxid teilweise reduzieren. Bei der Interaktion der Ti-Dünnschicht zeigt sich, wie im Kontakt des ZrO_2 zu flüssigen Metallen in den Benetzungsversuchen (siehe Kapitel 5.1.2), die Fähigkeit des ZrO_2 Sauerstofffehlstellen bilden zu können, so auch nicht-stöchiometrisch stabil zu sein, wodurch die Zersetzungsreaktion $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Zr} + 2 \text{O}$ vermieden wird [140, 141]. Das Volumenverhältnis von ZrO_2 zu Ti ist aufgrund der dünnen Ti-Schicht sehr groß, so dass der Gehalt an abgegebenem Sauerstoff pro Volumenelement ZrO_2 sehr gering ist.

Die hexagonale Kristallstruktur des Titans bei Raumtemperatur wird durch die Aufnahme von Sauerstoff (O-Löslichkeit im α -Ti bis zu 33 At.-%) auch bei hohen Temperaturen stabilisiert und somit die allotrope Phasenumwandlung unterdrückt [179]. Dadurch kann die Ti-Schicht bei der Glühbehandlung so lange Sauerstoff aufnehmen bis das hexagonale Ti(O) übersättigt ist und eine Phasenumwandlung zum kubischen TiO_{1-x} vollzieht. Obwohl der technische Ofenraum in den durchgeführten Versuchen nicht sauerstofffrei war, kann hier davon ausgegangen werden, dass das Zirkoniumoxidsubstrat die Sauerstoffquelle für die Oxidation der Titanschicht darstellt. Diese Annahme liegt in dem beobachteten Anstieg des Zr/O-Verhältnisses nahe an der Grenzfläche zur Ti-Schicht, sowie im Gradienten des Ti/O-Verhältnisses auf der

anderen Seite der Grenzfläche (siehe Abbildung B. 45) begründet. Diese Beobachtungen deuten eindeutig auf eine Diffusion von Sauerstoff aus dem ZrO_2 in Richtung der Ti-Schicht hin.

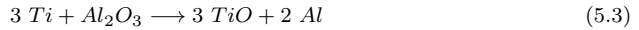
Der Gradient im Ti/O-Verhältnis innerhalb der Schicht könnte für die beobachteten multiplen TiO-Reflexe in den entsprechenden Diffraktogrammen (siehe Abbildungen B. 43) verantwortlich sein. Da die Gitterkonstante der TiO-Phase annähernd linear mit steigendem O-Gehalt abnimmt [180], können möglicherweise die einzelnen Reflexe der TiO-Phase den unterschiedlichen Stöchiometrien zugeordnet werden. Eine weitere Erklärung für die multiplen Reflexe stellen thermisch induzierte Eigenspannungen dar, die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TiO ($6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [181]) und ZrO_2 ($10,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) resultieren. Dies führt zu Druckspannungen in der Schicht nach der Abkühlung und ebenso zu einer Veränderung des Gitterparameters. Diese Druckspannungen haben auch zur Delamination der Schicht nach der Glühbehandlung bei 1500°C geführt (siehe Abbildung B. 44). Des Weiteren kann eine stärkere Oxidation der Schicht aufgrund der höheren Temperatur und der damit verbundenen höheren Diffusivität nicht ausgeschlossen werden. Dies könnte zu Titanoxiden mit einer Stöchiometrie $\text{O}/\text{Ti} > 1$ geführt haben.

Das verwendete Zirkoniumoxid ist mit Yttriumoxid stabilisiert. Da die Phase Y_2O_3 thermodynamisch stabiler ist als die Phase ZrO_2 , spielt es in der Grenzflächenanalyse jedoch keine Rolle, weil ZrO_2 zuerst reduziert wird [173, 182].

Die Titannitridschichten weist eine höhere chemische Stabilität auf, als die Titanschichten. Die Bildung neuer Phasen nach der Glühbehandlung der TiN-Schicht auf ZrO_2 wurde nicht beobachtet und ist konsistent mit der thermodynamischen Betrachtung (siehe Tabelle A. 20). Eine Reaktion gemäß $\text{TiN} + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{ZrN}$ findet daher nicht statt. Es wurde jedoch eine partielle Reduktion des Zirkoniumoxids in der EDX-Analyse der Abbildung B. 42 beobachtet. Der Sauerstoff substituiert teilweise Stickstoff im TiN. Dies kann mit der gegenseitigen Löslichkeit von TiN und TiO erklärt werden [20]. Aufgrund des geringeren Gitterparameters des TiO (0,418 nm) im Vergleich zum TiN (0,423 nm) sollte eine Substitution von N durch O im Titannitrid eine Verringerung des Gitterparameters bewirken. Das Gegenteil wurde jedoch in der XRD-Analyse beobachtet (siehe Abbildung B. 40). Möglicherweise wird dieser Effekt von thermisch bedingten Eigenspannungen, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, überlagert. Mit $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des TiN etwas geringer als der des tetragonalen ZrO_2 ($10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Diese kleine Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann auch für die wenigen Risse in

der TiN-Schicht nach der Glühbehandlung verantwortlich gemacht werden. Zu Delaminationen kam es jedoch nicht.

Im Gegensatz zum Zirkoniumoxid ist Aluminiumoxid nur stöchiometrisch stabil. Dadurch kann es nicht teilweise reduziert werden ohne sich zu zersetzen [183]. Unter reduzierenden Bedingungen muss Aluminium daher an der Grenzflächenreaktion beteiligt sein, um das Gesetz der Massenerhaltung zu erfüllen. Bei Temperaturen über 1115 °C ist das Titanmonoxid stabiler als Aluminiumoxid (siehe Ellingham-Diagramm in der Abbildung B. 64 und thermodynamische Reaktionsrechnungen in der Tabelle A. 19), wodurch Titan Al_2O_3 gemäß der Reaktion



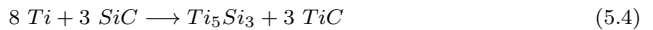
reduzieren kann. Die höhere Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs im Vergleich zum Aluminium im System Ti-Al-O [169] führt zur Bildung zweier Phasen in der ehemaligen Ti-Schicht, nach der Glühbehandlung der Schicht auf Al_2O_3 bei 1200 °C, welche zweilagig aufgebaut sind (siehe Abbildung B. 37 und B. 38). Die äußere Lage besteht aus kubischem TiO_{1-x} und die innere Lage aus der titanreichen $\text{Ti}_3\text{Al}_{0,9}\text{O}_{1,1}$ -Phase. Die kristallographischen Eigenschaften dieser Phase fanden jedoch keine Übereinstimmungen in der verwendeten EBSD Datenbanken (HKL Phases, Inorganic Crystal Structure Database und NIST Structural Database). Die einzige Arbeit, die dem Autor bekannt ist, die eine Phase gleicher chemischer Zusammensetzung beschreibt, wurde von CHEN et al. publiziert [184]. Thermodynamische Daten stehen für die genannte Phase nicht zur Verfügung, so dass die Reaktion thermodynamisch nicht weitergehend betrachtet werden konnte.

Nach der Glühbehandlung bei 1500 °C wurde keine titanreiche ternäre Ti-Al-O-Phase beobachtet. Neben der kubischen TiO_{1-x} -Phase haben sich hier Al-reiche Al-Ti-O-Ausscheidungen gebildet. Aufgrund der geringen Größe der Ausscheidungen, konnte die Kristallstruktur dieser Phase jedoch nicht mittels EBSD identifiziert werden. Obwohl nach beiden Auslagerungstemperaturen Risse in der Schicht beobachtet wurden, kam es auf dem Aluminiumoxidsubstrat nicht zu Delaminationen. Dies kann wahrscheinlich mit dem geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Al_2O_3 ($8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) im Vergleich zum ZrO_2 , sowie der ausgeprägteren Grenzflächenreaktion, erklärt werden, welche zu einem gradierten Übergang der mechanischen Eigenschaften von Substrat in Schicht führt.

Zwischen TiN und Al_2O_3 konnte keine Reaktion unter Bildung von Titanoxid und Alu-

miniumnitrid beobachtet werden (siehe Abbildungen B. 32 und B. 33). Dies ist im Einklang mit den thermodynamischen Berechnungen (siehe Tabelle A. 20). Eine solche Reaktion ist nur unter Beteiligung von freiem Sauerstoff möglich. Die TiN-Schicht ist jedoch in geringem Umfang (ungefähr 3 At-%) oxidiert (siehe Abbildung B. 34). Da keine Auflösung des Aluminiumoxids beobachtet wurde und dieses auch kein Sauerstoff durch Fehlstellenbildung abgeben kann, kann das Al_2O_3 als O-Quelle ausgeschlossen werden. Vermutlich erfolgte die Sauerstoffaufnahme daher durch die Ofenatmosphäre. Nach der Glühbehandlung bei 1500 °C wurden siliziumreiche Si-Al-O Ausscheidungen zwischen den Korngrenzen des Titanitrids detektiert (siehe Abbildung B. 35). Als Quelle für das Silizium kommt hier das Aluminiumoxidsubstrat in Frage, das zwar eine Reinheit von 99,7 Ma.-% hat, jedoch auch 0,15 Ma.-% Silizium beinhaltet [185]. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha_{th, \text{Al}_2\text{O}_3} = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $\alpha_{th, \text{TiN}} = 9,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) führt zu thermischen Spannungen in der Schicht nach den thermischen Auslagerungen und abschließenden Abkühlungen der Proben bis auf Raumtemperatur und damit zum Teil zu Delaminationen.

Gemäß den Berechnungen der Reaktionsenergien zum System Ti-SiC (siehe Tabelle A. 19) kann eine Reaktion zwischen den beiden Werkstoffen schon bei niedrigen Temperaturen, und damit auch schon bei der PVD-Beschichtung (290 °C), stattfinden. Im beschichteten Zustand wurde dies jedoch nicht beobachtet. Bei niedrigen Temperaturen scheint demnach die für die Reaktion notwendige Aktivierungsenergie nicht ausreichend zu sein. Nach der Auslagerung der Ti-beschichteten SiC-Keramik bei 1200 °C kann nahe an der Oberfläche noch kubisches TiO_{1-x} beobachtet werden. Der Großteil der Titanschicht hat sich jedoch nach den Glühbehandlungen gemäß der Gleichung



in Titankarbid (TiC) und Titansilizid (Ti_5Si_3) umgewandelt (siehe Abbildungen B. 49 bis B. 51). NAKA et al. [178] analysierten den Ablauf der Umwandlungskinetik des Systems Ti-SiC bei 1400 °C. Demnach bildet sich direkt an der Grenzfläche zunächst eine Lage Ti_5Si_3 , in der eine begrenzte Löslichkeit für Kohlenstoff vorliegt ($\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$). An dieser Phase wächst anschließend Titankarbid in Form kleinerer Ausscheidungen. In den hier durchgeführten Versuchen wurde im Gegensatz dazu jedoch die Bildung einer Schicht Titankarbid an der Grenzfläche zwischen Ti und SiC beobachtet, an der ein Netzwerk aus $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$ anwächst. Eine mögliche Ursache dafür könnte freier Kohlenstoff im SiC sein, der sich nach der Herstellung von gesintertem SiC in Einschlüssen im Werkstoff befindet. Dieser resultiert aus

dem Sinterprozess, da beim Sintern von Siliziumkarbid ein kleiner Überschuss an Kohlenstoff bei der Herstellung hinzugegeben wird, um die Oberfläche der Partikel zu deoxidieren [20]. Aufgrund dieses freien Kohlenstoffs kann sich an der Grenzfläche schon TiC bilden, ohne dass sich SiC zersetzt. Gemäß NAKA et al. wandeln sich mit fortschreitender Zeit Ti, TiC und $\text{Ti}_5\text{Si}_3(\text{C})$ anschließend zu TiSi_2 und Ti_3SiC_2 um.

Die Titanitridschicht auf Siliziumkarbid vollzieht keine Phasenumwandlung nach den Glühbehandlungen. Eine Reaktion ist auch aus thermodynamischer Sicht nicht möglich (siehe Tabelle A. 20). In der Schicht lassen sich jedoch zum einen vereinzelte Al-reiche Ausscheidungen beobachten (siehe Abbildung B.48). Die Quelle des Aluminiums stellt wahrscheinlich das SiC-Substrat dar. Aluminium wird Siliziumkarbid häufig als Sinterhilfsstoff hinzugegeben [20]. Zum anderen kommt es zu einer Aufnahme von Kohlenstoff in die TiN-Schicht, in der Kohlenstoff den Stickstoff substituiert, was zur Bildung von Titankarbonitrid $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ führt. Eine quantitative Analyse der Kohlenstoffgehalts mittels EDX ist hier nicht möglich, da der in der Schicht vorhandene C-Gehalt durch Oberflächenkontaminationen überlagert wird. Eine Zersetzung des SiC wurde nicht beobachtet. Siliziumkarbid ist auch nur stöchiometrisch stabil und kann deshalb keinen Kohlenstoff abgeben ohne sich zu zersetzen [186]. Vermutlich stellt demnach auch hier der freie Kohlenstoff im SiC die Kohlenstoffquelle dar. Als weitere möglich Kohlenstoffquelle kommt die Ofenatmosphäre in Betracht, da ein Graphitofen genutzt wurde. Die Schicht ist nach den Glühbehandlungen stark von Rissen und Abplatzungen geprägt (siehe Abbildung B.47), was auf den Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe zurückgeführt werden kann. Die thermische Ausdehnung des Titanitrids ist um den Faktor 1,6 höher als die des SiC (siehe Tabelle A. 1) und resultiert nach der Abkühlung in hohen thermischen Zugspannungen.

Aus den gezeigten Interaktionen zwischen den Schichten und den Substraten lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten: zur Metallisierung von Aluminiumoxid ist Titan besser geeignet als Titanitrid, da es zu weniger Delaminationen kommt und die chemische Interaktion einen gradierten Übergang der Eigenschaften von der Keramik zum Metall ermöglicht. Es stellt des Weiteren ein etabliertes Verfahren zur Metallisierung der Al_2O_3 -Oberfläche dar [68, 70, 78, 167].

Auch für die Metallisierung von ZrO_2 wird Titan häufig verwendet [77, 140, 141]. Die hier durchgeführten Untersuchungen zeigen ebenfalls eine gute Eignung bis 1200 °C. Bei hoher

Temperatur (1500 °C) ist Titannitrid jedoch besser geeignet, da es hier nicht zur Delamination der Transferschicht kommt. Für niedrigere Temperaturen ist TiN auf ZrO₂ ebenso geeignet. Titannitrid ist chemisch auf SiC stabil und könnte daher prinzipiell als Diffusionsspererschicht fungieren, wie schon durch ROGER et al. [187] gezeigt. Dies wird jedoch durch die starken Abplatzungen der Schicht auf dem SiC-Substrat relativiert. Titan zeigt sich auf SiC stabiler, da es weniger delaminiert und wird stellenweise zur Metallisierung der Keramik zum Löten angewendet [188]. Diffusion kann die Schicht jedoch nicht verhindern und eignet sich daher, wie Untersuchungen von RÖTTGER [21] zeigen, auch nicht um die Auflösung von SiC-Hartstoffen in Fe-Basismatrices vollständig zu verhindern.

5.2.3. Dünnschicht-Metall-Wechselwirkungen

Titannitrid weist zwar einen überwiegend kovalenten Bindungscharakter auf, hervorgerufen durch die Hybridisierung der N-2p und Ti-d Orbitale. Dennoch entsteht auch eine teilweise metallische Bindung durch die Überlappung der d-Orbitale benachbarter Titanatome [23]. Dadurch, und in Kombination mit der kubisch-flächenzentrierten Gitterstruktur, weist Titannitrid eine teilkohärente Grenzfläche zu eisenbasierten Legierungen auf [16]. In Kontakt mit einem Übergangsmetall können sich dann sowohl Metall-Metall-Bindungen zwischen dem Titan und dem Übergangsmetall über die d-Orbitale ausbilden, als auch kovalente Bindungen über das N-2p Orbital und dem d-Orbital des Übergangsmetalls [23]. Dennoch weist reines Eisen einen recht hohen Kontaktwinkel von 90 bis 130° auf Titannitrid auf [189].

Gemäß Studien von XUAN et al. [189] reduziert sich der Kontaktwinkel deutlich auf 50 bis 110°, wenn ein Stahl (hier 38MnSi4) anstelle von Reineisen verwendet wird. XUAN et al. führten dies auf die Bildung von Ti(N,C,O)-Ausscheidungen an der Grenzfläche zurück (die Sauerstoffaufnahme erfolgte über die Atmosphäre). Titankarbid lässt sich von Reineisen mit einem Kontaktwinkel von etwa 38 bis 50 ° [190, 191] deutlich besser benetzen als Titannitrid, weshalb die Benetzung durch die Bildung von Titankarbonitriden gefördert werden soll.

Die Bildung von Titankarbonitriden wurde auch in den hier durchgeführten Benetzungsversuchen beobachtet (siehe Abbildungen B.94 und B.95), wobei der beobachtete ex-situ Kontaktwinkel mit 18° bei der Benetzung durch die Legierung ST1 und 21° bei der Benetzung durch die Legierung X210 noch niedriger lag als bei den Untersuchungen von XUAN et al. Chemische Triebkräfte könnten hier die verbesserte Benetzung hervorrufen (siehe Kapitel 2.3.2). Neben der Aufnahme von Kohlenstoff in die TiN-Schicht zur Bildung thermodynamisch

stabilerer $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ [192], könnte hier die Bildung der molybdänreichen Karboboride $\text{M}_3(\text{B},\text{C})_2$ im Falle der Legierung X210 bzw. die Nukleation von Vanadiumkarbid (VC) im Fall der Legierung ST1 am $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ eine Rolle spielen. Es ist in der Literatur bekannt, dass Molybdänatome entlang der Grenzflächen von TiN diffundieren [187], sowie Ti-Atome im TiC teilweise substituieren können [193, 194]. Diese Mechanismen fördern möglicherweise die beobachtete Bildung der molybdänreichen Phase $\text{M}_3(\text{B},\text{C})_2$ am Titankarbonitrid. In Studien von KIVIO et al. [195, 196], konnte jedoch keine verbesserte Benetzbarkeit von TiC durch Eisen durch Hinzulegieren von Molybdän beobachtet werden. Die Nukleation der Vanadiumkarbide im Falle der Legierung ST1 lässt sich dadurch erklären, dass die Phase VC komplett homolog, d. h. mischbar, mit den Phasen TiN und TiC ist [192], wodurch die Grenzflächenenergie zwischen den beiden Phasen gering ist.

Bei der Benetzung durch die Legierung ST1 ließ sich außerdem eine Auflösung und Wiederausscheidung, sowie ein Aufschwimmen der TiN-Schicht beobachten. Dies hat wahrscheinlich auch zu der teilweisen Entnetzung des beschichteten Substrates durch die Legierung ST1 geführt (siehe Abbildung B. 95). Solche Auflösungs- und Ausscheidungsreaktionen wurden ebenfalls von XUAN et al. [189] beobachtet und mit thermodynamischen Berechnungen betrachtet. Demnach besitzen die Elemente Titan und Stickstoff eine gewisse Löslichkeit in der schmelzflüssigen Eisenlegierung, wodurch das TiN teilweise in Lösung geht. Bei der anschließenden Abkühlung sinkt die Löslichkeit und die Triebkraft zur Bildung von TiN steigt wieder. Warum dieser Effekt reproduzierbar bei der Benetzung mit der Legierung ST1 auftritt, mit der Legierung X210 jedoch nicht, kann hier jedoch nicht abschließend geklärt werden. Das Aufschwimmen hingegen kann mit der geringeren Dichte des Titannitrids (bei 1500 °C: $\rho_{\text{TiN}} = 5,2 \text{ g/cm}^3$) im Vergleich zur schmelzflüssigen Legierung ST1 (mit TC berechnete Dichte in der flüssigen Phase bei 1500 °C: $\rho_{\text{ST1}} = 6,2 \text{ g/cm}^3$) erklärt werden, wodurch eine Auftriebskraft entsteht. Neben der Interaktion der Hartlegierungen mit dem Titannitrid ist in den Versuchen auch eine Interaktion zwischen den Hartlegierungen und dem ZrO_2 -Substrat zu beobachten. Im Benetzungsversuch mit der Legierung ST1 finden sich kubische $\text{Zr}(\text{C},\text{N},\text{O})$ -Körner in der aufgeschwommen TiN-Schicht, sowie zwischen den umgebenden Vanadiumkarbiden. Dies verdeutlicht eine teilweise Auflösung der Oxidkeramik, Substitutionsreaktionen der Nichtmetalle in den einzelnen Phasen und eine anschließende Ausscheidung der $\text{Zr}(\text{C},\text{N},\text{O})$ -Körner. Die räumliche Nähe dieser Zr-reichen Phase zu den Phasen TiN und VC kann hier ebenfalls mit der kubisch flächenzentrierten Gitterstruktur dieser Phasen und deren Mischbarkeit ineinander

erklärt werden.

In beiden ex-situ Benetzungsproben der Hartlegierungen auf TiN-beschichtetem Zirkoniumoxid sind zudem Risse erkennbar, welche durch die erstarrten Schmelztropfen und Keramiksubstrate verlaufen. Ungeklärt muss hier jedoch bleiben, ob diese schon beim Abkühlen entstanden sind, oder erst während des Trennvorgangs zur metallographischen Präparation. Ursache dafür sind jedoch die thermischen Spannungen die beim Abkühlen der Proben entstehen, denn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der beiden Hartlegierungen sind geringer ($a_{th,X210} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $a_{th,ST1} = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als der von tetragonalem Zirkoniumoxid ($a_{th,ZrO2,tetr} = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Dies führt zu Druckspannungen in den Hartlegierungen und Zugspannungen in der Oxidkeramik und letztendlich zu Delamination des Metalls und Rissbildung in der Keramik.

5.2.4. SLPS mit TiN-beschichteten ionisch-kovalenten Hartstoffen

Die im Kapitel 5.1.3 diskutierten Zusammenhänge zwischen Benetzbarkeit und Verdichtungsverhalten beim SLPS-Prozess, lassen sich auch auf das Sintern von MMCs mit TiN-beschichteten Hartstoffen übertragen. Die verbesserte Benetzbarkeit durch eine dünne Schicht Titannitrid auf den oxidischen Substraten (siehe Kapitel 5.2.3), wirkt sich auch auf das Sinterverhalten der MMCs mit oxidischen Hartstoffen aus. Die Schicht führt zu einer deutlich verbesserten Verdichtung beim Sintern der Legierungen X210, NiBSi und NiCrSiFeB mit AlZrO-Hartstoffen bei optimaler Sintertemperatur (siehe Abbildung B.103), was zu geringen Restporositäten in den MMCs führt (siehe Tabelle A.13). Das Verdichtungsverhalten der Legierungen ST1 und ST1b mit AlZrO-Hartstoffen bei OST verändert sich durch die Beschichtung der Hartstoffe hingegen kaum, so dass auch in diesen MMCs eine geringe Restporosität gemessen wird. In allen MMCs mit beschichteten Hartstoffen wird die Porosität in Bereichen beobachtet, an denen zwei Hartstoffe eng beieinander liegen. Die Schmelze kann also diese Stellen nicht vollständig infiltrieren, was dafür spricht, dass die Benetzung noch nicht vollständig ausreichend ist, um eine 100%-ige Verdichtung zu erreichen. Möglicherweise kann dies mit der geringen Schichtdicke auf den Hartstoffen begründet werden. JOUANNY-TRESY et al. [197] führten Untersuchungen zum Sinterverhalten eines Schnellarbeitsstahls HS6-5-3 mit Cu₃P-Partikeln und unbeschichteten und beschichteten Al₂O₃-Partikeln durch. Neben dem verbesserten Verdichtungsverhalten durch das Beschichten der Hartstoffe mit TiN oder TiC, beobachteten sie auch eine verbesserte Benetzbarkeit der Hartstoffe mit größer Schichtdicke

(150 nm anstatt 20 nm) des Titannitrids.

JOUANNY-TRÉSY et al. beobachteten außerdem eine vorrangige Benetzung der beschichteten Al_2O_3 -Hartstoffe durch das niedrigschmelzende Eutektikum, sowie eine Nukleation der Monokarbid an die TiN-Schicht. Ähnliche Beobachtungen wurden auch in den hier durchgeführten Untersuchungen gemacht. Beim Sintern mit der Legierung X210 erfolgt die Benetzung der TiN-beschichteten Oxide im Wesentlichen auch durch die niedrigschmelzende Phase $\text{M}_3(\text{B,C})_2$, was ebenso bei den Benetzungsversuchen der Legierung X210 auf TiN-beschichtetem ZrO_2 beobachtet wurde (siehe Abbildung B. 94). Der Übertrag aus den Benetzungsversuchen auf die Sinterversuche hinsichtlich der Grenzflächenreaktion, zeigt sich auch bei den Legierungen ST1- und ST1b mit TiN-beschichteten AlZrO-Partikeln, da auch in den Sinterversuchen die zum TiN homologen Vanadiumkarbid an der Titannitridschicht nukleieren (vgl. Abbildung B. 95). Beim Sintern der beiden Nickelbasislegierungen mit TiN-beschichteten AlZrO-Partikeln wurde die vorrangige Benetzung der Hartstoffe durch bestimmte Phasen nicht beobachtet.

Die Auflösung von Siliziumkarbidhartstoffen bei der Verwendung als Hartstoffverstärkung in Eisen- und Nickelbasismatrizes unter Bildung von Graphit und Fe-/Ni-Siliziden ist in der Literatur bekannt [21, 198–200] und wurde auch hier beobachtet (siehe Abbildung B. 105). Um dieser Auflösung zu begegnen und SiC als Hartstoffverstärkung in Fe- und Ni-Basislegierungen nutzbar zumachen, wurden verschiedene Ideen entwickelt.

In eigenen Voruntersuchungen wurden die SiC-Partikel in Luftatmosphäre bei hoher Temperatur (1200 °C) für 48 h geglüht, um eine Oxidation der Oberfläche zu bewirken, welche als Diffusionssperrschicht wirken soll. Bei anschließender Sinterung mit der Legierung ST1 bei 1200 °C unter Vakuum lösten sich die Hartstoffe dennoch auf. RÖTTGER [21] beschichtete SiC-Hartstoffe mit einer per PVD abgeschiedenen Schicht Ti bzw. TiN als Diffusionssperr- und gleichzeitig metallisierende Schicht. Eine stoffschlüssige Anbindung an die Matrix konnte zwar beobachtet werden, die Auflösung konnte aber nur zum Teil verhindert werden, was mit einer unzureichenden Haftung der Schichten an den Hartstoffe begründet wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher TiN per CVD abgeschieden in der Annahme die höheren Abscheidetemperaturen könnten zu einer verbesserten Anhaftung der TiN-Schicht an die SiC-Hartstoffe führen. Wie die Abbildung B. 47 zeigt und in Kapitel 5.2.2 diskutiert wurde, ist Titannitrid chemisch auf Siliziumkarbid stabil. Die thermische Stabilität ist jedoch aufgrund der thermischen Spannungen, welche aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht- und Substratwerkstoffe resultiert und zu Rissen und Abplatzungen

führt, nicht gegeben. Dies zeigt sich auf den Hartstoffpartikeln schon im beschichteten Zustand (siehe Abbildung B. 62) und konnte auch durch eine dreifache Beschichtung der SiC-Hartstoffe (siehe Abbildung B. 63) nicht verhindert werden. Insofern die Titannitridschicht während der weiteren Verarbeitung intakt bleibt, ist diese auch wirksam als Diffusionssperrschicht, wie die Abbildung B. 106 zeigt. Diese intakten Hartstoffe bilden jedoch eher die Ausnahme im gesinterten Gefüge, da es an Stellen mit defekter Diffusionssperrschicht zu einer Auflösung der SiC-Partikel kommt. Daher wird abschließend die Nutzung einer Titannitridschicht zur Funktionalisierung von SiC-Hartstoffen als nicht zielführend angesehen.

5.3. Bewertung der Hartstoffe und Hartverbundwerkstoffe

Nachfolgend soll eine Bewertung der untersuchten Hartstoffe hinsichtlich der Einbringung in Fe- und Nickelbasislegierungen, der tribo-mechanischen Eigenschaften und der resultierenden Verbundwerkstoffe erfolgen, um das Substitutionspotential der alternativen Hartstoffe zu Wolframschmelzkarbid zu evaluieren. Hartstoffe aus Siliziumkarbid konnten durch das genutzte Beschichtungsmaterial (Titannitrid) nicht in Fe- und Nickelbasislegierungen eingebunden werden, und wurden infolgedessen für diese Arbeit als mögliche Hartstoffverstärkung in Fe-Basis MMCs verworfen. Durch Verwendung alternativer Beschichtungswerkstoffe erscheint die Nutzbarmachung dieses Hartstoffs jedoch potentiell möglich.

Auch der Hartstoff Wolframschmelzkarbid ist metastabil, wenn er in Fe- oder Nickelbasismatrices eingebunden wird [16, 201]. Jedoch ist die Auflösungskinetik der WSC in Nickellegierungen langsamer, wodurch sich bei Nutzung geeigneter Verfahrensparameter ein schmaler Diffusionsaum aus den Phasen M_6C und $M_{12}C$ zwischen Hartstoff und Metallmatrix ausbildet. Dieser Diffusionsaum sorgt für einen gradierten Übergang der Eigenschaften zwischen den WSC und der Nickelbasismatrix und eine stoffschlüssige Verbindung beider Werkstoffkomponenten.

Die Gefahr der Hartstoffauflösung besteht für Partikel aus Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid nicht. Für diese Hartstoffe erweist sich die schlechte Benetzbarkeit des Hartstoffs durch Fe- und Ni-Basislegierungen als größte technologische Herausforderung. Zudem neigen die Hartstoffe aufgrund des Dichteunterschieds zur Metallschmelze zum Aufschwimmen bei der Herstellung der entsprechenden MMCs. Aufgrund der hohen thermodynamischen Stabilität der Oxide bildet sich zudem kein Diffusionsaum zwischen den oxidischen Hartstoffen und den genannten Metallmatrixen aus. Die daraus resultierende geringere Partikel/Matrix-Haftung im Vergleich

zu MMCs aus NiBSi und WSC wirkt sich auf die Biegefestigkeit der MMCs negativ aus. Die fraktographische Nachuntersuchung der Bruchflächen der 3-Punkt-Biegeproben zeigt, warum die MMCs mit Wolframschmelzkarbid eine höhere Bruchfestigkeit aufweisen, als die mit AlZrO (siehe Tabelle A. 18 und Abbildung B. 117). In der Abbildung B. 134 werden die Bruchflächen von MMCs aus NiBSi+WSC und NiBSi+AlZrO (TiN beschichtet) anhand rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen miteinander verglichen. Es zeigen sich zwei Effekte: zum einen ist eine höhere Clusterbildung der AlZrO im Vergleich zu den WSC zu beobachten, wodurch deren Kerbwirkung größer ist. Zum anderen brechen die WSC durch einen transkristallinen Spaltbruch. Es kommt also zur Risseinleitung von der Matrix in den Hartstoff, was auf den Diffusionssaum zwischen Hartstoff und Ni-Matrix zurückzuführen ist. Im Falle der AlZrO in NiBSi ist dies jedoch nicht zu beobachten. Hier erfolgt die Rissausbreitung entlang der Hartstoff-Matrix-Grenzfläche, wodurch die Hartstoffe nicht brechen, sondern von der Matrix gelöst werden.

Auch im Falle der Nutzung von Fe-Basismatrices und oxidischen Hartstoffen erfolgt die Rissausbreitung entlang der Hartstoff-Matrix-Grenzflächen, wie die Abbildung B. 135 zeigt. Hier werden die Bruchflächen der MMCs X210+AlZrO und ST1b+AlZrO miteinander verglichen. Für das MMC mit der Legierung ST1 zeigt sich das gleiche Verhalten wie für das MMC mit der Legierung ST1b. Wesentliche Unterschiede ergeben sich durch die gleichmäßigere Verteilung der oxidischen Hartstoffe und vollständigeren Umschließung dieser durch die Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210. Dadurch verringert sich die Kerbwirkung der Hartstoffe und Poren. Vereinzelt werden auch Brüche der Hartstoffe bei Verwendung der Legierungen ST1- und ST1b beobachtet (siehe Abbildung B. 135 g) und h)).

Die Beschichtung der Hartstoffe mit Titanitrid führt zu keiner signifikanten Änderung im Bruchverhalten im Fall der Matrixlegierungen ST1 und ST1b. Auch hier kommt es zum Versagen entlang der Keramik-Metall-Grenzfläche. Bei Nutzung der Legierung X210 als Matrix führt die TiN-Beschichtung zu einer gleichmäßigeren Verteilung und besseren Umschließung der Hartstoffe mit der Metallmatrix, womit die Steigerung der Biegebruchfestigkeit durch die Hartstoffbeschichtung erklärt werden kann. Eine Transferschicht aus Titanitrid ist demnach nicht so wirksam wie ein Diffusionssaum zwischen den Hartstoffen und der Metallmatrix, um Kraftübertragung zwischen den beiden Werkstoffkomponenten zu ermöglichen. Die erhobenen Ergebnisse decken sich mit Ergebnissen von PAGOUNIS et al. [57]. Die Forschergruppe analysiert das Bruchverhalten partikelverstärkter Duplexstähle im Zugversuch. TiC-verstärkte MMCs zeigten dabei auch einen transkristallinen Bruch der Hartstoffe, welcher auf einen schmalen

Diffusionssaum zwischen den Hartstoffen und der Metallmatrix zurückgeführt wird. Bei MMCs mit Oxidpartikeln (Al_2O_3) hingegen kam es zur Dekohäsion an den Partikel-Matrix-Grenzflächen.

Die hier entwickelten Verbundwerkstoffe fokussieren auf den Verschleißschutz von Werkzeugen, welche hohen abrasiven Belastungen, wie z.B. in der Mineralgewinnung und -verarbeitung, ausgesetzt sind. Da der Verschleißwiderstand eines Werkstoffs jedoch eine Systemgröße ist, lassen sich integral ermittelte Verschleißwerte nur bedingt von einem System auf ein anderes übertragen. Vorteile bietet hier die Analyse von Einzelritzereignissen in der Werkstoffoberfläche, um die Mikromechanismen zu verstehen, die durch die Interaktion von abrasiven Körnern mit den Gefügebestandteilen hervorgerufen werden. Dies beschränkt sich jedoch auf die Mechanismen Mikropflügen, Mikrospanen und Mikrobrechen. Für den Mechanismus der Mikroermüdung sind Mehrfachfurchungen notwendig. Nachfolgend sollen hier daher die wirkenden Verschleißmechanismen der Aluminium-Zirkoniumoxide im Vergleich zu Wolframschmelzkarbiden untersucht werden, um deren Potential als Hartstoffverstärkung in abrasionsbeanspruchten MMCs abschätzen zu können.

Um eine möglichst hohe Schutzwirkung zu entfalten, sollten die Hartphasen und Hartstoffe in einem abrasionsbeständigen Werkstoff die Härte und die Bruchzähigkeit des Abrasives übersteigen. Ist die Hartphase härter als das Abrasiv, so kann sie von diesem nicht gefurcht werden und demnach kein Material abgetragen werden. Eine hohe Bruchzähigkeit hingegen schützt vor dem Mechanismus des Mikrobrechens, da die zur Rissinitiierung notwendige Spannung steigt [16]. Im Vergleich zu anderen technischen Hartstoffe weist Wolframschmelzkarbid eine gute Kombination aus Härte und Bruchzähigkeit auf, was auf die feingliedrige eutektische Struktur aus WC und W_2C zurückzuführen ist. Diese Mikrostruktur führt zu Rissablenkung entlang der Phasengrenzen, wodurch die Risslänge und damit auch die zum Bruch notwendige Energie zunehmen [202].

In den hier durchgeführten Messungen wurde die Eindringhärte des verwendeten WSC zu 31,8 GPa bestimmt. Beachtet werden muss dabei jedoch der Größeneffekt der Eindringprüfung. Dieser führt bei der Indentation eines selbstähnlichen Indenters zu einer Abhängigkeit der Härte von der Eindringtiefe [203]. In den hier durchgeführten Versuchen wurden für die beiden Hartstoffe AlZrO und WSC die gleichen Indentations- und Evaluationsparameter gewählt, so dass ein direkter Vergleich der Hartstoffe möglich ist. Für die Aluminium-Zirkoniumoxide wurde eine Eindringhärte von 25,0 GPa ermittelt. Dies ist zwar nennenswert geringer als die

Härte der Wolframschmelzkarbide, da sie jedoch auch deutlich die Härte gängiger Abrasive wie etwa die von Quarz (ca. 12 GPa) übersteigt, können auch die AlZrO von diesen nicht gefurcht werden und so den Verschleißwiderstand von Verbundwerkstoffen wirksam steigern. In den Nanoritzversuchen äußert sich die hohe Härte in niedrigen Furchungstiefen der Hartstoffe (siehe Tabelle A. 17 und Abbildung B. 107).

Bedeutender ist der Unterschied zwischen den beiden Hartstoffen in den ermittelten Indentations-Bruchzähigkeiten. Diese wurde für WSC zu $11,8 \pm 4,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ und für AlZrO zu $6,1 \pm 3,2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ bestimmt, wodurch die Aluminium-Zirkoniumoxide anfälliger für den Mechanismus des Mikrobrechens sind als die Wolframschmelzkarbide. Bei der Furchung zeigt sich in beiden Hartstoffen eine Mischung aus Mikropflügen und -spanen, wie die REM-Aufnahmen in den Abbildungen B. 113 und B. 114 sowie die AFM-Aufnahmen in der Abbildung B. 115 zeigen. Der daraus resultierende f_{AB} -Wert liegt mit 0,62 für die WSC tendenziell etwas höher als für die AlZrO (0,52), was bedeutet, dass der Anteil des Mikrospanens im WSC höher liegt als im AlZrO. Beachtet werden müssen hier jedoch die großen Standardabweichungen, die aus der Überlagerung des Signals der Furchungsflanken mit Spanmaterial resultieren. Ähnliche Beobachtungen zum Zusammenhang zwischen Härte und f_{AB} -Wert von Hartstoffen wurden von PÖHL et al. [204] gemacht. Gemäß den Untersuchungen wurde eine Zunahme des f_{AB} -Werts mit steigender Härte beobachtet, was auf ein geringeres plastisches Verformungsvermögen zurückgeführt wird.

Die Ergebnisse der f_{AB} -Werte erscheinen dennoch zunächst etwas überraschend, da keramischen Stoffen bei Raumtemperatur in der Regel kein plastisches Verformungsvermögen zugesprochen wird. Die Abrasionsmechanismen Mikrospanen und Mikrobrechen sollten demnach deutlich überwiegen, da für den Mechanismus des Mikropflügens der Werkstoff plastisch fließen muss, um die Ritzflanken aufzuwerfen. Im Fall der Wolframkarbide könnte dies mit dem teilweise metallischen Bindungscharakter des Hartstoffs erklärt werden, der die Bewegung von Versetzungen ermöglicht. Aluminium- und Zirkoniumoxid hingegen weisen keinen metallischen Bindungsanteil auf, sondern die Bindungen sind ionisch und kovalent. Daraus resultieren hohe Peierls-Spannungen, als Folge der elektrostatischen Kräfte, der höheren Burgersvektoren im Vergleich zu Metallen und den gerichteten Bindungen, welche die Versetzungsbewegung und damit plastische Verformung verhindern. Der Bruch einer Keramik ist dadurch bei Raumtemperatur zumeist energetisch günstiger als die plastische Verformung. Unter einer scharfen Indenterspitze bei Indentation oder Ritzbewegung hingegen, liegt ein hoher hydrostatischer Druckspannungszustand vor, wodurch die Rissbildung unterdrückt

wird und die Spannungen so hoch sein können, dass auch in Oxidkeramiken lokale plastische Verformung durch Versetzungsbewegung, Zwillingsbildung und Korngrenzgleiten möglich ist [202, 205].

Durch die Relativbewegung der sich berührenden Körper bei furchendem Verschleiß wird eine Reibkraft erzeugt. Diese Widerstandskraft gegen die Relativbewegung ergibt sich u.a. aus der Adhäsion der Gegenkörper, aus der Formänderung der Kontaktpartner und Energiedissipation durch z.B. Wärmeentwicklung und erfordert daher Energieaufwand, um die Relativbewegung fortzuführen. Der Reibwert μ_r quantifiziert diese Widerstandskraft, da er sich aus dem Verhältnis der entstehenden Tangential- zur Normalkraft ergibt (siehe Gleichung 1.1) [15]. In der Regel nimmt der Reibwert bei Furchung mit einer Diamantspritze mit zunehmender Härte des gefurchten Werkstoffs ab [12]. Im Vergleich der Hartstoffe WSC und AlZrO lässt sich allerdings Gegenteiliges beobachten - trotz der höheren Härte des WSC hat dieser Hartstoff auch einen höheren Reibwert (siehe Tabelle A.17 und Abbildung B.108). Da es bei der Furchung spröder Werkstoffe, wie den hier verwendeten Hartstoffen, auch zu Mikrobruchvorgängen kommt, wurde ein erweitertes Modell der Deformationskomponente der Reibung von ZUM GAHR vorgeschlagen. Neben der Härte und dem E-Modul spielt in diesem bruchmechanischen Modell auch die Bruchzähigkeit eine entscheidende Rolle [15, 206]. So erscheint es hier wahrscheinlich, dass sich im höheren Reibwert des WSC im Vergleich zum AlZrO die höhere Widerstandskraft des WSC gegen Verformung und Mikrobruchbildung widerspiegelt.

Wie zuvor gezeigt wurde, weist der Hartstoff AlZrO und aus diesem hergestellte Verbundwerkstoffe geringfügig schlechtere technologische Eigenschaften auf, als der Hartstoff WSC und Verbundwerkstoffe aus diesem. Der Hartstoff AlZrO hat jedoch einen sehr hohen Kostenvorteil gegenüber dem Hartstoff WSC. Im Jahr 2017 sind AlZrO-Hartstoffe in Bezug auf das Volumen etwa um den Faktor 15-35 günstiger als Hartstoffe aus WSC. Daher bieten sich die oxidischen Hartstoffe für Anwendungen an, bei denen das Preis-Leistungs-Verhältnis der eingesetzten Werkstoffe eine große Rolle spielt. Außerdem können für die Aluminium-Zirkoniumoxide martensitisch härtbare Fe-Basislegierungen als Matrixwerkstoff eingesetzt werden. Diese weisen im Vergleich zu Nickelbasislegierungen eine höhere Härte und einen höheren Widerstand gegen Furchungverschleiß auf, wodurch sich weitere Ressourceneffizienzpotentiale durch eine effektivere Materialausnutzung ergeben.

Kapitel 6

Technologische Anwendungen

Die in der vorliegenden Arbeit erhobenen wissenschaftlichen Erkenntnisse wurden nachfolgend auf die Herstellung technischer Produkte übertragen und z. T. in Zusammenarbeit mit industriellen Unternehmen umgesetzt. Dies erfolgte innerhalb des vom BMBF geförderten Projekts „SubsTungs - Substitution von Wolfram in Verschleißschuttschichten“ sowie in den vom BMWi geförderten AiF-Projekten „Entwicklung neuartiger hartstoffverstärkter Verschleißkomponenten für hochkomplexe Zerkleinerungsaufgaben“ und „Entwicklung eines innovativen Herstellungsverfahrens für hochfeste und dynamisch belastbare Gussteile mit Vibrationsunterstützung“. Vorrangig sind bei der technologischen Umsetzung die Probleme der Hartstoffbenetzung und -anbindung, sowie das Aufschwimmen der oxidischen Hartstoffe aufgrund des Dichteunterschiedes, zu überwinden. Die Verarbeitung der oxidischen Hartstoffe mittels Auftragschweißverfahren erfolgte innerhalb des Projektes SubsTungs durch die entsprechenden Projektpartner und wird nicht im Rahmen dieser Arbeit betrachtet. Es werden nachfolgend drei Verfahren zur Herstellung von Schichten (Sinterbeschichten, Schleuderinnenbeschichten und Thermisches Spritzen), sowie ein Verfahren zur Herstellung von Vollkörpern (Gießinfiltration) vorgestellt, um oxidische Hartstoffe als Verstärkung in Fe-Basismatrices einzubinden.

6.1. Sinterbeschichten

Das Sinterbeschichten (SintClad) wurde am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum entwickelt und kombiniert die Verdichtung von Werkstoffen mittels SLPS mit gleichzeitiger Aufbringung des Werkstoffs als Schicht auf ein metallisches Substrat. Dabei können Metallmatrix-Verbundwerkstoffe nicht nur bis nahe an die theoretische Dichte kompaktiert werden, sondern gleichzeitig als bis zu mehrere zentimeterdicke Schichten aufgebracht werden. Die teilflüssige Phase des Matrixwerkstoffs bewirkt hier beim Sintern, neben der Verdichtung des MMCs, eine Benetzung des Grundwerkstoffs. Dies führt nach der Erstarrung zu fest haftenden Verbindungen zwischen Substrat und Schicht, welche zusätzlich durch Interdiffusionsprozesse zwischen den beiden Werkstoffen verstärkt werden [37]. Dies wurde in Forschungsarbeiten von ÖZKAN et al. [38] und BLÜM et al. [39, 153] genutzt um z.B. Baggerzähne und Zerkleinerungswerkzeuge für Hammermühlen mit Verschleißschutzschichten zu panzern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bisher gezeigt, dass sich durch gezielte Anpassung der chemischen Zusammensetzung der Matrixlegierung (Aktivintern) Fe-Basis MMCs mit oxidischen Hartstoffen mittels SLPS verdichten lassen. Beim Sinterbeschichten niedrig-legierter Stahlsubstrate mit Werkzeugstählen führt der Gradient in der Kohlenstoffaktivität zwischen Beschichtungswerkstoff und Substrat zur Diffusion des Elements C aus der Schicht in das Substrat [39]. Dies wiederum führt im grenzflächennahen Bereich des Beschichtungswerkstoff zu einer lokalen Erhöhung der Solidustemperatur bzw. Verringerung des Flüssigphasenanteils bei gleicher Temperatur im Vergleich zum reinen SLPS. Daher muss bei Kaltarbeitsstählen die Temperatur zur Sinterbeschichtung etwas höher gewählt werden als beim SLPS. Durch den höheren Flüssigphasenanteil wird das Gefüge im Vergleich zum SLPS gröber und nähert sich dem eines Thixocastings oder eines feinstrukturierten Gussgefüges an [154].

Der benötigte erhöhte Flüssigphasenanteil ist für die Herstellung von MMCs mit oxidischen Hartstoffen aufgrund des hohen Dichteunterschieds zwischen Metallschmelze und Hartstoff von besonderer Bedeutung, da ein zu hoher Flüssigphasenanteil, wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt, zum Aufschwimmen der oxidischen Hartstoffe und einer unzureichenden Verdichtung führt. Es stellt sich daher also die Frage, ob es ein Prozessfenster gibt, in dem der Flüssigphasenanteil auf der einen Seite hoch genug ist, so dass eine ausreichende Verdichtung des MMCs und Benetzung des Substrats erreicht wird, dieser auf der anderen Seite aber nicht so hoch, dass die oxidischen Hartstoffe während des Sinterbeschichtungsprozesses aufschwimmen.

Als zu beschichtendes Substrat wurde ein 34MnB5 mit den Abmaßen 90 mm x 40 mm x 12 mm verwendet. Für diese Substratgeometrie wurde eine Sinterform aus Baustahl gefertigt, welche in der Abbildung B.136 a) dargestellt ist. Die Sinterform kann Pulver mit einer Schütthöhe von 10 mm fassen und das Substrat liegt an den Kanten etwa 2 mm auf. Vor der Sinterbeschichtung wurde die bei der Warmumformung des Substrats entstandene Oxidhaut mit einem Winkelschleifer entfernt und die Sinterform mit Zirkoniumoxidschlichte bestrichen, um einen direkten Kontakt zwischen Sinterform und Schmelze zu vermeiden. Nach der Trocknung der Schlichte wurde die Sinterform mit einer Pulvermischung aus ST1b und 10 Vol.-% AlZrO F120 befüllt. In die Sinterform, und damit auf die Pulverschüttung, wurde das Substrat gelegt. Der verbleibende Spalt zwischen der Sinterform und dem Substrat wurde erneut mit Zirkoniumoxidschlichte versiegelt. Anschließend wurde die Charge umgedreht in einen Sinterofen Typ Schmetz IU54/1F-2RV gestellt. In diesem erfolgte die Sinterbeschichtung in Feinvakuum für 30 min bei einer Aufheizrate von 10 K/min. Im Vergleich zu der in Kapitel 4.4.1 ermittelten optimalen Sintertemperatur bei der Verdichtung per SLPS musste die Temperatur um 10 °C erhöht werden, um eine ausreichende Benetzung des Substrats zu erreichen und die Effekte der Kohlenstoffdiffusion zu kompensieren.

Ein Foto der so hergestellten Verschleißschutzschicht ist in der Abbildung B.136 b) gezeigt. Die Schicht ist fest anhaftend und etwa 7 mm dick. Wie die REM-Aufnahme eines Querschliffs in Teilbild c) zeigt, sind die AlZrO-Hartstoffe homogen in der gesamten Schicht verteilt. In der Schicht ist die Porosität gering. Vereinzelt Poren können an der Grenzfläche zum Substrat beobachtet werden, welche auf die schon erläuterte Diffusion von Kohlenstoff aus dem Matrixmaterial in das Substrat zurückzuführen ist, wodurch der Flüssigphasengehalt nahe an der Grenzfläche abnimmt. In den Aufnahmen bei höherer Vergrößerung in den Teilbildern d) und e) ist eine vollständige Benetzung der oxidischen Hartstoffe und eine stoffschlüssige Anbindung der Schicht an das Substrat zu erkennen. Die Abbildung B.137 zeigt eine REM-Aufnahme mit EDX-Mappinganalyse am Übergang Schicht/Substrat und erlaubt eine Analyse der lokalen Elementverteilung. Die stoffschlüssige Anbindung ist demnach im Wesentlichen auf die Diffusion von Kohlenstoff aus dem Beschichtungsmaterial in das niedriger legierte Substrat zurückzuführen.

6.2. Schleuderinnenbeschichten

Das Schleuderinnenbeschichten stellt eine Möglichkeit dar, um die Innenwände von Rohren und Zylindern zu beschichten. Anwendung finden solche innen-beschichteten Zylinder z.B. in der Polymerverarbeitung, bei denen es durch Füllstoffe im Polymer zu Korrosion und abrasiven Verschleiß an den Werkzeugen kommt. Um diesen entgegenzuwirken werden u.a. Beschichtungen aus Metallmatrix-Verbundwerkstoffen eingesetzt, die aus einer Ni-Basismatrix und Wolframschmelzkarbiden bestehen. Das Aufbringen der Schicht erfolgt dabei durch partielles Aufschmelzen der Verbundwerkstoffkomponenten im Zylinderinneren bei gleichzeitiger Rotation des Zylinders mit hoher Geschwindigkeit. Die dabei entstehenden Zentrifugalkräfte von bis 100-facher Erdbeschleunigung führen zu einer gleichmäßigen Verteilung des teilflüssigen Beschichtungswerkstoffs an der Zylinderinnenwand und Verdichtung des Verbundwerkstoffs [26]. Aus den unterschiedlichen Dichten der einzelnen Phasen und den hohen Zentrifugalkräften resultiert jedoch eine Separation der Phasen, wobei Phasen mit hoher Dichte nach außen in Richtung des Substrats und Phasen geringerer Dichte nach innen separieren.

Zielstellung für diese Technologie war es eine zumindest teilweise Substitution der Wolframkarbide und der Nickelmatrix zu erreichen. Bei der Verwendungen von oxidischen Hartstoffen anstelle von Wolframkarbid für Schleuderinnenbeschichtungen, wird das Problem des Aufschwimmens der Oxide aufgrund ihrer geringen Dichte, welches schon in Kapitel 4.4 beschrieben wurde, durch die hohen Zentrifugalkräfte verstärkt. Während Wolframkarbide nach nach außen in Richtung des Substrats gedrückt werden, segregieren oxidische Hartstoffe nach innen und schwimmen auf dem teilflüssigen Material auf. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Lösung dieses Problems ein Konzept erarbeitet, um die Segregation der Oxidpartikel zu verhindern. Dazu werden vor der Schleuderbeschichtung Agglomerate hergestellt, die die oxidischen Hartstoffe beinhalten. Diese werden anschließend mit einer Matrixlegierung verarbeitet, welche die Agglomerate umschließt und einbindet. Die gemittelte Dichte der Agglomerate wurde dazu so angepasst, dass sie höher ist als die Dichte der Matrixlegierung, um eine Aufschwimmen der Agglomerate, und damit auch der Oxide, im Beschichtungsprozess zu verhindern.

Es war gefordert, dass die Agglomerate zu etwa 40 bis 50 Vol.-% aus Hartstoffen bestehen, um einen ausreichenden Verschleißschutz durch die resultierende Schicht zu gewährleisten. Um die geringe Dichte der oxidischen Hartstoffe in den Agglomeraten auszugleichen, war es notwendig Komponenten höherer Dichte den Agglomeraten hinzuzugeben. Hierzu bot sich Wolframkarbid mit einer Dichte von $\rho=15,6 \text{ g/cm}^3$ an, so dass auf die Verwendung von WC

nicht vollständig verzichtet werden konnte. Als Metallpulver kamen die Eisenbasislegierungen ST1 und X40MnCrMo19-17-1 (X40) zum Einsatz ($\rho \approx 7,4 \text{ g/cm}^3$). Zur Herstellung der Agglomerate wurden zunächst AlZrO-Partikel mit Metallpulver und Wolframkarbidpulver im Masseverhältnis 10/45/45 (AlZrO/Metallpulver/WC) gemischt. Zusammen mit der Dichte der AlZrO-Hartstoffe ($\rho = 4,7 \text{ g/cm}^3$) entspricht dies einer mittleren Dichte der Agglomerate von $9,0 \text{ g/cm}^3$ und einem Volumenverhältnis von 18,9/55,0/26,1 (AlZrO/Metallpulver/WC). Dies resultiert in einer 42 %-igen Substitution des Hartstoffs WC durch AlZrO, bei gleichem Hartstoffgehalt. Die hergestellten Agglomerate sind in der Tabelle A.22 zusammengefasst.

Die Pulvermischungen wurden mit einem Polymerbinder Mowital B20H und Ethanol vermengt und manuell zu Agglomeraten verarbeitet. Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme solcher Agglomerate ist in den Abbildungen B.138 a) und b) gezeigt. Die Agglomerate sind mechanisch stabil, jedoch zersetzt sich der Polymerbinder unter erhöhter Temperatur, was zu einer Destabilisierung der Agglomerate beim Schleuderbeschichten führt. Des Weiteren sind die Agglomerate nicht dicht. Dies kann zu einer erhöhten Restporosität nach dem Schleuderbeschichten führen, da eingeschlossene Gase nicht entweichen können. Aus diesen Gründen wurden die Agglomerate unter Ausbildung einer flüssigen Phase auf der jeweiligen Verdichtungstemperatur für 5 min vorverdichtet. Da die in den Agglomeraten enthaltene Fe-Legierung nur teilflüssig wird und die Hartstoffe AlZrO und WC im festen Zustand verbleiben, entspricht der Prozess weitestgehend dem Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS). Solch vorgesinterten Agglomerate sind in den Abbildungen B.138 c) und d) dargestellt. Neben der Verdichtung der Agglomerate führt das Sintern unter Vakuum zu einer Entgasung des Polymerbinders und der eingeschlossenen Luft, sowie zu einer Vorbenetzung der oxidischen Hartstoffe. Es wurden Agglomerate unterschiedlicher Größe hergestellt. Die Klassierung der Agglomerate mittels Sieben erfolgte erst nach der Vorverdichtung, da das Sintern zu einer Schrumpfung der Agglomerate führt, es jedoch zum anderen zur Konglomeration einzelner Agglomerate führen kann, wodurch sich die Agglomeratgröße ändert.

Die Abbildung B.139 a) zeigt beispielhaft einen Zylinder, dessen Innenwandung beschichtet wird. Die vorverdichteten Agglomerate wurden zusammen mit einer niedrigschmelzenden Ni-Basislegierung als Matrixmaterial mittels Schleuderbeschichten zu solchen Schichten verarbeitet. Die Verwendung einer niedrigschmelzenden Ni-Basislegierung war erforderlich, da diese bei der Schleuderbeschichtung in die flüssige Phase übergehen kann, die Agglomerate mit der höherschmelzenden Fe-Legierung jedoch fest und damit stabil bleiben. In den Abbil-

dungen B.139 b), c) und d) sind metallographische Querschliffe von Innenbeschichtungen mit Agglomeraten verschiedener Größen gezeigt. Die Beschichtung in Teilbild b) weist eine Dicke von etwa 3,0 mm auf. Sie ist jedoch stark porös und AlZrO-Partikel sind nur vereinzelt in der Schicht zu beobachten. Es kam hier während des Schleuderprozesses zu einer Auflösung der Agglomerate (auf 150-400 μm gesiebt), wodurch die Oxide aufgrund des Dichteunterschiedes zur flüssigen Matrixlegierung in Richtung der Oberfläche segregierten und folglich nicht eingebettet werden konnten.

In Folge dessen wurde im nächsten Versuch die Agglomeratgröße erhöht, indem ungesiebte Agglomerate eingesetzt wurden. Eine Aufnahme des Querschliffs der resultierenden Schicht mit den ungesiebt Agglomeraten ist in Teilbild B.139 c) gezeigt. Dadurch konnten erfolgreich Agglomerate mit oxidischen Hartstoffen in die Beschichtung eingebracht werden, jedoch entspricht die Größe der in der Schicht verbliebenen Agglomerate in etwa der Schichtdicke von 1,3 mm, wodurch die oxidischen Hartstoffe nur ungleichmäßig und in geringer Anzahl in der Schicht vorhanden sind.

Im nächsten Entwicklungsschritt (Teilbild d)) wurde sowohl die Agglomeratgröße auf 400-1000 μm , als auch die Metalllegierung in den Agglomeraten angepasst. Es kam der Stahl X40MnCrMoN19-17-1 zum Einsatz, der mit $T_{\text{Sol}}=1268\text{ }^{\circ}\text{C}$ [207] eine höhere Solidustemperatur als die Legierung ST1 ($T_{\text{Sol}}=1131\text{ }^{\circ}\text{C}$) aufweist. Durch die höhere Solidustemperatur der Metalllegierung in den Agglomeraten, soll die Auflösung dieser während des Schleuderprozess vermindert werden. Durch diese Anpassungen konnte die Anzahl an Agglomeraten und AlZrO-Partikeln in der Schicht deutlich erhöht werden. Die Agglomerate finden sich sowohl am unteren Rand der Schicht, in der Mitte, als auch an der Oberfläche. Dies zeigt, dass die mittlere Dichte der Agglomerate hinreichend genau auf die Dichte der Matrixlegierung angepasst wurde. Die Übersichtsaufnahme zeigt aber auch, dass in weiteren Entwicklungen die Agglomeratdichte erhöht werden sollte, welches durch ein höheres Agglomerat/Matrix-Verhältnis erreicht kann. Die oxidischen Hartstoffe weisen innerhalb der Agglomerate eine weitestgehend homogene Verteilung und eine gute Benetzung auf, wie die Abbildung B.140 illustriert. Es wurde eine EDX-Mappinganalyse durchgeführt um die entstehende Interdiffusion zwischen den Agglomeraten und der Ni-Basismatrix abbilden zu können und ebenfalls in der Abbildung B.140 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Interdiffusion auf den äußeren Bereich der Agglomerate begrenzt ist. In diesem etwa 50 μm breiten Diffusionssaum befinden sich sowohl Eisen als auch Nickel. Es kommt zusätzlich zu einer Anreicherung von Silizium in diesem Diffusionssaum. Die Hartstoffe WC und AlZrO bleiben in dem Agglomerat stabil.

6.3. Thermisches Spritzen

Der Begriff Thermisches Spritzen umfasst Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen mit Schichten mehrerer Millimetern Dicke. Dabei wird der Beschichtungswerkstoff in die schmelzflüssige Phase gebracht und mittels eines Zerstäubergases auf die Werkstückoberfläche geblasen. Die Verfahren eignen sich zur flächigen Beschichtung komplexer Geometrien mit vielfältigen Beschichtungsmaterialien. Beim Lichtbogendrahtspritzen (LiBo) liegt der Beschichtungswerkstoff in Drahtform vor. Während des Beschichtungsprozess wird dann zwischen den zwei elektrisch leitenden Drähten ein Lichtbogen gezündet und anschließend auf die Substratoberfläche beschleunigt [208].

Zusammen mit der Firma DURUM Verschleißschutz GmbH wurden im Rahmen dieser Arbeit Spritzdrähte entwickelt, die oxidische Hartstoffe beinhalten, diese per LiBo auf Stahlsubstrat abgeschieden und anschließend hinsichtlich der Mikrostruktur und den tribologischen Eigenschaften charakterisiert. Das Ziel dieser Entwicklung war es neuartige Spritzdrähte zu entwickeln, die vergleichbare tribologische Eigenschaften wie der konventionelle Draht AS812 (30 Cr%; 4,5% B; 1,6% Si; 1% Mn; Rest Fe; in Ma.-%) aufweisen, jedoch kostengünstigere Füllstoffe beinhalten. Es wird nachfolgend ein Spritzdraht bestehend aus Eisen und 28 Ma.-% Al_2O_3 (Fe- Al_2O_3) vorgestellt. Als Vergleichswerkstoffe kamen der Draht AS812 und ein unlegierter Baustahl (S235JR) zum Einsatz.

Die Beschichtungen wurden mit einem Lichtbogendrahtspritzsystem DURSPRAY 450 mit optimiertem ArcSprayJetOne-Lichtbogenspritzkopf bei automatischer Brennerführung durchgeführt. Die Anzahl der Decklagen betrug 20. Eine Übersicht der Spritzparameter ist in der Tabelle A. 23 gegeben. Mit dem neuentwickelten Draht Fe- Al_2O_3 wurde ein Auftragswirkungsgrad von 63,4 % erzielt (2,13 kg/h). Als Substrate wurden Flachproben aus S235JR der Abmaße 25,4 x 75 mm mit 5 mm Dicke genutzt. Die Substrate wurden vor den Beschichtungen mit Korund gestrahlt (Auftreffwinkel ca. 60°, Strahldruck 4 bar) und in einem Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt.

Die Proben wurden anschließend in Anlehnung an ASTM G65-Reibradtest [209], sowie ASTM G75-Millertest [210] tribologisch geprüft. Der Reibradtest erzeugt einen Drei-Körper-Abrasionsverschleiß durch anpressen des Probekörpers mit einer Normalkraft von 130 N gegen ein sich drehendes (200 U/min) Gummirad (60 ± 2 Shore A). In den Spalt zwischen Gummirad und Probe wird währenddessen ein Abrasiv (Quarzsand, 200 - 300 μm) mit 320 - 370 g/min

gefördert. Der Verschleißweg betrug 4309 m. Der Millertest ermöglicht die Messung der Abrasionsbeständigkeit von Werkstoffen in Feststoff-Flüssigkeitsgemischen. Dazu werden die Proben in einem Trog mit dem entsprechenden Feststoff-Flüssigkeitsgemisch (hier Quarzsand/Wasser im Gewichtsverhältnis 1:1) mit einer Normalkraft von 22,4 N eingetaucht und oszillierend bewegt ($s=200$ mm, $v=20$ m/min). Die Prüfung dauerte 3 x 2 h. Der Gewichtsverlust wurde nach jeweils 2 h ermittelt. Die Volumenverluste wurden anschließend durch Division der Massenverluste durch die jeweiligen Dichten ermittelt und auf den Referenzwerkstoff S235JR normiert. Die Messung der Härte der Schichten erfolgte von oben auf die angeschliffenen Schichten. Die Herstellung der Proben sowie die Durchführung der Versuche nach ASTM G65 und G75 erfolgten durch den Projektpartner.

In der Abbildung B.141 a) ist eine REM-Aufnahme der Schicht Fe-Al₂O₃ im Querschliff zusehen. Die Schicht ist etwa 320 µm dick, fest anhaftend und weist eine für thermisch gespritzte Schichten typische lamellare Struktur [211] mit einer geringen Anzahl an Poren und Rissen auf. Durch Kombination der Verfahren XRD (siehe Abbildung B.142) und EDX (siehe Abbildung B.141b)) konnten die entstanden Phasen identifiziert und dem Schichtgefüge zugeordnet werden. Das Gefüge besteht zum einen aus den eingebrachten Füllstoffen α -Fe (hell) und Al₂O₃ (dunkel), wobei der mittels Bildbinarisierung gemessenen Volumenanteil Al₂O₃ bei $34,3 \pm 4,3\%$ liegt und damit etwas niedriger als der Füllstoffanteil im Draht (43,63 Vol.-%). Zum anderen befindet sich Eisenmonoxid (FeO) in dem Schichtgefüge. Diese Eisenoxide entstehen zum einen während der Flugzeit der geschmolzenen Eisenpartikel durch Interaktion mit der umgebenden Atmosphäre. Dabei entsteht ein Oxidfilm auf der Oberfläche der Partikel, welcher beim Aufprall auf dem Substrat zerrissen wird. Zum anderen kommt es zu einer weiteren Oxidation des Eisens bis die abgeschiedene Lage von den nächsten auftreffenden Partikeln überdeckt wird [21, 212]. Die Makrohärte der Schicht beträgt 393 ± 79 HV0,1. Im Vergleich dazu hat die Referenzschicht AS812 eine deutlich höhere Makrohärte von 1128 ± 218 HV0,1, sowie der S235JR eine niedrigere Makrohärte von 223 ± 3 HV1 (siehe auch Abbildung B.143 und Tabelle A.24).

Die Abbildung B.144 visualisiert die normierten Volumenverluste der Proben nach den ASTM G65-Versuchen. Es zeigt sich, dass der Volumenverlust der thermisch gespritzten Fe-Al₂O₃ bei 43% und der Volumenverlust der kommerziellen Legierung AS812 bei 38% des Verlustes des unbeschichteten Baustahls liegen. Eine ähnliche Tendenz lässt sich in der Prüfung nach ASTM G75 beobachten (siehe Abbildung B.145). Nach den ersten 2 Stunden der Prüfung

weisen die beiden thermisch gespritzten Schichten 69% ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) bzw. 63% (AS812) des Volumenverlustes des S235JR auf. Dieses Verhältnis verbessert sich jedoch mit steigender Prüfzeit zugunsten der thermisch gespritzten Schichten auf 57% ($\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$) bzw. 45% (AS812). Dieser Effekt lässt sich wahrscheinlich durch die höhere Oberflächenrauheit der thermisch gespritzten Schichten im Vergleich zur gestrahlten S235JR-Substratoberfläche erklären, die zu einer Einlaufphase mit leicht erhöhtem Verschleiß bei den thermisch gespritzten Schichten führt.

Auffällig ist die annähernd gleich hohe Verschleißbeständigkeit der beiden thermisch gespritzten Schicht trotz der stark unterschiedlichen Makrohärten. Aufschluss über die wirkenden Mechanismen geben Analysen der Verschleißflächen. In der Abbildung B.146 sind Fotos der Werkstoffe nach der ASTM G65-Prüfung gezeigt. Eine rasterelektronenmikroskopische Analyse gekoppelt mit einem EDX-Mapping dieser Fläche der $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ -Probe wird in der Abbildung B.147 dargestellt. Ersichtlich ist, dass an den Stellen an denen kein Aluminiumoxid vorliegt, das Abrasiv Siliziumoxid an der Oberfläche vorliegt. Es kann hier in das weiche Eisen indentieren, bleibt dort haften und wirkt so als autogene Verschleißschuttschicht [213]. Letztendlich besteht die Oberfläche dann aus Al_2O_3 und in Fe haftendem SiO_2 , was die Verschleißbeständigkeit der $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nach der Einlaufphase verbessert.

Es konnte durch die dargestellten Versuche gezeigt werden, dass sich Verschleißschuttschichten aus Fe-Basis MMCs mit oxidischen Hartstoffen mittels Lichtbogendrahtspritzen herstellen lassen und diese selbst in unlegierter Variante (Verwendung von Reineisen) vergleichbare tribologische Eigenschaften wie eine kommerzielle hochlegierte Fe-Basis Hartlegierung aufweisen. Somit können diese neuartigen Schichten eine Alternative für kommerzielle Legierungen darstellen, bei denen die Kosten ein entscheidendes Kriterium wie die Werkstoffauswahl darstellen. Weitere Modifikationen der Schicht durch Anpassung der Metallmatrix, durch z. B. korrosionsbeständige oder ausscheidungshärtende Legierungen, erscheinen hier zudem möglich.

6.4. Gießinfiltration

Hammerbrecher sind Maschinen, die mit umlaufenden Zerkleinerungswerkzeugen (Zerkleinerungshämmer) mineralische Schüttgüter zerbrechen und damit zerkleinern. Die Werkzeuge unterliegen dabei hohem Prall- und Abrasionsverschleiß [214]. Als Verschleißteile müssen die Hämmer regelmäßig ausgetauscht werden, wobei der Austausch jeweils mit Maschinenstillstand

einhergeht. Ziel bei der Entwicklung neuer Hämmer ist es daher sowohl die Standzeiten zu verlängern, als auch die Fertigungskosten gering zu halten. Dabei werden an den Hammerkopf und das Hammerauge unterschiedliche Anforderungen bezüglich der Werkstoffeigenschaften (hohe Zähigkeit des Auges und hohe Verschleißbeständigkeit des Kopfes) gestellt, so dass hier eine Verbundbauweise sinnvoll ist. In Zusammenarbeit mit der HARDTOP Gießereitechnologie GmbH wurden Zerkleinerungshämmer entwickelt, die ein Komposit aus oxidischen Hartstoffen und einer metallischen Matrix darstellen, und anschließend im Einsatz getestet.

Durch Nutzung von Preformen können die Hartstoffe gezielt an kritischen hochverschleißbeanspruchten Stellen im Bereich des Hammerkopfes positioniert werden, ohne die Materialfestigkeit im Bereich des Hammerauges herabzusetzen. Die Entwicklung der Technologie zur Herstellung der Preformen aus oxidischen Hartstoffen und der Gießtechnologie erfolgte durch den Projektpartner und unterliegt damit dem Firmengeheimnis, ebenso wie die genaue Hartstoffauswahl. Im Rahmen dieser Arbeit galt es durch die Auswahl geeigneter Hartstoff-Metall-Kombinationen die Benetzbarkeit und Einbindung der Hartstoffe zu ermöglichen und diese zu analysieren.

Als Matrixmaterial wurde ein Manganhartstahl GX130MnCr16-1 ausgewählt. Im Unterschied zum Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche erfolgte der Abguss der Hämmer an Luftatmosphäre. Es ist in der Literatur bekannt, dass Sauerstoff einen großen Einfluss auf das reaktive Benetzungsverhalten von Metallen auf Oxidkeramiken hat [81]. Es galt daher zunächst zu untersuchen, wie sich der Sauerstoffpartialdruck auf die Reaktivität des Manganhartstahls auf Aluminium- und Zirkoniumoxid auswirkt. Dazu wurden ex-situ Benetzungsversuche wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben bei 1400 °C für eine Stunde durchgeführt, mit dem Unterschied, dass die Versuche in einem Al₂O₃-Rohr mit einer Aufheizrate von 4 K/min und unter Variation der Atmosphäre durchgeführt wurden. Es kamen dabei drei verschiedene Gase unter einem Druck von 100 mbar zum Einsatz: a) reduzierende Atmosphäre Ar mit 5 Vol.-% H₂ (nachfolgend nur als H₂ bezeichnet), b) mittlere Atmosphäre Ar mit 5 Vol.-% CO und 500 Vol. ppm CO₂ (CO/CO₂ 100/1) und c) oxidierende Atmosphäre Ar mit 5 Vol.-% CO und 5 Vol.-% CO₂ (CO/CO₂ 1/1).

In den Abbildungen B.148 und B.149 sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben nach den Versuchen dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass es nur bei der mittleren Atmosphäre (CO/CO₂ 100/1) zu einer Tropfenbildung auf beiden Substraten kam, mit Kontaktwinkeln $\omega \approx 90^\circ$ (siehe Abbildung B.150). Eine nachträgliche Verbrennungsgasanalyse

der Probe in der reduzierenden Atmosphäre (H_2) zeigte, dass der Kohlenstoffgehalt in dem Legierung X130MnCr16-1 nach dem Versuch stark reduziert war. Bei diesem Versuch kam es also zur Entkohlung des Materials durch Bildung von Methan [215], wodurch sich die Solidustemperatur zu höheren Werten verschiebt und ein Aufschmelzen bei der gegebenen Temperatur nicht stattfinden konnte. Im Gegensatz dazu, oxidierte die Metallprobe in der Atmosphäre CO/CO_2 1/1 so stark, dass ebenfalls keine Tropfenbildung möglich war.

Trotz teilweise fehlender Tropfenbildung konnten chemische Interaktionen zwischen den Metallkörpern und den Keramiksubstraten registriert werden. Da die Metalltropfen nach den Versuchen nicht fest anhafteten, war es möglich die Substrate in der Draufsicht zu untersuchen. In den Abbildungen B.151 und B.152 sind REM-Aufnahmen sowie EDX-Linienanalysen der Keramiksubstrate nach den Benetzungsversuchen in der Draufsicht gezeigt.

In der REM-Aufnahme B.151 a) sind nicht eindeutig Reaktionsprodukte nach dem Benetzungsversuch auf Al_2O_3 unter der Wasserstoffatmosphäre zu erkennen. Dennoch wurden vorrangig im Bereich der Kontaktfläche der beiden Materialien, sowie seitlich davon, die Legierungselemente Mn, Cr und Fe nachgewiesen. Dies ist wahrscheinlich auf Sublimation und Kondensation der Metalle zurückzuführen. Der Anstieg des Sauerstoffgehalts über der Kontaktfläche deutet allerdings wiederum die Bildung von Metalloxiden mit einer anderen Stöchiometrie als M_2O_3 (M=Metall) an.

Chemische Interaktionen lassen sich auf dem Al_2O_3 -Substrat nach dem Benetzungsversuch mit mittlerer Atmosphäre (CO/CO_2 100/1) eindeutig nachweisen (siehe Teilbild b)). Hier weist der Sauerstoffgehalt einen konstanten Verlauf mit ungefähr 60 At.-% über der Messlinie auf. Es zeigt sich die Bildung silizium- und manganreicher Oxide ausgehend von der Dreiphasenkontaktlinie. Dies deutet auf die Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre und Kristallisation der genannten Oxide am Al_2O_3 -Substrat hin. Die gemessenen Stöchiometrien sind nahe der Phasen Si_2O_3 und $MnSiO_3$. Bei Nutzung eines noch höheren Sauerstoffpartialdrucks (CO/CO_2 1/1, Teilbild c)) wird die Reaktion zwischen dem Metall und der Al_2O_3 -Keramik ausgeprägter. Auch hier geht die Bildung der Reaktionsprodukte von der Dreiphasenkontaktlinie aus. Hier dominiert die Bildung von Manganoxiden. Die EDX-Analyse deutet dabei auf die Stöchiometrien MnO und Mn_2O_3 hin.

Auch bei der Nutzung von Zirkoniumoxid als Substratwerkstoff steigt die Reaktivität zwischen dem Metall und der Keramik mit steigendem Sauerstoffpartialdruck an. Unter H_2 -Atmosphäre sind vereinzelt Mn- und Cr-reiche Oxide detektiert worden. Dieses befinden

sich jedoch voranging in der Mitte der Kontaktfläche, was darauf hindeutet, dass hier das Zirkoniumoxidsubstrat als Sauerstoffquelle fungiert.

Im Fall der CO/CO₂ 100/1-Atmosphäre lässt sich auf der Keramikoberfläche der Kontaktbereich des zunächst festen Probekörpers aus GX130MnCr16-1 und des anschließend gebildeten Schmelztropfens anhand der Form der Flächen unterscheiden. In der rechteckigen Fläche ist die Reaktion ausgeprägter. Hier haben sich vor allem Manganoxide nahe der Stöchiometrie Mn₂O₃ vom Randbereich aus gebildet. Zunächst scheint es etwas widersprüchlich, dass die Reaktion zwischen den Festkörpern extensiver sein soll, als zwischen der Keramik und der Metallschmelze, da die Diffusivität in der Schmelze höher ist und die Temperatur auch höher gewesen sein muss. Eine mögliche Erklärung könnte hier sein, dass die Ausbildung eines Tropfens verhindert, dass Gas zwischen die beiden Materialien gelangt und so weniger Sauerstoff an die Metall-Keramik-Grenzfläche geführt wird. Aufgrund der Oberflächenrauheiten zwischen den Festkörpern kann ein höher Gasaustausch vonstatten gehen, so dass die Metalllegierung stärker oxidieren und dadurch mit der Keramik reagieren kann.

Unter oxidierender CO/CO₂ 1/1 -Atmosphäre bildet sich flächendeckend Manganoxid auf der Metall-Keramik-Kontaktfläche. Etwa 13 At.-% Eisen und 35 At.-% Mangan lassen hier auf ein (Mn,Fe)O-Mischoxid schließen, was durch die vollständige Mischbarkeit der beiden Oxide FeO und MnO ermöglicht wird [216]. Vereinzelt werden auch chromreiche Oxide beobachtet.

Die dargestellten Versuche zeigen deutlich die Abhängigkeit der Grenzflächenreaktion zwischen Metall und Oxidkeramik vom umgeben Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}). Im Gegensatz zum Großteil der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche kann hier durch eine gezielte Anhebung des p_{O_2} auch eine Reaktion der Metallmatrix mit Aluminiumoxid erreicht werden, getrieben durch die hohe Sauerstoffaffinität aktiver Elemente. In dem hier dargestellten Fall sind dies vorrangig die Elemente Mangan und Silizium, was im Einklang mit der thermodynamischen Betrachtung aus Kapitel 5.1 ist, da diese Elemente thermodynamisch stabilere Oxide als die anderen beiden Legierungselemente Chrom und Eisen bilden. Nachfolgend soll ein auf Grundlage der gezeigten Ergebnisse hergestellter Demonstrator vorgestellt werden.

Die Abbildung B.153 a) zeigt die Hammermühle, für die die Demonstratoren entwickelt wurden und in der sie anschließend im Einsatz waren. Die Hammermühle wird insgesamt mit 18 Werkzeugen bestückt. In b) ist einer der Demonstratoren mit oxidischen Hartstoffen nach einem Durchsatz von 14669 t weißen Marmor dargestellt. Es ist eine erste Kantenverrundung am Kopf des Hammers zu erkennen. Die Funktionalität ist dadurch jedoch noch nicht

beeinträchtigt. Die fotografische Aufnahme in Teilbild c) zeigt einen metallographischen Schliff des Hammers. Die Entnahme ist in Teilbild b) gekennzeichnet. Der Schliff zeigt die Struktur des Einlegers und die daraus resultierende Verteilung der oxidischen Hartstoffe sowie die Infiltration dieser mit dem Manganhartstahl. Wie der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme des Gefüges in Teilbild d) zu entnehmen ist, werden die Hartstoffe durch einen verwendeten Binder zusammengehalten. Die Umschließung der Hartstoffe durch die Metallmatrix ist fast vollständig, aber nicht komplett porenfrei. Auf eine Analyse der Metall-Keramik-Grenzfläche muss hier aus Gründen des Firmengeheimnisses verzichtet werden, sie ist jedoch Analog zu den gezeigten Benetzungsversuchen zu bewerten.

Die neuentwickelten Zerkleinerungshämmer wurden vor der Betriebsgrenze aus dem Einsatz genommen, da gleichzeitig verbaute konventionelle Hämmer verschlissen waren. Bei einem solchen Wechsel wird durch den Anlagenbetreiber stets der gesamte Hammersatz ausgetauscht, auch um Unwuchten aufgrund unterschiedlicher Massen der Werkzeuge zu vermeiden. Es kann daher keine absolute Aussage zur Standzeit der Neuentwicklungen gemacht werden. Zudem ist zu bedenken, dass beim vorzeitigen Verschleiß einzelner Zerkleinerungswerkzeuge, wie es auch hier der Fall war, die weniger verschlissenen Werkzeuge die Arbeit für die verschlissenen mitübernehmen. Letztendlich wurde der Testeinsatz durch den Anlagenbetreiber und dem Bauteilhersteller positiv bewertet, da eine Standzeitverlängerung im Vergleich zu den Standardprodukten erreicht wurde.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Aus steigenden und stark schwankenden Rohstoffpreisen sowie einer z. T. unsicheren Versorgungslage für die deutsche Industrie, resultiert eine Triebkraft Werkstoffe mit einem geringeren Anteil an so genannten kritischen Rohstoffen zu entwickeln. Im Bereich des Verschleißschutzes von Werkzeugen z. B. für die Mineral- und Polymerverarbeitung werden häufig nickelbasierte Metallmatrix-Verbundwerkstoffe (MMC) mit einem hohen Anteil Wolframschmelzkarbiden (WSC) eingesetzt. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung abrasionsbeständiger MMCs mit alternativen Hartstoffen, um den kritischen und teuren Hartstoff WSC zu ersetzen. Dabei bietet sich zugleich die Möglichkeit martensitisch härtbare Fe-Basislegierungen zur Substitution der teuren und relativ weichen Ni-Basismatrizes zu berücksichtigen und so eine weitere Kosten- und Eigenschaftsoptimierungen zu erzielen. In diesem Kontext galt es zunächst alternative Hartstoffe zu evaluieren und Technologien zur stoffschlüssigen Einbindung dieser Hartstoffe in Fe-Basis MMCs zu entwickeln. Als mögliche alternative Hartstoffe wurden Hartstoffe aus eutektischem Aluminiumoxid-Zirkoniumoxid (AlZrO) sowie Siliziumkarbid (SiC) evaluiert. In der Literatur wird mehrfach die Steigerung der Verschleißbeständigkeit durch den Einsatz solcher alternativen ionisch-kovalenten Hartstoffe aufgeführt, insofern die Einbindung der Hartstoffe in die Fe-Basismatrix gelingt.

Eine wesentliche Rolle für die Herstellbarkeit und die resultierenden Eigenschaften partikelverstärkter MMCs spielt jedoch die Benetzbarkeit der Hartstoffe durch die Metallmatrixlegierung sowie die Anbindung der beiden Komponenten aneinander. Die Benetzbarkeit und die

Anbindung ist für Systeme bestehend aus Eisenlegierungen und Oxidkeramiken jedoch für gewöhnlich als schlecht zu beurteilen. Daraus resultieren in oxidpartikelverstärkten Fe-Basis MMCs bei Verdichtung ohne äußeren Druck hohe Restporositäten, eine schwache Partikel-Matrix-Anbindung und deshalb schlechte tribo-mechanische Eigenschaften. Daher stehen im Rahmen dieser Arbeit die bei der Herstellung der Verbundwerkstoffe ablaufenden Metall-Keramik-Interaktionen im Fokus des Interesses, wobei der Begriff der Interaktion die Benetzungsvorgänge und Grenzflächenreaktionen umfasst. Um den Kostenvorteil alternativer Hartstoffe gegenüber konventionellen Hartstoffen wie WSC zu erhalten, galt es in dieser Arbeit kostengünstigere Verfahren zu entwickeln, die die Benetzung fördern und eine stoffschlüssige Einbindung der alternativen Hartstoffe in Fe-Basismatrices ermöglichen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden zwei Herstellungsrouten entwickelt: die *Hartstoffmetallisierung* und das *Aktivintern*.

Bei der Technik der *Hartstoffmetallisierung* werden die Oberflächen der oxidischen Hartstoffe AlZrO metallisiert, indem sie mit einer dünnen Schicht überzogen werden, die eine bessere Benetzbarkeit aufweist als die ursprüngliche Hartstoffoberfläche. Im Falle der metastabilen SiC gilt es die Auflösung der Hartstoffe als Folge intensiver Reaktionen der Hartstoffe mit den Metallschmelzen zu unterbinden. Daher wurde untersucht, ob sich diese Schichten auch als Diffusionssperrschicht auf SiC-Partikeln eignen. Dazu notwendige Titanitridschichten (TiN) wurden durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf die Hartstoffe aufgebracht, bevor die eigentlichen Verbundwerkstoffe mittels Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS) hergestellt wurden. Die zur Hartstoffbeschichtung notwendige CVD-Anlage wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, konstruiert und aufgebaut.

Die Interaktionen idealisierter TiN/Hartstoff-Verbunde wurden zunächst grundlegend mit Hilfe TiN-beschichteter planarer Al₂O₃-, ZrO₂- und SiC-Substrate untersucht. Der Fokus lag insbesondere auf der thermischen Stabilität der Schichtverbunde, welche bei der Fertigung der MMCs von Bedeutung ist. Erhöhte Fertigungstemperaturen wurden durch Auslagerung der Schichtenverbunde bei 1200 und 1500 °C abgebildet. Es zeigte sich, dass das Titanitrid auch bei Temperaturen von 1500 °C fest auf Zirkoniumoxid haftet. Die chemische Interaktion beschränkt sich dabei auf eine geringfügige Sauerstoffaufnahme der TiN-Schicht, wobei das ZrO₂ die Sauerstoffquelle darstellt. Auf Al₂O₃ erweist sich die Schicht, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Werkstoffe, als weniger stabil. Nach Auslagerung der Schicht bei 1200 °C oder 1500 °C kommt es zu Delaminationen.

In einem nächsten Schritt wurden partikelförmige AlZrO-Hartstoffe beschichtet. Dabei wurden die Partikel diskontinuierlich durch Fluidisierung mit N₂-Gas umgewälzt, um eine gleichmäßige Beschichtung zu erreichen. Es zeigte sich außerdem eine große Abhängigkeit der abgeschiedenen Schichtdicken von der Hartstoffgröße, da sich die Oberfläche der Partikelschüttung umgekehrt proportional zu den Partikeldurchmessern verhält und es zu einem beinahe vollständigen Verbrauch der Präkursoren (TiCl₄ und NH₃) während des Durchlaufs durch die Partikelschüttung und den Reaktor kommt.

In Benetzungsversuchen konnte anschließend eine stark verbesserte Benetzbarkeit der TiN-beschichteten ZrO₂-Keramiken durch Fe-Basishartlegierungen, im Vergleich zum unbeschichteten Zustand, nachgewiesen werden. Zudem steigt durch die Oberflächenmetallisierung auch die Grenzflächenreaktivität zwischen der Metallschmelze und der Keramik. Es kommt zu einer Aufnahme von Kohlenstoff in die TiN-Schicht, wodurch sich Titankarbonitrid bildet. An der Schicht kristallisieren je nach verwendeter Fe-Legierung außerdem die Phasen M₃(B,C)₂ und VC an.

Auf Siliziumkarbid erwiesen sich die TiN-Schichten als thermisch nicht stabil. Es zeigte sich zwar, dass die TiN-Schicht die Auflösung des Hartstoffs verhindert, insofern die Schicht intakt bleibt. Aufgrund großer Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von SiC und TiN kommt es jedoch zu häufigen Schichtdelaminationen, wodurch Teile der Hartstoffoberflächen ungeschützt sind und so ausgehend von diesen Stellen die Auflösung der Hartstoffe eintritt. Der Hartstoff SiC wurde infolgedessen in nachfolgenden Untersuchungen nicht weiter betrachtet.

Das *Aktivintern* beruht auf einer Modifikation der Matrixlegierung, um das Benetzungsverhalten dieser auf oxidischen Hartstoffen zu verbessern. Das Prinzip baut auf der Technologie des Aktivlötens auf und wurde hier auf Legierungen zum Supersolidus-Flüssigphasensintern übertragen. Die Legierungen werden dahingehend modifiziert, dass die Sauerstofflöslichkeit der Schmelze erhöht wird und Elemente mit einer hohen Sauerstoffaffinität und einer möglichst hohen Aktivität hinzulegiert werden (sogenannte Aktivelemente). Interaktionen zwischen dem keramischen Substrat und den Aktivelementen in der metallischen Schmelze sollen zu einer Senkung der Grenzflächenenergie und damit zu einer Reduzierung des Kontaktwinkels führen. Auf Grundlage dieser Richtlinien zum Legierungsdesign wurden die zwei Fe-Basishartlegierungen X300CrVMoB13-10-3-2 (ST1) und X340CrVMoB12-10-1-1 (ST1b) entwickelt. Mit Hilfe von in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen konnte gezeigt wer-

den, dass das Benetzungsverhalten der Hartlegierungen auf den Hartstoffen Al_2O_3 und ZrO_2 durch die Legierungsanpassung im Vergleich zur Referenzlegierung X210CrNiBMo10-4-2-2 (X210) verbessert wird. Der grundlegende Einfluss der Legierungselemente B, Cr, Ni und V in Fe-C basierten Hartlegierungen auf das Benetzungsverhalten auf Al_2O_3 und ZrO_2 wurde systematisch mit Hilfe von Laborversuchen ermittelt und mit thermodynamischen Berechnungen verglichen. Es zeigte sich dabei ein positiver Einfluss der Legierungselemente Cr, Ni und V auf das Benetzungsverhalten. Das Element Vanadium erhöht zudem die Adhäsion der erstarrten Schmelze auf Zirkoniumoxid. Das Element Bor verschlechtert das Benetzungsverhalten der Fe-Legierung insbesondere auf ZrO_2 . Hinsichtlich der Benetzbarkeit der Hartstoffe Al_2O_3 und ZrO_2 lässt sich im Vergleich der Keramiken kein eindeutiger Trend feststellen. Es zeigt sich jedoch bei den Versuchen unter Feinvakuum eine höhere Reaktivität der Fe-Legierungen mit Zirkoniumoxid als mit Aluminiumoxid. Dies wird auf die Fähigkeit des ZrO_2 zurückgeführt Sauerstoffstellen bilden zu können. Dadurch kann das Zirkoniumoxid Sauerstoff an das Metall abgeben ohne zu Dissoziieren und ermöglicht so die Bildung von Metalloxiden an der Metall-Keramik-Grenzfläche. Je nach Metall- ZrO_2 -System und Versuchsbedingungen konnten aufgrund dessen feste stoffschlüssige Verbindungen zwischen den beiden Werkstoffen beobachtet werden.

Neben der schlechten Benetzbarkeit der oxidischen Hartstoffe durch Fe-Basissschmelzen, stellt auch der Dichteunterschied zwischen den beiden Komponenten eine technologische Herausforderung dar, da die Hartstoffe als Folge von Buoyancy-Kräften zum Aufschwimmen neigen. Fe-Basis MMCs mit 10 Vol.-% AlZrO-Hartstoffen wurden mittels SLPS hergestellt. Es konnten Temperaturfenster evaluiert werden, bei denen ausreichend Flüssigphase durch die Metallmatrix gebildet wird, um die Hartstoffe zu benetzen und den Werkstoff zu verdichten, die Viskosität der teilflüssigen Schmelze aber hoch genug ist, um ein Aufschwimmen der Hartstoffe zu verhindern. Es konnte zudem gezeigt werden, dass es mit den beiden Methoden *Hartstoffmetallisierung* und *Aktivintern* gelingt die Porosität in den Hartverbundwerkstoffen bei der Verdichtung mittels SLPS zu senken, was sich wiederum positiv auf die Biegebruchfestigkeit der MMCs auswirkt. Die Kombination einer Aktivsinterlegierung zusammen mit metallisierten Hartstoffen bringt jedoch keinen weiteren Vorteil.

Die Biegefestigkeit der Fe-Basis MMCs mit oxidischen Hartstoffen stellt sich im Vergleich zu einer vergleichbaren NiBSi-Legierung mit 10 Vol.-% WSC als geringer dar. Dies kann zum einen auf die höhere Biegefestigkeit der NiBSi-Legierung im Vergleich zu den Fe-Legierungen

zurückgeführt werden. Zum anderen erfolgt die Rissausbreitung bei Nutzung der oxidischen Hartstoffe entlang der Keramik-Metall-Grenzfläche. Diese Grenzflächen stellen demnach die Schwachstelle der Verbundwerkstoffe dar, welches nicht durch Beschichtung der Hartstoffe mit TiN verbessert wird. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Nutzung von WSC zu einem transkristallinen Spaltbruch der Hartstoffe, was durch den Diffusionssaum zwischen den Hartstoffen und der Metallmatrix ermöglicht wird.

Idealisierte technologischen Eigenschaften der oxidischen Hartstoffe wurden vergleichend zu den WSC mittels instrumentierter Eindringprüfung, Nanoritzversuchen und der Palmqvist-Methode erhoben. Hinsichtlich des Indentations- und Ritzverhaltens weisen die AlZrO ein ähnliches Verhalten wie die WSC auf. Die gemessene Härte und die Bruchzähigkeit der Hartstoffs AlZrO sind etwas geringer als die der WSC, jedoch deutlich oberhalb gängiger Abrasive. Im Nanoritzversuch ist das Verhältnis von Mikrospanen zu Mikropflügen bei beiden Hartstoffen ähnlich groß. Hinsichtlich der technologischen Eigenschaften bleiben die AlZrO-Hartstoffe und daraus hergestellte Verbundwerkstoffe damit hinter den WSC geringfügig zurück. Aufgrund des hohen Kostenvorteils der oxidischen Hartstoffe (bezogen auf das Volumen um etwa den Faktor 15 bis 35 günstiger, Stand 2017) bieten sich diese daher für Anwendungen an, bei denen das Preis-Leistungs-Verhältnis der eingesetzten Werkstoffe eine große Rolle spielt. So können die AlZrO die WSC in manchen Anwendungen substituieren, oder aber für Anwendungen eingesetzt werden, bei denen bisher keine Wolframschmelzkarbide aufgrund des hohen Preises eingesetzt wurden. Zudem erlauben die AlZrO-Hartstoffe die Nutzung einer kostengünstigeren Fe-Basislegierung als Matrixwerkstoff. Aufgrund der martensitischen Härtebarkeit können diese im Vergleich zu Ni-Basislegierungen eine höhere Härte erreichen und daher bei Furchungverschleiß einen höheren Verschleißwiderstand bieten.

Die gewonnen Erkenntnisse wurden abschließend auf vier verschiedene technologische Anwendungen und Verarbeitungstechnologien (Sinterbeschichten, Schleuderinnenbeschichten, Thermisches Spritzen und Gießinfiltration), z. T. in Zusammenarbeit mit industriellen Unternehmen, übertragen. Beim Sinterbeschichten konnte die SLPS-Technologie genutzt werden um mehrere Zentimeter dicke Schichten aus den oxidpartikelverstärkten Fe-Basis MMCs auf Stahlsubstrate aufzutragen. Bei der Schleuderinnenbeschichtung galt es vorrangig die Problematik der Segregation der Oxidpartikel aufgrund der hohen wirkenden Zentrifugalkräfte und Dichteunterschiede zwischen den oxidischen Hartstoffen und der Metallschmelze zu überwinden. Dies wurde erreicht, indem Agglomerate mit angepasster Dichte hergestellt

wurden, welche die oxidischen Hartstoffe beinhalten und sich während der Herstellung der Verschleißschuttschicht nicht bzw. nur geringfügig auflösen. Beim thermischen Spritzen zeigen sich die Problematiken der Benetzung und Segregation nicht. Mit dieser Methode lassen sich die oxidischen Hartstoffe ohne Technologieanpassung in Verschleißschuttschichten einbringen. Die Gießinfiltration ermöglicht die Positionierung von Einlegern, bestehend aus oxidischen Hartstoffen, gezielt an hochverschleißbeanspruchten Stellen im Bereich des Kopfes von Zerkleinerungswerkzeugen für die Mineralverarbeitung. Im realen Betrieb konnte hierdurch eine Standzeitverlängerung im Vergleich zu konventionellen Zerkleinerungshämmern erreicht werden.

Kapitel 8

Ausblick

Es konnte in dieser Arbeit ein Beitrag zur Substitution von Verbundwerkstoffen aus Wolframschmelzkarbiden und Nickelhartlegierungen und damit zur Steigerung der Ressourceneffizienz geleistet werden. Um das Ziel der vollständigen Substitution der genannten Verbundwerkstoffe langfristig zu erreichen, bedarf es jedoch weiterer Forschungsarbeiten.

Aus technologischer Sicht gilt es denn Übertrag der entwickelten alternativen Werkstoffe in die industrielle Praxis weiter voranzutreiben. Das Sinterbeschichten von Fe-Basis MMCs wird bisher noch nicht industriell eingesetzt. Hier muss also zunächst ein Übertrag des Sinterbeschichtens in die industrielle Praxis erfolgen. Bei der Schleuderinnenbeschichtung erwies sich die Einbringung der AlZrO-Partikel, über die vorherige Herstellung von Agglomeraten mit angepasster Dichte, als technisch umsetzbar. Um die so innenbeschichteten Zylinder zu einem technologisch anwendbaren Produkt zu überführen, bedarf es einer Erhöhung der Agglomeratdichte in der Verschleißschuttschicht. Die thermisch gespritzte Schicht mit Aluminiumoxidpartikeln zeigte sich vielversprechend hinsichtlich der Verschleißergebnisse. Eine Anwendung auf technologische Applikationen kann hier direkt durch den Fülldrahthersteller erfolgen. Die Zerkleinerungshämmer mit gezielt eingebrachten Einlegern aus Oxidpartikeln hatten erste erfolgreiche Ergebnisse im realen Betrieb geliefert. Diese Ergebnisse müssen nun durch weitere Testreihen validiert werden. Die industriell am weitesten verbreitete Technologie zur Panzerung von Oberflächen mit Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffen stellt das Auftragschweißen dar. Um oxidische Hartstoffe für das Auftragschweißen nutzbar zumachen, gilt es Technologien zu entwickeln, die

das Aufschwimmen der Hartstoffe im Schmelzbad als Folge von Buoyancy-Kräften verhindern. Bezüglich der Benetzung von Aluminium- und Zirkoniumoxid durch Fe-Legierungen konnten einige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Dennoch stellen sich viele weitere wissenschaftliche Fragestellungen zum Einflusses der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten. Insofern es das jeweilige Verarbeitungsverfahren aus technischer und ökonomischer Sicht zulässt, scheint hier das Legieren mit noch sauerstoffaffineren Übergangsmetallen wie z. B. Titan und Zirkonium interessant, um die Benetzung weiter zu verbessern. Ebenso erscheint eine systematische Untersuchung zum gekoppelten Einfluss mehrerer Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten von Fe-Legierungen als sinnvoll. Bekannt ist zum Beispiel aus dem Bereich des Aktivlötens der aktivitätssteigernde Einfluss von Indium auf Titan in Ag-Cu-Ti Loten, was wiederum das Benetzungsverhalten verbessert [217]. Ähnliche Effekte sind wahrscheinlich auch in Fe-Legierungen möglich. Berechnungsmethodiken wie CALPHAD erlauben dazu eine thermodynamische Betrachtung, um gezielt Legierungselemente auszuwählen. In der Literatur ist zudem der positive Effekt von gezielt eingestellten Sauerstoffpartialdrücken auf das Benetzungsverhalten metallischer Schmelzen auf Oxidkeramiken bekannt. Der positive Effekt auf die Grenzflächenreaktivität wurde auch im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. In-situ Benetzungsversuche und Sinterversuche (SLPS) mit gezielt eingestellten Sauerstoffpartialdrücken lassen sich dazu kombinieren. Wahrscheinlich lassen sich auf diesem Wege Benetzbarkeit, Metall-Keramik-Haftung und Hartstoffgehalt weiter steigern.

Während die Benetzung oxidischer Hartstoffe durch eisenbasierte Hartlegierungen mithilfe der Hartstoffbeschichtung mit Titanitrid stark verbessert werden konnte, konnte die Auflösung von SiC-Partikeln durch die gleiche Beschichtung nicht verhindert werden. Die CVD-Technologie stellte sich als ein geeignetes Verfahren dar, um die Hartstoffe mit einer Diffusionssperrschicht zu ummanteln. Es ist jedoch notwendig andere Beschichtungswerkstoffe zu evaluieren. Hier bieten sich mehrlagige Schichtsysteme mit gradierten Eigenschaften an, um die thermischen induzierten Spannungen und die damit verbundenen Schichtdelaminationen zu reduzieren.

Anhang A

Tabellen

Tabelle A.1.1: Eigenschaften ausgewählter Hartstoffe gemäß [20, 46, 218, 219], *: eigene Messung, **: gemäß einfacher Mischungsregel

Hartphase / Hartstoff	Kristallstruktur	Mikrohärt in HV	E-Modul in MPa	Dichte in g/cm ³	Schmelzpunkt in °C	Therm. Ausd.koeff. in 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Diamant	kub.	7500 - 10000	800 - 1000	3,5	—	—
cBN	kub.	5000 - 8000	660 - 800	2,2 - 3,5	2730 - 3027	1,0 - 6,0
Fe ₂ B	tetr.	1900 - 2100	330 - 340	—	—	—
Fe ₃ (B,C)	ortho.	1100 - 1600	230 - 280	—	—	—
Fe ₂₃ (B,C) ₆	kub.	1000 - 1300	270 - 274	—	—	—
Mo ₃ B ₂	tetr.	2300	—	9,0	2240	—
Cr ₃ C ₂	ortho.	1300 - 2280	370 - 400	6,7	1810 - 1900	10,3 - 11,7
Cr ₇ C ₃	hex.	1600 - 2400	350 - 373	6,7 - 6,9	1780	10,6
Cr ₂₃ C ₆	kfz.	1000 - 1800	—	7,0	1520	10,1
SiC	hex.	2169 - 4000	480	3,2	2200 - 2760	4,8 - 5,7
TiC	kfz.	2800 - 3200	259 - 460	4,9	3067 - 3180	7,4 - 7,7
VC	kfz.	2094 - 2950	280 - 422	5,5 - 5,7	2734 - 2830	6,5 - 7,2
WC	hex.	2080 - 2400	670 - 720	15,7	2735 - 2880	5,2 - 7,3
WSC	hex. WC+W ₂ C	2000 - 3500	—	15,7 - 16,2	2735	11,2 - 11,4
TiN	kfz.	2300 - 2800	250 - 260	5,2 - 5,4	2950	9,3 - 9,4
Al ₂ O ₃	hex.	1800 - 2200	400	4,0	2043 - 2050	8,0 - 8,6
AlZrO	hex. Al ₂ O ₃ , tetr.+mono. ZrO ₂ *	1937	—	4,7	1890	8,9**
SiO ₂	tri.	1000 - 1260	50 - 114	2,1 - 2,3	1373 - 1722	0,4 - 0,8
	kub.	1200	163 - 180	5,6 - 5,7	2687 - 2750	7,5 - 10,5
ZrO ₂	mono.	1000 - 1500	170 - 240	5,6 - 5,8	2677 - 2690	9 - 10,5
	tetr.	400 - 1650	205	5,6 - 6,1	2680 - 2700	10,0

Tabelle A.2.: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen; X210 gemäß RÖTTGER et al. [137]; ST1 und ST1b gemäß OES; NiBSi und NiCrSiFeB gemäß Datenblätter [220, 221]

Legierung	C	B	Cr	V	Mo	Mn	Ni	Si	Cu	P+S	Fe
X210	2,12	3,54	11,96	0,09	3,28	0,15	3,95	2,01	1,17	0,12	Rest
ST1	3,01	2,24	12,75	9,53	2,52	0,52	0,59	0,57	0,06	0,08	Rest
ST1b	3,37	0,99	11,94	9,96	1,07	0,64	0,60	0,44	0,06	0,05	Rest
NiBSi	0,03	3,00	–	–	–	–	Rest	3,00	–	–	–
NiCrSiFeB	0,80	3,50	16,00	–	–	–	Rest	4,30	–	–	4,50

Tabelle A.3.: Umrechnung der Partikelgröße nach FEPA-Standard 42-1:2006

FEPA-Standard 42-1:2006	F16	F24	F46	F80	F120	F150
Durchschnittliche Partikelgröße	1230 µm	745 µm	370 µm	185 µm	109 µm	82 µm

Tabelle A.4.: Verwendete Parameter zur Abscheidung der TiN-Schichten mittels CVD

Probenbezeichnung	Substrat	m in g	T in °C	p in mbar	$\dot{V}$ TiCl ₄ in cm ³ /min	$\dot{V}$ NH ₃ in cm ³ /min	$\dot{V}$ N ₂ in cm ³ /min	t in min	Umwäl- zung
TiN-Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ planar	–	800	12 - 15	33	60	100	60	–
TiN-ZrO ₂	ZrO ₂ planar	–	800	12 - 15	33	60	100	60	–
TiN-SiC	SiC planar	–	800	12 - 15	33	60	100	60	–
TiN-AlZrO-F24	AlZrO Part. F24	100	800	60 - 80	33	60	100	60	–
TiN-AlZrO-ung.-F24	AlZrO Part. F24	100	800	30 - 50	33	60	100	60	6x
TiN-AlZrO-ung.-F120	AlZrO Part. F120	100	800	100 - 120	33	60	100	60	6x
TiN-SiC-ung.	SiC Part. F16	50	800	29 - 38	33	60	100	60	6x
TiN-SiC-ung.-3x	SiC Part. F16	50	800	29 - 38	33	60	100	60	6x

Tabelle A. 5.: Verwendete Parameter zur Abscheidung der Ti-Schichten mittels PVD

Probenbezeichnung	Substrat	$T_{Substmat}$ in °C	p_{Ar} in mbar	U in V	I in A	Q in Ah	t in min
Ti-Al2O3	Al2O3 planar	290	$3 \cdot 10^{-4}$	30	90	30	20
Ti-ZrO2	ZrO2 planar	290	$3 \cdot 10^{-4}$	30	90	30	20
TiSiC	SiC planar	290	$3 \cdot 10^{-4}$	30	90	30	20

Tabelle A. 6.: Chemische Zusammensetzung der hergestellten Laborlegierungen gemessen mittels Funkenspektrometrie, LE = Hauptlegierungselement

Legierung	C in Ma.-%	B in Ma.-%	Cr in Ma.-%	Ni in Ma.-%	V in Ma.-%	C in At.-%	LE in At.-%
X300	3,00	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	12,57	< 0,01
X300B1	3,12	0,79	< 0,01	< 0,01	< 0,01	12,65	3,56
X300B2	3,18	1,67	0,03	< 0,01	< 0,01	12,47	7,28
X300Cr4	3,06	< 0,01	4,07	< 0,01	< 0,01	12,76	3,92
Xr300Cr8	2,96	< 0,01	8,16	< 0,01	< 0,01	12,35	7,87
X300Ni4	3,15	< 0,01	< 0,01	4,33	< 0,01	13,16	3,70
X300Ni8	3,00	< 0,01	< 0,01	8,98	< 0,01	12,62	7,73
X300V4	3,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	4,06	12,57	4,00
X300V7	2,98	< 0,01	< 0,01	< 0,01	6,50	12,42	6,39

Tabelle A.7.: Übersicht der durchgeführten Ritzversuche und der gewählten Ritzparameter

Analyse	Probe	Normalkraft in mN	Ritzgeschwindigkeit in $\mu\text{m}/\text{min}$	Ritzlänge in μm	Anzahl Ritze
Ermittlung von R_d und μ_r in den Matrices	X210+AlZrO.1120	100	500	250	3
		150	500	250	3
		200	500	250	3
	ST1+AlZrO.1200	100	500	250	3
		150	500	250	3
		200	500	250	3
	ST1b+AlZrO.1200	100	500	250	3
		150	500	250	3
		200	500	250	3
	NiBSi+WSC.1050	100	500	250	3
		150	500	250	3
		200	500	250	3
Ermittlung von R_d und μ_r in den Hartstoffen	ST1b+AlZrO.1200	100	500	50	3
		150	500	50	3
		200	500	50	3
	NiBSi+WSC.1050	100	500	50	3
		150	500	50	3
		200	500	50	3
Betrachtung der Abrasionsmechanismen in den Matrices	X210+AlZrO.1120	500	500	250	1
	ST1+AlZrO.1200	500	500	250	1
	ST1b+AlZrO.1200	500	500	250	1
	NiBSi+WSC.1050	500	500	250	1
	ST1b+AlZrO.1200	500	500	250	1
	NiBSi+WSC.1050	500	500	250	1
Betrachtung der Abrasionsmechanismen in den Hartstoffen	ST1b+AlZrO.1200	100	500	100	3
	NiBSi+WSC.1050	100	500	100	3
	ST1b+AlZrO.1200	100	500	100	3
	NiBSi+WSC.1050	100	500	100	3

Tabelle A.8.: Mittels DTA bestimmte Solidus- (T_{SOL}) und Liquidustemperaturen (T_{LIQ}) und deren Differenz ($\Delta T_{LIQ-SOL}$), sowie mittels Sinterexperimente bestimmte optimale Sintertemperaturen der Legierungen (OST) und optimale Sintertemperaturen mit 10 Vol.-% AlZrO Hartstoffen F120 (OST_{AlZrO}) und mit einem Dilatometer bestimmte mittlere thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{th,400-1000}^{\circ C}$

Legierung	T_{SOL} in °C	T_{LIQ} in °C	$\Delta T_{LIQ-SOL}$ in °C	OST in °C	OST _{AlZrO} in °C	$\alpha_{th,400-1000}^{\circ C}$ in $10^{-6}K^{-1}$
X210	1050,4	1244,8	194,4	1140	1120	7,6
ST1	1131,1	1278,7	147,7	1180	1200	5,5
ST1b	1148,4	1222,2	73,9	1160	1200	9,3
NiBSi	1018,0	1140,2	122,2	1030	1050	–
NiCrSiFeB	951,7	1066,2	114,5	1010	1010	–

Tabelle A.9.: Ergebnisse der Messungen zur Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung

Legierung	Vol. Mittelwert in µm	Spezifische Oberfläche in m ² /g	$d(0.1)$		$d(0.5)$		$d(0.9)$	
			in µm		in µm		in µm	
X210	166,43	0,084	31,27		134,33		320,25	
ST1	111,96	0,094	30,07		110,59		202,00	
ST1b	114,35	0,103	27,48		107,75		218,62	

Tabelle A. 10.: Absolute und relative Dichte der Legierungen ST1 und ST1b in Abhängigkeit der Sinter Temperatur

Sinter Temperatur in °C	Absolute Dichte in g/cm ³		Relative Dichte in %	
	ST1	ST1b	ST1	ST1b
1140	7,02 ± 0,02	6,18 ± 0,30	95,08 ± 0,30	83,95 ± 3,78
1160	7,29 ± 0,01	7,35 ± 0,15	98,67 ± 0,15	99,80 ± 0,19
1180	7,34 ± 0,01	7,31 ± 0,06	99,42 ± 0,06	99,30 ± 0,04
1200	7,37 ± 0,01	7,32 ± 0,08	99,77 ± 0,08	99,37 ± 0,02
1220	7,37 ± 0,01	7,28 ± 0,12	99,70 ± 0,12	98,84 ± 0,01
1240	7,35 ± 0,01	7,05 ± 0,07	99,51 ± 0,07	95,74 ± 0,04

Tabelle A. 11.: Gemessene Kontaktwinkel bei stufenweise steigender Temperatur, der Abstand zwischen zwei Haltestufen beträgt 20 °C

Legierung	Temperaturintervall	Substrat	1. Stufe	2. Stufe	3. Stufe	4. Stufe	5. Stufe	6. Stufe
ST1	1140 °C - 1240 °C	ZrO ₂	-	-	-	130°	111°	124°
		Al ₂ O ₃	-	-	-	110°	100°	98°
ST1b	1140 °C - 1240 °C	ZrO ₂	-	-	-	120°	117°	120°
		Al ₂ O ₃	-	-	-	111°	101°	101°
X210	1060 °C - 1160 °C	ZrO ₂	-	-	-	122°	128°	128°
		Al ₂ O ₃	-	-	-	123°	120°	112°
NiBSi	970 °C - 1070 °C	ZrO ₂	-	-	136°	136°	136°	136°
		Al ₂ O ₃	-	-	136°	139°	143°	140°
NiCrSiFeB	1010 °C - 1110 °C	ZrO ₂	-	-	-	-	-	-
		Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-

Tabelle A.12.: Gemessene Kontaktwinkel in Abhängigkeit der Haltezeit bei der jeweiligen OST_{AlZrO} (siehe A.8)

Legierung	Substrat	Kontaktwinkel nach							
		0 min	5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min	
ST1	Al ₂ O ₃	104°	101°	97°	98°	98°	98°	97°	
	ZrO ₂	110°	123°	128°	12°	126°	124°	125°	
ST1b	Al ₂ O ₃	114°	111°	105°	103°	103°	103°	103°	
	ZrO ₂	113°	118°	118°	118°	118°	120°	120°	
X210	Al ₂ O ₃	114°	114°	114°	114°	113°	112°	111°	
	ZrO ₂	134°	136°	137°	139°	139°	140°	138°	
NiBSi	Al ₂ O ₃	140°	140°	140°	136°	136°	137°	137°	
	ZrO ₂	140°	139°	139°	140°	141°	141°	141°	
NiCrSiFeB	Al ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–	–	
	ZrO ₂	–	–	–	–	–	–	–	

Tabelle A.13.: Mittels Bildanalyse bestimmte Porosität und mittlere Porengröße der gesinterten MMCs

Probenbezeichnung	Legierung	Hartstoff 10 Vol.-%	Hartstoffe beschichtet	Sintertemp. in °C	Porosität in %	Durchschnittl. Porengröße in μm^2
X210+AlZrO	X210	AlZrO F120	–	1080	3,08	721,8
	X210	AlZrO F120	–	1100	2,33	623,7
	X210	AlZrO F120	–	1120	2,04	660,9
	X210	AlZrO F120	–	1140	6,97	1698,4
X210+AlZrO+TiN	X210	AlZrO F120	TiN	1120	0,10	154,6
	ST1	AlZrO F120	–	1160	1,60	534,2
	ST1	AlZrO F120	–	1180	0,59	446,7
	ST1	AlZrO F120	–	1200	0,30	317,9
ST1+AlZrO	ST1	AlZrO F120	–	1220	0,84	479,1
ST1+AlZrO+TiN	ST1	AlZrO F120	TiN	1200	0,01	170,2
	ST1b	AlZrO F120	–	1160	5,35	555,2
	ST1b	AlZrO F120	–	1180	0,86	340,0
	ST1b	AlZrO F120	–	1200	0,18	264,8
ST1b+AlZrO+TiN	ST1b	AlZrO F120	TiN	1200	0,01	161,4
	NiBSi	AlZrO F120	–	1010	6,63	103,4
	NiBSi	AlZrO F120	–	1030	1,65	99,3
	NiBSi	AlZrO F120	–	1050	1,04	175,6
NiBSi+AlZrO	NiBSi	AlZrO F120	–	1070	6,41	4328,3
	NiBSi	AlZrO F120	TiN	1050	0,22	466,1
	NiC+SiFeB	AlZrO F120	–	990	1,78	252,2
	NiC+SiFeB	AlZrO F120	–	1010	0,49	131,8
NiC+SiFeB+AlZrO	NiC+SiFeB	AlZrO F120	–	1030	0,98	180,6
	NiC+SiFeB	AlZrO F120	–	1050	1,40	250,7
	NiC+SiFeB	AlZrO F120	–	1070	1,70	236,5
	NiC+SiFeB	AlZrO F120	TiN	1010	0,20	27,89
NiC+SiFeB+AlZrO+TiN	NiC+SiFeB	AlZrO F120	TiN	1010	0,20	27,89
	NiBSi+WSC	WSC	–	1050	0,03	299,0

Tabelle A. 14.: Übersicht der durchgeführten Sinterversuche mit SiC- Hartstoffen

Probenbezeichnung	Legierung	Hartstoff 10 Vol.-%	Hartstoff beschichtet	Sintertemperatur in °C
X210+SiC	X210	SiC F16	-	1120
ST1+SiC	ST1	SiC F16	-	1200
NiCrSiFeB+SiC	NiCrSiFeB	SiC F16	-	1020
X210+SiC+TiN	X210	SiC F16	3x TiN	1120
ST1+SiC+TiN.3x	ST1	SiC F16	3x TiN	1200
NiCrSiFeB+SiC+TiN.3x	NiCrSiFeB	SiC F16	3x TiN	1020

Tabelle A. 15.: Gemessene Vickershärten der verwendeten Hartlegierungen

Legierung	X210	ST1	ST1b	NiBSi
Härte in HV30	956 ± 10	804 ± 15	776 ± 6	526 ± 3

Tabelle A. 16.: Mittels Nanoindentation (Berkovich Indenter, Last 1N) ermittelte mechanische Eigenschaften der Hartstoffe AlZrO und WSC, ausgewertet bei einer Eindringtiefe 400 - 1600 nm

Hartstoff	Eindringhärte (H_i) in GPa	Ungerechnete Vickershärte (HV) in HV0,1	Eindring- modul (E_i) GPa	Bruchzähigkeit (K_C) MPa.m ^{1/2}	Elastischer Anteil der Eindringarbeit $\frac{W_{el}}{W_{tot}}$ in %
AlZrO	25,0 ± 1,7	2544,1 ± 173,0	405,7 ± 47,9	6,1 ± 3,2	42,8 ± 1,6
WSC	31,8 ± 2,6	3242,2 ± 267,8	743,0 ± 39,0	11,8 ± 4,1	40,0 ± 1,0

Tabelle A. 17.: Mittels Nanoritzen ermittelte verbleibende Eindringtiefen, Reibwerte und f_{ab} -Werte in Abhängigkeit der Normalkraft

Werkstoff	in mN		in nm		Reibwert μ_r	f_{ab} -Wert
	Normalkraft F_N	Verbleibende Eindringtiefe R_d	Reibwert μ_r	f_{ab} -Wert		
NiBSi	100	425,22 ± 11,23	0,23 ± 0,04			
	150	719,43 ± 81,54	0,38 ± 0,01			
	200	1021,46 ± 132,00	0,46 ± 0,02			
X210	100	188,53 ± 12,72	0,20 ± 0,06			
X210	150	389,57 ± 72,85	0,31 ± 0,02			
X210	200	562,95 ± 109,83	0,37 ± 0,03			
ST1	100	247,94 ± 36,32	0,22 ± 0,04			
ST1	150	313,57 ± 1,67	0,38 ± 0,01			
ST1	200	437,20 ± 27,09	0,42 ± 0,01			
ST1b	100	192,55 ± 30,86	0,32 ± 0,01			
ST1b	150	277,72 ± 40,93	0,37 ± 0,02			
ST1b	200	395,60 ± 58,50	0,44 ± 0,02			
AlZrO	100	80,60 ± 23,06	0,13 ± 0,03	0,52 ± 0,22		
AlZrO	150	93,80 ± 11,26	0,20 ± 0,01			
AlZrO	200	130,11 ± 16,79	0,25 ± 0,01			
WSC	100	63,35 ± 7,19	0,20 ± 0,04	0,62 ± 0,11		
WSC	150	92,62 ± 13,50	0,23 ± 0,04			
WSC	200	139,29 ± 24,13	0,29 ± 0,01			

Tabelle A. 18.: Mittels 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelte Biegebruchfestigkeiten und Bruchdehnungen der hergestellten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe

Probenbezeichnung	Bruchfestigkeit σ_B in MPa	Bruchdehnung ϵ_B in %
X210	471,1 $\pm$ 20,5	0,30 $\pm$ 0
X210+AlZrO	345,7 $\pm$ 28,0	0,28 $\pm$ 0,04
X210+AlZrO+TiN	360,9 $\pm$ 15,1	0,28 $\pm$ 0,04
ST1	457,9 $\pm$ 19,7	0,28 $\pm$ 0,04
ST1+AlZrO	419,5 $\pm$ 47,3	0,28 $\pm$ 0,07
ST1+AlZrO+TiN	364,3 $\pm$ 51,5	0,30 $\pm$ 0,06
ST1b	630,2 $\pm$ 25,9	0,36 $\pm$ 0,08
ST1b+AlZrO	439,6 $\pm$ 52,9	0,28 $\pm$ 0,04
ST1b+AlZrO+TiN	424,2 $\pm$ 30,2	0,30 $\pm$ 0,00
NiBSi	1078,7 $\pm$ 75,7	0,88 $\pm$ 0,07
NiBSi+AlZrO+TiN	472,4 $\pm$ 65,0	0,46 $\pm$ 0,05
NiBSi+WSC	650,8 $\pm$ 58,5	0,50 $\pm$ 0,06

Tabelle A. 19.: Gibbsche Reaktionsenergien unter Standardbedingungen für ausgewählte Reaktionen und Temperaturen von Ti mit O₂, Al₂O₃, ZrO₂ und SiC

Werkstoffpaarung	Reaktion	ΔG in kJ/mol				
		25 °C	327 °C	1227 °C	1527 °C	
Ti - O ₂	Ti + O ₂ → TiO ₂	-889,4	-834,0	-673,9	-621,2	
	2 Ti + Al ₂ O ₃ → Ti ₂ O ₃ + 2 Al	148,4	139,5	83,7	60,9	
Ti - Al ₂ O ₃	3 Ti + 2 Al ₂ O ₃ → 3 TiO ₂ + 4 Al	496,3	472,7	370,8	333,2	
	3 Ti + Al ₂ O ₃ → 3 TiO + 2 Al	42,4	35,7	-7,4	-29,1	
	3 Ti + 5 Al ₂ O ₃ → 3 Al ₂ TiO ₅ + 4 Al	463,7	431,5	302,1	254,3	
	Ti + ZrO ₂ → TiO ₂ + Zr	150,3	148,1	142,6	142,3	
Ti - ZrO ₂	2 Ti + ZrO ₂ → 2 TiO + Zr	13,2	14,3	14,1	11,9	
	8 Ti + 3 SiC → Ti ₈ Si ₃ + 3 TiC	-911,4	-910,9	-902,6	-895,5	
Ti - SiC	2 Ti + SiC → TiSi + TiC	-239,5	-238,4	-233,4	-230,6	
	3 Ti + 2 SiC → TiSi ₂ + 2 TiC	-352,1	-348,0	-333,7	-327,4	

Tabelle A.20.: Gibbssche Reaktionsenergien unter Standardbedingungen für ausgewählte Reaktionen und Temperaturen von TiN mit O₂, Al₂O₃, ZrO₂ und SiC, *: unter der Annahme, dass TiC_{3/4}≈TiC, **: unter der Annahme der linearen Mischungsregel für TiC und TiN

Werkstoffpaarung	Reaktionsgleichung	ΔG in kJ/mol				
		25 °C	827 °C	1227 °C	1527 °C	
TiN - O ₂	TiN + O ₂ → TiO ₂ + $\frac{1}{2}$ N ₂	-580,3	-511,0	-477,5	-452,6	
	2 TiN + Al ₂ O ₃ → 2 TiO + 2 AlN + $\frac{1}{2}$ O ₂	600,0	521,5	480,6	448,2	
	2 TiN + Al ₂ O ₃ → Ti ₂ O ₃ + 2 AlN	192,8	180,4	170,4	162,4	
	2 TiN + Al ₂ O ₃ + $\frac{1}{2}$ O ₂ → 2 TiO ₂ + 2 AlN	-152,2	-94,0	-64,8	-42,5	
TiN - Al ₂ O ₃	2 TiN + $\frac{4}{3}$ Al ₂ O ₃ → 2 TiO ₂ + $\frac{8}{3}$ Al + N ₂	943,5	742,7	633,5	552,5	
	TiN + ZrO ₂ → TiO ₂ + ZrN	122,8	115,9	112,7	111,3	
TiN - SiC	4 TiN + 3 SiC → 4 TiC _{3/4} * + Si ₃ N ₄	76,7	45,7	28,8	14,7	
	2 TiN + SiC → TiC + TiSi + N ₂	378,8	230,8	159,5	106,6	
	17 TiN + 7 SiC → 10 TiC _(0,7) N _(0,3) ** + 7 TiSi + 7 N ₂	2651,6	1615,6	1116,5	746,1	
	3 TiN + SiC → 2 TiC _(0,5) N _(0,5) ** + TiSi + N ₂	378,8	230,8	159,5	106,6	
	11 TiN + 6 SiC → Ti ₅ Si ₃ + Si ₃ N ₄ + 6 TiC + $\frac{7}{2}$ N ₂	1463,0	992,5	774,6	614,6	

Tabelle A.21.: Gibbssche Reaktionsenergien unter Standardbedingungen für ausgewählte Reaktionen bei der Beschichtung von Ce₂O₃ stabilisiertem ZrO₂ mit TiN

Reaktionsgleichung	ΔG in kJ/mol	
	25 °C	827 °C
2 CeO ₂ + 6 TiCl ₄ + 8 NH ₃ → CeO ₂ + 6 TiN + N ₂ + 24 HCl	349,9	-641,8
2 CeO ₂ + 4 TiCl ₄ + 6 NH ₃ → 2 CeCl ₃ + 4 TiN + 10 HCl + 3 H ₂ O + N ₂ + $\frac{3}{2}$ O ₂	-904,7	-1575,0

Tabelle A. 22.: Übersicht der Agglomerate für die Schleuderbeschichtungen

Versuchs-Nr.	Legierung	AlZrO	Vol.-Verhältnis		Ma.-Verhältnis		Agglomeratgröße
			AlZrO/Metallpulver/WC		AlZrO/Metallpulver/WC		in µm
1	ST1	F120	18,9/55,0/26,1		10/45/45		150 - 400 µm
2	ST1	F46	18,9/55,0/26,1		10/45/45		ungesiebt
3	X40	F120	18,9/55,0/26,1		10/45/45		400 - 1000 µm

Tabelle A. 23.: Übersicht der gewählten Parameter für die Beschichtungen mittels Lichtbogenraupspritzen

Spannung	Stromstärke	Drahtförderrate	Zerstäub-	Spritzabstand	Oberflächen-	Zeilen-	Lagen-
in V	in A	in m/min	druck in bar	in mm	geschw. in m/min	abstand in mm	anzahl
32	115	2,8	4	100	60	5	20

Tabelle A. 24.: Tribo-mechanische Eigenschaften des S235JR und der beiden thermisch gespritzten Schichten Fe-Al₂O₃ und AS812

Werkstoff	Makrohärte	Normierter Volumenverlust		
		ASTM G65	2 h	4 h
S235JR	223 ± 3 HV1	1,00 ± 0,05	1,000	1,918
Fe-Al ₂ O ₃	393 ± 79 HV0,1	0,43 ± 0,03	0,685	1,137
AS812	1128 ± 218 HV0,1	0,38 ± 0,01	0,629	0,884

Anhang B

Bildanhang

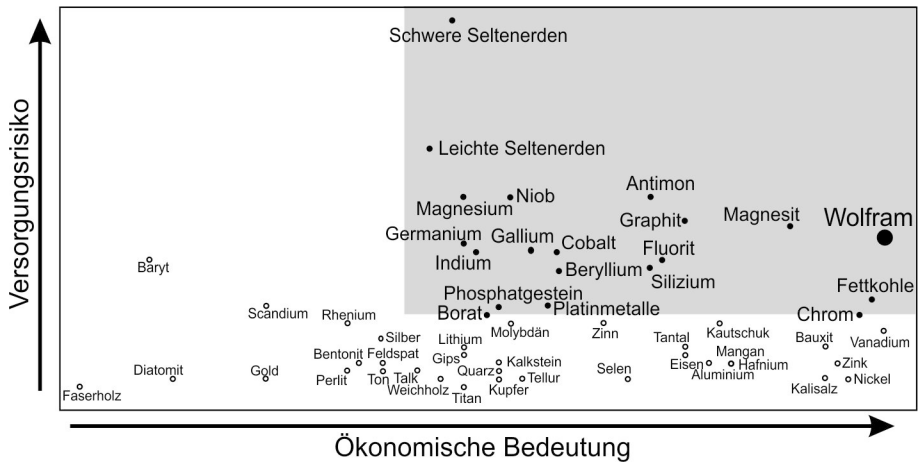


Abbildung B.1.: Einreihung der Rohstoffe bezüglich ihres Versorgungsrisikos und der ökonomischen Bedeutung, Rohstoffe im markierten Bereich wurden als kritisch eingestuft (gemäß der Europäischen Kommission [2])

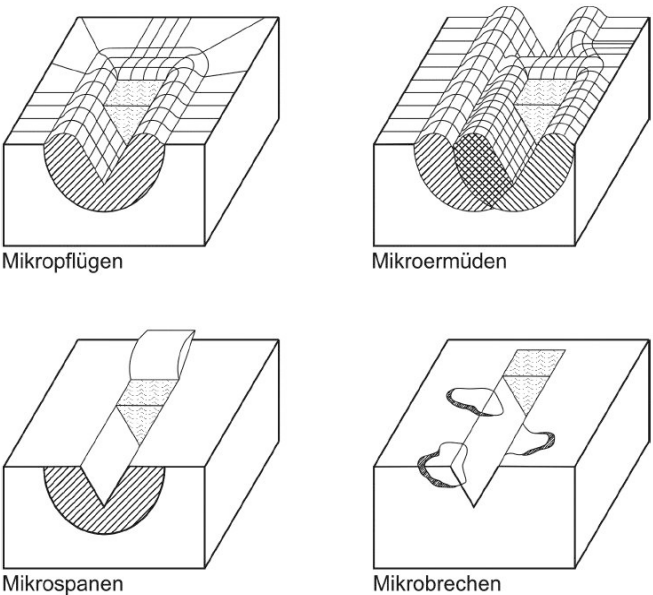


Abbildung B. 2.: Schematische Darstellung der Verschleißmechanismen nach ZUM GAHR [12]

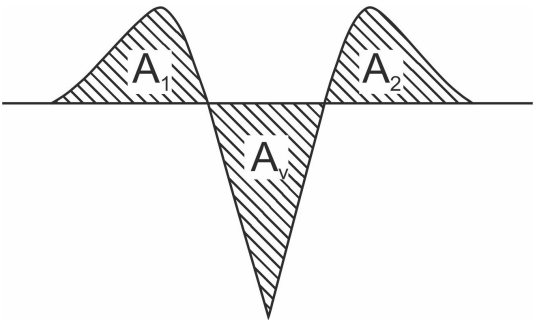


Abbildung B. 3.: Schematische Darstellung des Höhenprofils einer Ritzfurche nach ZUM GAHR [12]

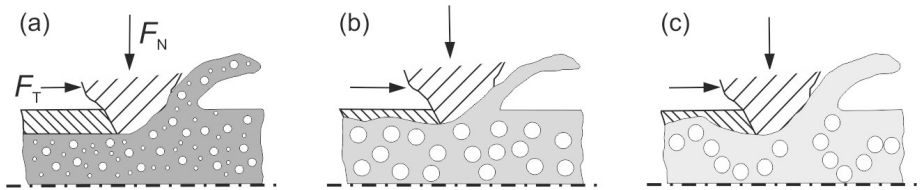


Abbildung B.4.: Einfluss der Hartphasengröße und -verteilung auf den Verschleißwiderstand gegen Abrasion mit a) zu kleinen Hartphasen, b) wirksam großen und homogen verteilten Hartphasen und c) netzwerkförmig und daher ungünstig verteilten Hartphasen [16]

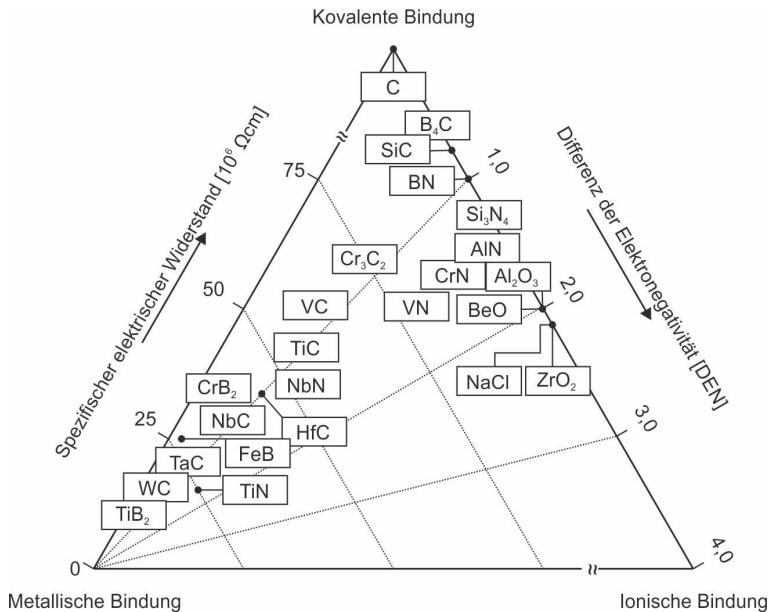


Abbildung B.5.: Einteilung von Hartstoffen in ein chemisches Bindungs-dreieck anhand der Elektronegativitätsdifferenz und des spezifischen elektrischen Widerstandes nach RÖTTGER [21]

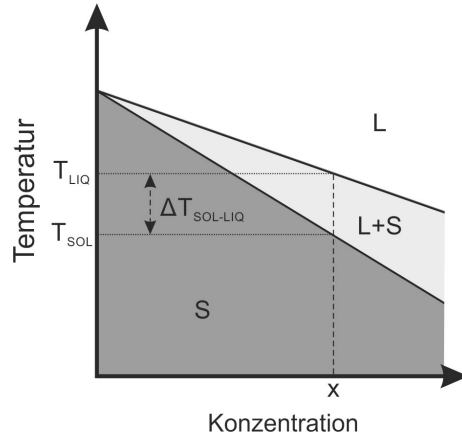


Abbildung B.6.: Schematisches Zustandsdiagramm eines binären Systems mit dem Schmelzintervall $\Delta T_{\text{SOL-LIQ}}$ (in Anlehnung an [35])

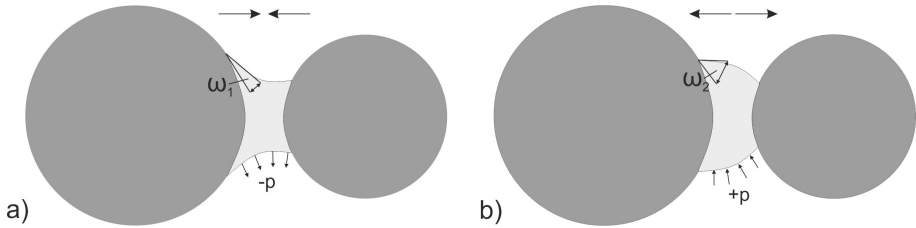


Abbildung B.7.: Schematische Darstellung der wirkenden Kapillarkräfte durch Ausbildung einer Schmelzbrücke beim Supersolidus-Flüssigphasensintern (SLPS) mit $\omega_1 < \omega_2$ (in Anlehnung an [27])

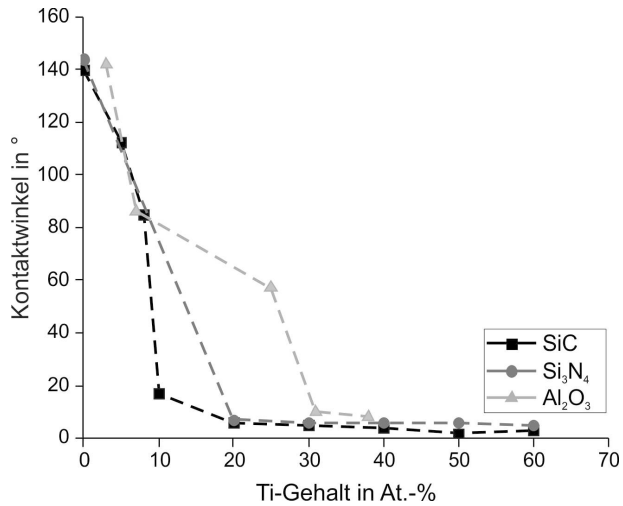


Abbildung B.8.: Einfluss des Titangehalts auf den Kontaktwinkel von Ag-Cu-Loten auf verschiedenen Keramiken [80]

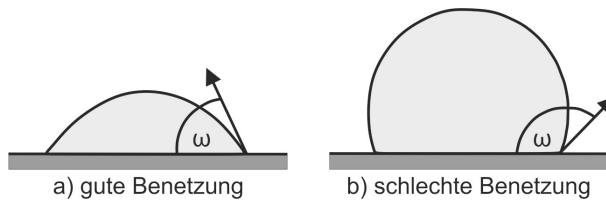


Abbildung B.9.: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels zwischen einer Flüssigkeit und einem planaren Festkörper für a) einen Kontaktwinkel $\omega < 90^\circ$ und b) einen Kontaktwinkel $\omega > 90^\circ$

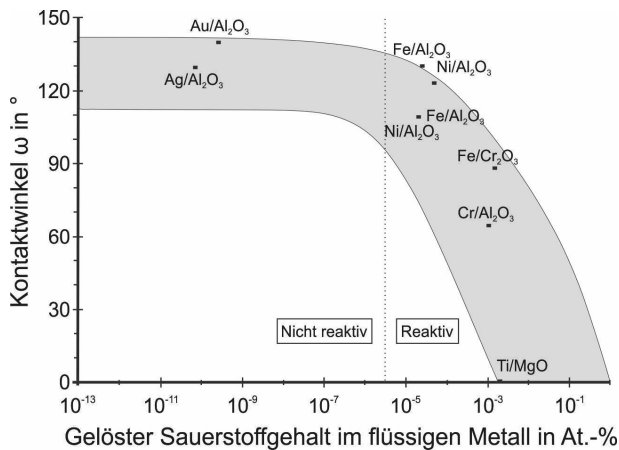


Abbildung B.10.: Schematische Darstellung der gemessenen Kontaktwinkel in Abhängigkeit des in der Metallschmelze gelösten Sauerstoffgehalts hervorgerufen durch Dissoziation des Oxids (berechnet) für verschiedene Metall/Metalloxid-Paarungen (Grafik adaptiert von EUSTATHOPOULOS et al. [98])

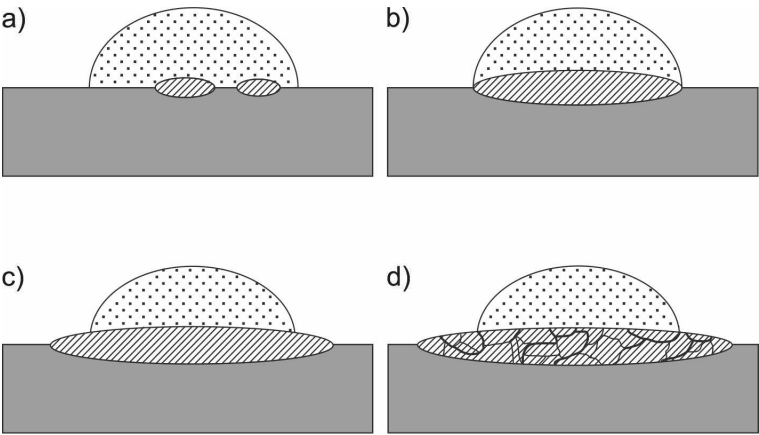


Abbildung B.11.: Schematische Darstellung verschiedener Reaktionsprodukttypen: a) metastabile Grenzfläche, keimbildungslimitiert; b) Benetzung erfolgt nur auf dem Reaktionsprodukt, nicht auf dem eigentlichen Substrat; c) die Ausbreitung des Reaktionsprodukts erfolgt weitläufiger als die des Tropfens; d) wie c) mit porösem Reaktionsprodukt, in das die Schmelze infiltrieren kann (in Anlehnung an [100])

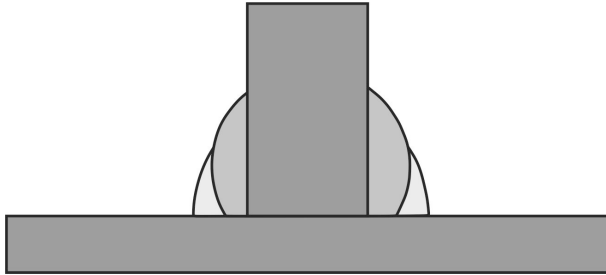


Abbildung B.12.: Schematische Darstellung der Konturen beim Aufschmelzen eines zylindrischen Körpers zu einem ruhenden liegenden Tropfen: anfänglicher Kontaktwinkel 120° , Gleichgewichtskontaktwinkel 90° (in Anlehnung an [81])

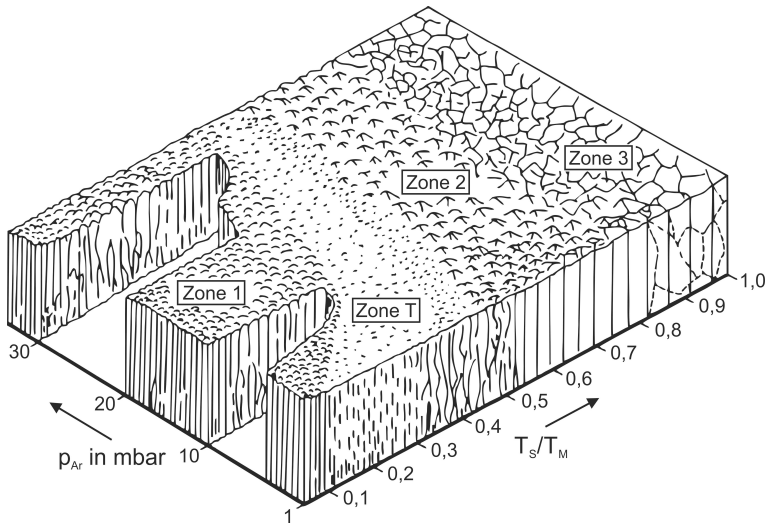
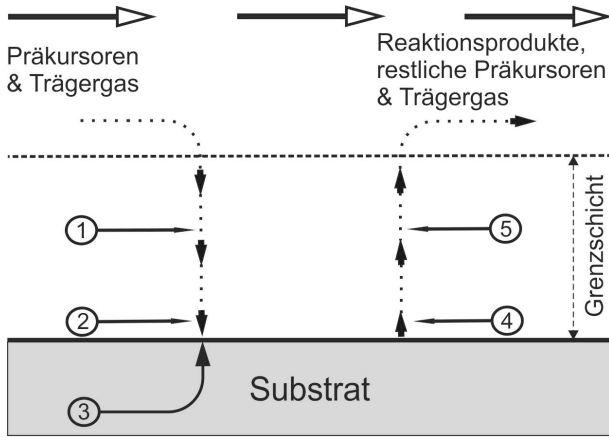


Abbildung B.13.: Strukturzonenmodell für PVD-Schichten nach THORNTON [104]



1. Diffusion der Präkursoren durch die Grenzschicht
2. Adsorption der Präkursoren an der Substratoberfläche
3. Chem. Reaktionen an der Substratoberfläche
4. Desorption der Produkte von Substratoberfläche
5. Diffusion der Produkte durch die Grenzschicht

Abbildung B. 14.: Schematische Darstellung der Stofftransportvorgänge an der Substratoberfläche während einer CVD-Beschichtung (in Anlehnung an [79])

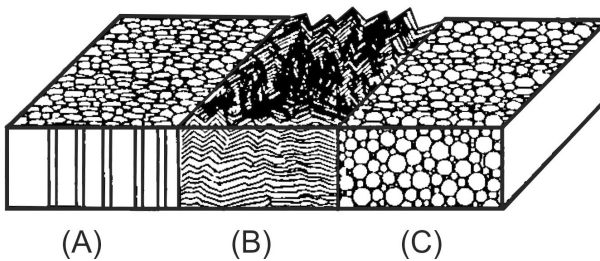


Abbildung B. 15.: Strukturzonenmodell für CVD-Schichten: (A) Kolumnare Körner; (B) facetierte Körner; (C) equiaxiale Körner (in Anlehnung an [79])

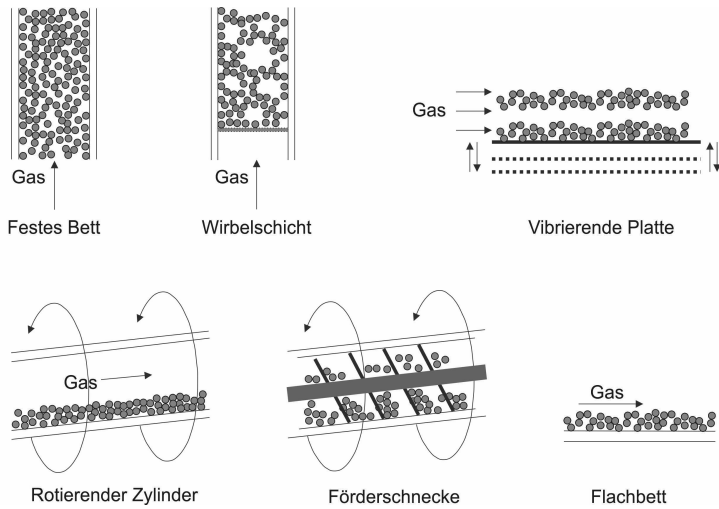


Abbildung B.16.: Mögliche Aufbauten zur Umwälzung von Partikeln während einer CVD-Beschichtung (in Anlehnung an [120, 121])

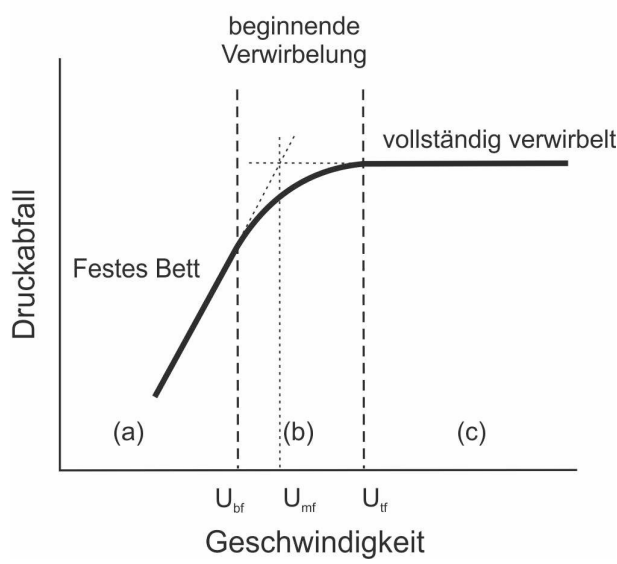
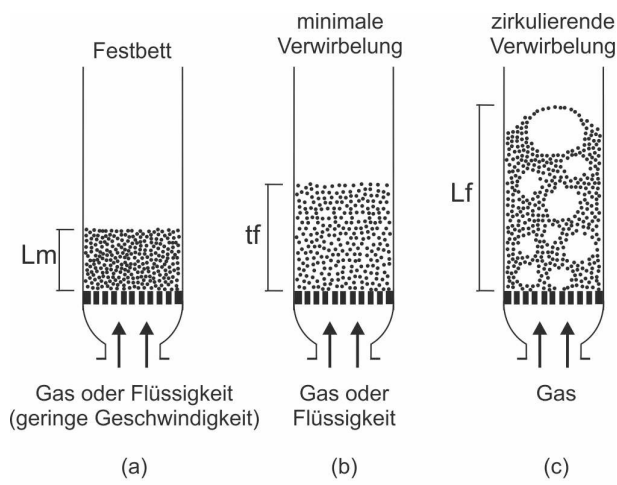


Abbildung B.17.: unten: Abhängigkeit der Druckdifferenz von der Gasgeschwindigkeit und dem Fluidisierungsverhalten; oben: schematische Darstellung der verschiedenen Domänen aus dem unteren Bild (in Anlehnung an [120])

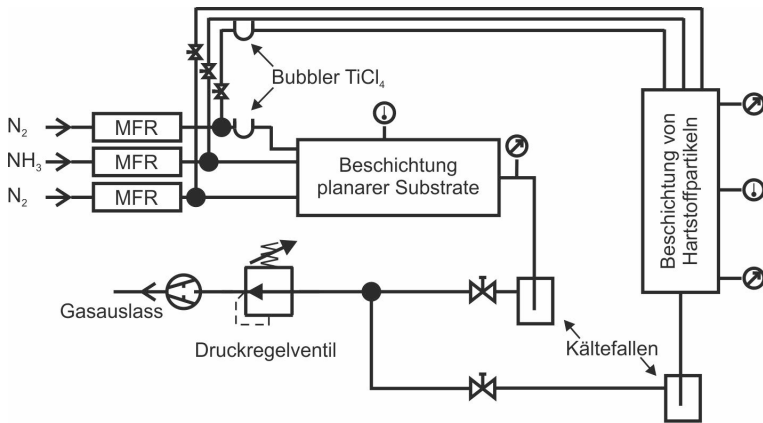


Abbildung B.18.: Schaltungsschaubild der CVD-Anlage [222]

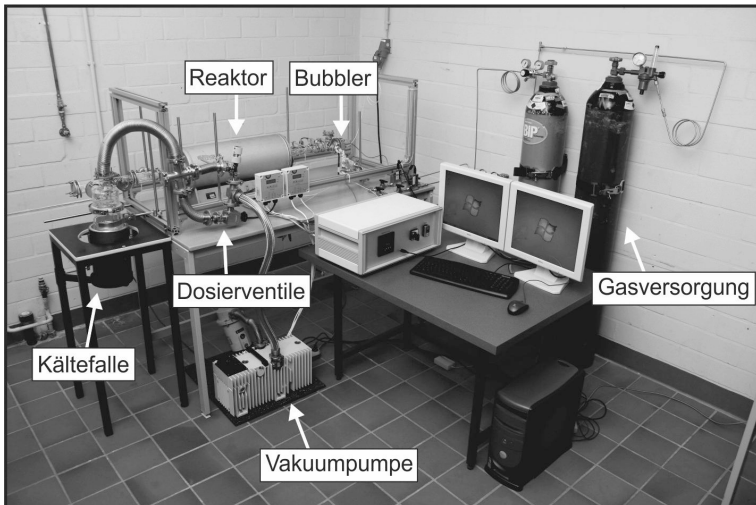


Abbildung B.19.: Foto der CVD-Anlage zur Beschichtung planarer Substrate und Hartstoffpartikel ohne Umwälzung

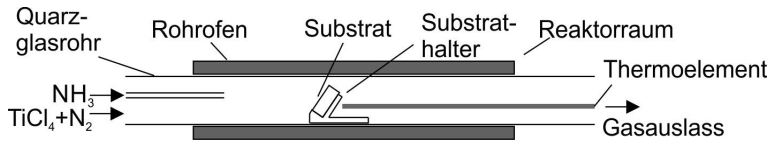


Abbildung B. 20.: Schemazeichnung des CVD-Reaktors zur Beschichtung planarer Substrate
[222]

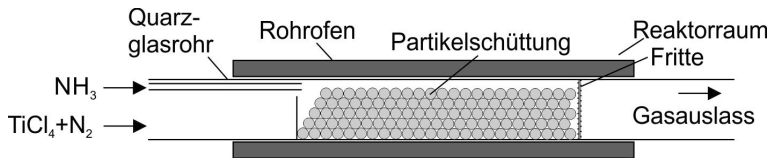


Abbildung B. 21.: Schemazeichnung des CVD-Reaktors zur Beschichtung von Hartstoffpartikeln ohne Umwälzung

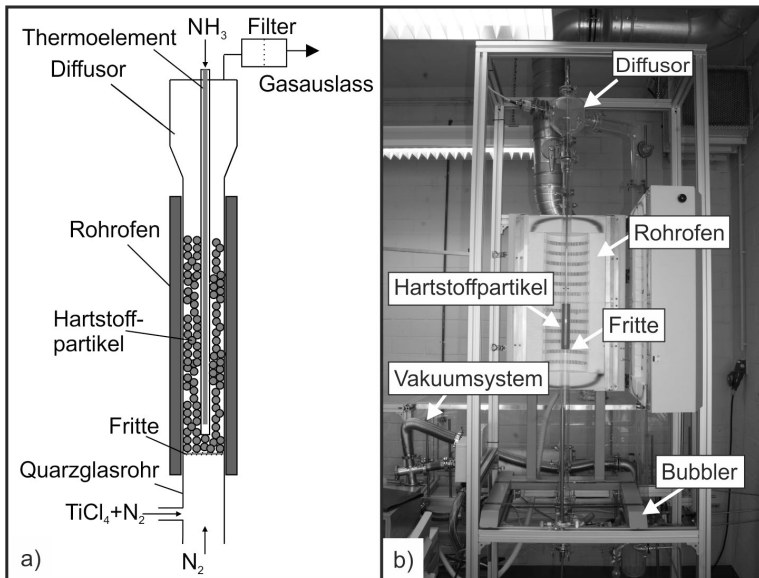


Abbildung B.22.: CVD-Anlage zur Beschichtung von Hartstoffpartikeln; (a) Schemazeichnung; (b) Foto [222]

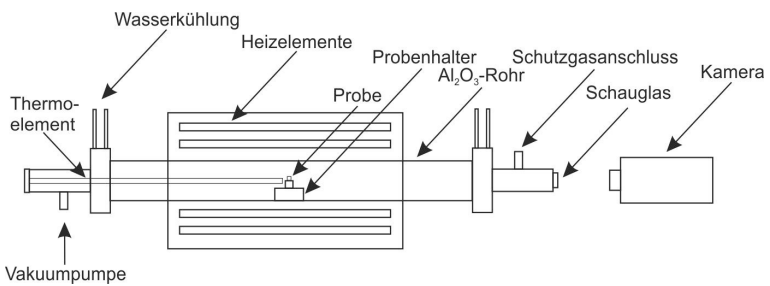


Abbildung B.23.: Prinzipskizze der Anlage zur Hochtemperaturkontaktwinkelmessung [223]

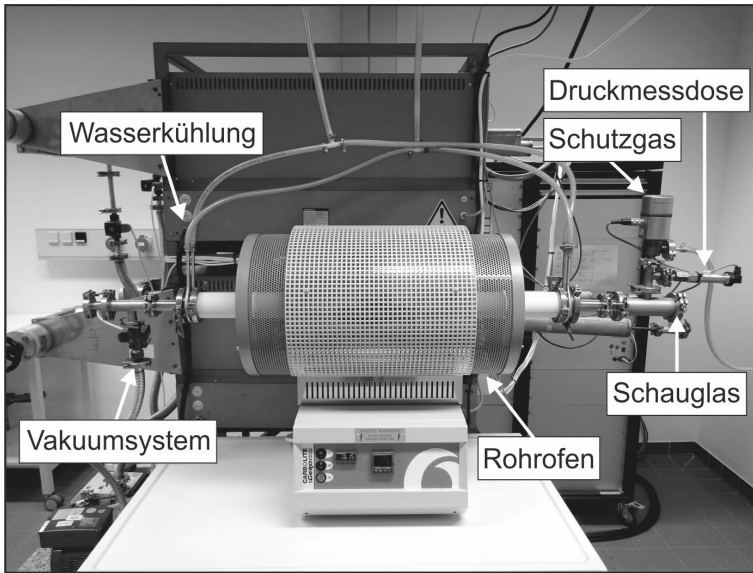


Abbildung B. 24.: Foto der Anlage zur Hochtemperaturkontaktwinkelmessung [223]

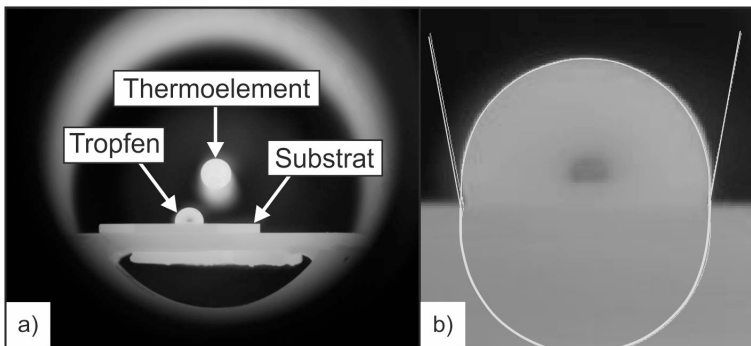


Abbildung B. 25.: a) Foto aufgenommen durch das Schauglas während eines Versuchs zur Hochtemperaturkontaktwinkelmessung; b) Vergrößerung aus a) überführt in das ImageJ PlugIn Drop-Analysis LB-ADSA mit angelegter Konturanalyse [223]

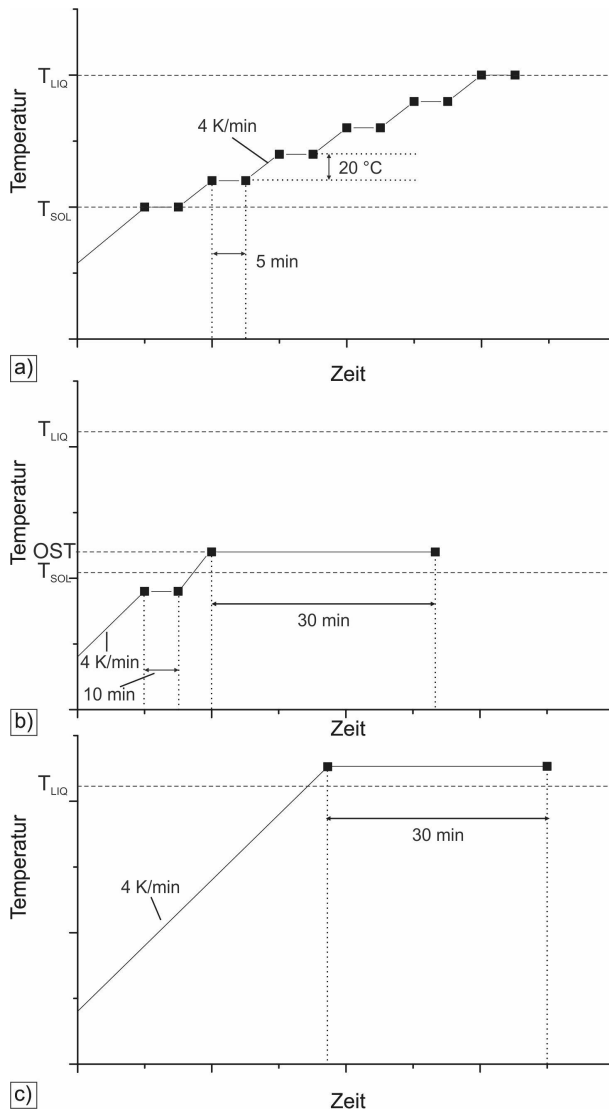


Abbildung B. 26.: a) Zeit-Temperatur-Verlauf zur Messung des Einflusses der Temperatur auf den Kontaktwinkel im Temperaturintervall zwischen T_{SOL} und T_{LIQ} ; b) Zeit-Temperatur-Verlauf der zur Messung des Einflusses der Zeit auf den Kontaktwinkel bei OST; c) Zeit-Temperatur-Verlauf zur Messung des Einflusses der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten

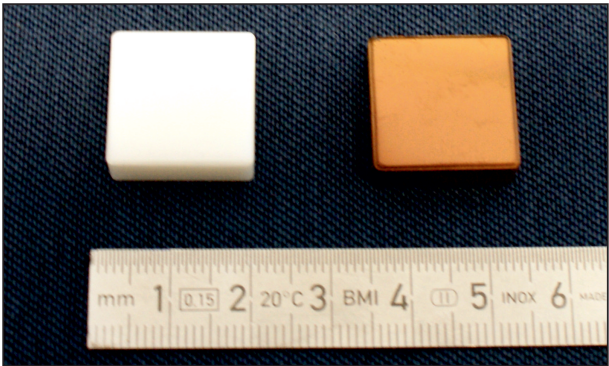


Abbildung B. 27.: Foto eines unbeschichteten ZrO_2 Substrats (links) und mit TiN beschichteten Substrats (rechts)

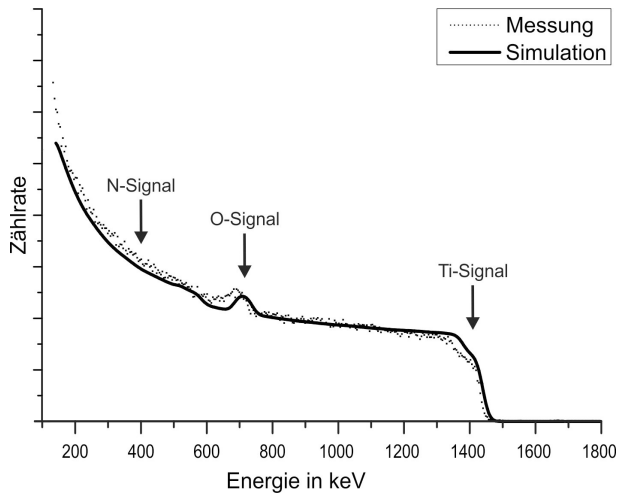


Abbildung B. 28.: RBS-Analyse und RBX-Simulation eines TiN beschichteten ZrO_2 Substrats

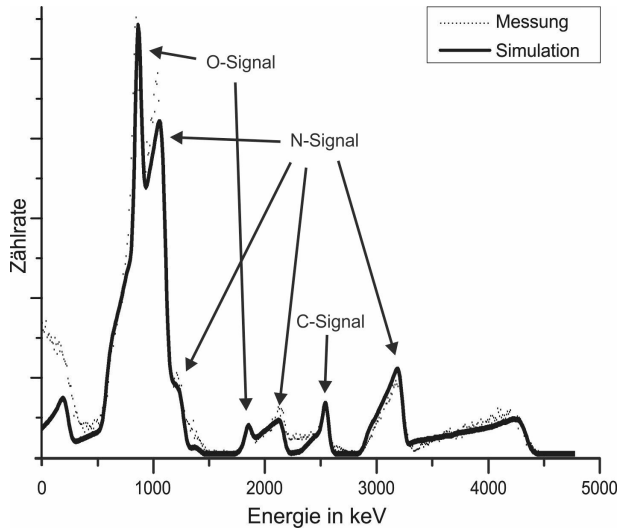


Abbildung B. 29.: NRA-Analyse und RBX-Simulation eines TiN beschichteten ZrO_2 Substrats

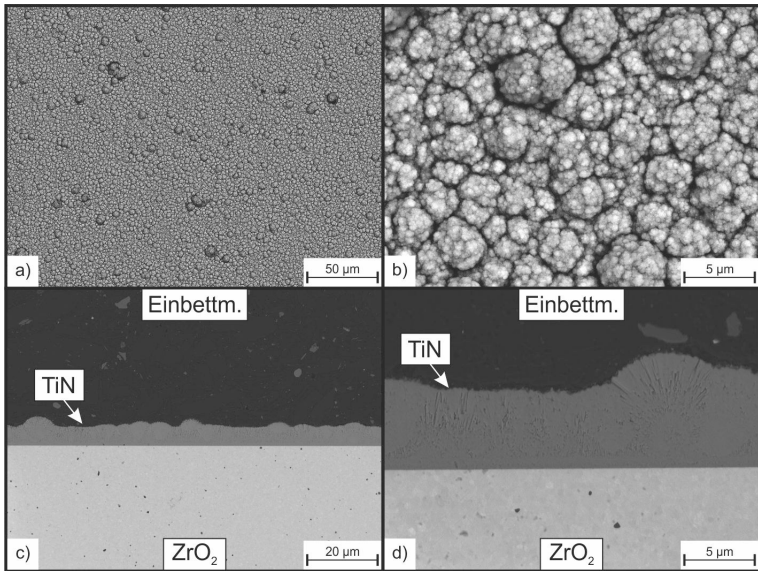


Abbildung B. 30.: REM-Aufnahmen der TiN-Schicht auf ZrO_2 im beschichteten Zustand in der Draufsicht (a) und b)) und im Querschliff (c) und d)) [222]

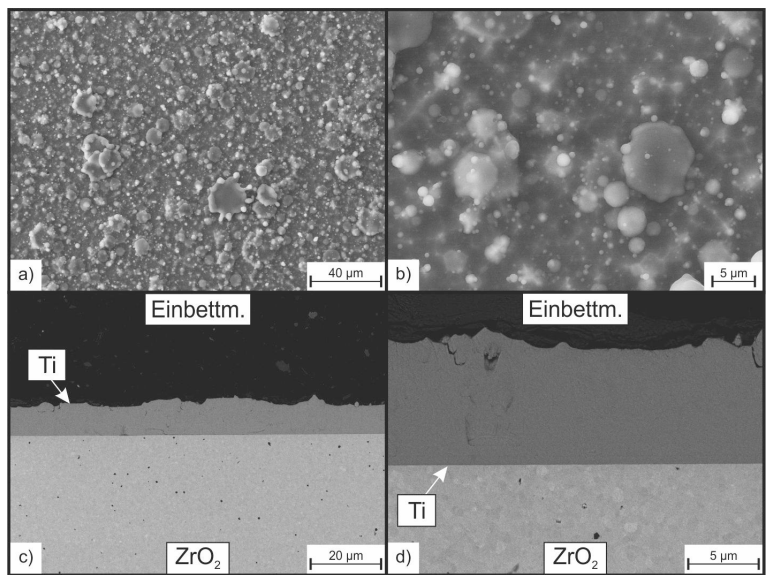


Abbildung B.31.: REM-Aufnahmen der Ti-Schicht auf ZrO_2 im beschichteten Zustand in der Draufsicht (a) und b)) und im Querschliff (c) und d))

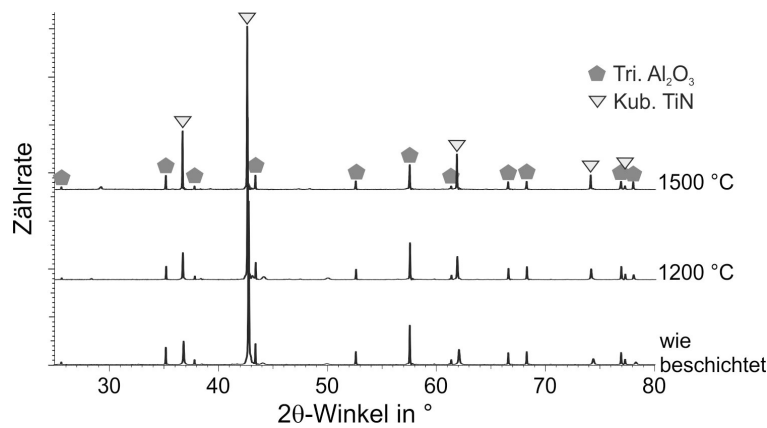


Abbildung B.32.: XRD-Analyse der TiN-Schicht auf Al_2O_3 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

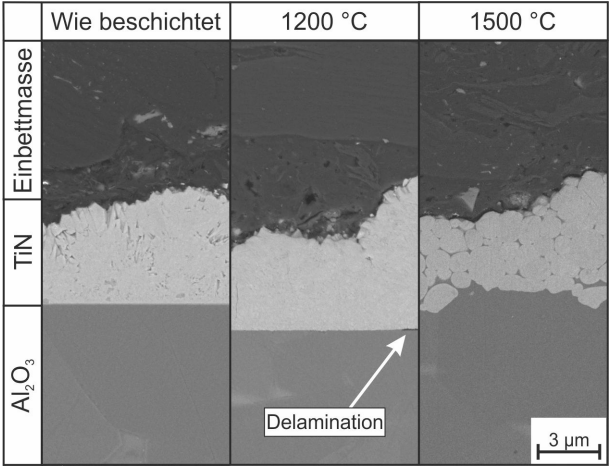


Abbildung B. 33.: REM-Aufnahmen von Querschliffen der TiN-Schicht auf Al₂O₃ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

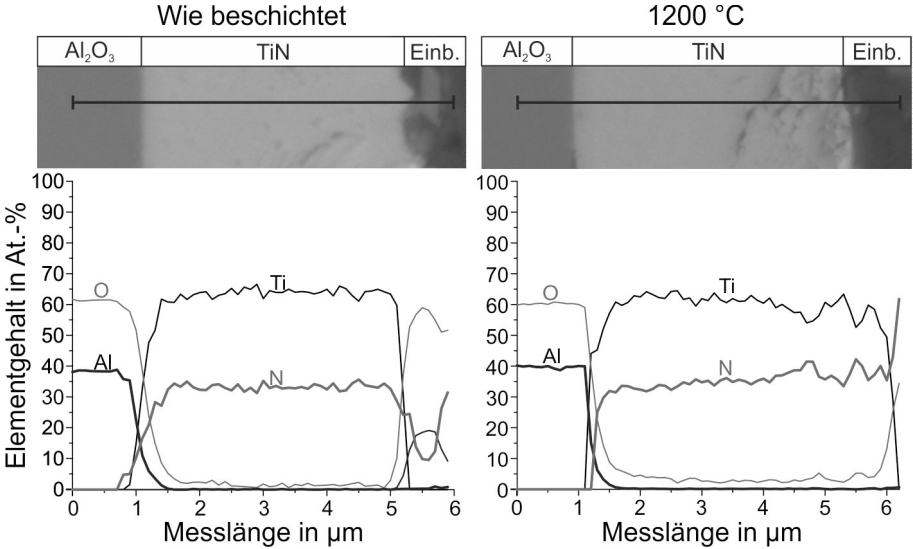


Abbildung B. 34.: EDX-Linienanalyse an Querschliffen der TiN-Schicht auf Al₂O₃ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C

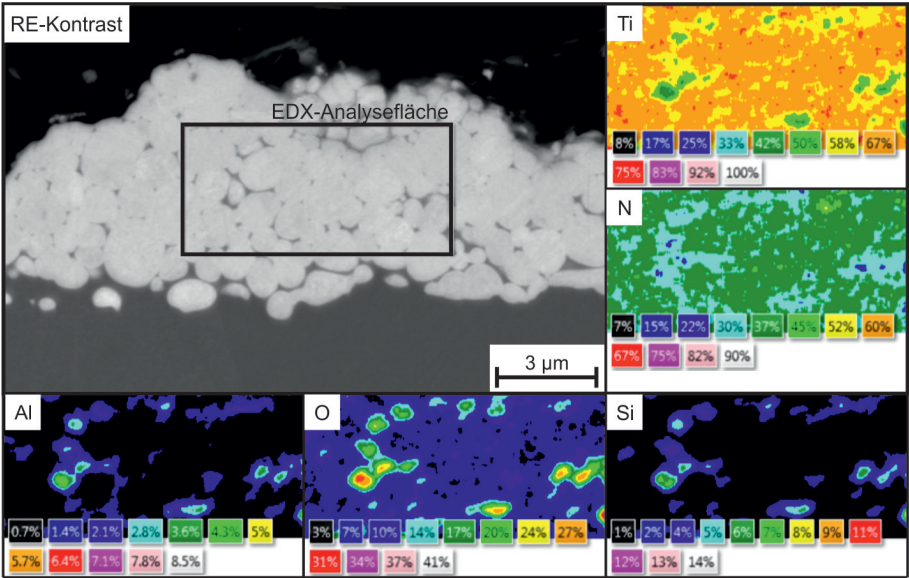


Abbildung B. 35.: EDX-Mappinganalyse am Querschliff der TiN-Schicht auf Al₂O₃ nach der Wärmebehandlung 1500 °C

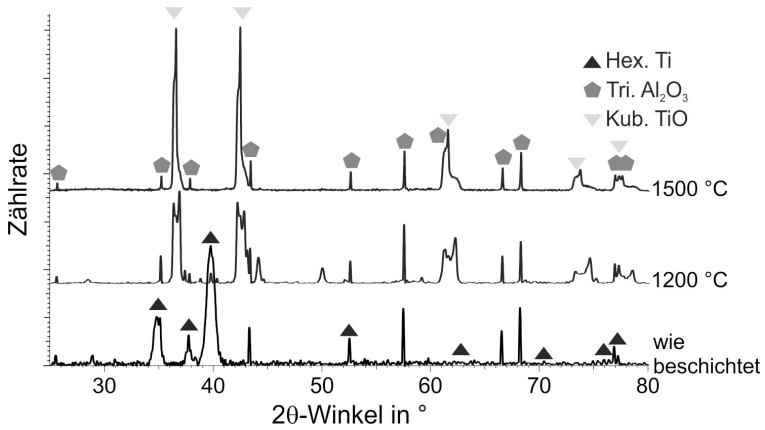


Abbildung B. 36.: XRD-Analyse der Ti-Schicht auf Al_2O_3 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

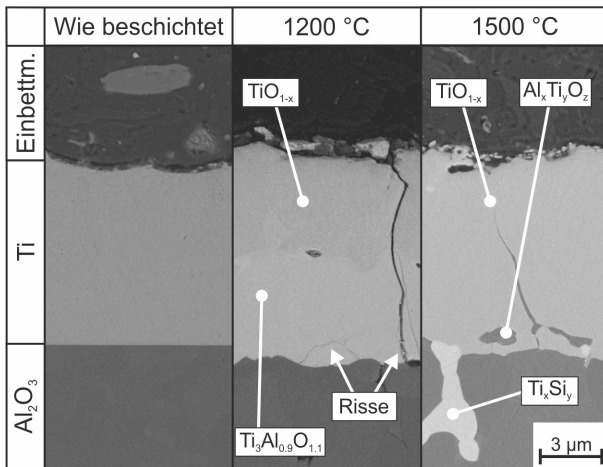


Abbildung B. 37.: REM-Aufnahmen von Querschliffen der Ti-Schicht auf Al_2O_3 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

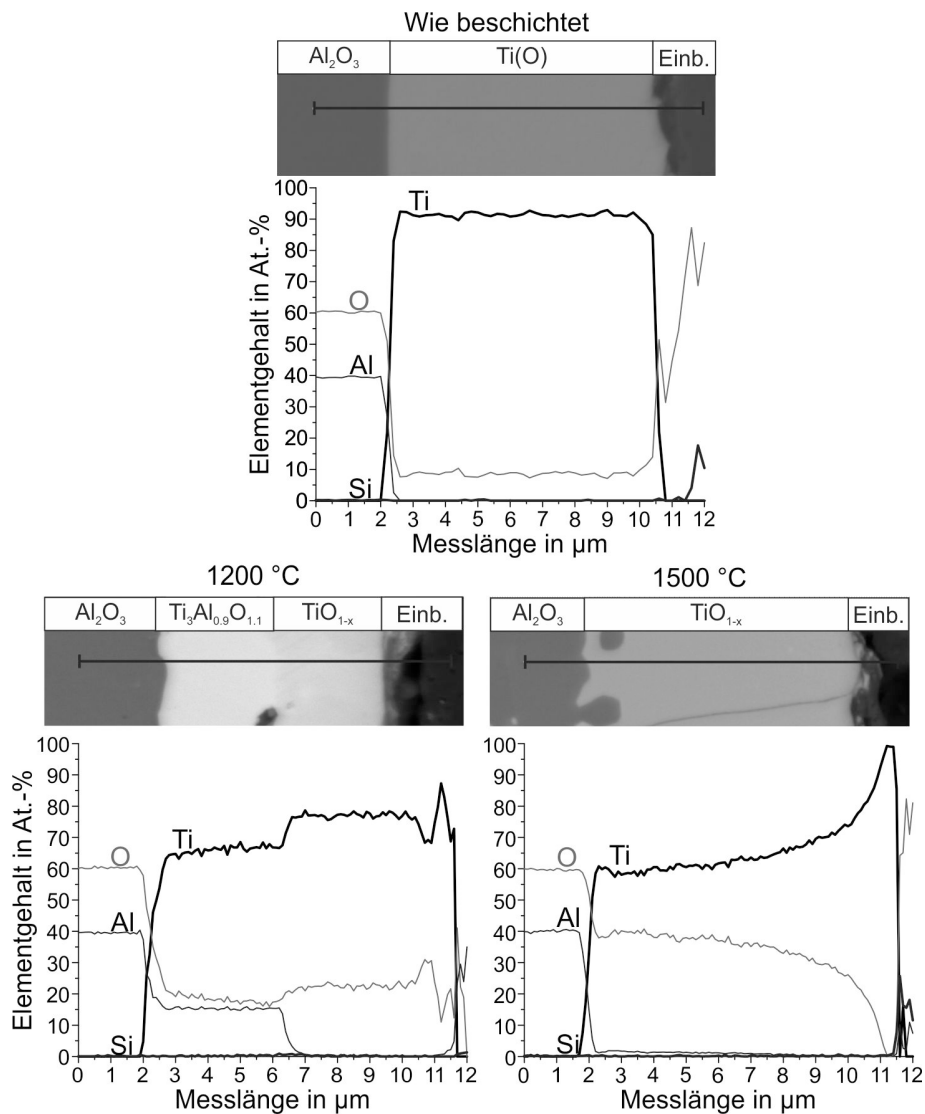


Abbildung B. 38.: EDX-Linienanalyse an Querschliffen der Ti-Schicht auf Al_2O_3 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

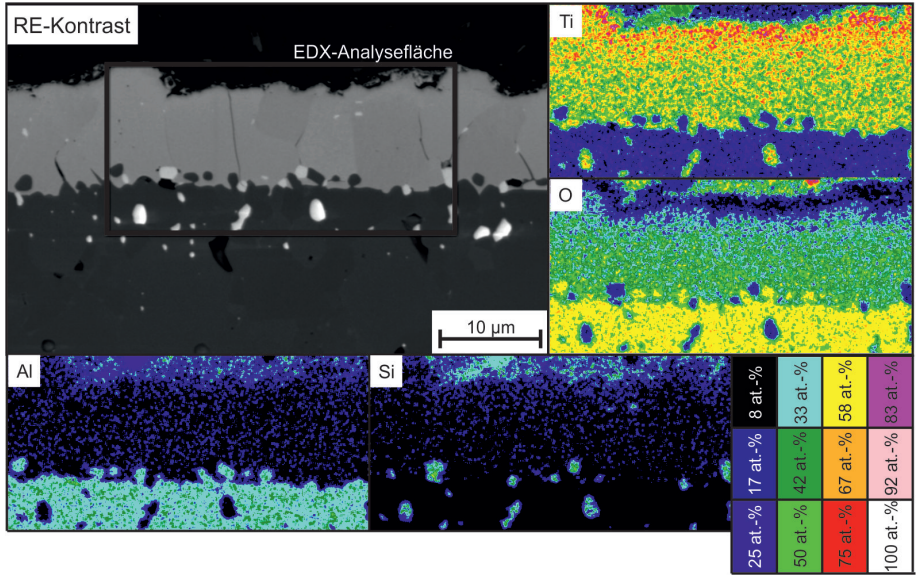


Abbildung B.39.: EDX Mappinganalyse am Querschliff der Ti-Schicht auf Al_2O_3 nach der Wärmebehandlung 1500 °C

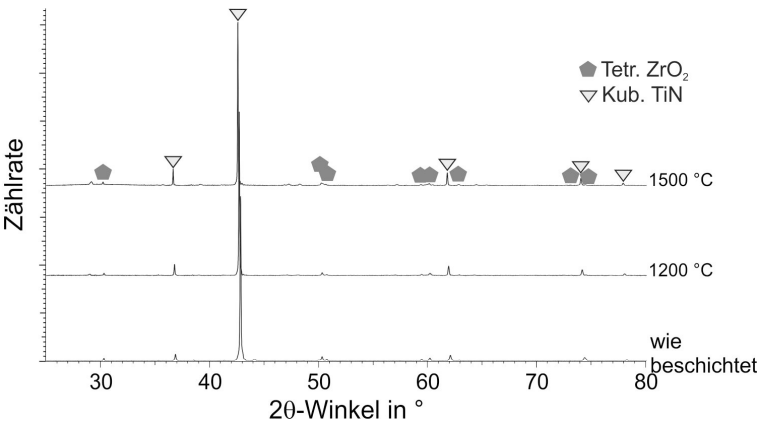


Abbildung B. 40.: XRD-Analyse der TiN-Schicht auf ZrO_2 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

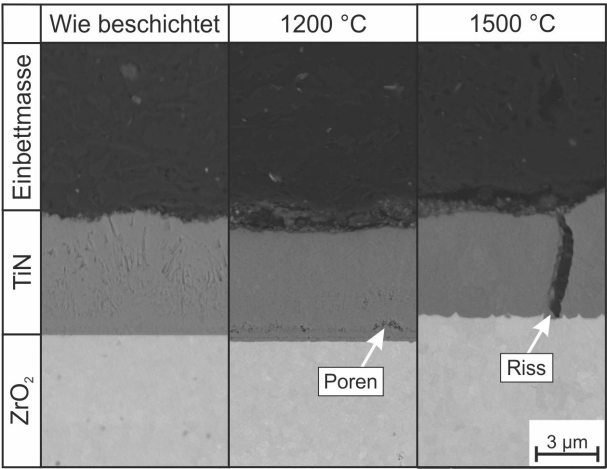


Abbildung B. 41.: REM-Aufnahmen von Querschliffen der TiN-Schicht auf ZrO_2 im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

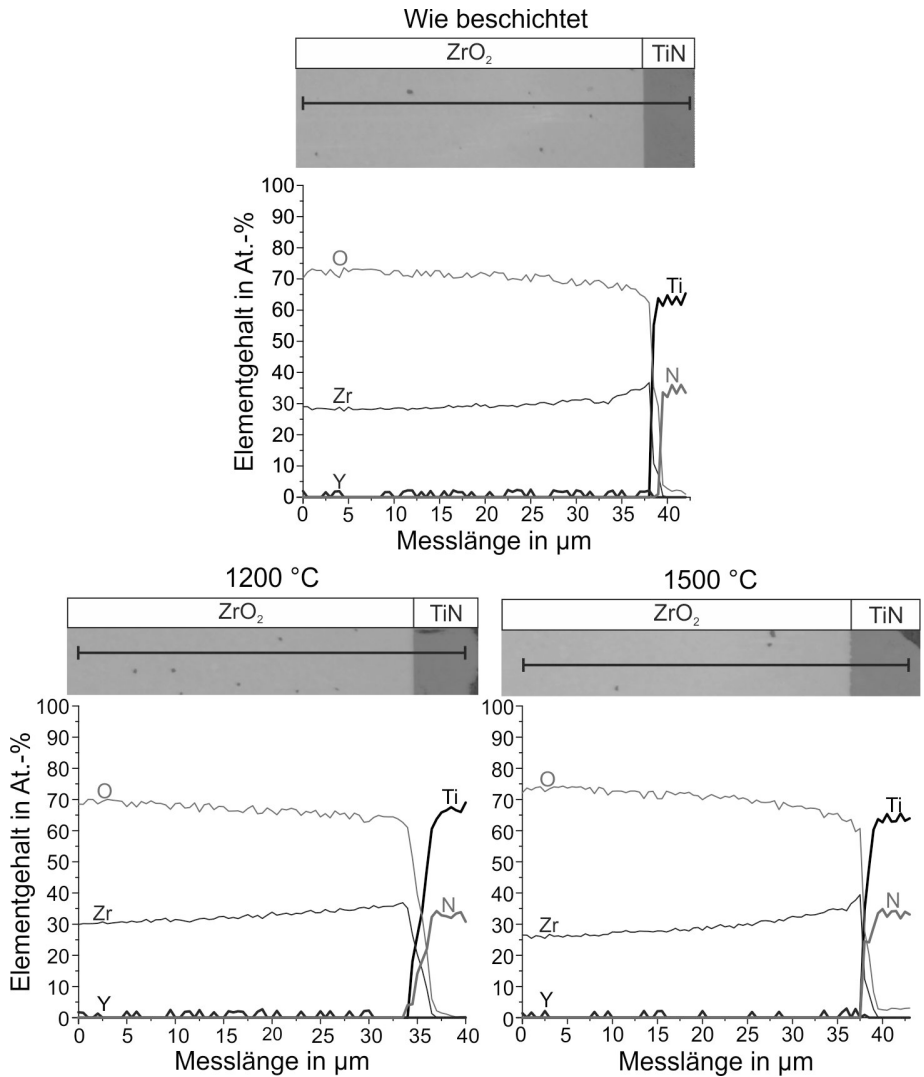


Abbildung B. 42.: EDX-Linienanalyse an Querschliffen der TiN-Schicht auf ZrO₂ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

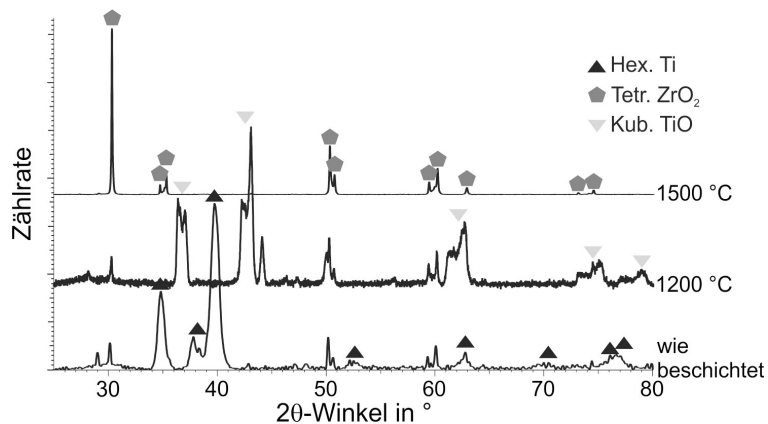


Abbildung B.43.: XRD-Analyse der Ti-Schicht auf ZrO₂ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

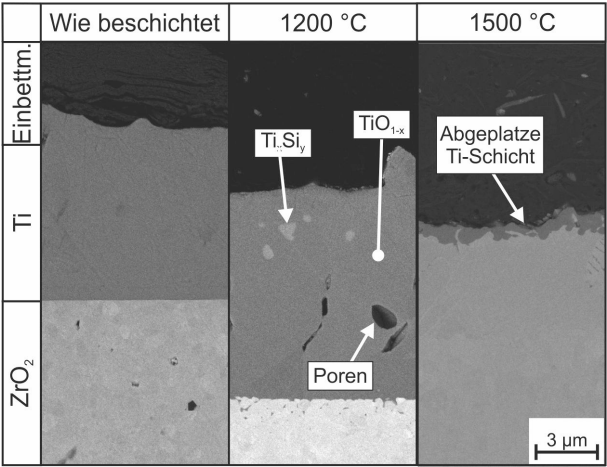


Abbildung B.44.: REM-Aufnahmen von Querschliffen der Ti-Schicht auf ZrO₂ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

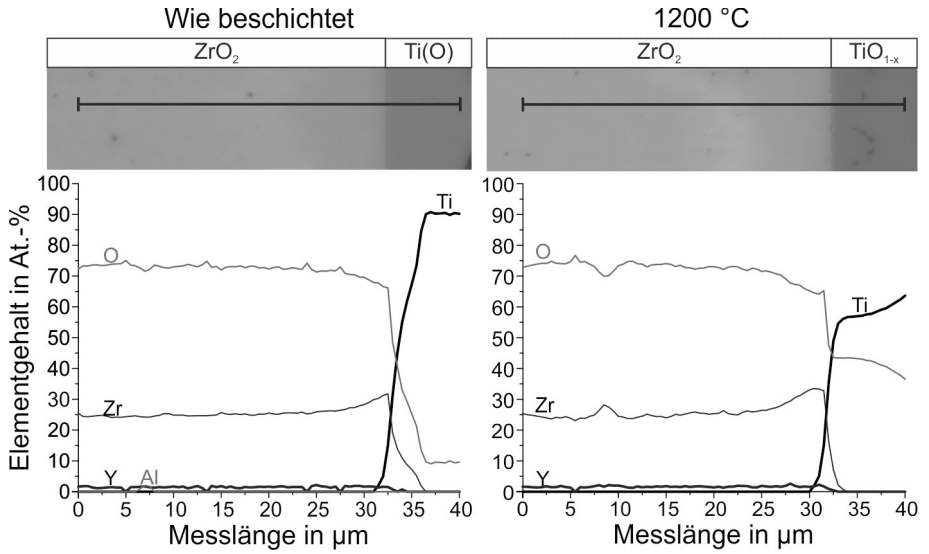


Abbildung B.45.: EDX-Linienanalyse an Querschliffen der Ti-Schicht auf ZrO₂ im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C

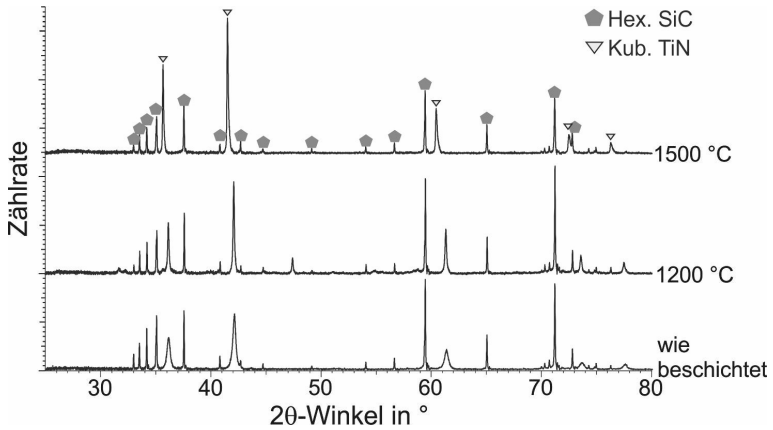


Abbildung B.46.: XRD-Analyse der TiN-Schicht auf SiC im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

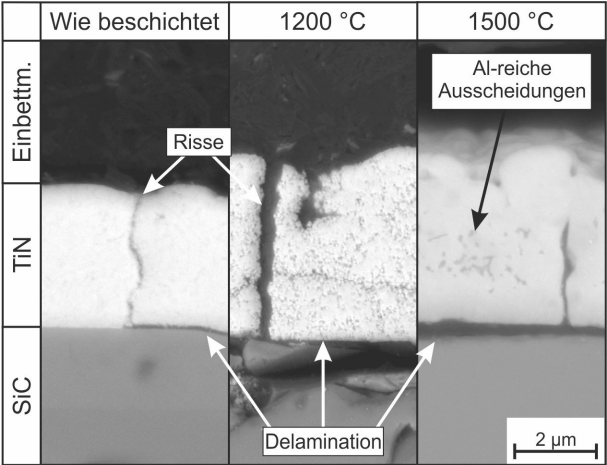


Abbildung B.47.: REM-Aufnahmen von Querschliffen der TiN-Schicht auf SiC im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

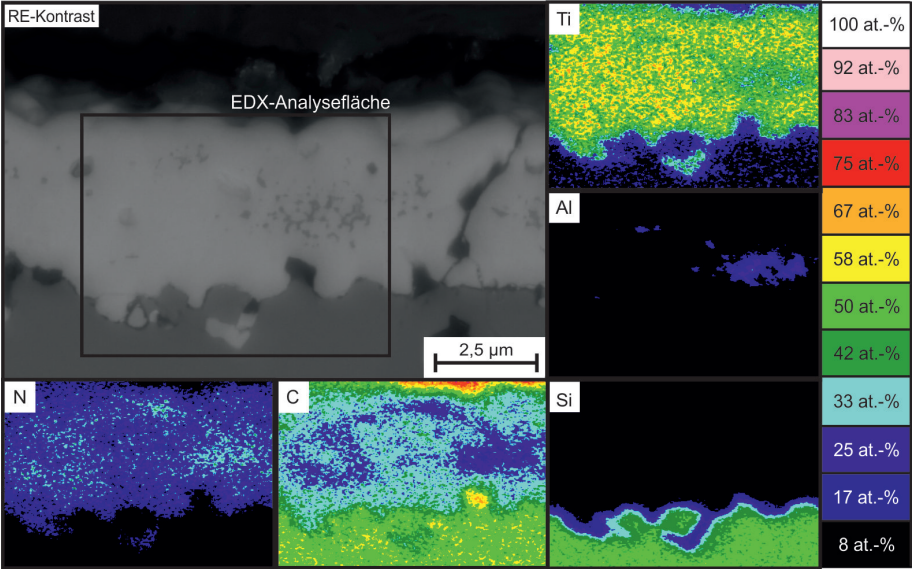


Abbildung B.48.: EDX-Mappinganalyse am Querschliff der TiN-Schicht auf SiC nach der Wärmebehandlung 1500 °C

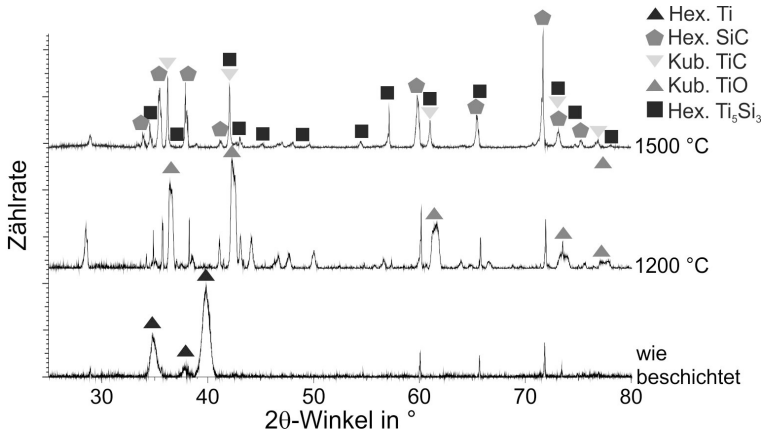


Abbildung B.49.: XRD-Analyse der Ti-Schicht auf SiC im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

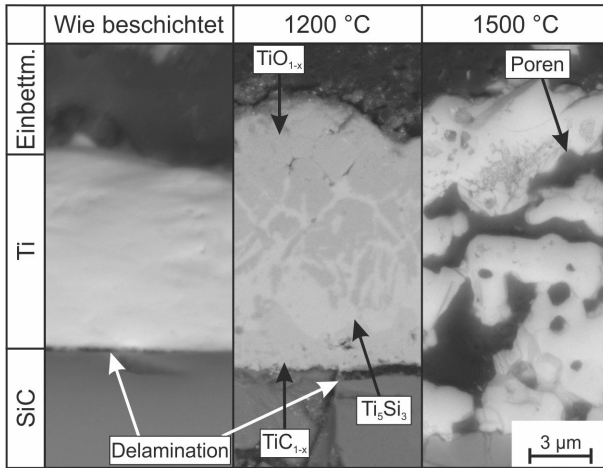


Abbildung B.50.: REM-Aufnahmen von Querschliffen Ti-Schicht auf SiC im beschichteten Zustand und nach der Wärmebehandlung bei 1200 °C und 1500 °C

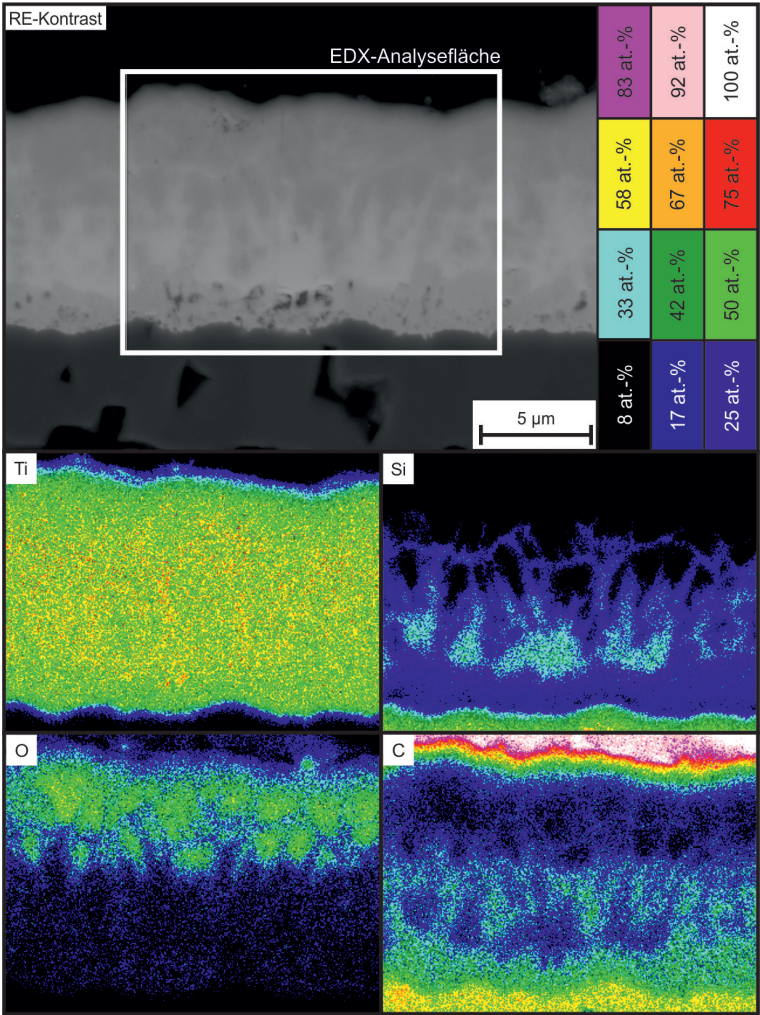


Abbildung B.51.: EDX-Mappinganalyse am Querschliff der Ti-Schicht auf SiC nach der Wärmebehandlung 1200 °C

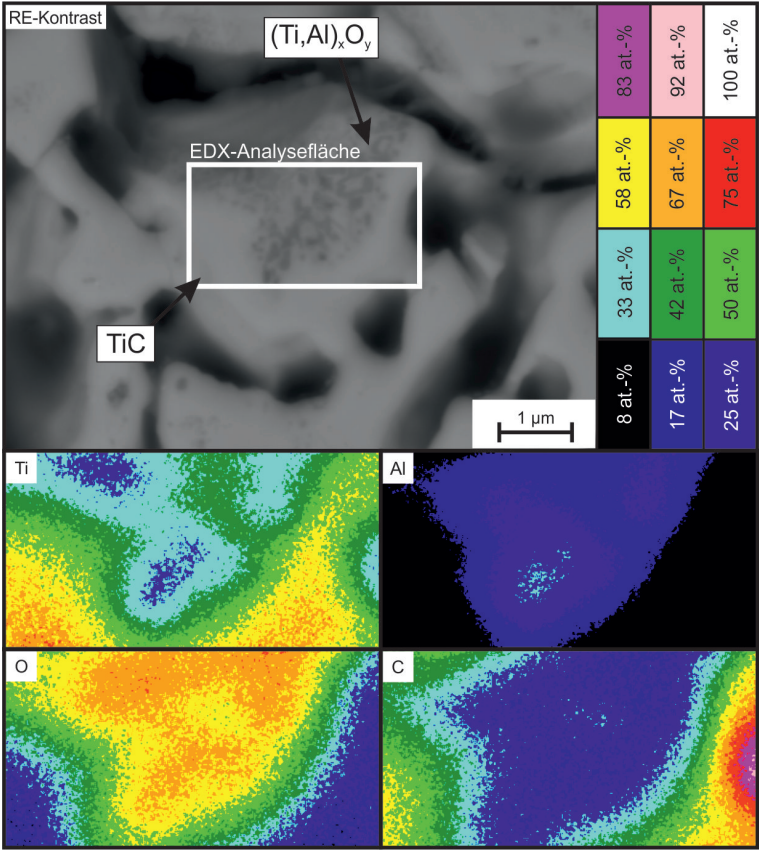


Abbildung B. 52.: EDX-Mappinganalyse am Querschliff der Ti-Schicht auf SiC nach der Wärmebehandlung 1500 °C

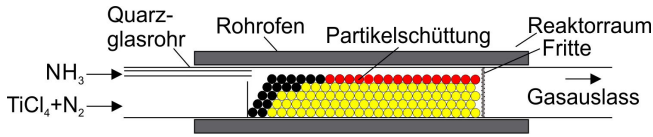


Abbildung B.53.: Schematische Darstellung der Einfärbung der ZrO_2 -Hartstoffe nach der CVD-Beschichtung ohne Umwälzung

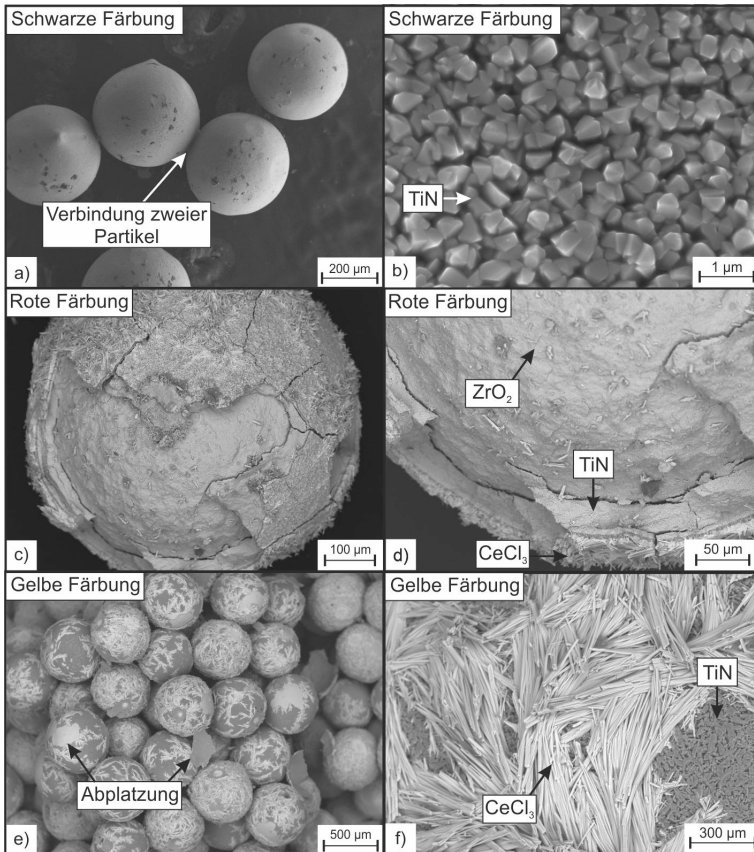


Abbildung B.54.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der ZrO_2 -Hartstoffe nach der CVD-Beschichtung ohne Umwälzung; a) Partikel mit schwarzer Färbung; b) Vergrößerung aus a); c) Partikel mit roter Färbung; d) Vergrößerung aus c); e) Partikel mit gelber Färbung; f) Vergrößerung aus e) [224]

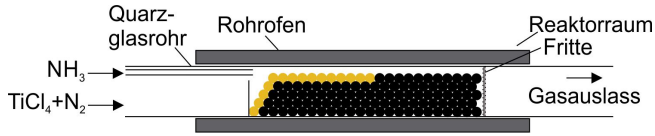


Abbildung B. 55.: Schematische Darstellung der Einfärbung der AlZrO-Hartstoffe nach der CVD-Beschichtung ohne Umwälzung; a) Partikel mit schwarzer Färbung; b) Partikel mit goldener Färbung [222]

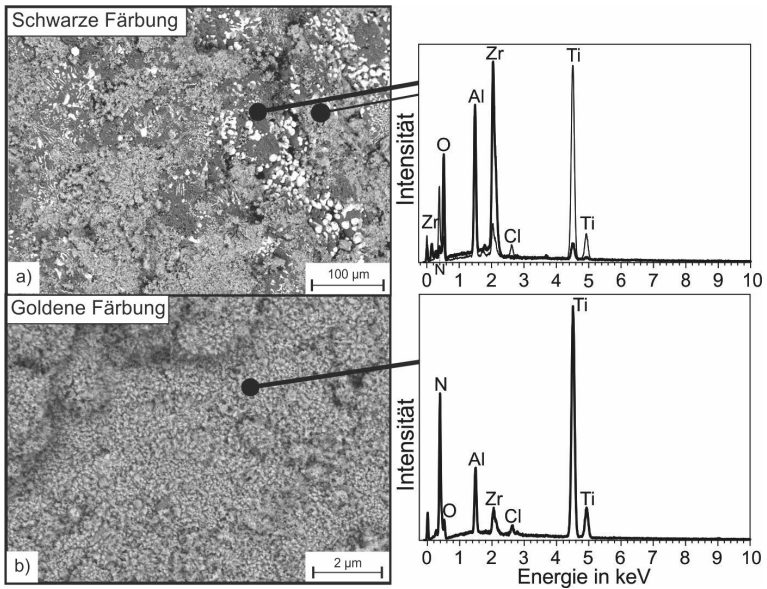


Abbildung B. 56.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Analysen der AlZrO-Hartstoffe F24 nach der CVD-Beschichtung ohne Umwälzung [222]

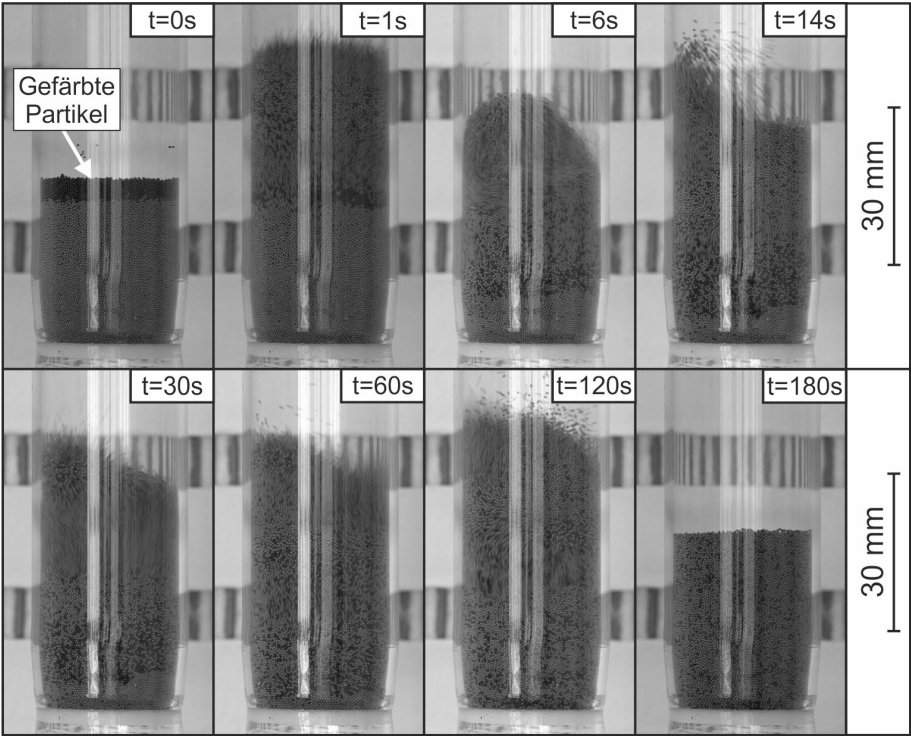


Abbildung B.57.: Fotografische Aufnahmen während der Fluidisierung von 110 g sphärischem ZrO_2 (10 g davon schwarz eingefärbt) mit 2 l/min N_2

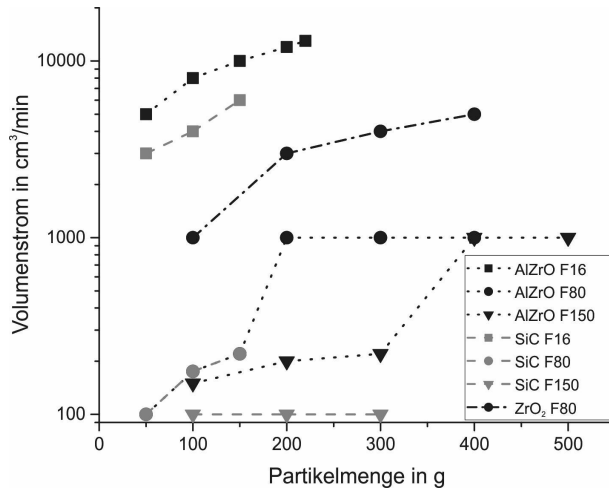


Abbildung B.58.: Notwendiger Volumenstrom N_2 um die Hartstoffpartikel in der CVD-Anlage zu fluidisieren in Abhängigkeit der eingefüllten Partikelmenge

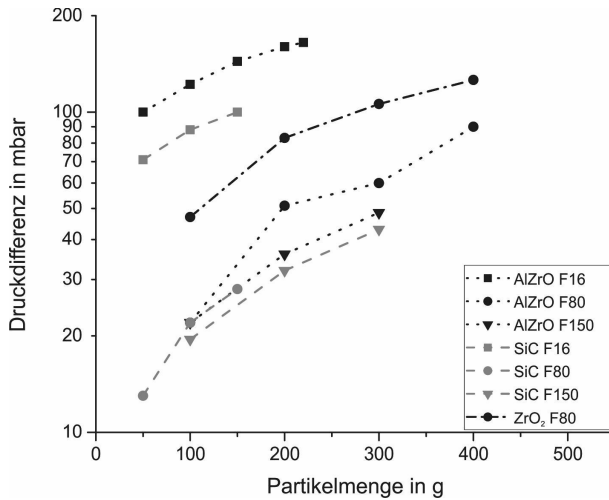


Abbildung B.59.: Sich einstellende Druckdifferenz vor und hinter der Partikelschüttung um die Hartstoffpartikel in der CVD-Anlage zu fluidisieren in Abhängigkeit der eingefüllten Partikelmenge

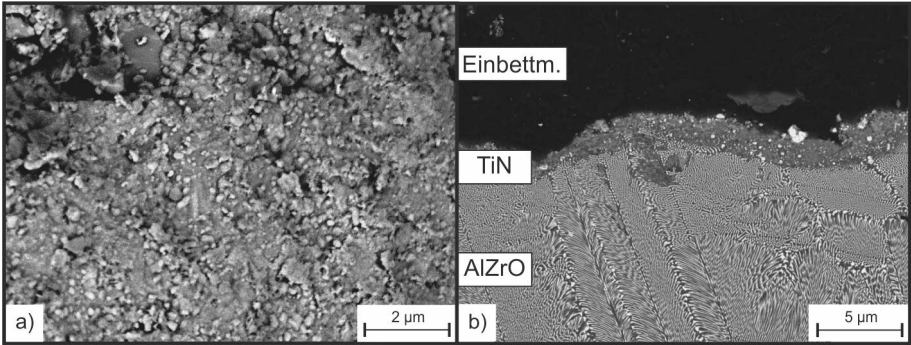


Abbildung B.60.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der AlZrO-Hartstoffe F24 nach der CVD-Beschichtung mit Umwälzung; a) in der Draufsicht; b) im Querschliff [222]

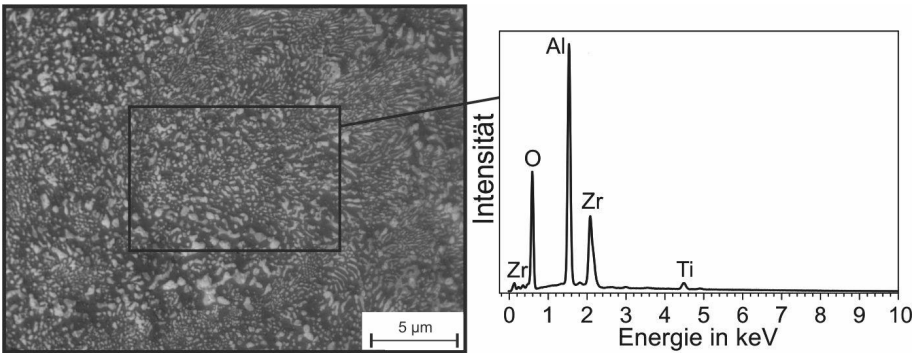


Abbildung B.61.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme und EDX-Analyse der Oberfläche eines AlZrO-Hartstoffs F120 nach der CVD-Beschichtung mit Umwälzung

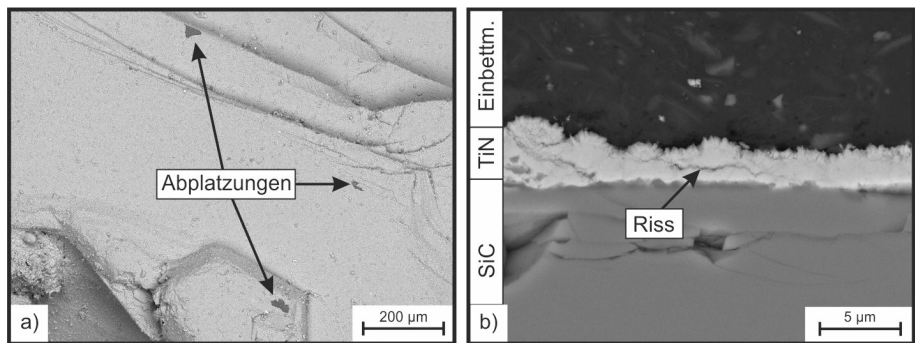


Abbildung B.62.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der SiC-Hartstoffe F16 nach der CVD-Beschichtung mit Umwälzung; a) in der Draufsicht; b) im Querschliff

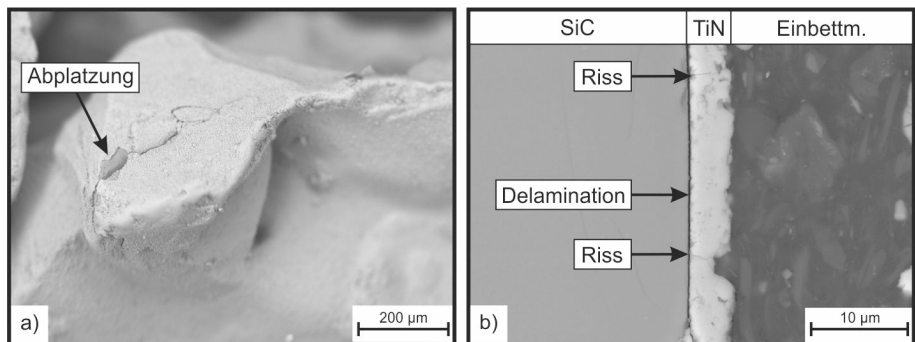


Abbildung B.63.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der SiC-Hartstoffe F16 nach der dreifachen CVD-Beschichtung mit Umwälzung; a) in der Draufsicht; b) im Querschliff [225]

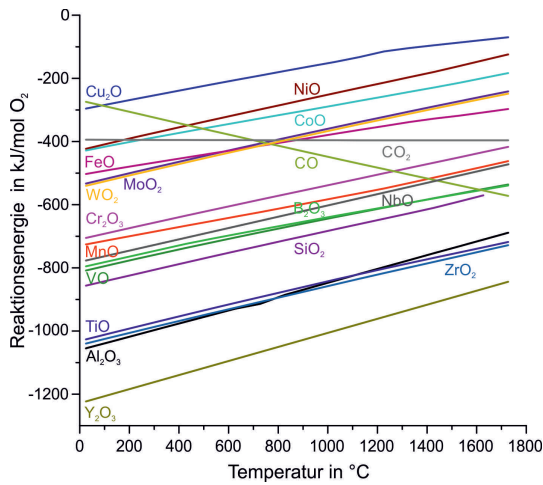


Abbildung B. 64.: Ellingham-Diagramm (Bildungsenergie unter Standardbedingungen über der Temperatur) für ausgewählte Metalloxide, CO und CO₂, gezeichnet mit Daten aus [125]

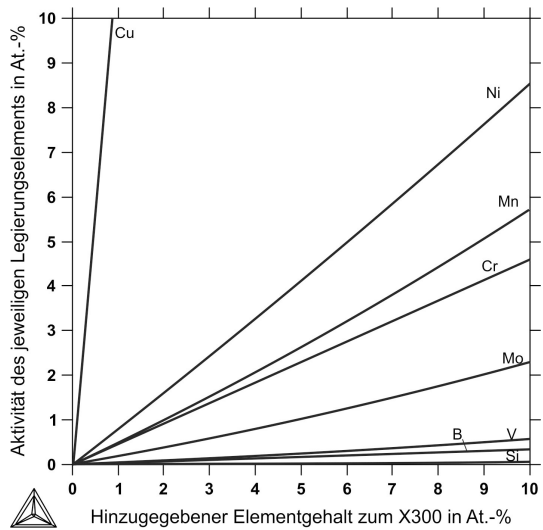


Abbildung B. 65.: Mit ThermoCalc berechnete Aktivität verschiedener Legierungselemente in Abhängigkeit des Legierungsgehalts in der Laborlegierung X300 (0,3 Ma.-% C, Rest Fe) bei 1350 °C

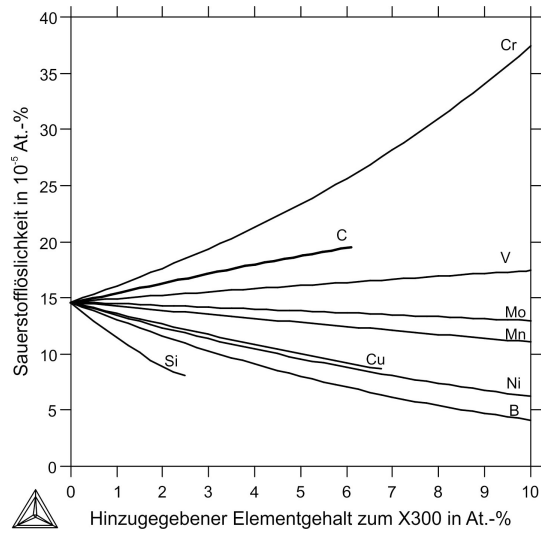


Abbildung B.66.: Mit ThermoCalc berechnete Sauerstofflöslichkeit in Abhängigkeit des Gehalts verschiedener Legierungselemente in der Laborlegierung X300 (0,3 Ma.-% C, Rest Fe) bei 1350 °C

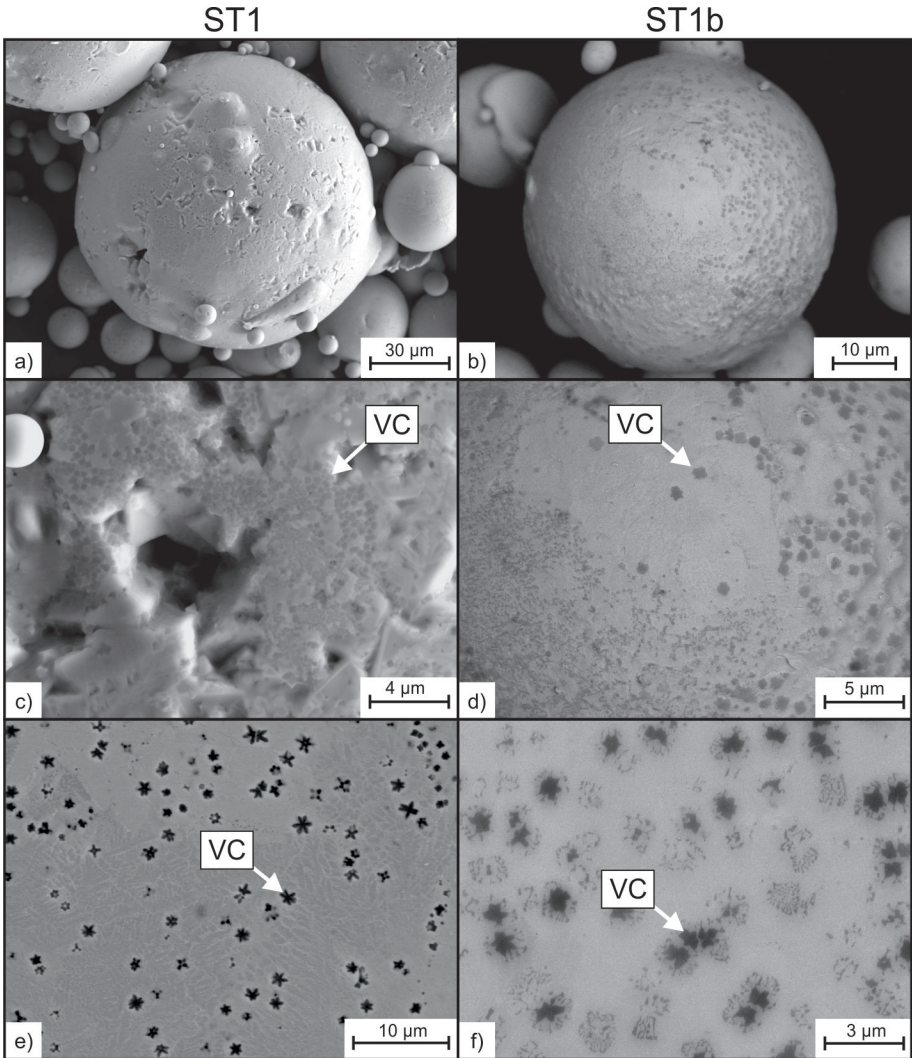


Abbildung B.67.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der gasverdünsten Legierungen;
 a) + c) loses Pulver der Legierung ST1 in der Draufsicht; e) Pulver der Legierung ST1 im Querschliff; b) + d) loses Pulver der Legierung ST1b in der Draufsicht; f) Pulver der Legierung ST1b im Querschliff

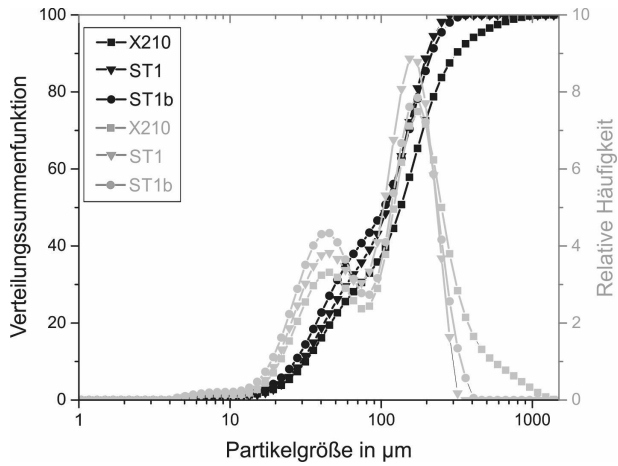


Abbildung B.68.: Analyse der Partikelgrößenverteilung der Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210

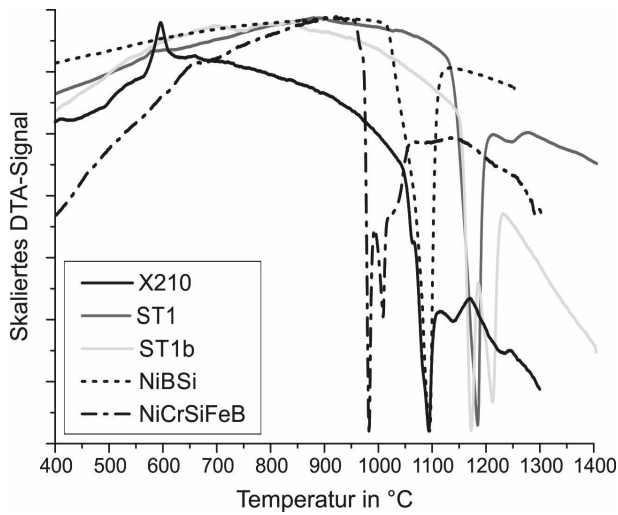


Abbildung B.69.: DTA-Signal der Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210 und zu den Nickellegierungen NiBSi und NiCrSiFeB [226]

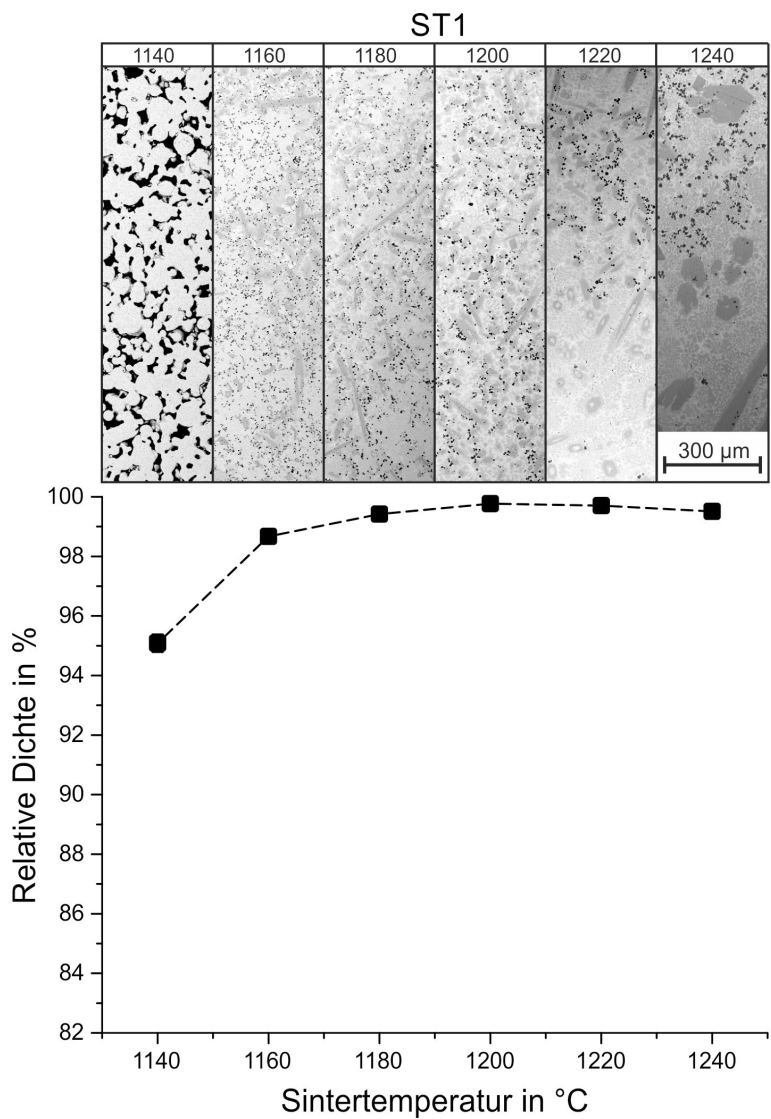


Abbildung B. 70.: Zusammenhang zwischen Sintertemperatur, Gefüge und relativer Dichte für die Legierung ST1

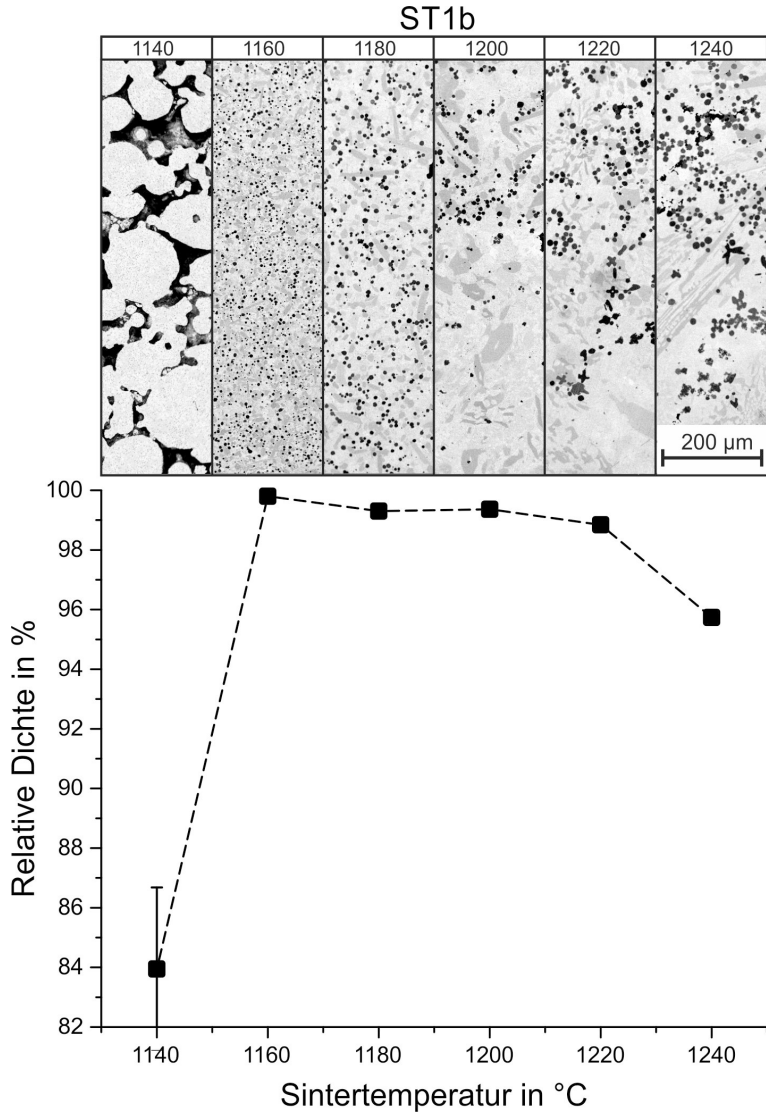


Abbildung B. 71.: Zusammenhang zwischen Sintertemperatur, Gefüge und relativer Dichte für die Legierung ST1b

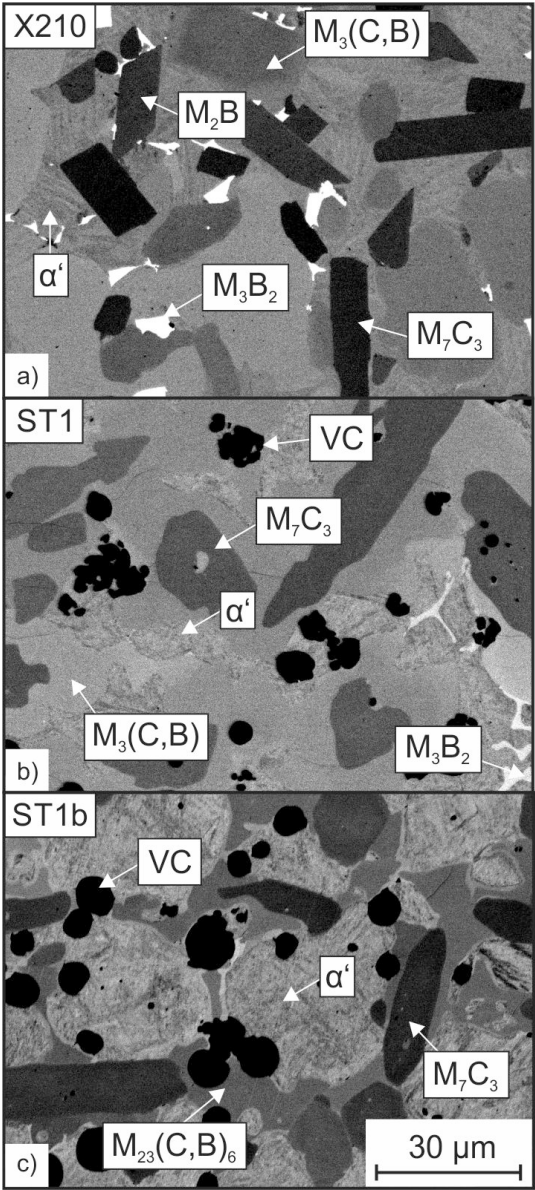


Abbildung B. 72.: Gefüge der Legierungen ST1 (a) und ST1b (b) im Vergleich zur Legierung X210 (c) nach Verdichtung bei optimaler Sintertemperatur

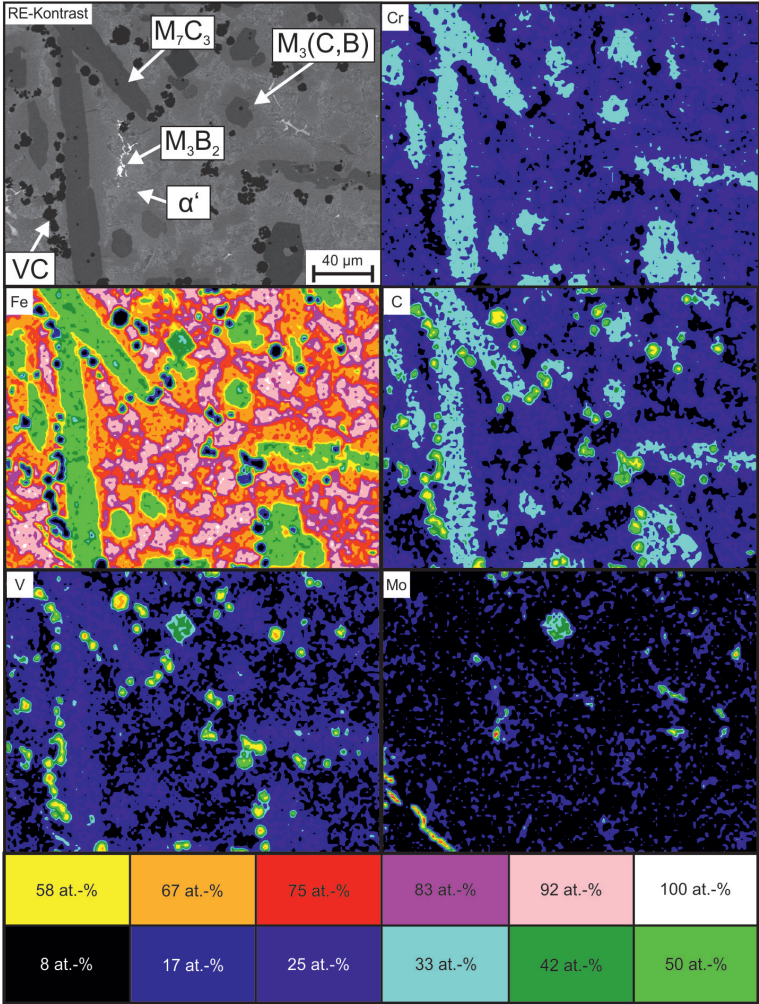


Abbildung B. 73.: EDX-Mappinganalyse des Gefüges der Legierung ST1, verdichtet bei OST

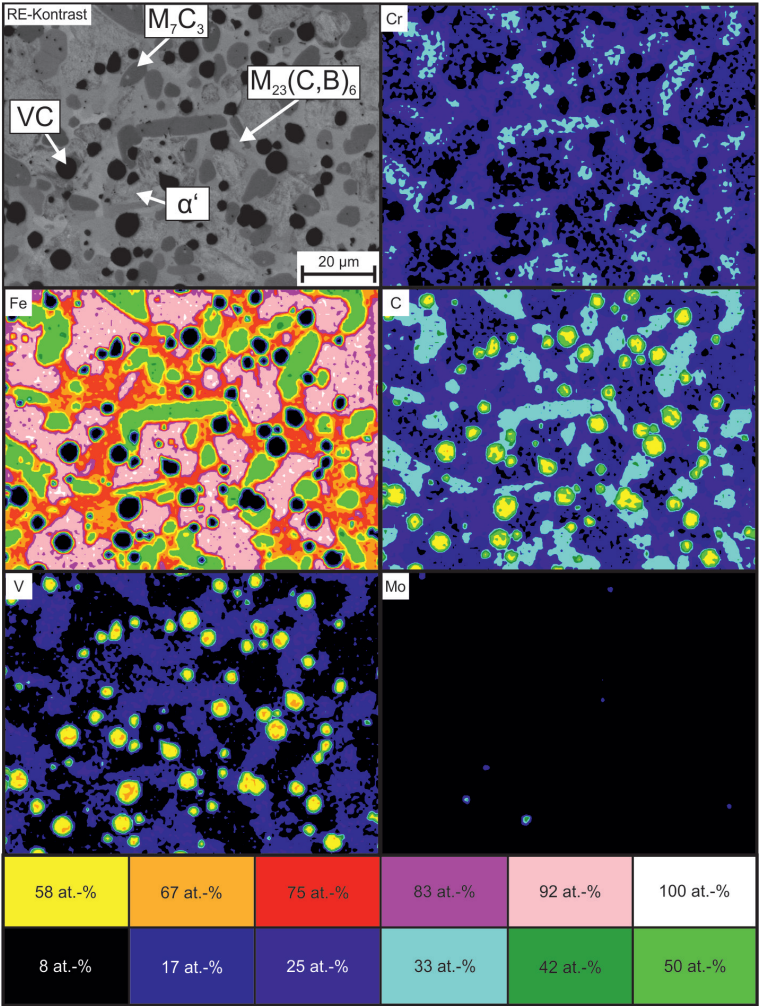


Abbildung B. 74.: EDX-Mappinganalyse des Gefüges der Legierung ST1b, verdichtet bei OST

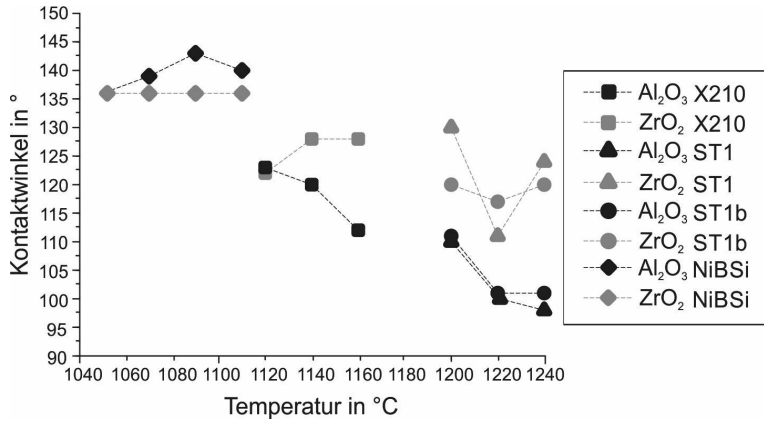


Abbildung B. 75.: Temperaturabhängiger Kontaktwinkel der Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210 und zu der Nickellegierung NiBSi; eine Auswertung der Kontaktwinkel der Legierung NiCrSiFeB war nicht möglich [223]

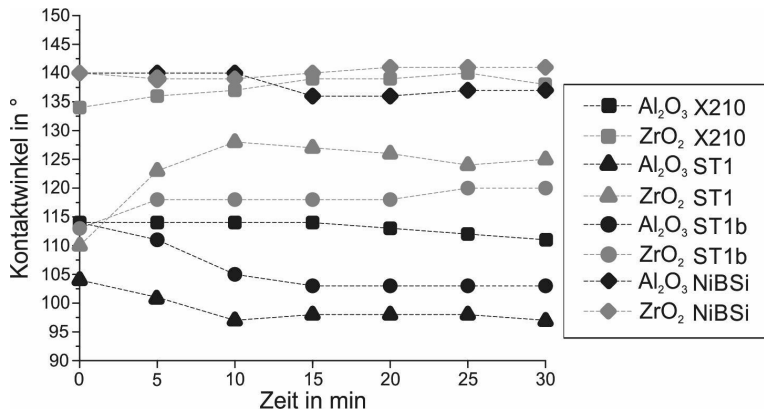


Abbildung B. 76.: Zeitabhängiger Kontaktwinkel der Legierungen ST1 und ST1b im Vergleich zur Legierung X210 und zu der Nickellegierung NiBSi bei optimaler Sinter-temperatur; eine Auswertung der Kontaktwinkel der Legierung NiCrSiFeB war nicht möglich [223]

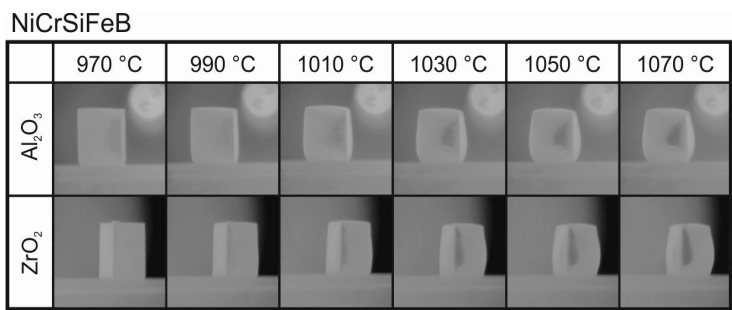


Abbildung B. 77.: Fotografische Aufnahmen der Tropfenform der Legierung NiCrSiFeB in Abhängigkeit der Temperatur; eine Auswertung der Kontaktwinkel war nicht möglich [223]

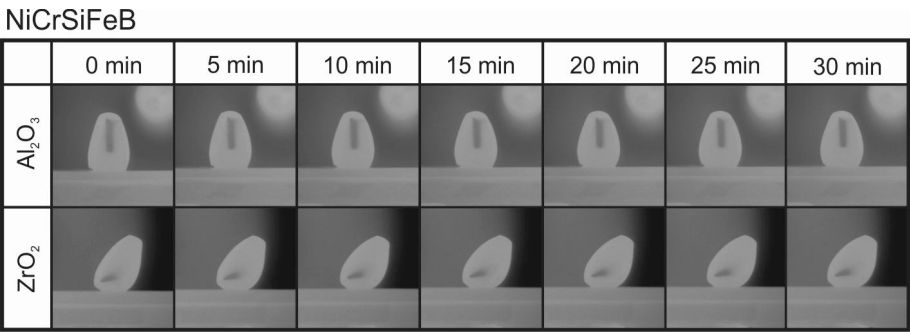


Abbildung B. 78.: Fotografische Aufnahmen der Tropfenform der NiCrSiFeB Legierung in Abhängigkeit der der Zeit bei OST; eine Auswertung der Kontaktwinkel war nicht möglich, da sich keine Tropfenform einstellte [223]

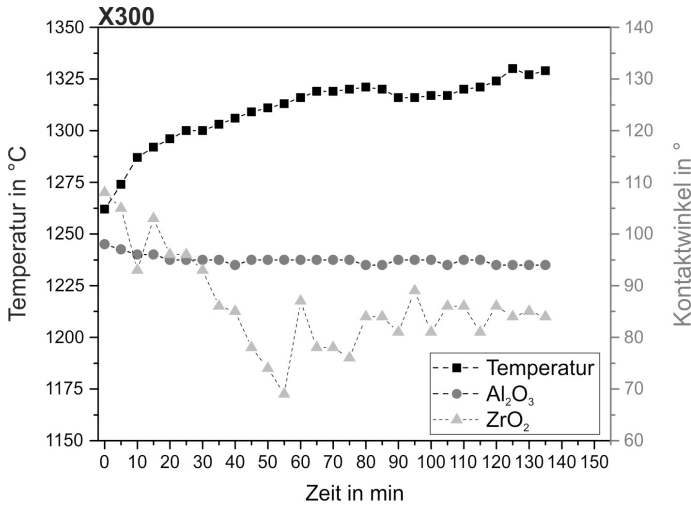


Abbildung B. 79.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

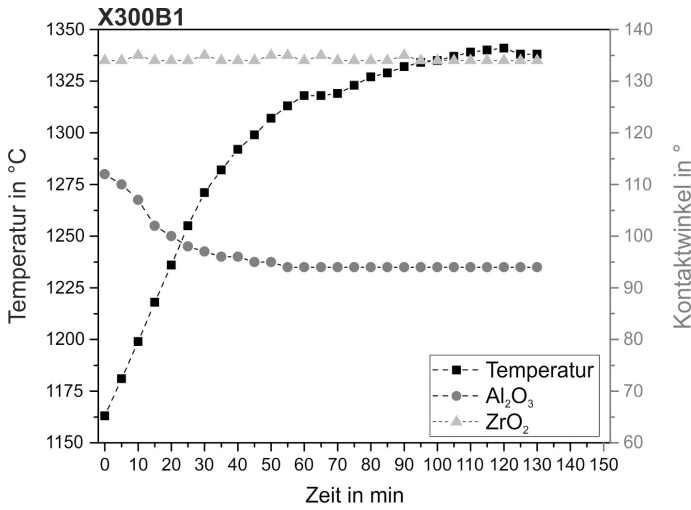


Abbildung B. 80.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300B1 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

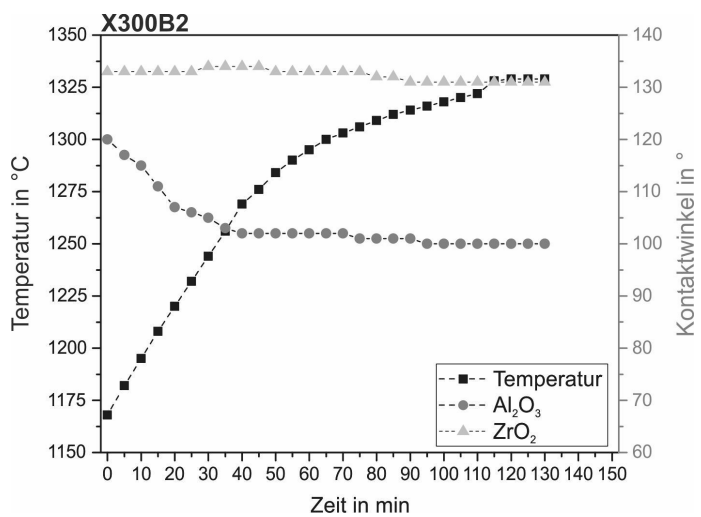


Abbildung B.81.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300B2 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

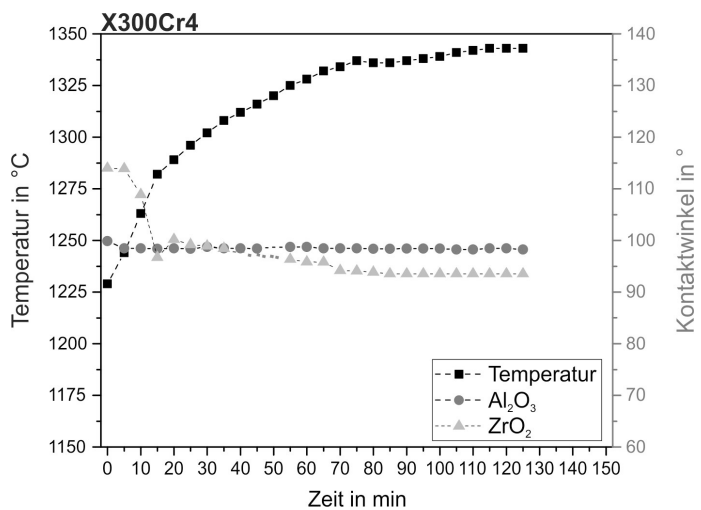


Abbildung B.82.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300Cr4 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

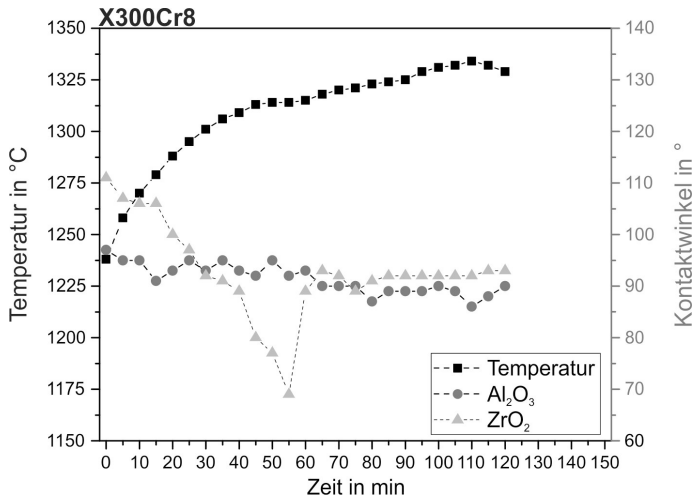


Abbildung B. 83.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300Cr8 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al_2O_3 und ZrO_2 [227]

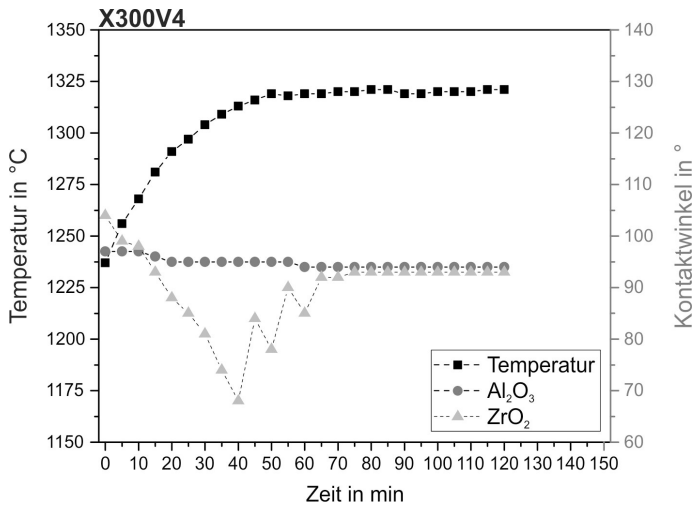


Abbildung B. 84.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300V4 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al_2O_3 und ZrO_2 [227]

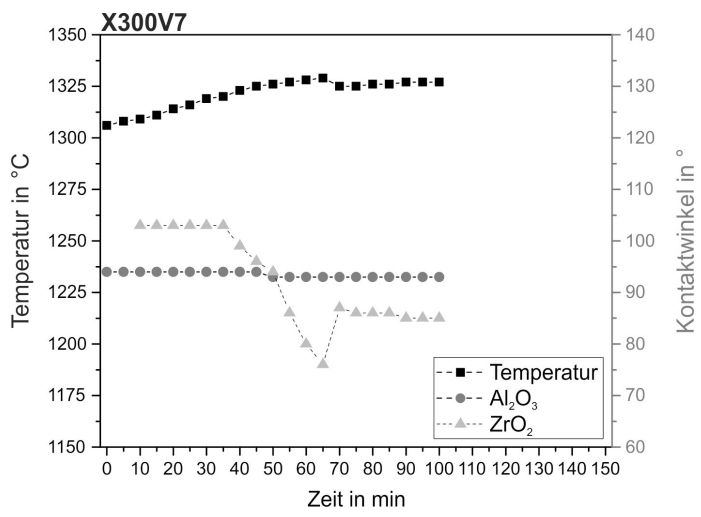


Abbildung B. 85.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300V7 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

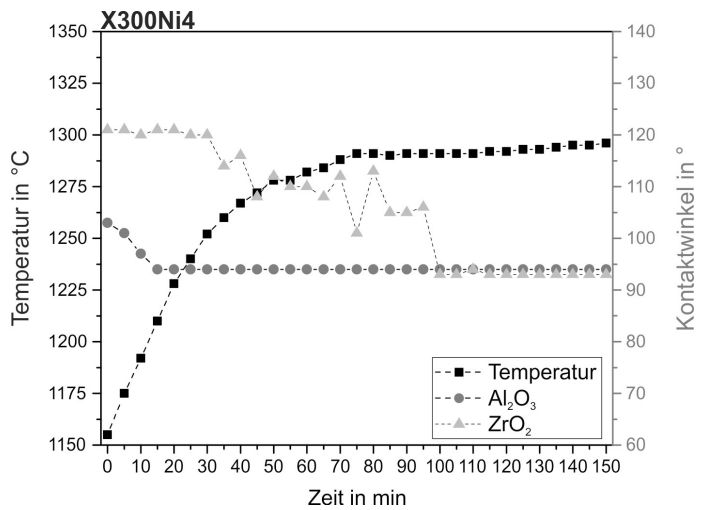


Abbildung B. 86.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300Ni4 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

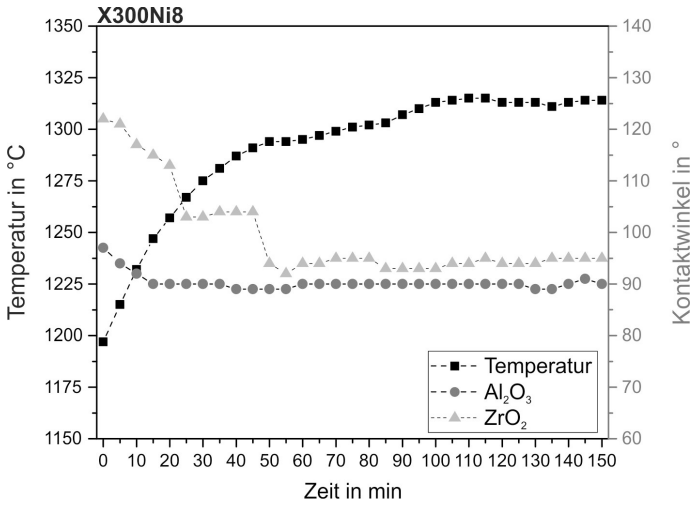


Abbildung B.87.: Kontaktwinkel der Laborlegierung X300Ni8 in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit auf Al₂O₃ und ZrO₂ [227]

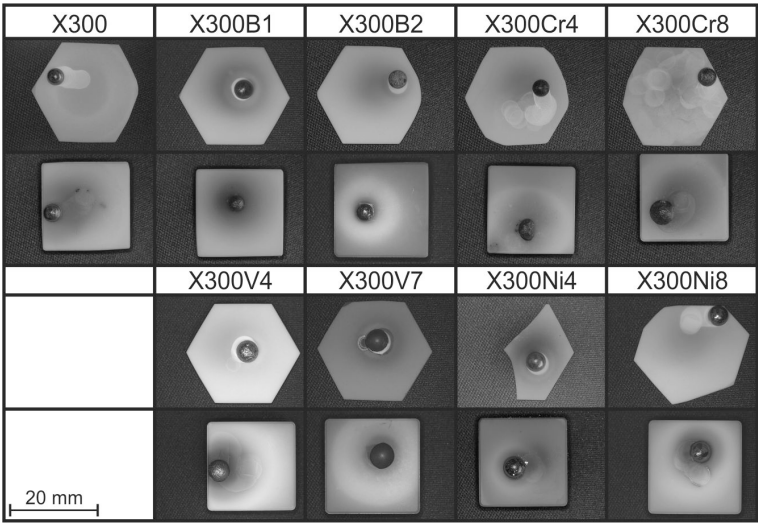


Abbildung B.88.: Fotografische Aufnahmen der Proben in der Draufsicht nach den Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen [227]

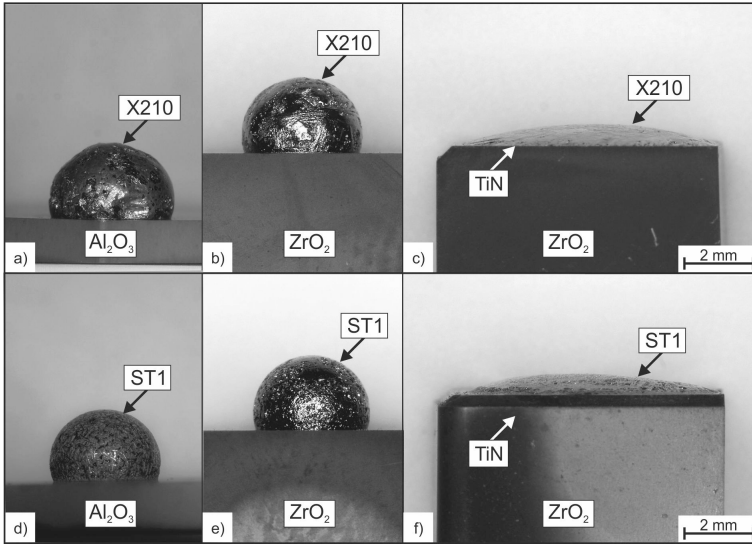


Abbildung B.89.: Seitliche fotografische Aufnahmen der erstarrten Metalltropfen der Legierungen X210 und ST1 auf Al_2O_3 , ZrO_2 und TiN [226, 228]

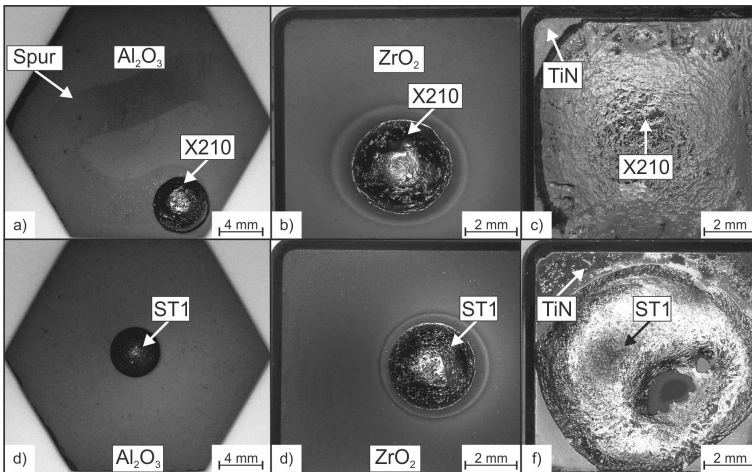


Abbildung B.90.: Fotografische Aufnahmen in der Draufsicht der erstarrten Metalltropfen der Legierungen X210 und ST1 auf Al_2O_3 , ZrO_2 und TiN [226]

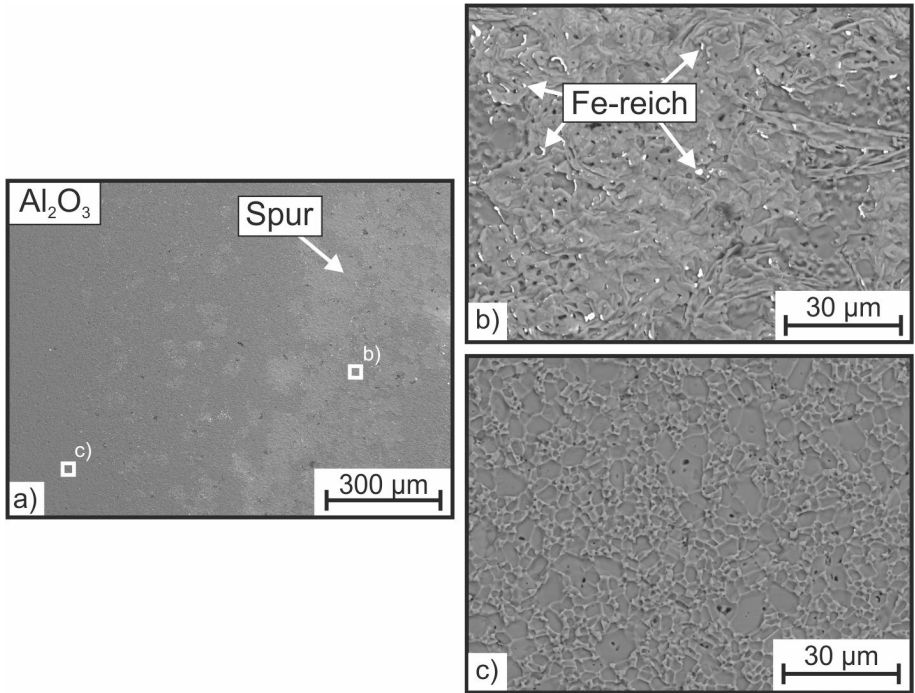


Abbildung B.91.: a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in der Draufsicht auf das Al_2O_3 Substrat nach dem ex-situ Benetzungsversuch mit der Legierung X210; b) und c) vergrößerte Bildausschnitte aus a) [226]

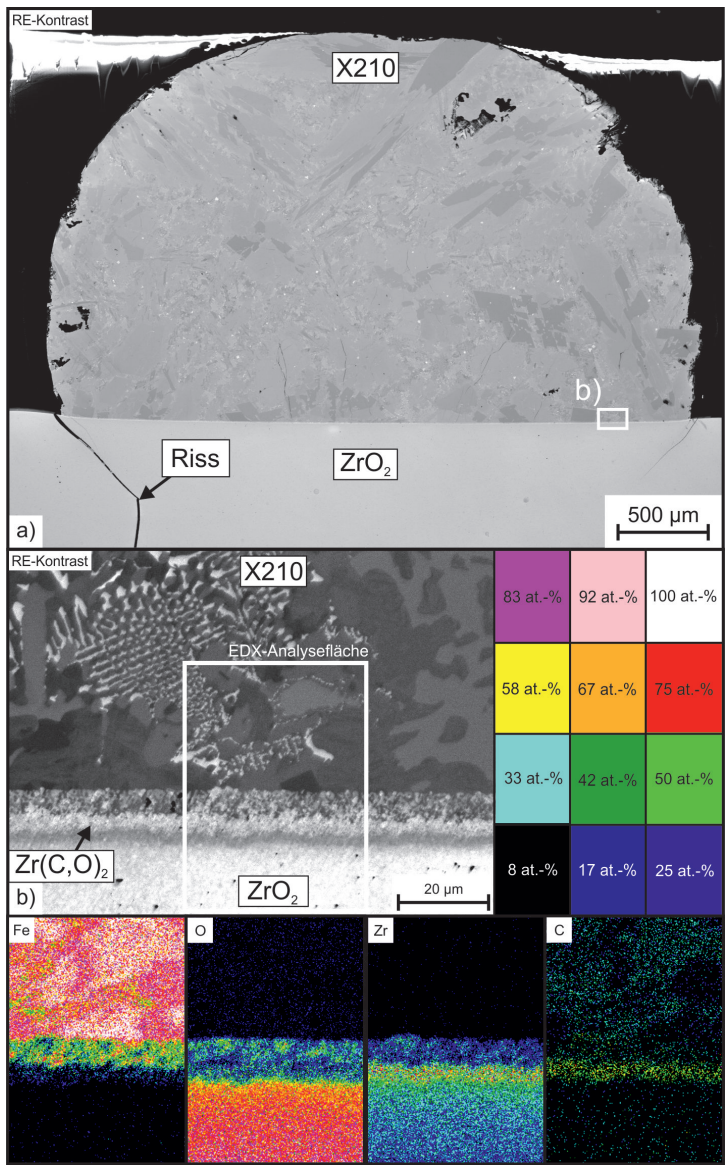


Abbildung B.92.: a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts des erstarrten Metalltropfens der X210 Legierung auf ZrO₂; b) EDX-Analyse an der Grenzfläche zwischen X210 und ZrO₂ [226]

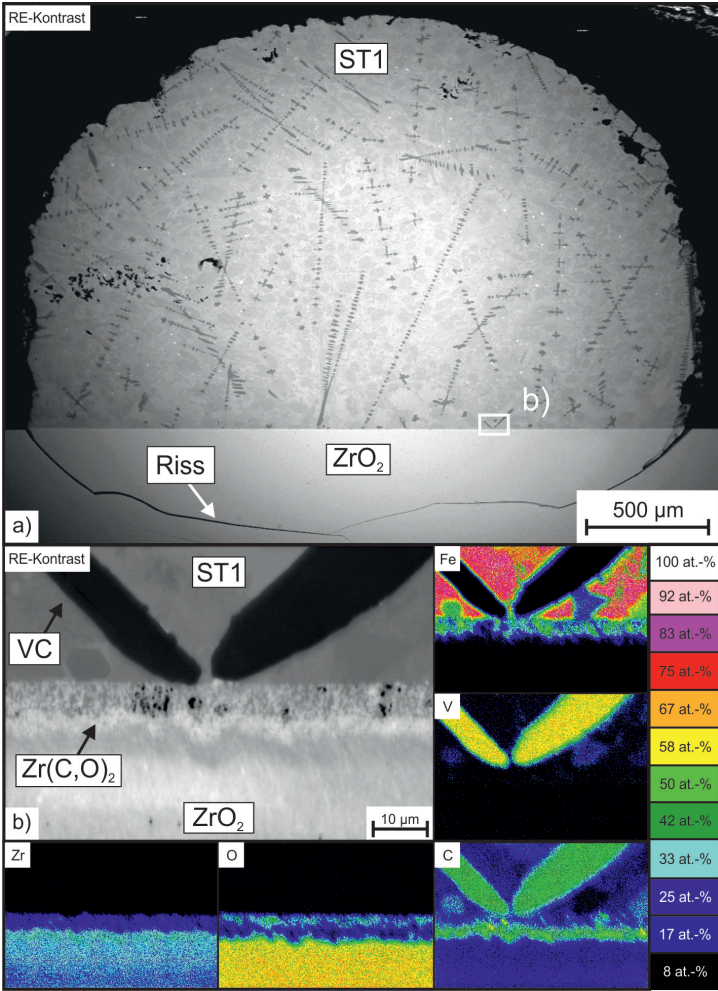


Abbildung B.93.: a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts des erstarrten Metalltropfens der ST1 Legierung auf ZrO_2 ; b) EDX-Analyse an der Grenzfläche zwischen ST1 und ZrO_2 [226, 228]

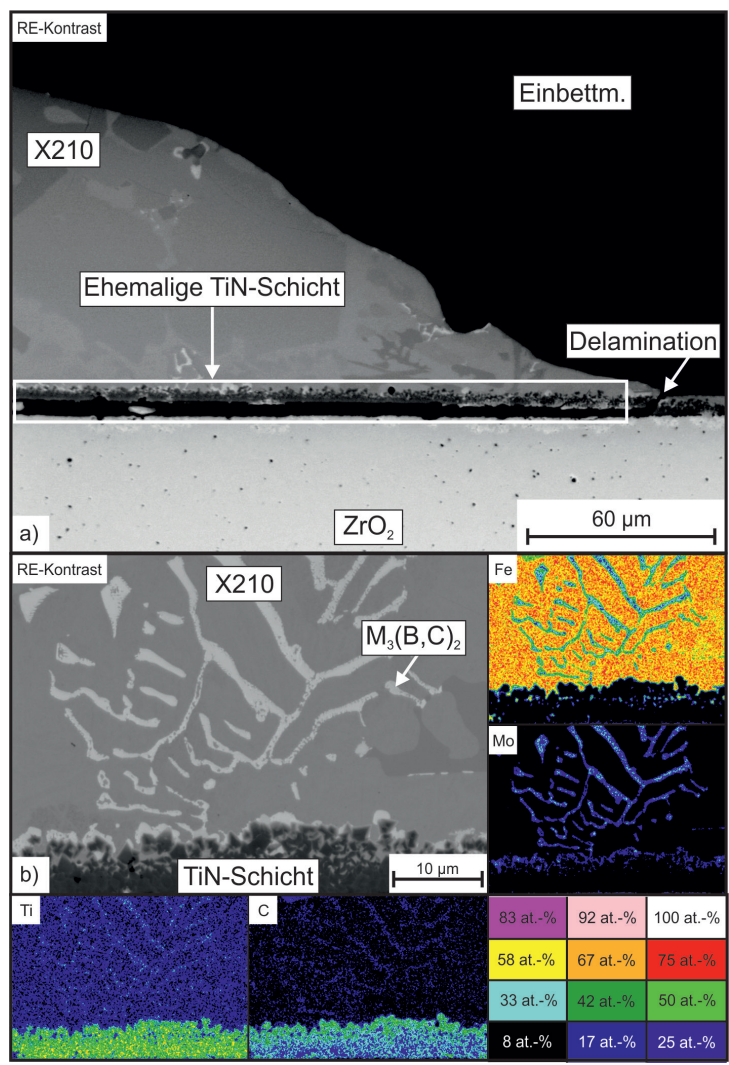


Abbildung B.94.: a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs des erstarrten Metalltropfens der X210 Legierung auf TiN beschichtetem ZrO₂; b) EDX-Analyse an der Grenzfläche zwischen X210 und der TiN-Schicht [226]

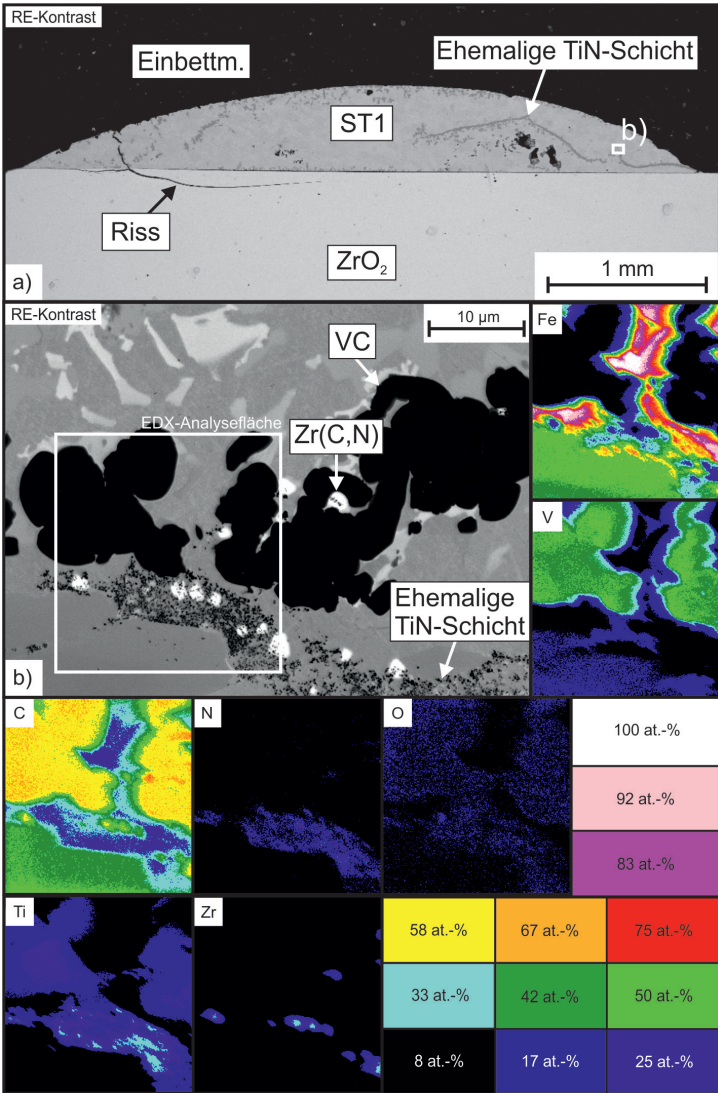


Abbildung B.95.: a) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs des erstarrten Metalltropfens der ST1 Legierung auf TiN beschichtetem ZrO₂; b) EDX-Analyse an der Grenzfläche zwischen ST1 und der TiN-Schicht

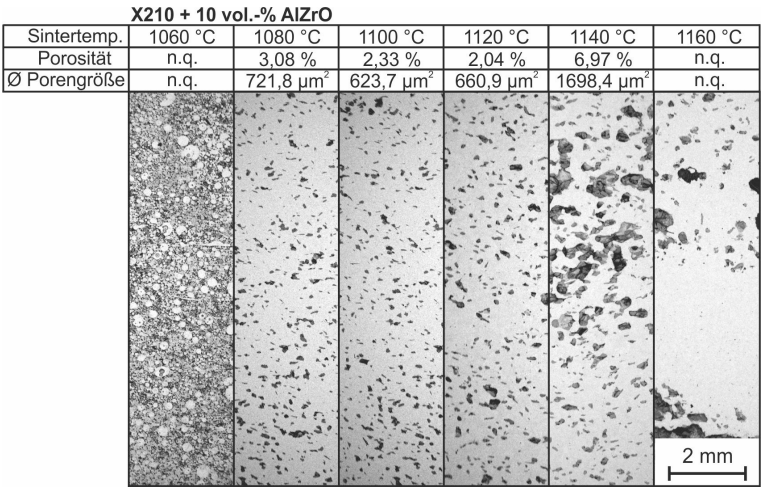


Abbildung B. 96.: Mikrostruktur, Porosität und durchschnittliche Porengröße der MMCs mit X210 und 10 Vol.-% AlZrO in Abhängigkeit der Sintertemperatur; n.q.: nicht quantifiziert

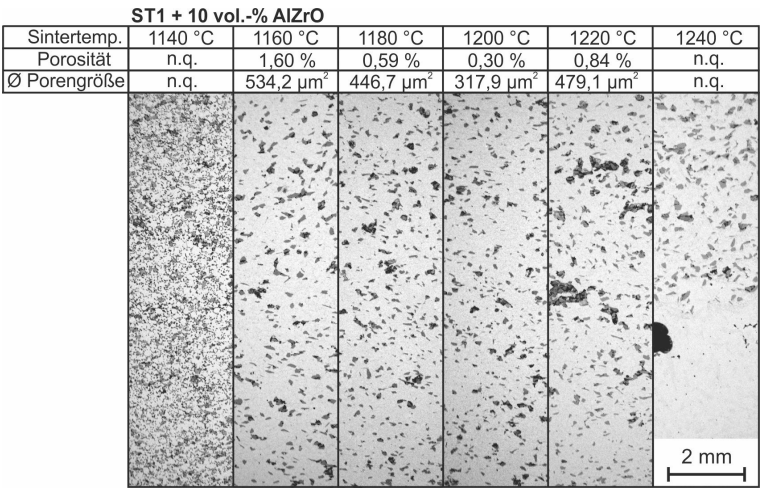


Abbildung B. 97.: Mikrostruktur, Porosität und durchschnittliche Porengröße der MMCs mit ST1 und 10 Vol.-% AlZrO in Abhängigkeit der Sintertemperatur; n.q.: nicht quantifiziert [228]

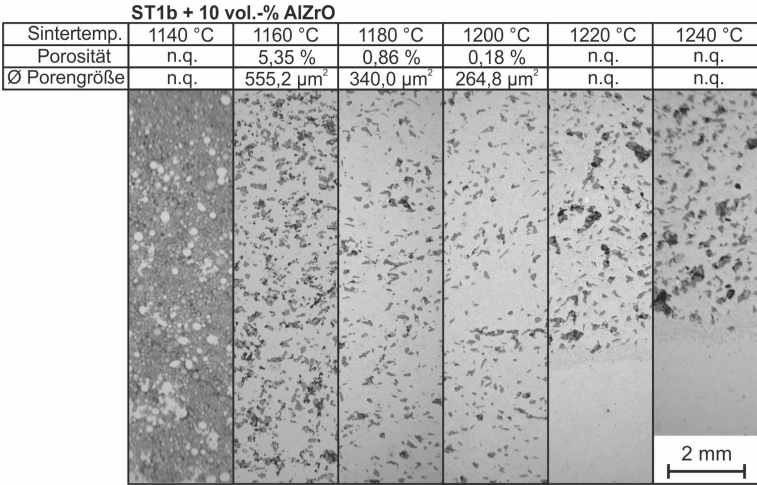


Abbildung B.98.: Mikrostruktur, Porosität und durchschnittliche Porengröße der MMCs mit ST1b und 10 Vol.-% AlZrO in Abhängigkeit der Sintertemperatur; n.q.: nicht quantifiziert

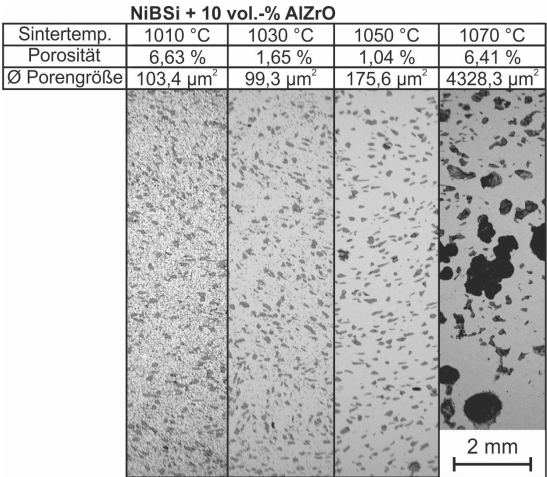


Abbildung B.99.: Mikrostruktur, Porosität und durchschnittliche Porengröße der MMCs mit NiBSi und 10 Vol.-% AlZrO in Abhängigkeit der Sintertemperatur; n.q.: nicht quantifiziert

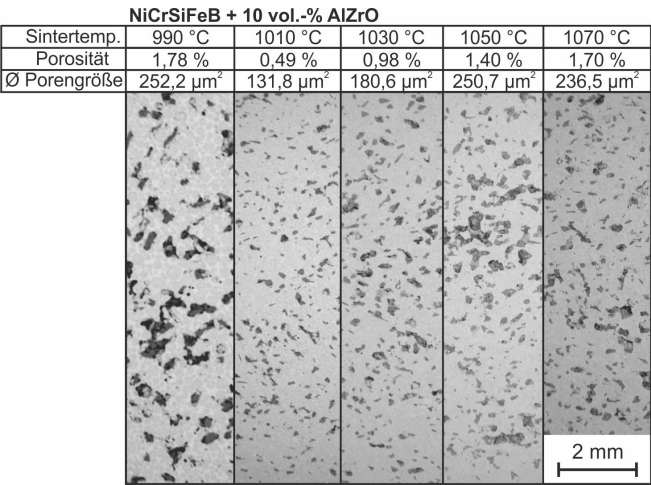


Abbildung B. 100.: Mikrostruktur, Porosität und durchschnittliche Porengröße der MMCs mit NiCrSiFeB und 10 Vol.-% AlZrO in Abhängigkeit der Sintertemperatur; n.q.: nicht quantifiziert

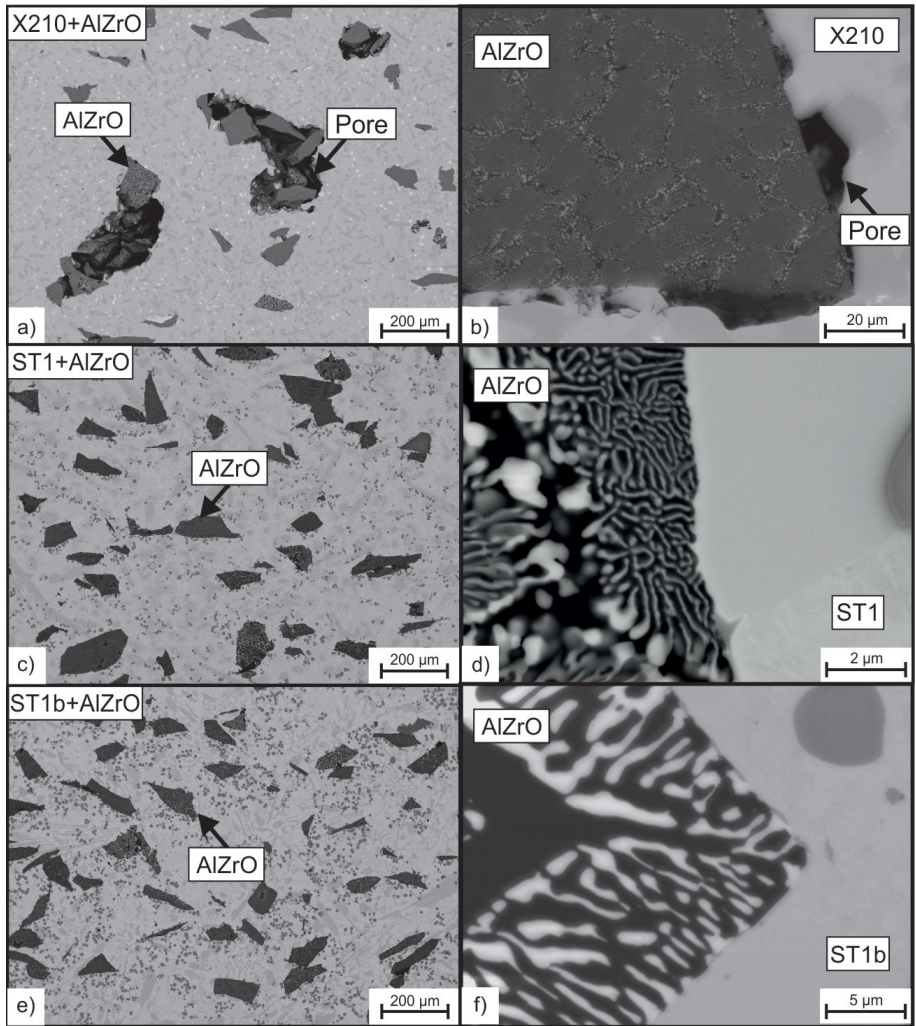


Abbildung B.101.: REM-Aufnahmen der Gefüge der MMCs bestehend aus den Legierungen X210 (a) und b)), ST1 (c) und d)) und ST1b (e) und f)) mit 10 Vol.-% unbeschichteten AlZrO F120, verdichtet bei der jeweiligen OST [228]

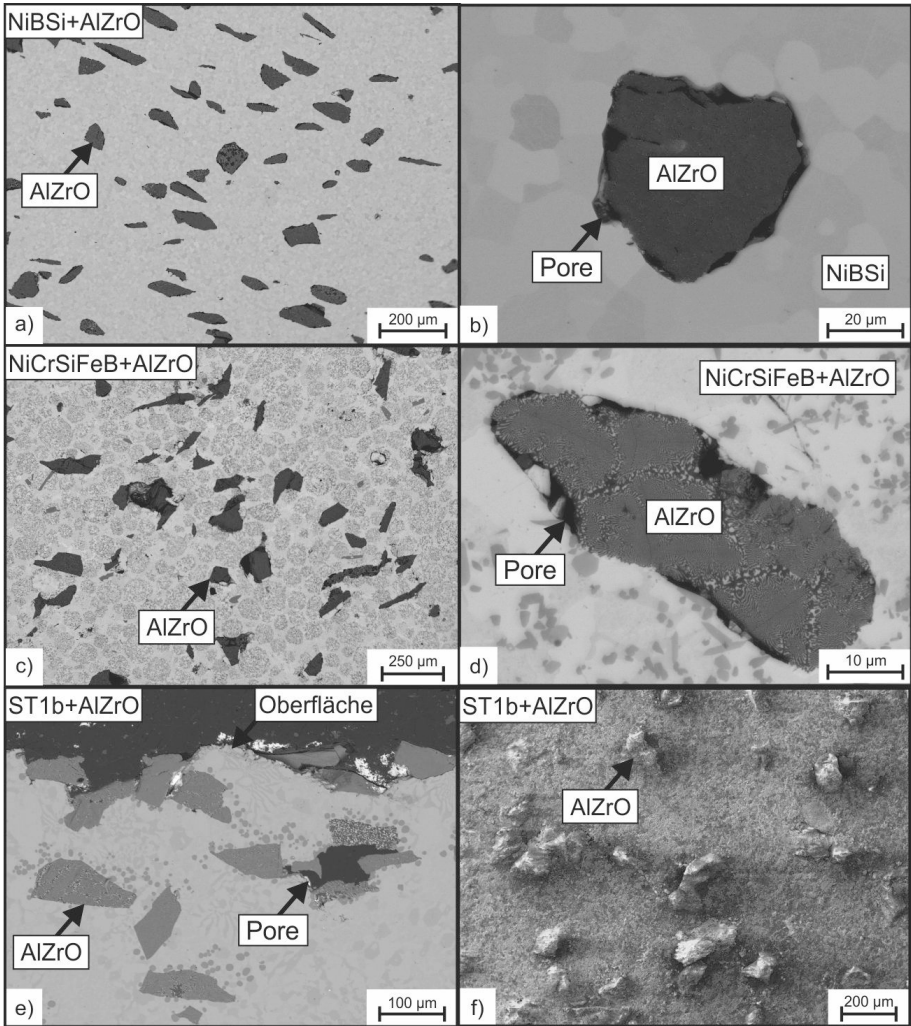


Abbildung B. 102.: REM-Aufnahmen der Gefüge der MMCs bestehend aus den Legierungen NiBSi (a) und b)) und NiCrSiFeB (c) und d)) mit 10 Vol.-% unbeschichteten AlZrO F120, verdichtet bei der jeweiligen OST, sowie Aufnahmen der Probe ST1b+AlZrO_1200 e) des Gefüges im Randbereich f) in der Draufsicht auf die Oberfläche [228]

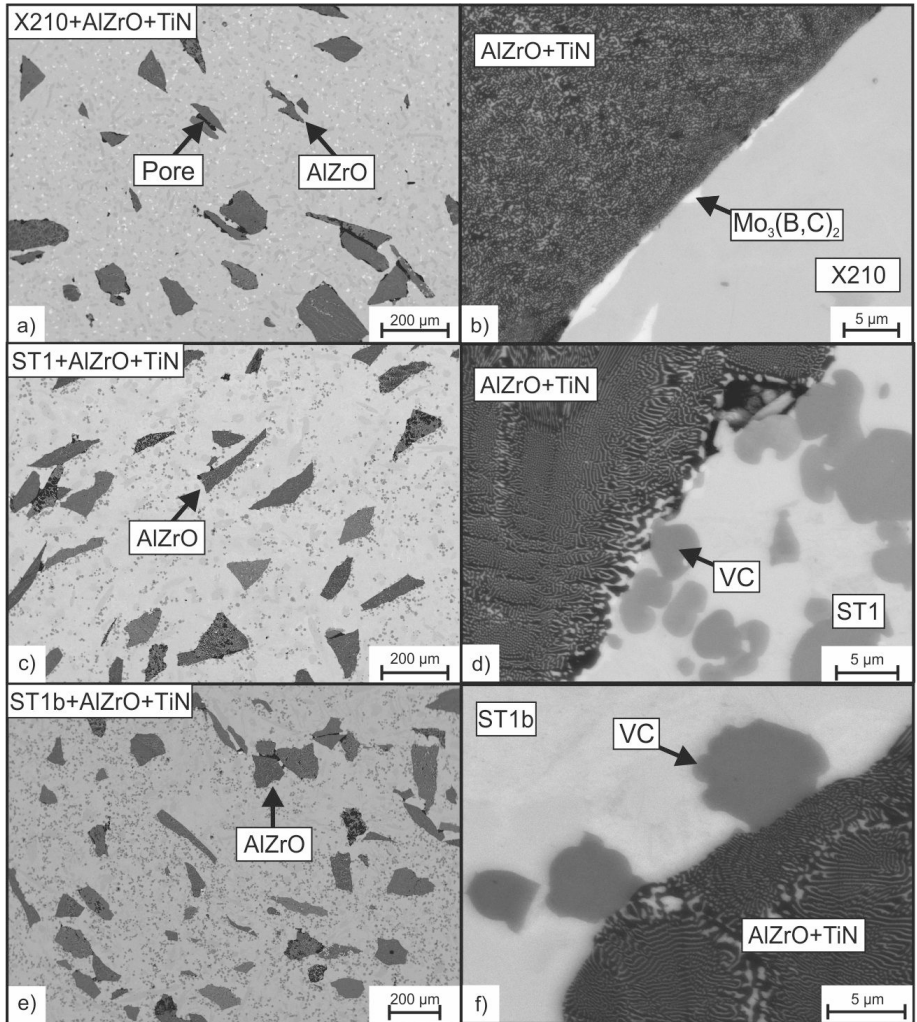


Abbildung B. 103.: REM-Aufnahmen der Gefüge der MMCs bestehend aus den Legierungen X210 (a) und b)), ST1 (c) und d)) und ST1b (e) und f)) mit 10 Vol.-% TiN-beschichteten AlZrO F120, verdichtet bei der jeweiligen OST

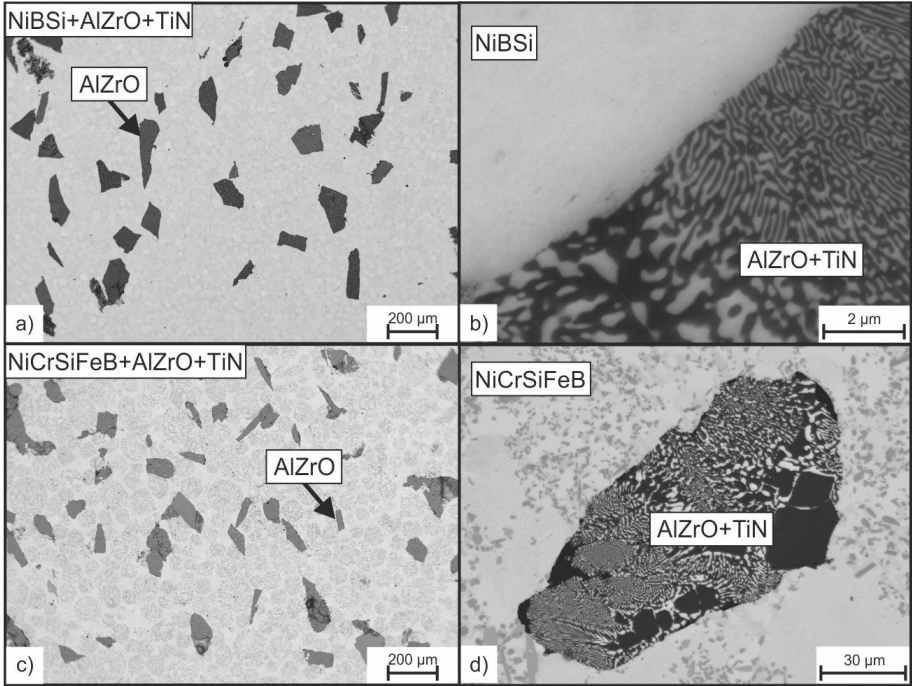


Abbildung B.104.: REM-Aufnahmen der Gefüge der MMCs bestehend aus den Legierungen NiBSi (a) und b)) und NiCrSiFeB (c) und d)) mit 10 Vol.-% TiN-beschichteten AlZrO F120, verdichtet bei der jeweiligen OST

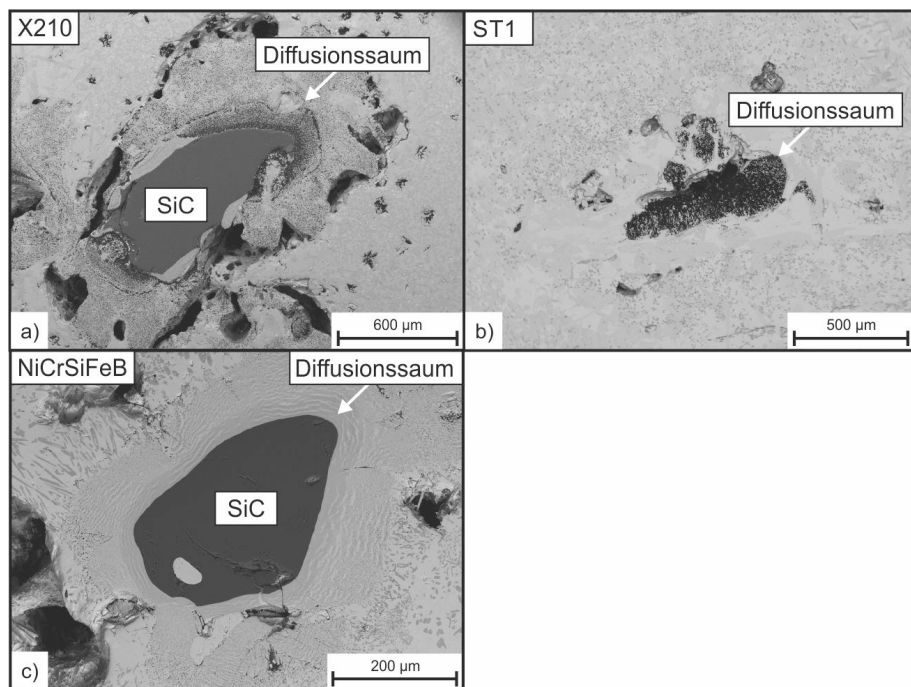


Abbildung B.105.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von unbeschichteten SiC-Partikeln eingesintert in die Legierung a) X210, b) ST1, c) NiCrSiFeB [225]

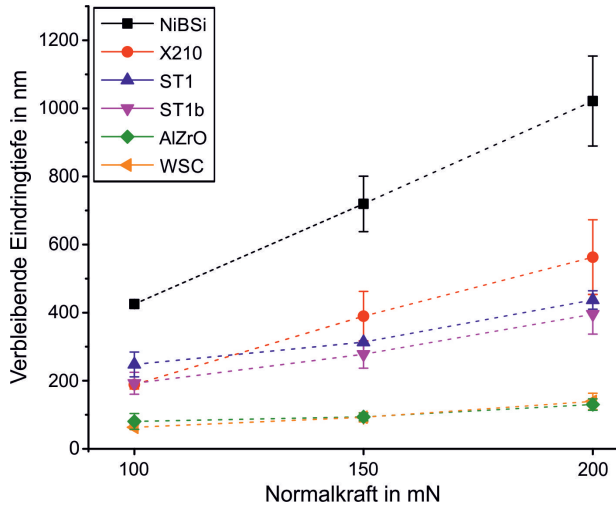


Abbildung B.107.: Mittels Nanoritzen ermittelte verbleibende Eindringtiefe R_d in Abhängigkeit der Normalkraft F_N [229]

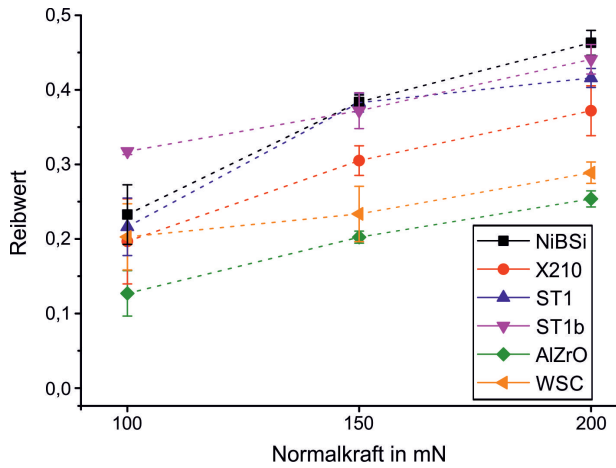


Abbildung B.108.: Mittels Nanoritzen ermittelte Reibwerte μ_r in Abhängigkeit der Normalkraft F_N [229]

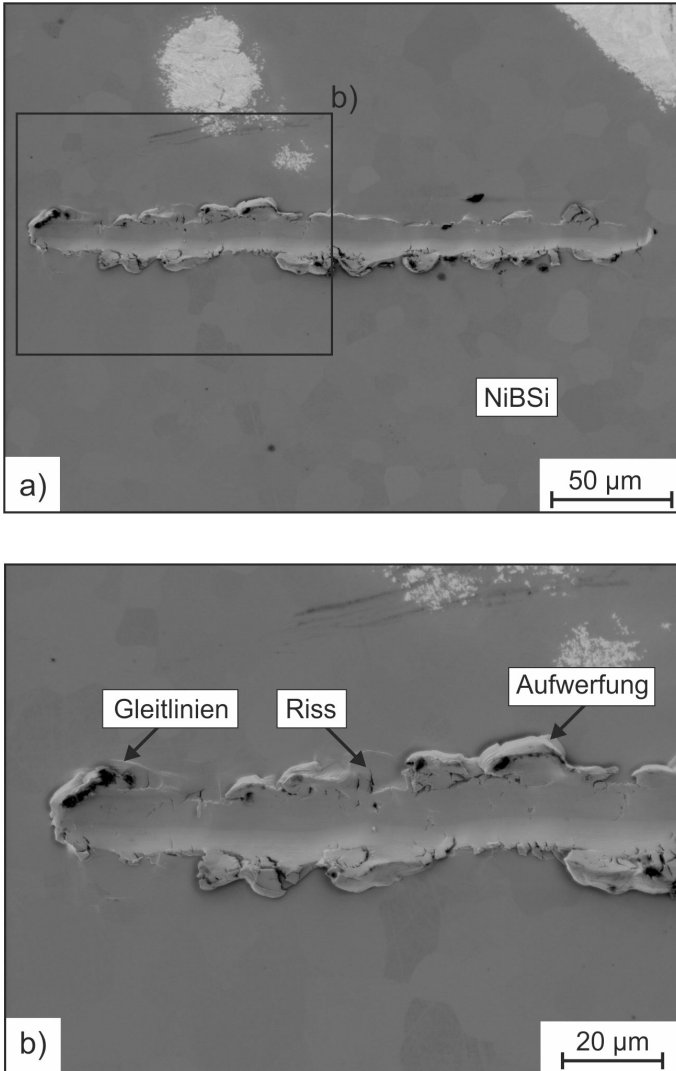


Abbildung B. 109.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Matrix NiBSi mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtsaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme in der Ritzspur [229]

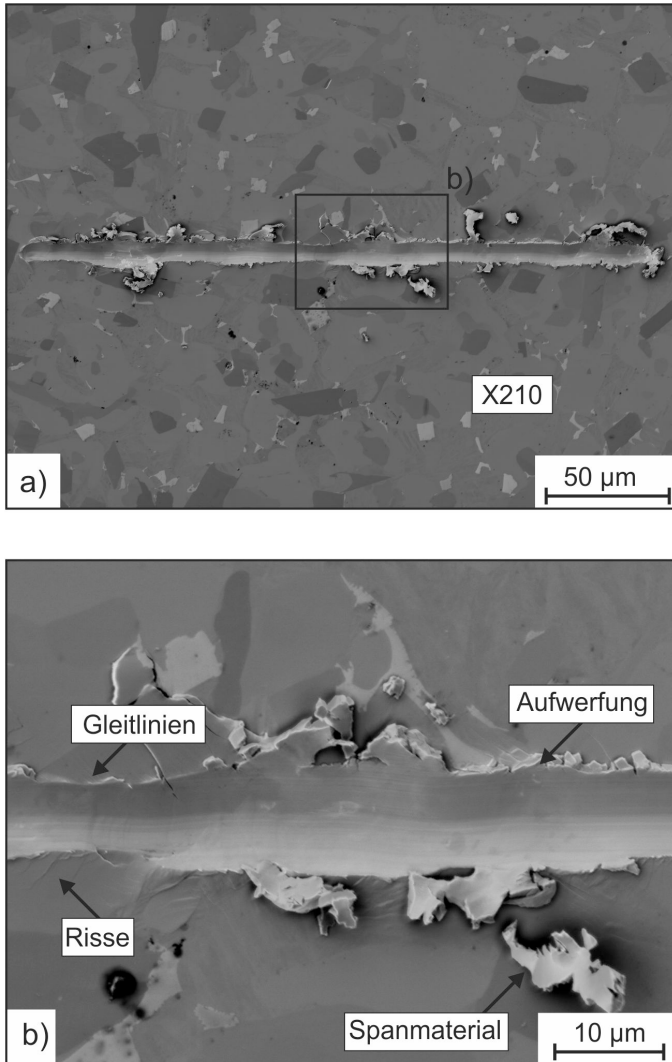


Abbildung B.110.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Matrix X210 mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtsaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme in der Ritzspur [229]

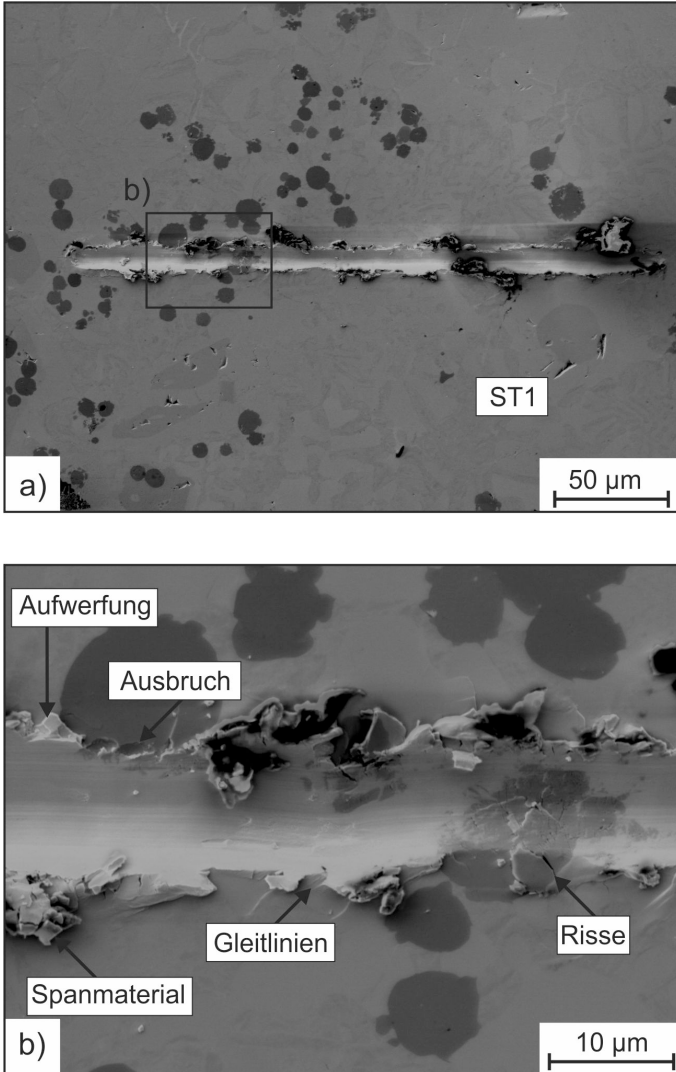


Abbildung B.111.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Matrix ST1 mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtsaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme in der Ritzspur [229]

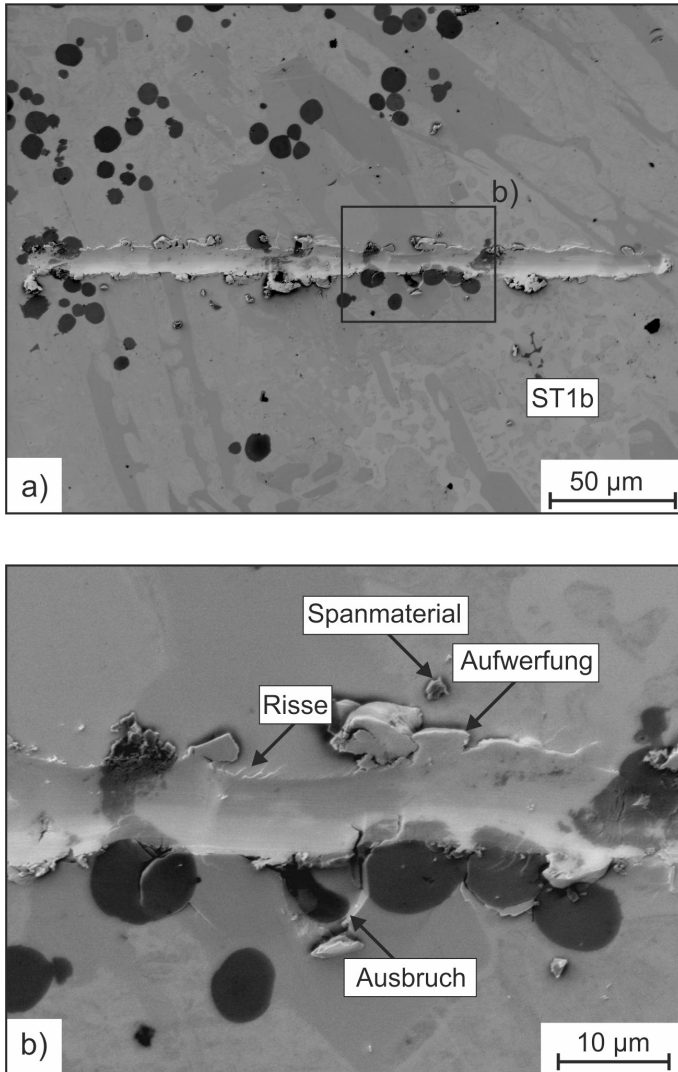


Abbildung B.112.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Matrix der Probe ST1b mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtsaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme in der Ritzspur [229]

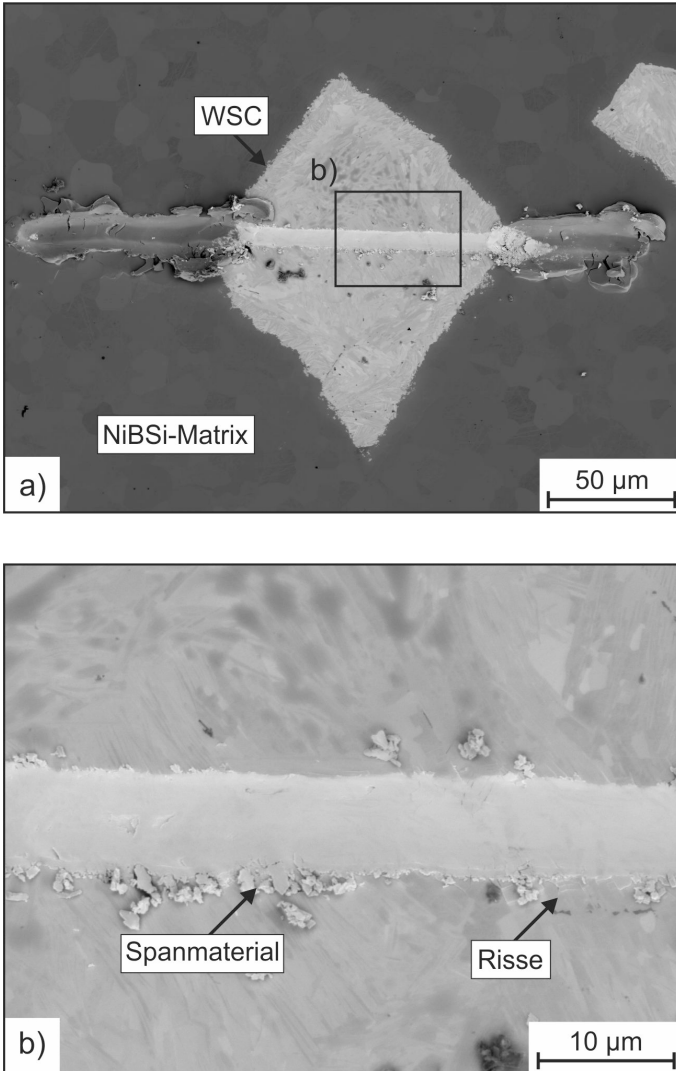


Abbildung B. 113.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Probe NiBSi+WSC mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtsaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme im WSC [229]

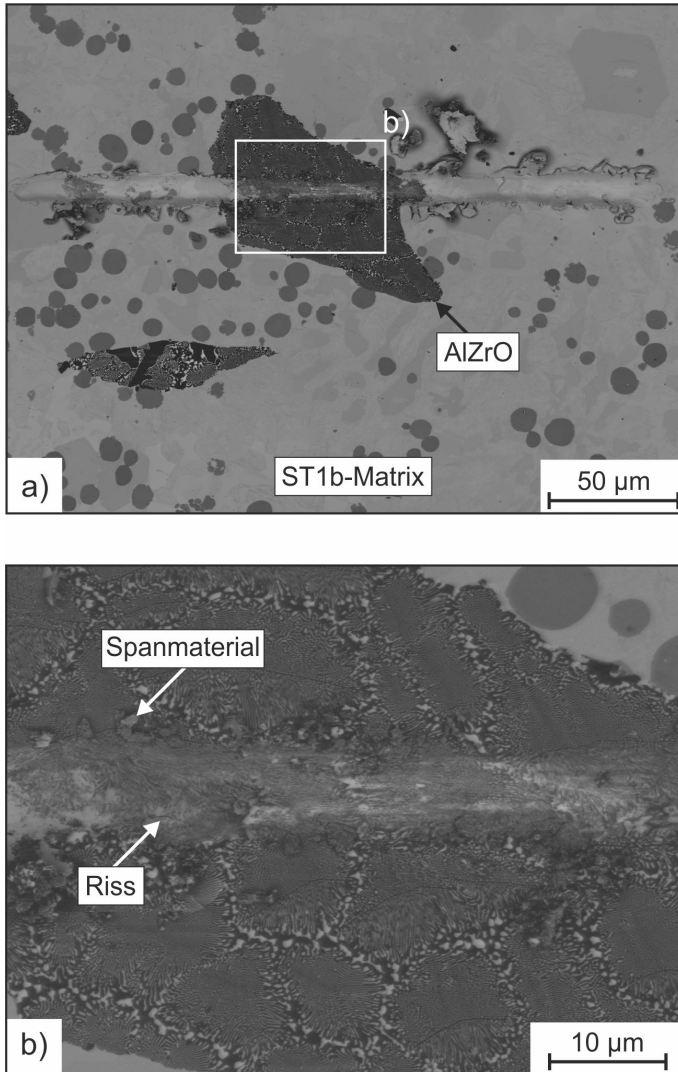


Abbildung B.114.: REM-Aufnahme (Überlagerung der SE- und RE-Kontraste) eines Ritzes durch die Probe ST1b+AlZrO mit einer Normalkraft von 500 mN; a) Übersichtaufnahme der Ritzspur; b) Detailaufnahme im AlZrO [229]

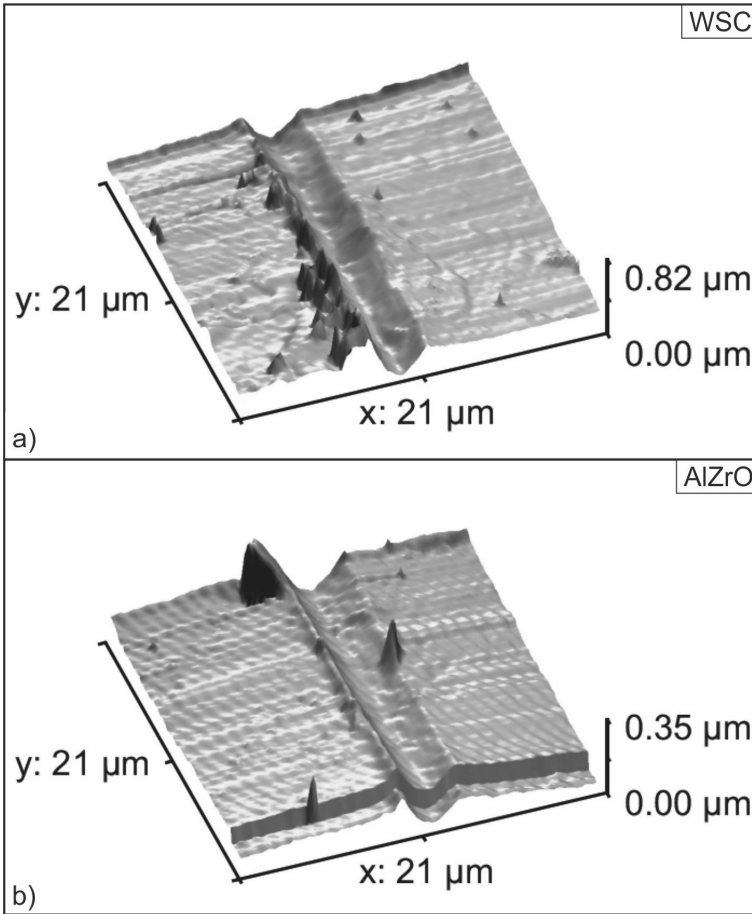


Abbildung B. 115.: Dreidimensionale AFM-Aufnahmen der Ritzprofile in den Hartstoffen WSC (a) und AlZrO (b) von einem Ritz mit einer Normalkraft von 100 mN [229]

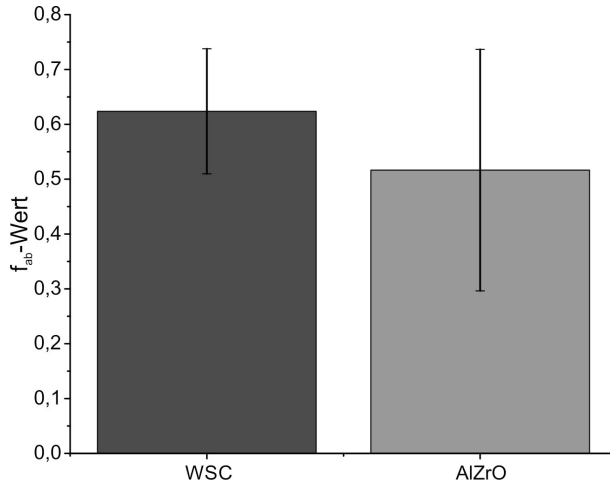


Abbildung B. 116.: Ermittelte f_{ab} -Werte der Hartstoffe WSC und AlZrO bei einer Normalkraft von 100 mN [229]

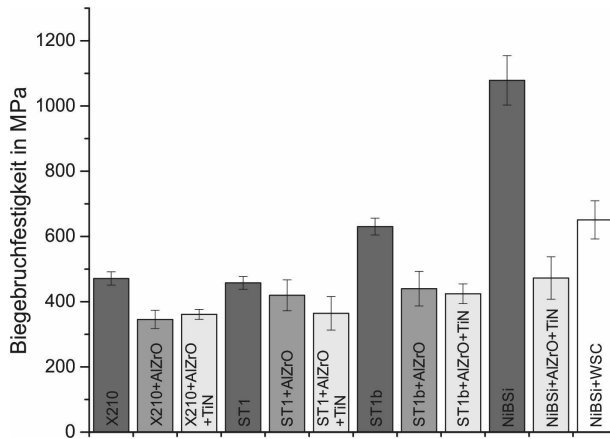


Abbildung B. 117.: Mittels 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelte Biegebruchfestigkeiten der hergestellten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe

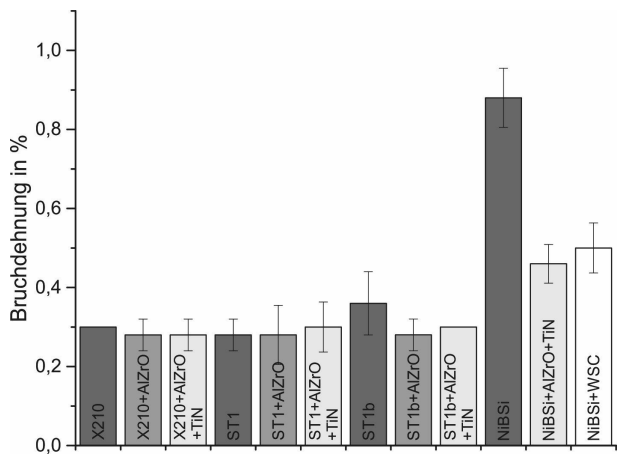


Abbildung B. 118.: Mittels 3-Punkt-Biegeversuchen ermittelte Bruchdehnungen der hergestellten Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe

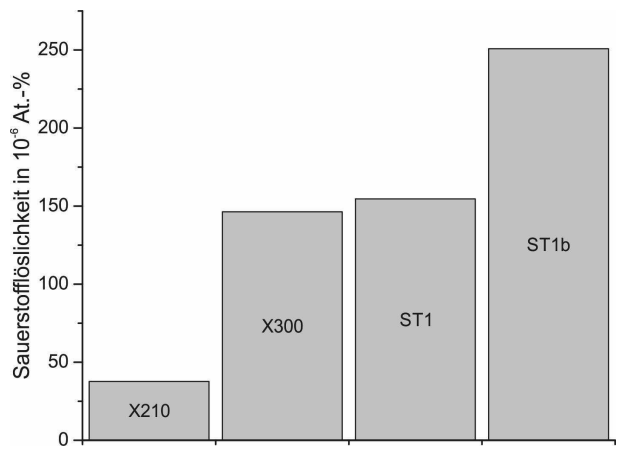


Abbildung B. 119.: Mit ThermoCalc berechnete Sauerstofflöslichkeit der Legierungen X210, ST1 und ST1b und eines mit 3 Ma.-% C legiertem Stahls (X300)

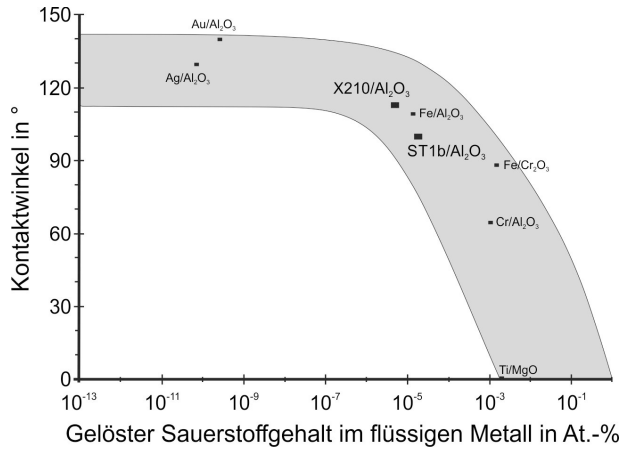


Abbildung B.120.: Schematische Darstellung zur Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom, aufgrund der Dissoziation des Oxids, in der Metallschmelze gelösten Sauerstoffgehalts (berechnet) für verschiedene Metall/Metalloxid-Paarungen, sowie den Legierungen X210 und ST1b mit Al₂O₃, in Anlehnung an [81] und Abbildung B.10

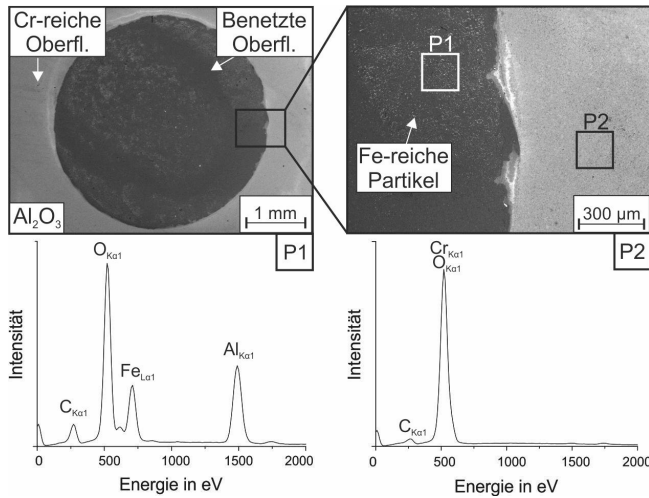


Abbildung B.121.: REM- und EDX-Analyse des Al₂O₃-Substrats nach dem Benetzungsversuch (bei OST) mit der Legierung ST1 in der Draufsicht [223]

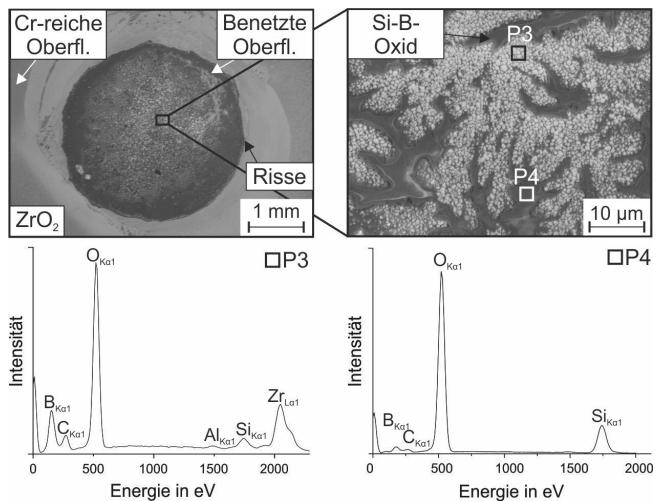


Abbildung B. 122.: REM- und EDX-Analyse des ZrO_2 -Substrats nach dem Benetzungsversuch (bei OST) mit der Legierung ST1 in der Draufsicht [223]

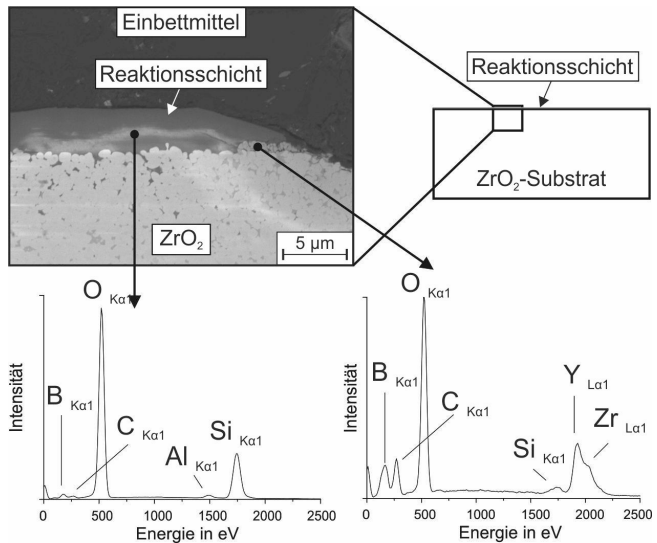


Abbildung B. 123.: REM- und EDX-Analyse des ZrO_2 -Substrats nach dem Benetzungsversuch (steigende Temperatur) mit der Legierung X210 im Querschliff [223]

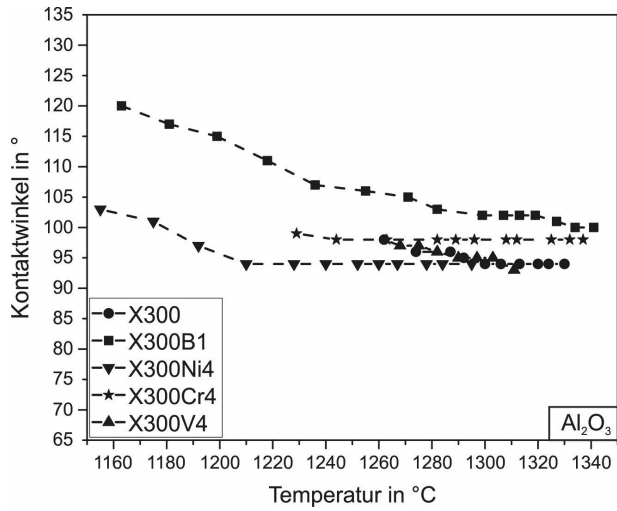


Abbildung B. 124.: Vergleich der Kontaktwinkel der Laborlegierungen mit 4 At.-% Legierungselementen in Abhängigkeit der Temperatur auf Al_2O_3 [227]

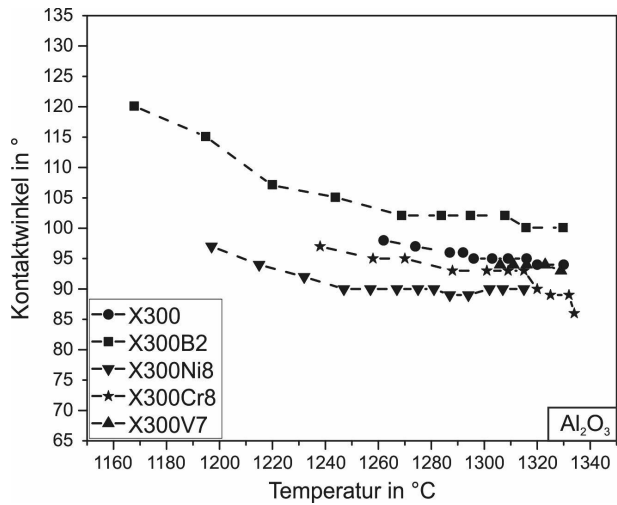


Abbildung B. 125.: Vergleich der Kontaktwinkel der Laborlegierungen mit 8 At.-% Legierungselementen in Abhängigkeit der Temperatur auf Al_2O_3 [227]

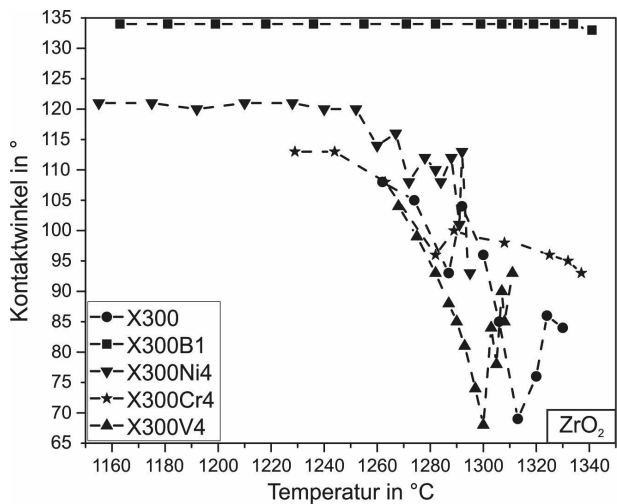


Abbildung B. 126.: Vergleich der Kontaktwinkel der Laborlegierungen mit 4 At.-% Legierungselementen in Abhängigkeit der Temperatur auf ZrO_2 [227]

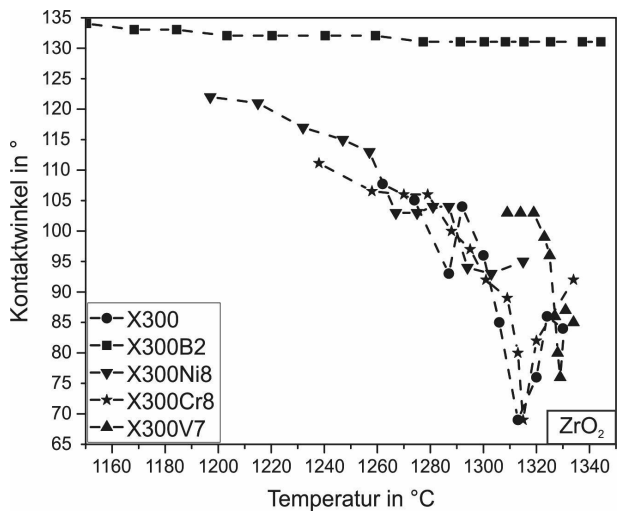


Abbildung B. 127.: Vergleich der Kontaktwinkel der Laborlegierungen mit 8 At.-% Legierungselementen in Abhängigkeit der Temperatur auf ZrO_2 [227]

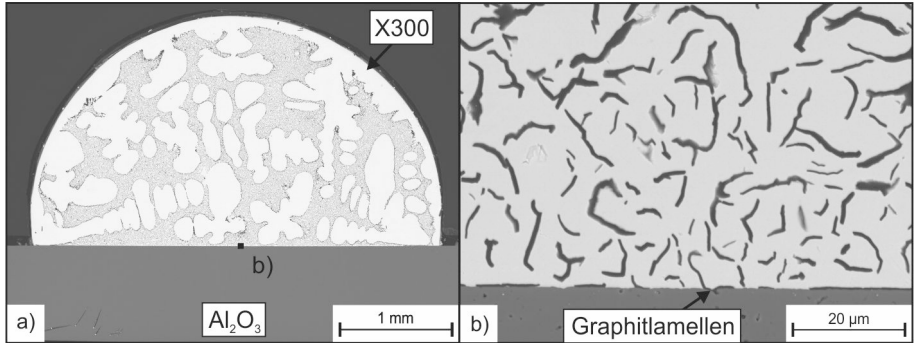


Abbildung B. 128.: REM-Aufnahme eines Querschliffs der Probe X300-Al₂O₃ nach der in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung; a) Übersichtsaufnahme des Tropfens; b) Detailaufnahme der Grenzfläche [227]

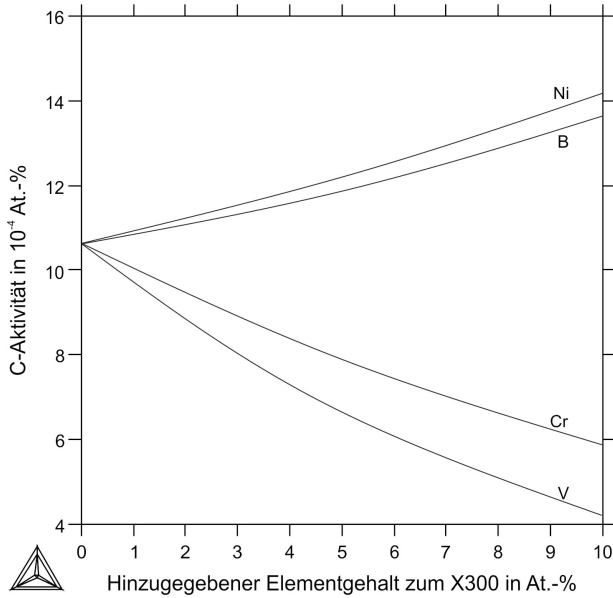


Abbildung B. 129.: Mit ThermoCalc berechnete Aktivität des Elements C im X300 in Abhängigkeit der Legierungselemente B, Cr, Ni und V bei 1350 °C

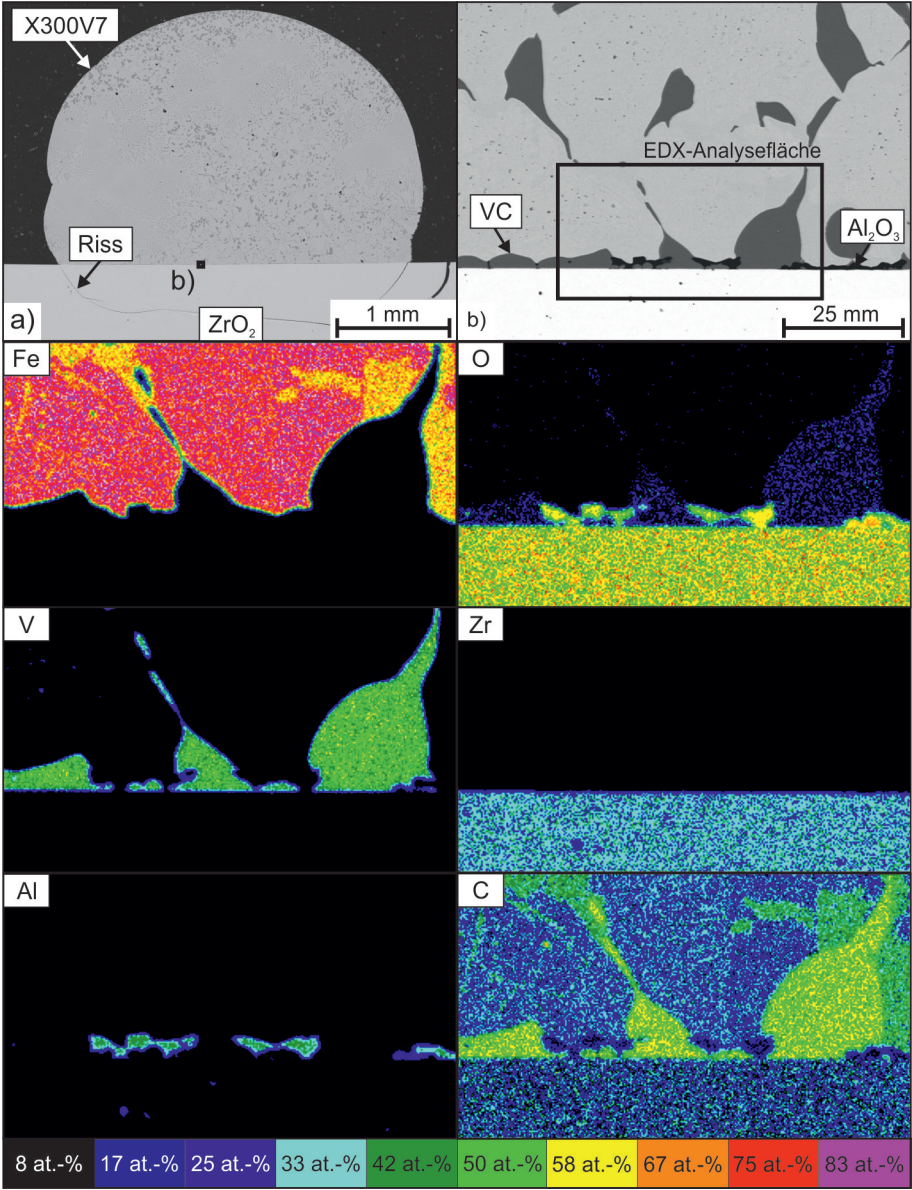


Abbildung B.130.: a) REM-Übersichtsaufnahme eines Querschliffs der Probe X300V7-ZrO₂ nach der in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung und b) EDX-Mappinganalyse an der Grenzfläche [227]

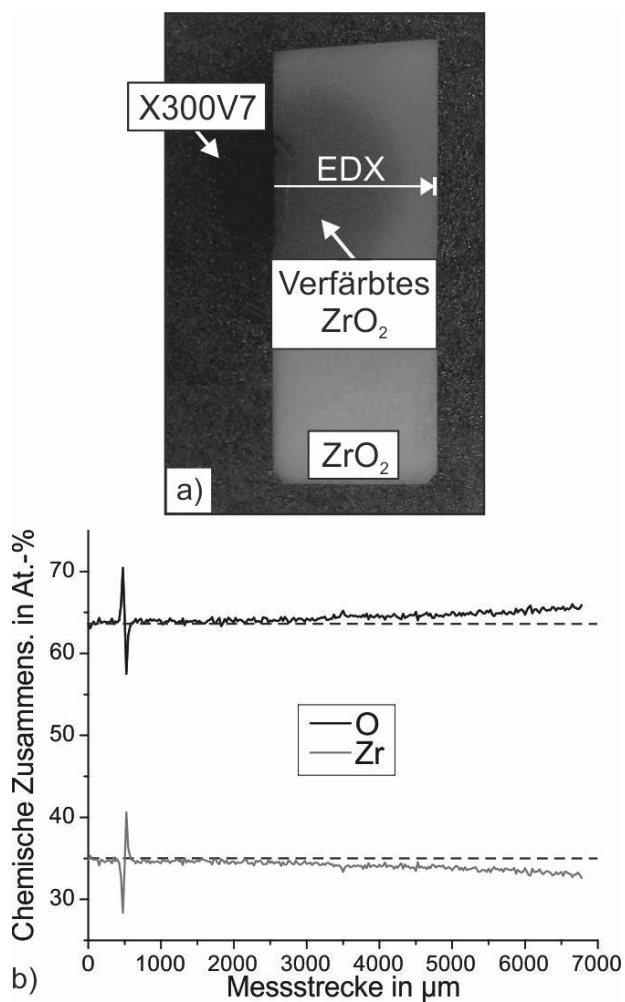


Abbildung B.131.: a) LiMi-Aufnahme eines Querschliffs der Probe X300V7-ZrO₂ nach der in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung und b) EDX-Linienanalyse über das Substrat [227]

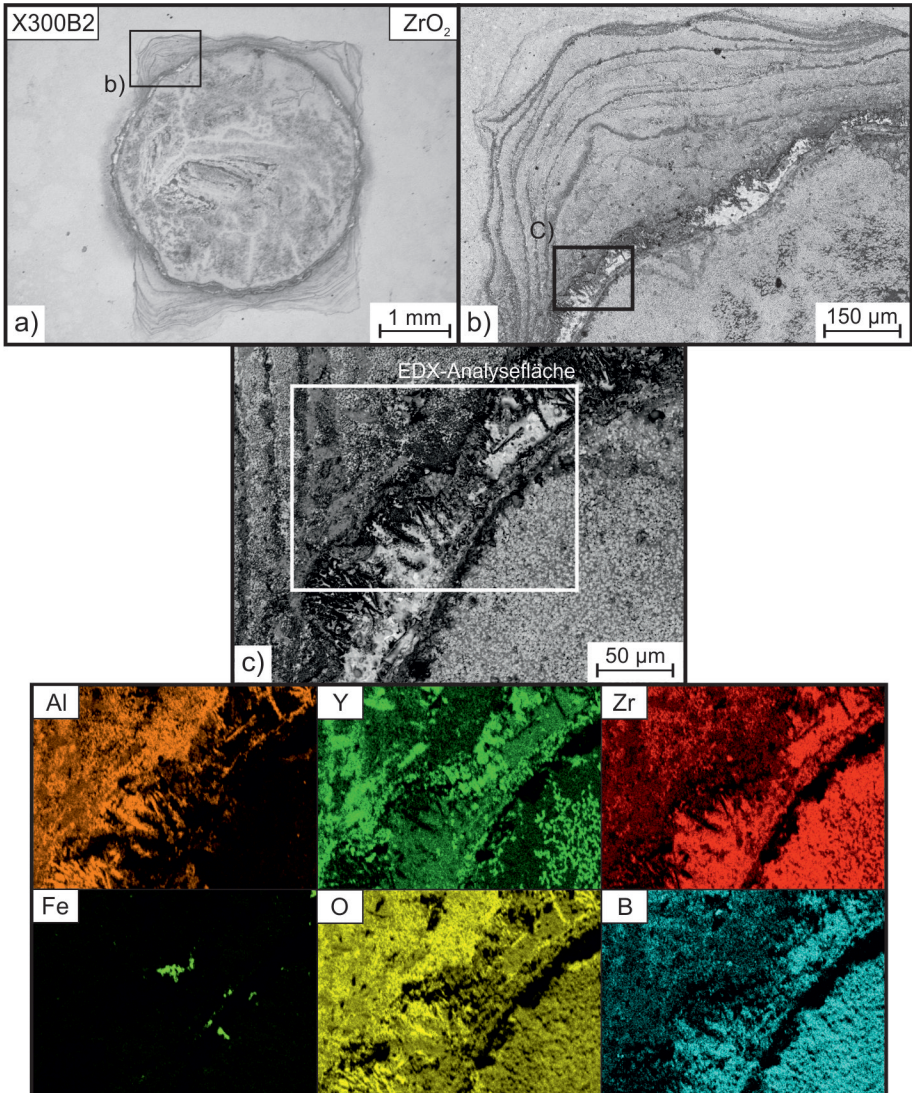


Abbildung B.132.: REM-Aufnahme und EDX-Mappinganalyse des ZrO₂-Substrats nach der in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung mit der Legierung X300B2; die Quantifizierung war aufgrund des Elements B nicht möglich [227]

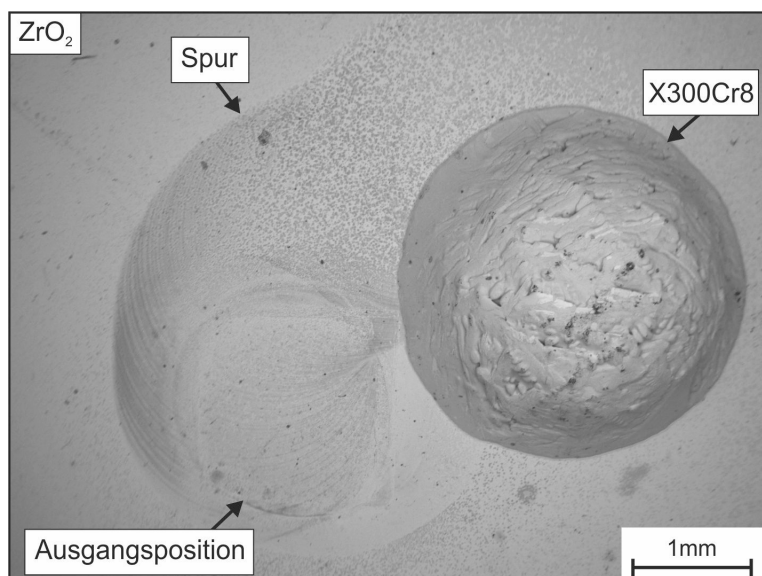


Abbildung B.133.: REM-Aufnahme der Probe X300Cr8-ZrO₂ nach der in-situ Hochtemperaturkontaktwinkelmessung in der Draufsicht [227]

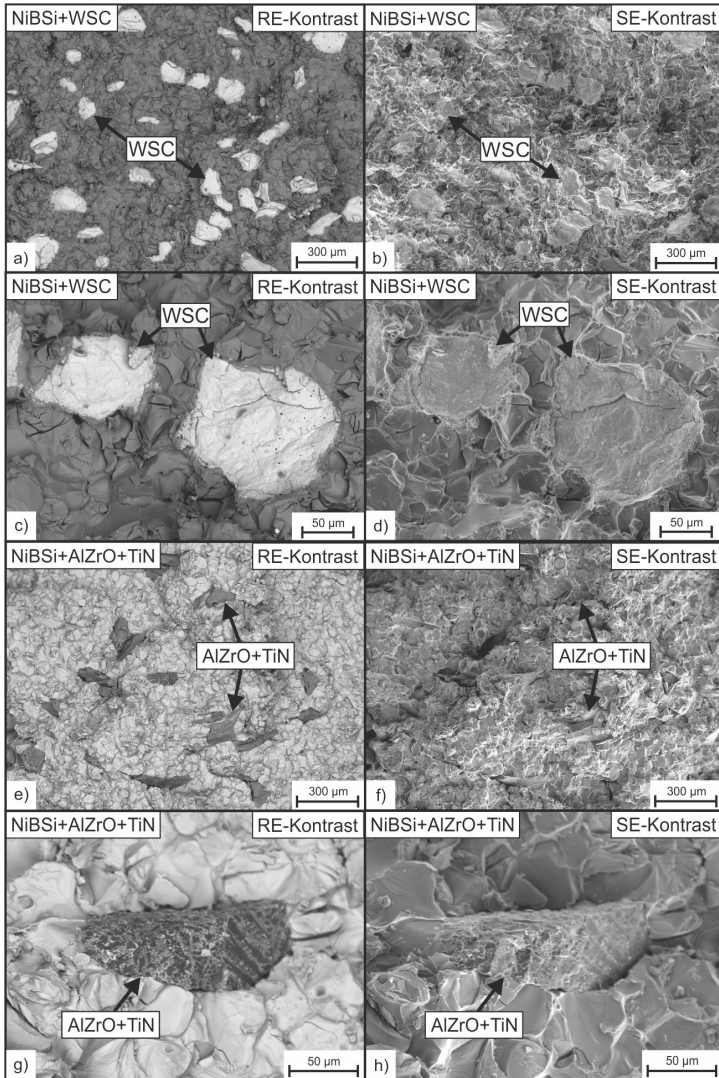


Abbildung B. 134.: REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach den 3-Punkt-Biegeversuchen: a) + b) Übersichtsaufnahmen einer Probe NiBSi+WSC; c) + d) Detailaufnahmen einer Probe NiBSi+WSC; e) + f) Übersichtsaufnahmen einer Probe NiBSi+AlZrO+TiN; g) + h) Detailaufnahmen einer Probe NiBSi+AlZrO+TiN

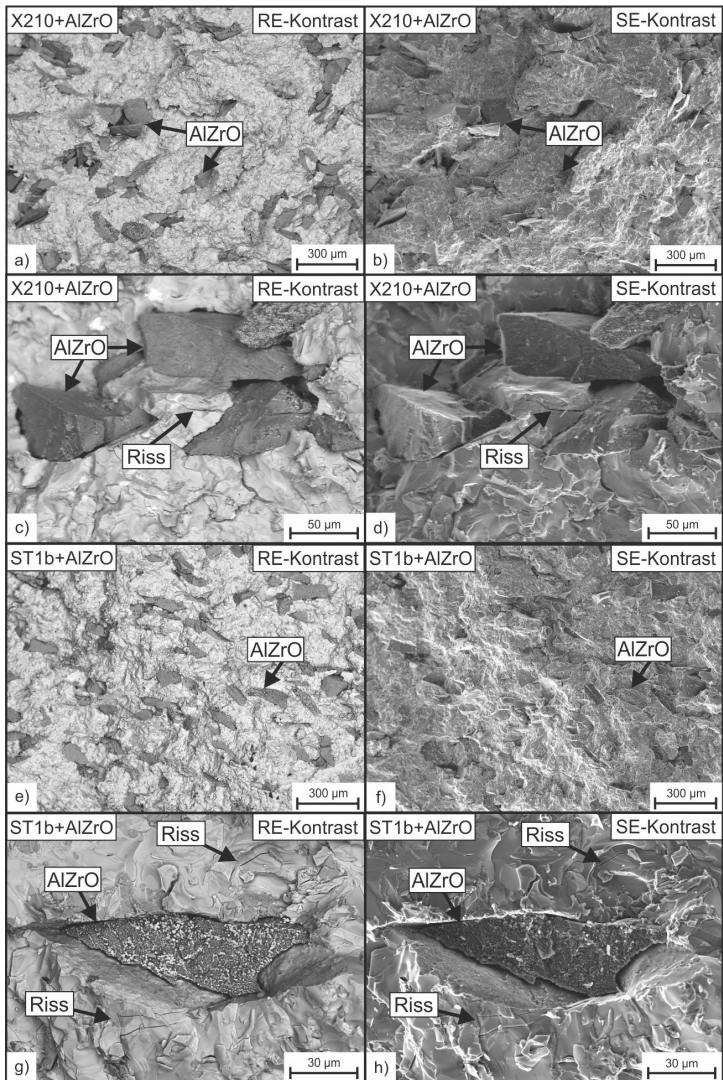


Abbildung B. 135.: REM-Aufnahmen der Bruchflächen nach den 3-Punkt-Biegeversuchen: a) + b) Übersichtsaufnahmen einer Probe X210+AlZrO; c) + d) Detailaufnahmen einer Probe X210+AlZrO; e) + f) Übersichtsaufnahmen einer Probe ST1b+AlZrO; g) + h) Detailaufnahmen einer Probe ST1b+AlZrO

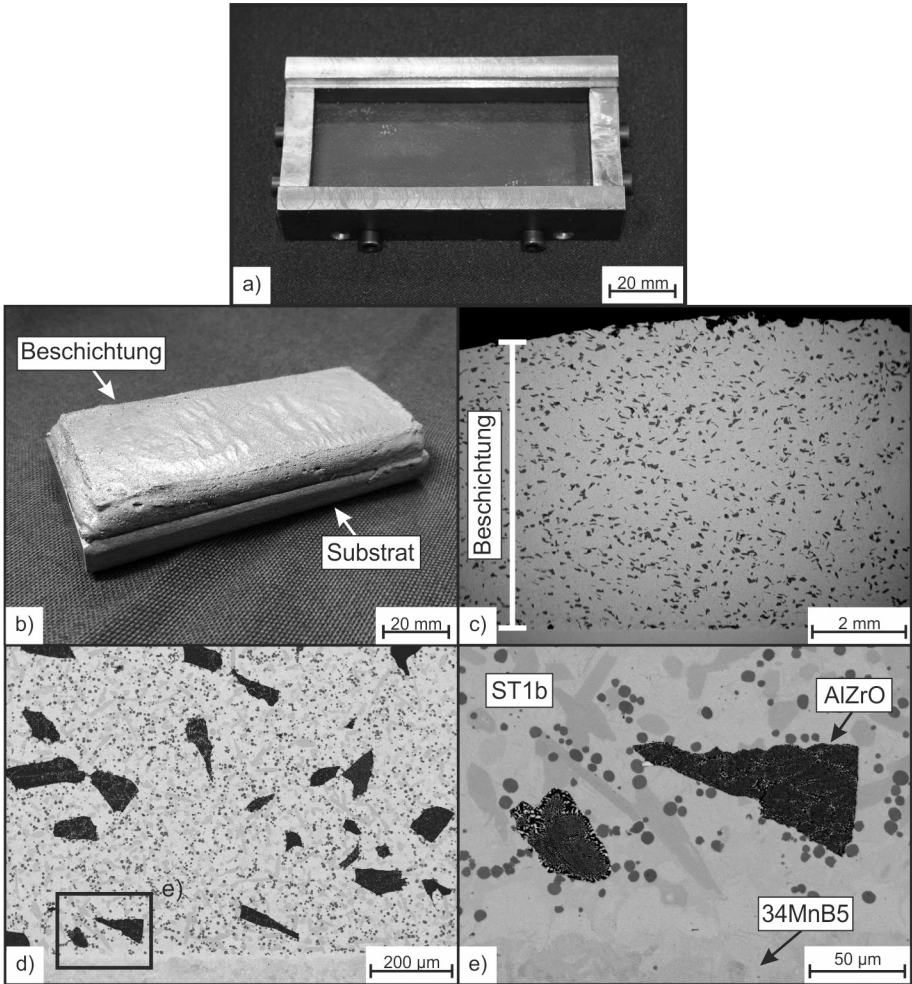


Abbildung B.136.: Mittels Sinterbeschichten aufgetragene Verschleißschutzschicht bestehend aus ST1b und 10 Vol.-% AlZrO F120; a) Sinterform; b) Foto der Schicht auf 34MnB5 Substrat; c) + d) REM-Aufnahmen eines Querschliffs der Schicht

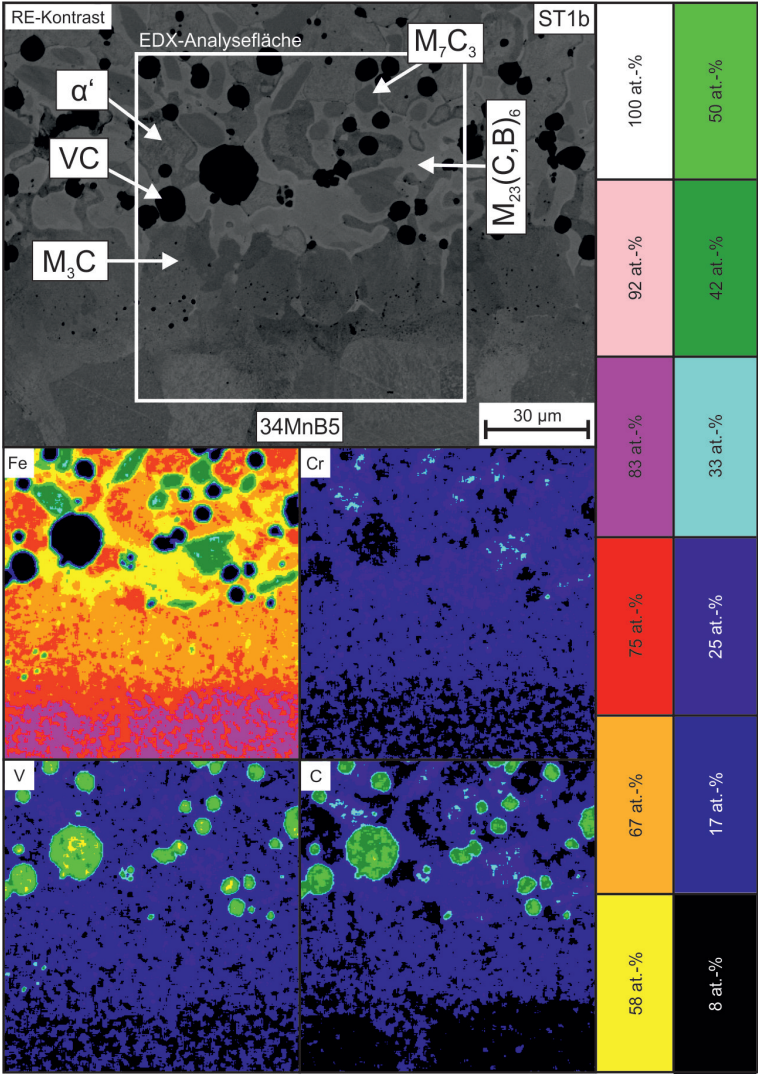


Abbildung B.137.: EDX-Mappinganalyse an der Grenzfläche zwischen der SintCladschicht (ST1b-Matrix) und dem 34MnB5 Substrat

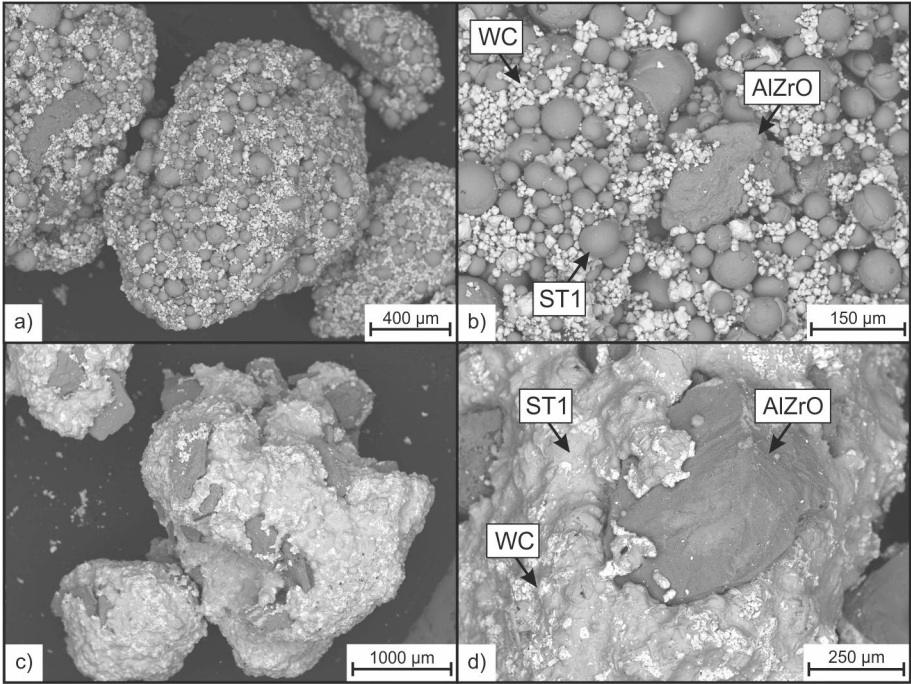


Abbildung B.138.: REM-Analyse von Agglomeraten bestehend aus 54 Vol.-% ST1, 26 Vol.-% WC und 20 Vol.-% AlZrO F46); a) + b) im agglomerierten Zustand; c) + d) nach Verdichtung bei 1180 °C

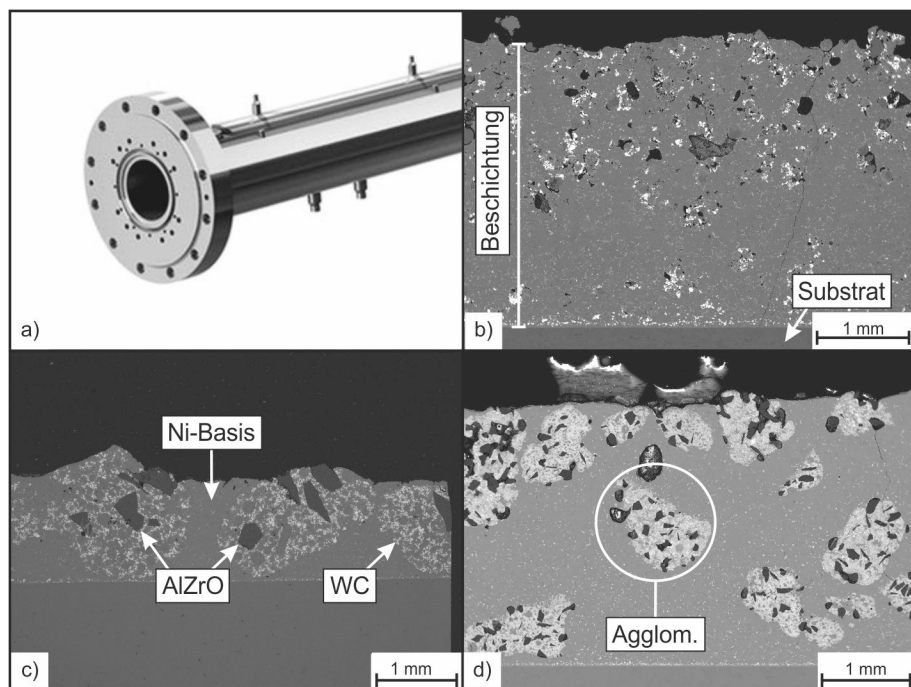


Abbildung B.139.: a) Foto eines beispielhaften innen-beschichteten Zylinders; REM-Analyse von vorgesinterten Agglomeraten eingeschleudert in einer Ni-Basislegierung: b) ST1/AlZrO F120/WC, 150 - 400 µm, 1220 °C; c) ST1/AlZrO F46/WC, ungesiebt, 1140 °C; d) X40/AlZrO F120/WC, 400 - 1000 µm, 1220 °C

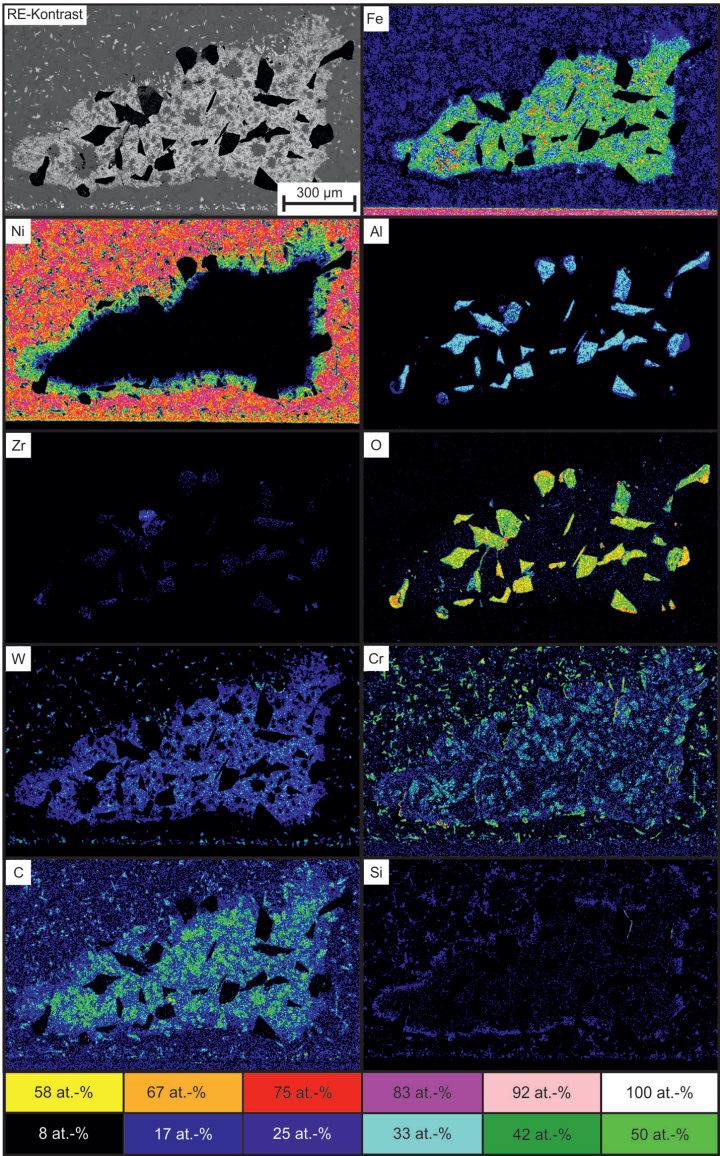


Abbildung B. 140.: EDX-Mappinganalyse eines Agglomerats in der Probe X40/AlZrO F120/WC, 400 - 1000 µm, 1220 °C

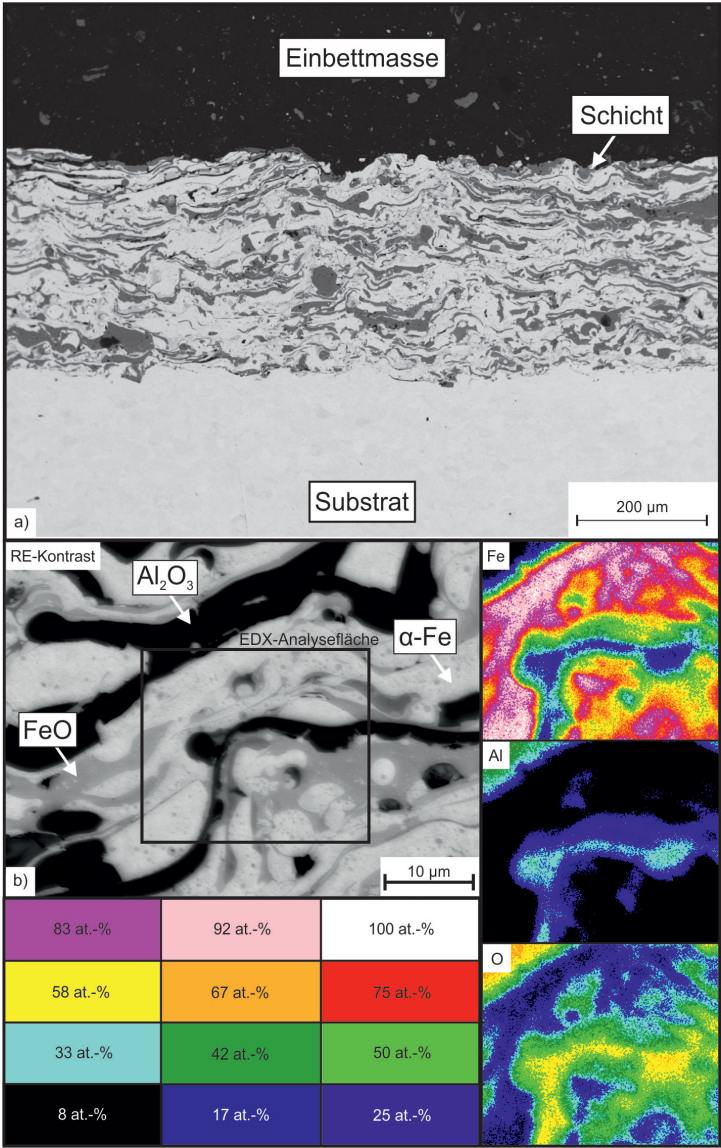


Abbildung B.141.: a) REM-Übersichtsaufnahme der LiBo-Schicht $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$; b) REM-Detailaufnahme und EDX-Mappinganalyse der LiBo-Schicht $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$

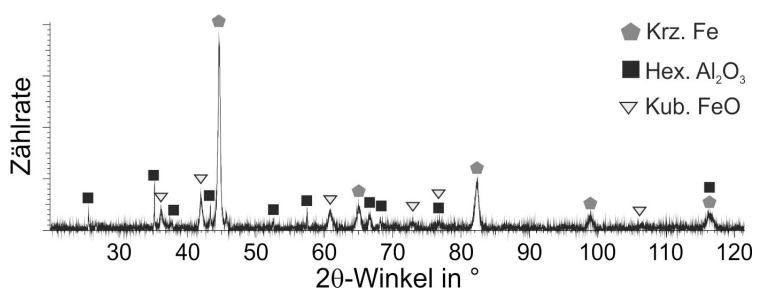


Abbildung B. 142.: XRD-Analyse der LiBo-Schicht Fe-Al₂O₃

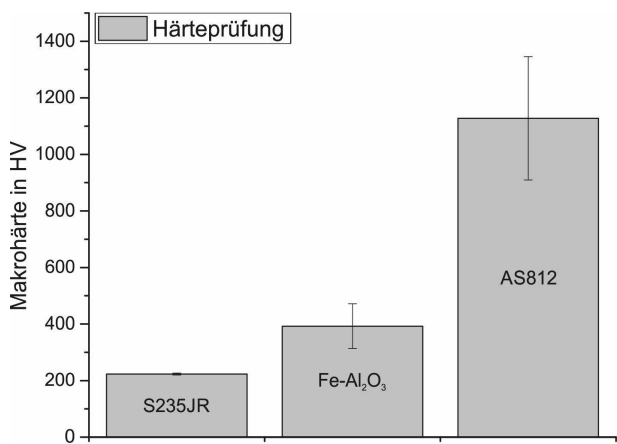


Abbildung B. 143.: Makrohärte des Baustahls S235JR, sowie der thermisch gespritzten Schichten Fe-Al₂O₃ und AS812

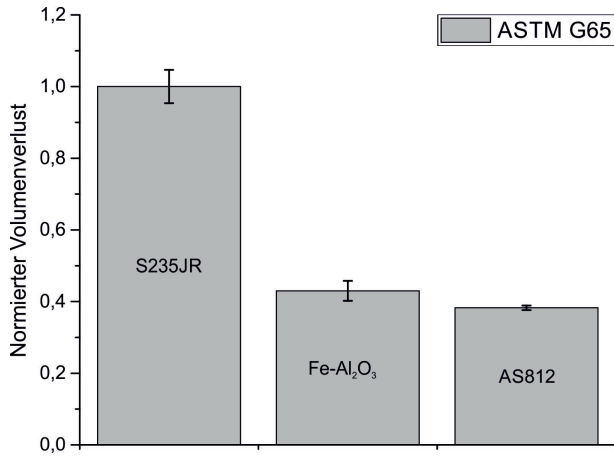


Abbildung B.144.: Normierte Volumenverluste des Baustahls S235JR, sowie der thermisch gespritzten Schichten Fe-Al₂O₃ und AS812 in Anlehnung an ASTM G65

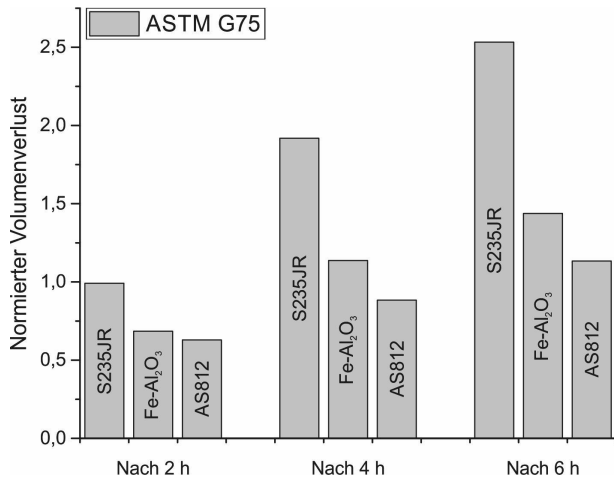


Abbildung B.145.: Normierte Volumenverluste des Baustahls S235JR, sowie der thermisch gespritzten Schichten Fe-Al₂O₃ und AS812 in Anlehnung ASTM G75 nach 2, 4 und 6 h

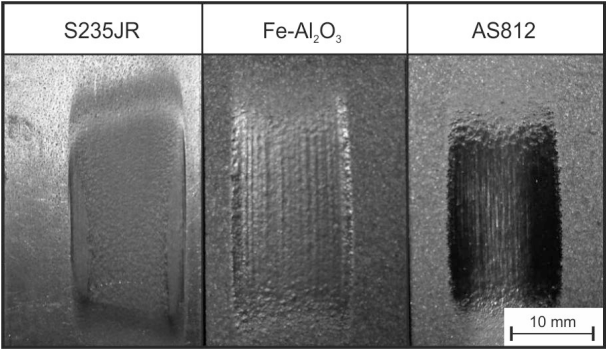


Abbildung B. 146.: Fotos der verschlissenen Flächen der Proben S235JR, Fe-Al₂O₃ und AS812 nach den ASTM 65-Versuchen

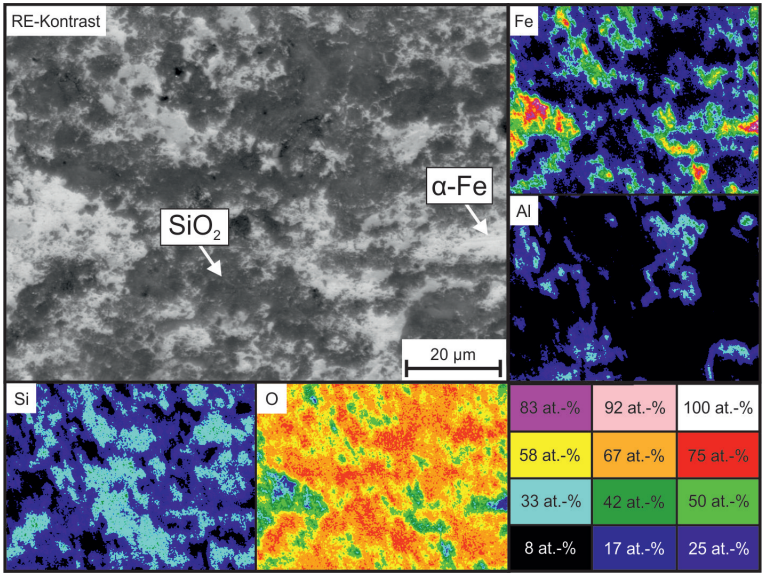


Abbildung B. 147.: EDX-Mappinganalyse der Fe-Al₂O₃-Schicht in der Draufsicht nach dem ASTM G65-Versuch

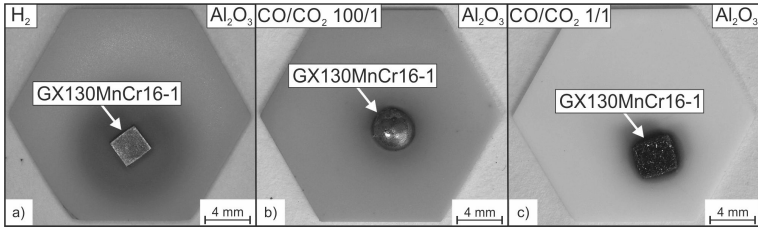


Abbildung B. 148.: Fotografische Aufnahmen in der Draufsicht auf die erstarrten Metalltropfen der Legierung X130MnCr16-1 auf Al_2O_3 unter a) reduzierender Ar-H_2 , b) Ar-CO/CO_2 100/1 und c) oxidierender Ar-CO/CO_2 1/1 Atmosphäre

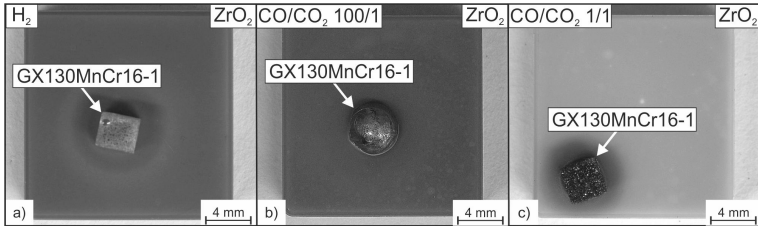


Abbildung B. 149.: Fotografische Aufnahmen in der Draufsicht auf die erstarrten Metalltropfen der Legierung X130MnCr16-1 auf ZrO_2 unter a) reduzierender Ar-H_2 , b) Ar-CO/CO_2 100/1 und c) oxidierender Ar-CO/CO_2 1/1 Atmosphäre

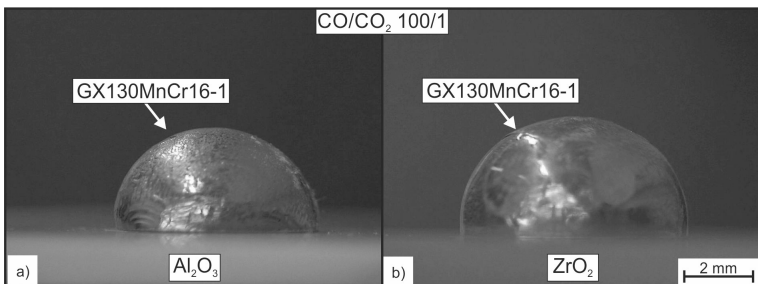


Abbildung B. 150.: Fotografische Aufnahmen von der Seite der erstarrten Metalltropfen der Legierung X130MnCr16-1 auf Al_2O_3 und ZrO_2 unter Ar-CO/CO_2 100/1 Atmosphäre

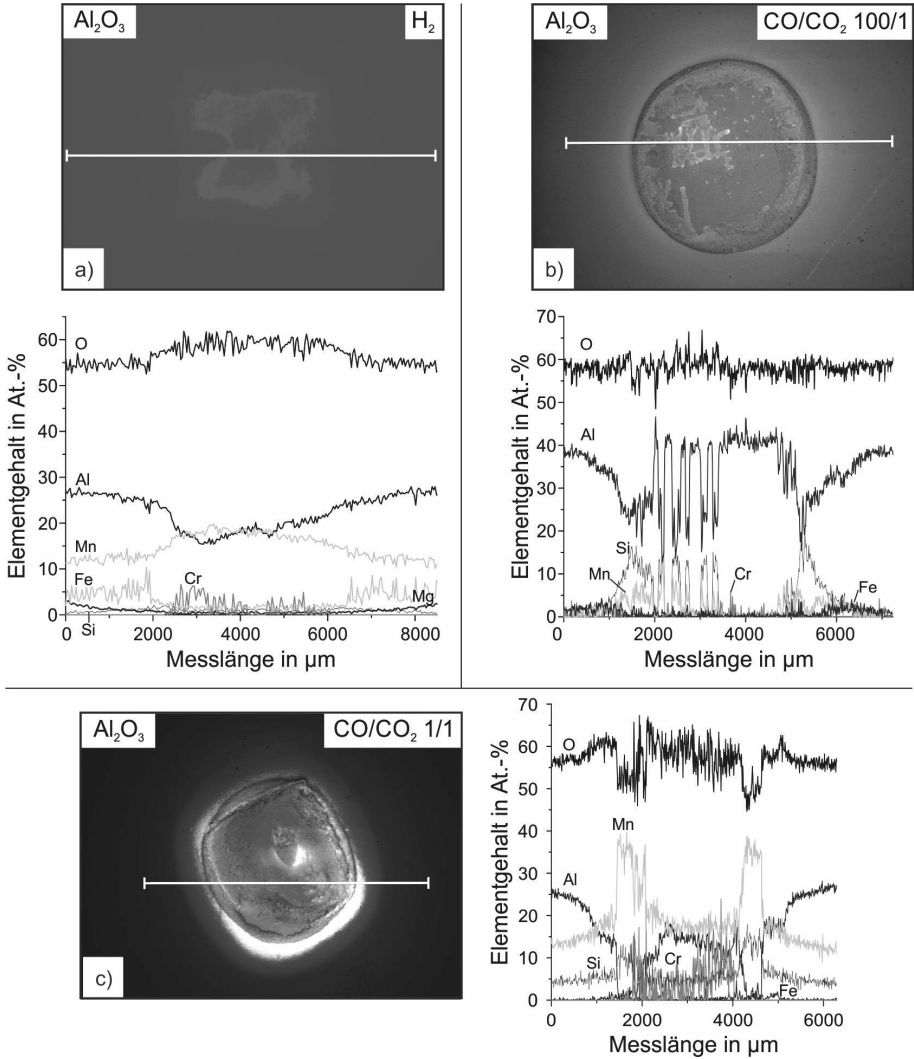


Abbildung B.151.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von oben auf die Al_2O_3 -Substrate nach den Benetzungsversuchen mit X130MnCr16-1 unter a) reduzierender Ar-H_2 , b) Ar-CO/CO_2 100/1 und c) oxidierender Ar-CO/CO_2 1/1 Atmosphäre

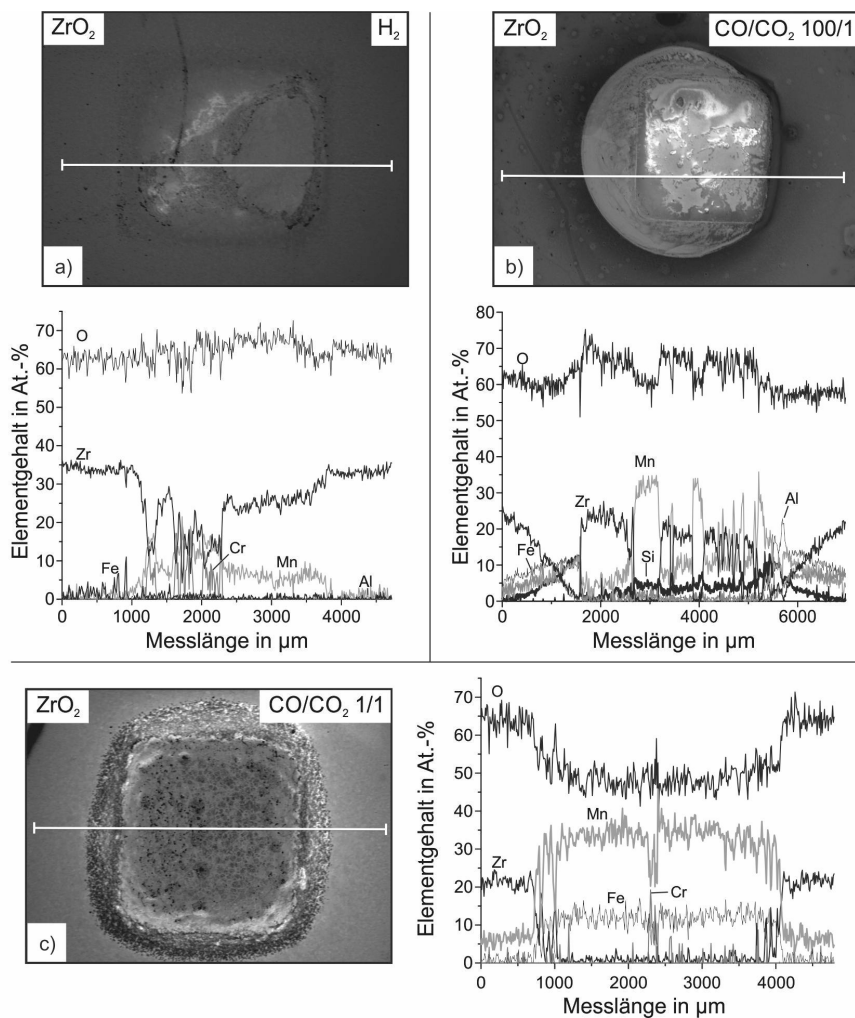


Abbildung B.152.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von oben auf die ZrO₂-Substrate nach den Benetzungsversuchen mit X130MnCr16-1 unter a) reduzierender Ar-H₂, b) Ar-CO/CO₂ 100/1 und c) oxidierender Ar-CO/CO₂ 1/1 Atmosphäre

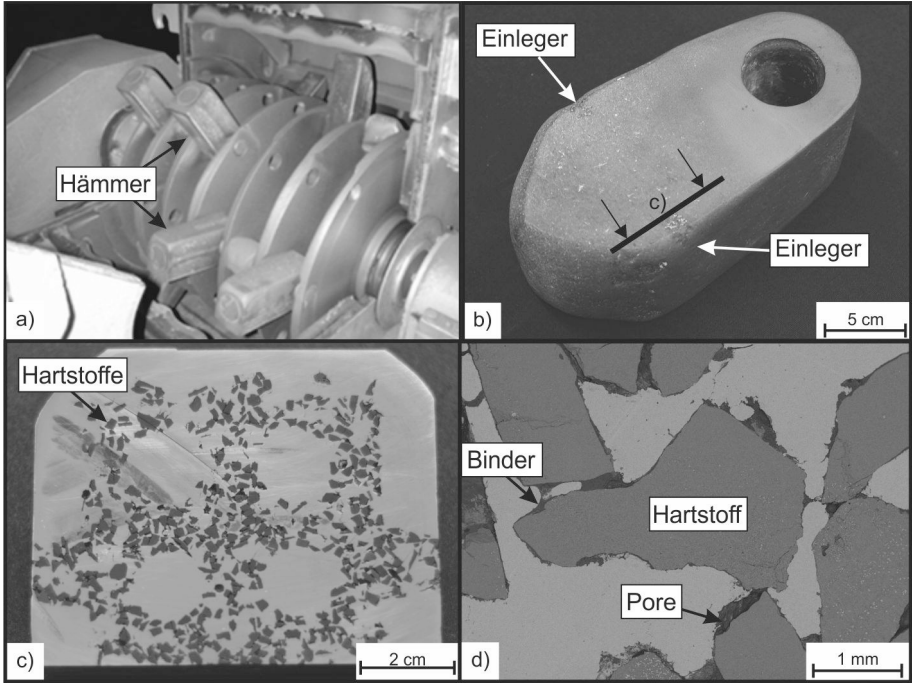


Abbildung B.153.: a) Foto der Hammermühle in der der Demonstrator im Einsatz war; b) Foto des Hammers nach dem Einsatz; c) fotografische Aufnahme eines Schliffs (Blickrichtung in b) eingezeichnet); d) REM-Übersichtsaufnahme des Schliffs aus c)

Literaturverzeichnis

- [1] VDI ZENTRUM RESSOURCENEFFIZIENZ GMBH: *Studie: Status quo der Ressourceneffizienz im Mittelstand: Befragung von Unternehmensentscheidern im verarbeitenden Gewerbe*, 2015, <http://www.ressource-deutschland.de> (zuletzt geprüft: 21.09.2017)
- [2] EUROPEAN COMMISSION: „Report on critical raw materials for the EU“, in: *Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials* (2014)
- [3] ERDMANN, L. und BEHRENDT, S.: *Kritische Rohstoffe für Deutschland: Identifikation aus Sicht deutscher Unternehmen wirtschaftlich bedeutsamer mineralischer Rohstoffe, deren Versorgungslage sich mittel- bis langfristig als kritisch erweisen könnte*, Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung, 2011
- [4] BIFA UMWELTINSTITUT GMBH: *Materialeffizienz und versorgungskritische Materialien in der produzierenden Wirtschaft Bayerns: Ein Leitfaden*, 2014, <http://ww.bifa.de> (zuletzt geprüft: 16.08.2017)
- [5] LIEDTKE, M. und SCHMIDT, M.: *Rohstoffrisikobewertung - Wolfram*, Bearbeitungsstand: Oktober 2013, Ausgabe: April 2014, Bd. 19, DERA Rohstoffinformationen, Berlin: Deutsche Rohstoffagentur (DERA), 2014
- [6] METAL BULLETIN: PRICE REPORTING AGENCY: *Price chart for Tungsten ATP*, 2017, <http://www.metalbulletin.com> (zuletzt geprüft: 15.09.2017)
- [7] INTERNATIONAL TUNGSTEN INDUSTRY ASSOCIATION: *Primary uses of tungsten*, 2011, <http://www.itia.info/tungsten-primary-uses.html> (zuletzt geprüft: 07.10.2015)

- [8] BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT UND TECHNOLOGIE: *Rohstoffstrategie der Bundesregierung: Sicherung einer nachhaltigen Rohstoffversorgung Deutschlands mit nicht-energetischen mineralischen Rohstoffen*, 2010
- [9] FAULSTICH, M.: r^3 – *Innovative Technologien für Ressourceneffizienz – Strategische Metalle und Mineralien: Informationspapier zum Forschungs- und Entwicklungsbedarf der gleichnamigen BMBF-Fördermaßnahme*, 2010
- [10] MENNICKEN, L., JACOBI, A. und DEGENHARDT, A.: „Forschung sichert Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland“, in: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (10) (2012), S. 1666–1670
- [11] GESELLSCHAFT FÜR TRIBOLOGIE E.V.: *Tribologie, Arbeitsblatt 7: Verschleiß, Reibung: Definitionen, Begriffe, Prüfung*, 2002
- [12] ZUM GAHR, K.-H.: *Microstructure and wear of materials*, Bd. 10, Tribology series, Amsterdam: Elsevier, 1987
- [13] RÖTTGER, A. u. a.: „Abrasion in Tunneling and Mining: International Conference on Stone and Concrete Machining (ICSCM), Vol 3 (2015)“, in: (2015), S. 246–261
- [14] DEPPE, E. und SCHULER, W.: „Dialog zwischen Extruderbetreiber und Verschleißschutzexperte“, in: *Kunststoffenster-Symposium PROWINDO* (2011)
- [15] CZICHOS, H. und HABIG, K.-H.: *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*, 4., vollst. überarb. u. erw. Aufl., Wiesbaden: Springer Vieweg, 2015
- [16] BERNS, H.: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe: Gefüge, Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendung*, Berlin: Springer Verlag, 1998
- [17] BERNS, H. und THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen*, 4. Aufl., Springer-Verlag, 2008
- [18] KIEFFER, R. und BENESOVSKY, F.: *Hartstoffe*, Wien: Springer-Verlag, 1963
- [19] HOLLECK, H.: „Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten“, in: *Z. Werkstofftech.* (1986), S. 334–341
- [20] RIEDEL, R.: *Handbook of ceramic hard materials*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000
- [21] RÖTTGER, A.: „Entwicklung neuer Schichtverbunde auf Fe-Basis gegen Abrasion“, Dissertation, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2011

- [22] INFORMATIONSZENTRUM TECHNISCHE KERAMIK: *Brevier Technische Keramik*, 4. Aufl., Fahner-Verlag, 2003
- [23] DUDYI, S.: „Microscopic theory of wetting and adhesion in metal-carbonitride systems“, PhD-Thesis, Göteborg: Chalmers University of Technology, 2002
- [24] THEISEN, W.: „Bearbeiten verschleißbeständiger Legierungen aus werkstofftechnischer Sicht“, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 1996
- [25] WITTING, D.: „Pressureless infiltrated alumina and zirconia based steel-MMCs“, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2008
- [26] DEPPE, E.: „Rationelles Innenpanzern von dickwandigen Zylindern“, in: *11. Werkstofftechnisches Kolloquium, Chemnitz* (2008), S. 44–54
- [27] SCHAT, W.: *Sintervorgänge: Grundlagen*, Düsseldorf: VDI-Verl., 1992
- [28] SCHAT, W., WIETERS, K. und KIEBACK, B.: *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, 2. Aufl., Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2007
- [29] BERGSTRÖM, J. u. a., Hrsg.: *The Use of Tool Steels: Experience and Research*, Motala Grafiska AB, 2002
- [30] THEISEN, W.: „A novel PM-wear protection method to meet high comminution demands“, in: *Wear* 250 (1) (2001), S. 54–58
- [31] WEBER, S. und THEISEN, W.: „Sintering of High Wear Resistant Metal Matrix Composites“, in: *Advanced Engineering Materials* 9 (3) (2007), S. 165–170
- [32] WEBER, S., LI, J. R. und THEISEN, W.: „Microstructure and wear properties of novel sintered cold work steel and related particle reinforced composite materials“, in: *Materials Science and Technology* 26 (12) (2013), S. 1494–1502
- [33] HILL, H. u. a.: „Investigation of corrosion and wear properties of Fe based metal matrix composites consolidated by sintering and hot isostatic pressing“, in: *Powder Metallurgy* 54 (3) (2013), S. 455–462
- [34] GERMAN, R. M.: „Supersolidus Liquid Phase Sintering Part 1: Process Review“, in: *The International Journal of Powder Metallurgy* (26) (1990), S. 23–34
- [35] GERMAN, R. M.: „Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (7) (1997), S. 1553–1567

- [36] GERMAN, R. M.: „Rheological model for viscous flow densification during supersolidus liquid phase sintering“, in: *Science of Sintering* 38 (1) (2006), S. 27–40
- [37] WEBER, S.: „Gezielte Ausnutzung des Stofftransportes zur Herstellung neuartiger PM-Hartverbundwerkstoffe auf Eisenbasis“, Dissertation, Düsseldorf: Ruhr Universität Bochum, 2005
- [38] ÖZKAN, B., WEBER, S. und THEISEN, W.: „Sinterbeschichten mit direkt gehärteten, hoch verschleißbeständigen Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen“, in: *Härterei Technische Mitteilung* 64 (2) (2009), S. 101–106
- [39] BLÜM, M. u. a.: „SintClad: A New Approach for the Production of Wear-Resistant Tools“, in: *Journal of Materials Engineering and Performance* 21 (5) (2012), S. 756–763
- [40] WINKELMANN, R. u. a.: „InduClad - verfahrens- und werkstofftechnische Grundlagen einer neuen Beschichtungstechnologie: Teil I: Verfahrenstechnische Grundlagen“, in: *Ta-gungsband GSI-SLV-Halle: 8. Fachtagung Verschleißschutz von Bauteilen durch Auf-tragschweißen Halle (Saale)* (2010)
- [41] WINKELMANN, R., RÖTTGER, A. und KRAUSE, C.: „Inductive supported coating“, in: *Heat Processing - International Magazine for Industrial Furnaces, Heat Treatment & Equipment* (1) (2013), S. 61–65
- [42] THEISEN, W. und KARLSOHN, M.: „Hot direct extrusion—A novel method to produce abrasion-resistant metal-matrix composites“, in: *Wear* 263 (7) (2007), S. 896–904
- [43] KARLSOHN, M. u. a.: „Manufacturing, microstructure and wear resistance of novel hot extruded Fe based metal matrix composites“, in: *Powder Metallurgy* 51 (1) (2008), S. 31–37
- [44] MOLL, H. u. a.: „Prozessintegriertes Pulverbeschichten durch Radial-Axial Ringwalzen“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 38 (6) (2007), S. 459–463
- [45] HAEFER, R. A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie: Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*, Bd. 5, WFT Werkstoff-Forschung und -Technik, Berlin und Heidelberg: Springer, 1987
- [46] SCHREIBER, F.: „Verschleißschutz durch Einsatz von Wolfram-Schmelzcarbid“, in: *VI* (6) (2002)
- [47] PEPERKORN, S.: „Alternative Verfahren und Werkstoffe für die Funktionsflächen von Gas-wechselventilen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2013

- [48] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN 657: Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung (zurückgezogen)*, Berlin, 2005
- [49] ELSNER, H.: *Zircon - insufficient supply in the future?*, DERA Rohstoffinformationen, Deutsche Rohstoffagentur (DERA), 2013
- [50] ZHENG, Y. u. a.: „Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ eutectic ceramic composites prepared by explosion synthesis“, in: *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013), S. 475–480
- [51] OELGARDT, C. u. a.: „Sintering, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites“, in: *Journal of the European Ceramic Society* 30 (3) (2010), S. 649–656
- [52] LIU, Z. u. a.: „Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Directionally Solidified Eutectic Ceramic Prepared by Laser 3D Printing“, in: *Journal of Materials Science & Technology* 32 (4) (2016), S. 320–325
- [53] KAUR, S., CUTLER, R. A. und SHETTY, D. K.: „Short-Crack Fracture Toughness of Silicon Carbide“, in: *Journal of The American Ceramic Society* 92 (1) (2009), S. 179–185
- [54] LI, Z. u. a.: „Indentation Fracture Toughness of Sintered Silicon Carbide in the Palmqvist Crack Regime“, in: *Journal of The American Ceramic Society* 72 (6) (1989), S. 904–911
- [55] WADE, J. u. a.: „Contact damage of silicon carbide ceramics with different grain structures measured by Hertzian and Vickers indentation“, in: *Journal of the European Ceramic Society* 35 (6) (2015), S. 1725–1736
- [56] PAGOUNIS, E., TALVITIE, M. und LINDROOS, V. K.: „Influence of the metal/ceramic interface on the microstructure and mechanical properties of HIPed iron-based composites“, in: *Composites Science and Technology* 56 (11) (1996), S. 1329–1337
- [57] PAGOUNIS, E. und LINDROOS, V.: „Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites“, in: *Materials Science and Engineering: A* 246 (1-2) (1998), S. 221–234
- [58] SHAMSUDDIN, S. u. a.: „The Effects of Al_2O_3 Amount on the Microstructure and Properties of Fe-Cr Matrix Composites“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (13) (2010), S. 3452–3457

- [59] SHAMSUDDIN, S. u. a.: „Dry Sliding Wear and Compresive Strength of Fe-Cr Matrix Composite with and without Al_2O_3 Reinforcement“, in: *IEEE Symposium on Business, Engineering and Industrial Applications (ISBEIA)* Langkawi, Malaysia (2011)
- [60] JOUANNY-TRESY, C., VARDAMOULIAS, M. und JEANDIN, M.: „C.V.D. Coating of Alumina Reinforcing Particles to Improve the Wear Resistance of H.S.S. Based Composites“, in: *Materials and Manufacturing Processes* 9 (5) (1994), S. 901–920
- [61] WEAVER, D. T. u. a.: *Metal-Matrix Composites and Thermal Spray Coatings for Earth Moving Machines - Final Report*, Caterpillar Inc., Materials Department of the University of California, Department of Energy of the Albany Research Center, 2004
- [62] VELZ, O. und HÜLSBUSCH, F.-J.: „Neue Technologie zur Verlängerung der Lebensdauer von Verschleißteilen in Vertikal-Rollenmühlen“, in: *VGB PowerTech - International Journal for Electricity and Heat Generation* (11) (2010), S. 82–88
- [63] FRANCOIS, H.: „Composite wear component“, Pat. US RE39,998 E, 1999
- [64] RAHMAN, M. H. und RASHED, H. M.M. A.: „Characterization of Silicon Carbide Reinforced Aluminum Matrix Composites“, in: *Procedia Engineering* 90 (Supplement C) (2014), S. 103–109
- [65] ZAKARIA, H. M.: „Microstructural and corrosion behavior of Al/SiC metal matrix composites“, in: *Ain Shams Engineering Journal* 5 (3) (2014), S. 831–838
- [66] SCHÜTTE, P.: „Aufbau einer Kurzzeitsinteranlage zur Herstellung verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2012
- [67] TERRY, B. S. und CHINYAMAKOBVU, O. S.: „Assessment of the reaction of SiC powders with iron-based alloys“, in: *Journal of Materials Science* 28 (1993), S. 6779–6784
- [68] NASCIMENTO, R. M., MARTINELLI, A. E. und BUSCHINELLI, A.: „Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing“, in: *Cerámica* 49 (2003), S. 178–198
- [69] WALKER, C. A. und HODGES, V. C.: „Comparing Metal-Ceramic Brazing Methods: The advantages and disadvantages of the various methods for joining metals to ceramics are outlined“, in: *Welding Journal* (2008), S. 43–50
- [70] LUGSCHEIDER, E. und TILLMANN, W.: „Methods for brazing ceramic and metal-ceramic joints“, in: *Materials and Manufacturing Processes* 8 (2) (1993), S. 219–238

- [71] ÜINCUS, A. G.: „Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals“, in: *General Electric Research Laboratory, Schenectady, New York* (1953)
- [72] MORET, F. und EUSTATHOPOULOS, N.: „Ceramic to metal direct brazing“, in: *Journal de Physique IV* 3 (C7) (1993), S. C7–1043–C7–1052
- [73] ARRÓYAVE, R.: „Thermodynamics and Kinetics of Ceramic/Metal Interfacial Interactions“, Dissertation, Massachusetts: Massachusetts Institute of technology, 2004
- [74] MARTINELLI, J. R. u. a., in: *Anais do 39 Congresso Brasileiro de Ceramica* (1995), S. 991
- [75] LI, J. u. a.: „Mechanism of Titanium Deposition on AlN Surface by Molten Salt Reaction“, in: *Materials Letters* 8 (57) (2003), S. 1369–1373
- [76] LISON, R.: „Verfahren zum Verlöten zweier Keramiken oder einer Keramik mit einem Metall“, Pat. DE19734211A1
- [77] PIMENTA, J. S. u. a.: „Brazing of Metals to Zirconia Mechanically Metallized with Titanium“, in: *J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng.* 32 (4) (2010), S. 468–474
- [78] WIELAGE, B., MOHWALD, K. und ASHOFF, D., Hrsg.: *Löten von PVD metallisierter Ingenieurkeramik*, DVS-Berichtband 132, 1990
- [79] PIERSON, H. O.: *Handbook of chemical vapor deposition: Principles, Technology, and Applications*, 2. Aufl., New Jersey, USA: Noyes Publications
- [80] AKSELSSEN, O. M.: „Review - Advances in brazing of ceramics“, in: *Journal of Materials Science* 27 (8) (1992), S. 1989–2000
- [81] EUSTATHOPOULOS, N., NICHOLAS, M. G. und DREVET, B.: *Wettability at high temperatures*, 1st ed., Pergamon materials series, Amsterdam und New York: Pergamon, 1999
- [82] NAIDICH, J. V.: „The Wettability of Solids by Liquid Metals“, in: *Progress in Surface and Membrane Science* 14 (1981), S. 353–484
- [83] NICHOLAS, M. G.: „Active Metal Brazing“, in: *British Ceramic Transactions Journal* (85) (1986), S. 144–146
- [84] WANG, G. und LANNUTTI, J. J.: „Chemical thermodynamics as a predictive tool in the reactive metal brazing of ceramics“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 26A (1995), S. 1499–1505
- [85] GASKELL, D. R.: *Introduction to the thermodynamics of materials*, 5. ed., New York, NY: Taylor & Francis, 2008

- [86] DEHOFF, R. T.: *Thermodynamics in materials science*, 2. ed., Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis, 2006
- [87] LUKAS, H. L., FRIES, S. G. und SUNDMAN, B.: *Computational thermodynamics: The CALPHAD method*, Cambridge: Cambridge University Press, 2007
- [88] HORNOGEN, E., EGGELER, G. und WERNER, E.: *Werkstoffe: Aufbau und Eigenschaften von Keramik-, Metall-, Polymer- und Verbundwerkstoffen*, 9. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin: Springer, 2008
- [89] PAULING, L.: *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: An introduction to modern structural chemistry*, 3. ed., 17. print, Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1960
- [90] ALLEN, L. C. u. a.: „Van Arkel-Ketelaar triangles“, in: *Journal of Molecular Structure* 300 (1993), S. 647–655
- [91] CHAWLA, K. K.: *Composite materials: Science and engineering*, 2. ed., corr. 2. print, Materials research and engineering, New York: Springer, 1998
- [92] WOLF, D. und YIP, S.: *Materials interfaces: Atomic-level structure and properties*, 1. ed., London: Chapman & Hall, 1992
- [93] YOUNG, T.: „An Essay on the Cohesion of Fluids“, in: *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* (95) (1805), S. 65–87
- [94] KUMAR, G. und PRABHU, K. N.: „Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces“, in: *Advances in colloid and interface science* 133 (2) (2007), S. 61–89
- [95] WENZEL, R. N.: „Resistance of solid surfaces to wetting by water“, in: *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (8) (1936), S. 988–994
- [96] DUPRÉ, A.: *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Bd. IX, Paris: Gauthier-Villars, 1869
- [97] CHIDAMBARAM, P. R., EDWARDS, G. R. und OLSON, D. L.: „A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces“, in: *Metallurgical Transaction B* (23B) (1992), S. 215–222
- [98] EUSTATHOPOULOS, N., DREVET, B. und MUOLO, M. L.: „The oxygen-wetting transition in metal/oxide systems“, in: *Materials Science and Engineering: A* 300 (1) (2001), S. 34–40

- [99] SAIZ, E., CANNON, R. M. und TOMSIA, A. P.: „High-Temperature Wetting and the Work of Adhesion in Metal/Oxide Systems“, in: *Annual Review of Materials Research* 38 (1) (2008), S. 197–226
- [100] TOMSIA, A. P. u. a.: *Reactive wetting: ridging, adsorption and compound formation*, Cracow, Poland, 29.06- 2.07.1997
- [101] SOBCZAK, N., SINGH, M. und ASTHANA, R.: „High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems – Some methodological issues“, in: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 9 (4-5) (2005), S. 241–253
- [102] STALDER, A. F. u. a.: „Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops“, in: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 364 (1-3) (2010), S. 72–81
- [103] BEHRINGER, U. u. a.: *Vakuumbeschichtung: Verfahren und Anlagen*, VDI-Buch, Berlin und Heidelberg: Springer, 1995
- [104] THORNTON, J. A.: „High Rate Thick Film Growth“, in: *Annual Review of Materials Science* 7 (1) (1977), S. 239–260
- [105] KIENEL, G.: *Vakuumbeschichtung 4: Anwendungen Teil 1*, Bd. 4, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1993
- [106] SATSCHKO, M.: „Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von keramischen Verschleißschichten auf Basis von Chromcarbid und Titancarbid“, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 2004
- [107] KAFIZAS, A., CARMALT, C. J. und PARKIN, I. P.: „CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides“, in: *Coordination Chemistry Reviews* 257 (13-14) (2013), S. 2073–2119
- [108] WITTMER, M.: „Properties and microelectronic applications of thin films of refractory metal nitrides“, in: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3 (4) (1985), S. 1797–1803
- [109] HILTON, M. R. u. a.: „Composition, morphology and mechanical properties of plasma-assisted chemically vapor-deposited TiN films on M2 tool steel“, in: *Thin Solid Films* 139 (3) (1986), S. 247–260

- [110] BUITING, M. J.: „Kinetical Aspects of the LPCVD of Titanium Nitride from Titanium Tetrachloride and Ammonia“, in: *Journal of The Electrochemical Society* 138 (2) (1991), S. 500–505
- [111] JEONG, D., HWANG, J. und CHAE, H.: „Temperature dependence of TiCl_4 and NH_3 surface reactions in CVD Trap Systems“, in: *Journal of Korean Physical Society* 54 (3) (2009), S. 1087–1090
- [112] RAMANUJA, N. u. a.: „Synthesis and characterization of low pressure chemically vapor deposited titanium nitride films using TiCl_4 and NH_3 “, in: *Materials Letters* 57 (2) (2002), S. 261–269
- [113] BOULLE, A. u. a.: „Ceramic nanocomposites obtained by sol-gel coating of submicron powders“, in: *Acta Materialia* 49 (5) (2001), S. 811–816
- [114] HARAGUCHI, M. u. a.: „Fabrication and optical characterization of a TiO_2 thin film on a silica microsphere“, in: *Surface Science* 548 (1) (2004), S. 59–66
- [115] SUFFREDINI, H. B. u. a.: „Sol-gel method to prepare active Pt– RuO_2 coatings on carbon powder for methanol oxidation“, in: *Electrochemistry Communications* 6 (10) (2004), S. 1025–1028
- [116] SHUKLA, S. u. a.: „Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator“, in: *Materials Letters* 57 (1) (2002), S. 151–156
- [117] POELMAN, H. u. a.: „Magnetron sputter deposition for catalyst synthesis“, in: *Applied Catalysis A: General* 325 (2) (2007), S. 213–219
- [118] SCHMID, G. H. S. und EISENMENGER-SITTNER, C.: „A method for uniformly coating powdery substrates by magnetron sputtering“, in: *Surface and Coatings Technology* 236 (2013), S. 353–360
- [119] YU, X. und SHEN, Z.: „Photocatalytic TiO_2 films deposited on cenosphere particles by pulse magnetron sputtering method“, in: *Vacuum* 85 (11) (2011), S. 1026–1031
- [120] VAHLAS, C. u. a.: „Principles and applications of CVD powder technology“, in: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 53 (1-2) (2006), S. 1–72
- [121] KUNII, D. und LEVENSPIEL, O.: *Fluidization Engineering*, Newton: Butterworth-Heinemann, 1991

- [122] STIESS, M.: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, 3. Aufl., Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009
- [123] GELDART, D.: „Types of gas fluidization“, in: *Powder Technology* 7 (5) (1973), S. 285–292
- [124] MAYER, M.: *SIMNRA User's Guide, Report IPP 9/113*, 1997
- [125] BARIN, I.: *Thermochemical data of pure substances*, 2. ed., Weinheim und Basel: VCH Verlagsgesellschaft, 1993
- [126] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN 51004: Bestimmung der Schmelztemperaturen kristalliner Stoffe mit der Differenzthermoanalyse (DTA)*, Berlin, 1994
- [127] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *ISO 13320: Partikelmessung durch Laserlichtbeugung*, Berlin, 2009
- [128] NIEDERSTRASSER, J.: „Funkenspektrometrische Stickstoffbestimmung in niedriglegierten Stählen unter Berücksichtigung der Einzelfunkenspektrometrie“, Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität – Gesamthochschule Duisburg, 2002
- [129] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 6507: Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers*, Berlin, 2006
- [130] OLIVER, W. C. und PHARR, G. M.: „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments“, in: *Journal of Materials Research* 7 (06) (1992), S. 1564–1583
- [131] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 14577: Metallische Werkstoffe - Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter*, Berlin, 2015
- [132] PÖHL, F.: „Randschichtbeanspruchung metallischer Werkstoffe durch Indentation und Kavitation“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2014
- [133] LAUGIER, M. T.: „New formula for indentation toughness in ceramics“, in: *Journal of Materials Science Letters* 6 (3) (1987), S. 355–356
- [134] OUCHTERLONY, F.: „Stress intensity factors for the expansion loaded star crack“, in: *Engineering Fracture Mechanics* 8 (2) (1976), S. 447–448

- [135] DUKINO, R. D. und SWAIN, M. V.: „Comparative Measurement of Indentation Fracture Toughness with Berkovich and Vickers Indenters“, in: *Journal of the American Ceramic Society* 75 (12) (1992), S. 3299–3304
- [136] DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: *DIN EN ISO 7438: Metallische Werkstoffe – Biegeversuch*, Berlin, 2016
- [137] RÖTTGER, A., WEBER, S. und THEISEN, W.: „Supersolidus liquid-phase sintering of ultrahigh-boron high-carbon steels for wear-protection applications“, in: *Materials Science and Engineering: A* (532) (2012), S. 511–521
- [138] BOUBLÍK, T., FRIED, V. und HÁLA, E.: *The vapour pressures of pure substances: Selected values of the temperature dependence of the vapour pressures of some pure substances in the normal and low pressure region*, 2., rev. ed., Bd. 17, Physical sciences data, Amsterdam: North-Holland, 1984
- [139] MANDELROT, B.: „How long is the coast of britain? Statistical self-similarity and fractional dimension“, in: *Science (New York, N.Y.)* 156 (3775) (1967), S. 636–638
- [140] SUGANUMA, K., OKAMOTO, T. und KOIZUMI, M.: „Solid-state bonding of partially stabilized zirconia to steel with titanium interlayer“, in: *Journal of Materials Science Letters* 5 (1986), S. 1099–1100
- [141] CORREIA, R., EMILIANO, J. und MORRETO, P.: „Microstructure of diffusional zirconia-titanium and zirconia-(Ti-6 wt% Al-4 wt% V) alloy joints“, in: *Journal of Materials Science* (33) (1998), S. 215–221
- [142] SHARAN, A. und CRAMB, A. W.: „Surface tension and wettability studies of liquid Fe-Ni-O alloys“, in: *Metallurgical and Materials transactions B* 28 (3) (1997), S. 465–472
- [143] ABBASALIZADEH, A. u. a.: „A sessile droplet study of iron-carbon-sulfur alloys on an alumina substrate“, in: *Proceedings of the Ninth International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN12)* (2012)
- [144] DUBBERSTEIN, T. u. a.: „Interfacial Reaction between Iron-Based Alloys and Polycrystalline α -Al₂O₃“, in: *steel research international* 85 (7) (2014), S. 1220–1228
- [145] NAKASHIMA, K. u. a.: „Wettability and Interfacial Reaction between Molten Iron and Zirconia Substrates“, in: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (12) (1993), S. 3000–3008

- [146] KAPILASHRAMI, E.: „Investigation of Interactions between Liquid Iron Containing Oxygen and Aluminosilicate Refractories“, Dissertation, Stockholm: Royal Institute of Technology, 2003
- [147] XUAN, C.: „Wettability and Agglomeration Characteristics of Non-Metallic Inclusions“, Dissertation, Stockholm, Schweden: KTH Royal Institute of Technology, 2016
- [148] NAKASHIMA, K. u. a.: „Wettability of Al_2O_3 Substrate by Liquid Iron - Effects of Oxygen in Liquid Iron and Purity of Al_2O_3 Substrate“, in: *Materials Transactions, JIM* 33 (10) (1992), S. 918–926
- [149] KAPILASHRAMI, E. u. a.: „Studies of the wetting characteristics of liquid iron on dense alumina by the X-ray sessile drop technique“, in: *Metallurgical and Materials transactions B* 34 (2) (2003), S. 193–199
- [150] INGO, G. M.: „Origin of Darkening in 8 wt% Yttria—Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings“, in: *Journal of The American Ceramic Society* 74 (2) (1991), S. 381–386
- [151] KOYAMA, K., HASHIMOTO, Y. und HATA, H.: „Phase Relationship in the V-C-O Ternary system“, in: *Trans. JIM* (20) (1979)
- [152] DUROV, A. V., NAIDICH, Y. V. und KOSTYUK, B. D.: „Investigation of interaction of metal melts and zirconia“, in: *Journal of Materials Science* 40 (9) (2005), S. 2173–2178
- [153] BLÜM, M.: „Neuartige Schichtverbundwerkstoffe zur Standzeiterhöhung verschleißbeanspruchter Werkzeuge für die Mineralverarbeitung“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2014
- [154] WEBER, S.: „Gefügedesign hochlegierter Stähle unter Berücksichtigung werkstofftechnischer Aspekte“, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 2013
- [155] MARTIN, M., MADER, W. und FROMM, E.: „Oxidation of iron, aluminium and titanium films in the temperature range 50–200 °C“, in: *Thin Solid Films* 250 (1-2) (1994), S. 61–66
- [156] PIERSON, H. O.: *Handbook of chemical vapor deposition: Principles, Technology, and Applications*, 2. Aufl., New Jersey, USA: Noyes Publications, 1999
- [157] BÜRGELE, R.: *Festigkeitslehre und Werkstoffmechanik: Lehr- und Übungsbuch Festigkeitslehre*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2005

- [158] MORIDI, A. u. a.: „Residual stresses in thin film systems: Effects of lattice mismatch, thermal mismatch and interface dislocations“, in: *International Journal of Solids and Structures* 50 (22) (2013), S. 3562–3569
- [159] SIÓDZIAK, M.: „Theoretical study of CVD of transition metal compounds“, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2001
- [160] MARLO, M. und MILMAN, V.: „Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals“, in: *Physical Review B* 62 (4) (2000), S. 2899–2907
- [161] LOGOTHETIDIS, S. u. a.: „Room temperature oxidation behavior of TiN thin films“, in: *Thin Solid Films* 338 (1-2) (1999), S. 304–313
- [162] MATSUMURA, Y. und HUANG, Y. C.: „The Effect of Various Gases on the Color of Titanium Nitride Films Prepared by the HCD Process“, in: *Journal of the Metal Finishing Society of Japan* 35 (6) (1984), S. 289–293
- [163] ROQUINY, P., BODART, F. und TERWAGNE, G.: „Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100°C“, in: *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999), S. 278–283
- [164] MOVCHAN, B. A. und DEMCHISCHIN, A. V., in: *Fisika Metall* 28 (653) (1959)
- [165] SCHMIDT, P. F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Bd. 444, Kontakt & Studium Meßtechnik, Renningen-Malmsheim: expert-Verl., 1994
- [166] TRESSLER, R. E., MOORE, T. L. und CRANE, R. L.: „Reactivity and interface characteristics of titanium-alumina composites“, in: *Journal of Materials Science* (8) (1973), S. 151–161
- [167] JAVERNICK, D. A., CHIDAMBARAM, P. R. und EDWARDS, G. R.: „Titanium preconditioning of Al₂O₃ for liquid-state processing of Al-Al₂O₃ composite materials“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* (29A) (1998), S. 327–337
- [168] ZALAR, A. u. a.: „Interfacial reactions in Al₂O₃/Ti, Al₂O₃/Ti₃Al and Al₂O₃/TiAl bilayers“, in: *Thin Solid Films* (352) (1999), S. 151–155
- [169] LEE, B.-J.: „Prediction of Ti/Al₂O₃ Interface reaction Products by Diffusions Simulation“, in: *Acta Metallurgica* 45 (10) (), S. 3993–3999

- [170] TENG, L., WANG, F. und LI, W.: „Thermodynamics and microstructure of Ti-ZrO₂ metal-ceramic functionally graded materials“, in: *Materials Science and Engineering: A* (293) (2000), S. 130–136
- [171] TORVUND, T. u. a.: „A model for coupled growth of reaction layers in reactive brazing of ZrO₂-toughened Al₂O₃“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* (27A) (1996), S. 3630–3638
- [172] TURAN, S.: „Reactions at Ceramic-Metal Interfaces in Capacitor-Discharge Joined Ceramics“, in: *Materials Science Forum* (294-296) (1999), S. 345–348
- [173] ZHU, J. u. a.: „Surface tension, wettability and reactivity of molten titanium in Ti/yttria-stabilized zirconia system“, in: *Materials Science and Engineering: A* (327) (2002), S. 117–127
- [174] LIN, K.-F. und LIN, C. C.: „Interfacial reactions between zirconia and titanium“, in: *Scripta Materialia* 39 (10) (1998), S. 1333–1338
- [175] MARTINEAU, P. u. a.: „SiC filament/titanium matrix composites regarded as model composites“, in: *Journal of Materials Science* 19 (8) (1984), S. 2749–2770
- [176] SMITH, P. R. und FROES, F. H.: „Developments in Titanium Metal Matrix Composites“, in: *JOM* 36 (3) (1984), S. 19–26
- [177] MOROZUMI, S. u. a.: „Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals“, in: *Journal of Materials Science* 20 (11) (1985), S. 3976–3982
- [178] NAKA, M., FENG, J. C. und SCHUSTER, J. C.: „Phase reaction and diffusion path of the SiC/Ti system“, in: *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (6) (1997), S. 1385–1390
- [179] CANCAREVIC, M., ZINKEVICH, M. und ALDINGER, F.: „Thermodynamic description of the Ti-O system using the associate model for the liquid phase“, in: *Calphad* 31 (3) (2007), S. 330–342
- [180] EYRING, L. und O’KEEFFE, M., Hrsg.: *The chemistry of extended defects in non-metallic solids: Structural, electrical and magnetic properties of vacancy stabilized cubic 'TiO' and 'VO'*, Amsterdam, London: North Holland publishing company, 1969
- [181] TAYLOR, A. und DOYLE, N. J.: „The thermal expansion of titanium, vanadium and niobium monoxides“, in: *Journal of Applied Crystallography* 4 (2) (1971), S. 103–109

- [182] KANDA, H. u. a.: „Formation mechanism of oxygen deficient region in electrochemically reduced Y-PSZ crystal“, in: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 101 (3) (1993), S. 354–358
- [183] TAYLOR, J. u. a.: „A Critical Assessment of Thermodynamic and Phase Diagram Data for the Al-O System“, in: *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2 (16) (1992), S. 173–179
- [184] CHEN, Y., YOUNG, D. J. und GLEESON, B.: „A new Ti-rich ternary phase in the Ti-Al-O system“, in: *Materials Letters* 22 (3-4) (1995), S. 125–129
- [185] COORSTeK, I.: *Datenblatt AD-998 - Chemistry Data Sheet*, 2013
- [186] HAASE, V. u. a.: „The Si-C Phase Diagram“, in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry: Silicon*, S. 1–5
- [187] ROGER, J., AUDUBERT, F. und LE PETITCORPS, Y.: „Reactivity of M/TiN/SiC systems (M = W and Mo) at high temperature“, in: *Journal of Materials Science* 45 (11) (2010), S. 3073–3079
- [188] TAKASHIMA, T. u. a.: „Metallizing of Silicon-Carbide Ceramics with Titanium Vapor“, in: *Journal of the Ceramic Society of Japan* 105 (1217) (1997), S. 68–72
- [189] XUAN, C. u. a.: „Wettability of TiN by Liquid Iron and Steel“, in: *ISIJ International* 55 (8) (2015), S. 1642–1651
- [190] YASINSKAYA, G. A.: „The wetting of refractory carbides, borides, and nitrides by molten metals“, in: *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 5 (7) (1966), S. 557–559
- [191] KIVIÖ, M. u. a.: „Interfacial Phenomena in Fe-TiC Systems and the Effect of Cr and Ni“, in: *High Temperature Materials and Processes* 31 (4-5) (2012)
- [192] HOLLECK, H.: „Binäre und ternäre Carbide der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen“, Habilitationsschrift, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1981
- [193] HILL, H. u. a.: „The impact of processing on microstructure, single-phase properties and wearresistance of MMCs“, in: *Wear* (271) (2011), S. 1895–1902
- [194] MOHR, A., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „Characterization of recycled TiC and its influence on the microstructural, tribological, and corrosion properties of a TiC-reinforced metal matrix composites“, in: *Journal of Composite Materials* 75 (2017)

- [195] KIVIÖ, M. u. a.: „Interfacial Phenomena in Fe/Stainless Steel–TiC Systems and the Effect of Mo“, in: *High Temperature Materials and Processes* 33 (6) (2014)
- [196] KIVIÖ, M. u. a.: „Studies on Interfacial Phenomena in Titanium Carbide/Liquid Steel Systems for Development of Functionally Graded Material“, in: *Metallurgical and Materials transactions B* 47 (4) (2016), S. 2114–2122
- [197] JOUANNY-TRESY, C., VARDAMOULIAS, M. und JEANDIN, M.: „Using coated ceramic particles to increase wear resistance in HSS“, in: *JOM* 4 (1995)
- [198] SCHIEPERS, R. C. J. u. a.: „The interaction between SiC and Ni, Fe, (Fe,Ni) and steel: Morphology and kinetics“, in: *Journal of the European Ceramic Society* 11 (3) (1993), S. 211–218
- [199] PELLEG, J.: „Reactions in the matrix and interface of the Fe–SiC metal matrix composite system“, in: *Materials Science and Engineering: A* 269 (1) (1999), S. 225–241
- [200] PARK, J. S., LANDRY, K. und PEREPEZKO, J. H.: „Kinetic control of silicon carbide/metal reactions“, in: *Materials Science and Engineering: A* 259 (2) (1999), S. 279–286
- [201] THEISEN, W. u. a.: „Auftragschweißen von Wolframkarbid in Fe-Basis-Legierungen“, in: *Vortragsband 7. Fachtagung Verschleißschutz durch Auftragschweißen* (2008, Halle (Saale))
- [202] WACHTMAN, J. B., MATTHEWSON, M. J. und CANNON, W. R.: *Mechanical properties of ceramics*, 2nd ed., Hoboken, N.J.: Wiley, 2009
- [203] NIX, W. D. und GAO, H.: „Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity“, in: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 46 (3) (1998), S. 411–425
- [204] PÖHL, F., MOHR, A. und THEISEN, W.: „Effect of matrix and hard phase properties on the scratch and compound behavior of wear resistant metallic materials containing coarse hard phases“, in: *Wear* 376 (2017), S. 947–957
- [205] CARTER, C. B. und NORTON, M. G.: *Ceramic materials: Science and engineering*, New York, NY: Springer, 2007
- [206] ZUM GAHR, K.-H.: „Abrasier Verschleiß metallischer Werkstoffe“, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum, 1981

- [207] KRASOKHA, N.: „Einfluss der Sinteratmosphäre auf das Verdichtungsverhalten hochlegierter PM-Stähle“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2012
- [208] *Moderne Beschichtungsverfahren*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- [209] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus*, 2016
- [210] ASTM INTERNATIONAL: *ASTM G75-15: Standard Test Method for Determination of Slurry Abrasivity (Miller Number) and Slurry Abrasion*, West Conshohocken, PA, 2015
- [211] SABER-SAMANDARI, S. und BERNDT, C. C.: „IFTHSE Global 21: Heat treatment and surface engineering in the twenty-first century Part 10 – Thermal spray coatings: a technology review“, in: *International Heat Treatment and Surface Engineering* 4 (1) (2013), S. 7–13
- [212] STEFFENS, H.-D., WIELAGE, B. und DROZAK, J.: „Grenzflächenphänomene und Haftung bei thermisch gespritzten Verbundwerkstoffen“, in: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 21 (5) (1990), S. 185–194
- [213] SOMMER, K., HEINZ, R. und SCHÖFER, J.: *Verschleiß metallischer Werkstoffe: Erscheinungsformen sicher beurteilen*, 1. Aufl., Vieweg+Teubner (GWV), 2010
- [214] HOLLÄNDER, J.: „Berechnung und Analyse von Hammerbrechern“, Dissertation, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2001
- [215] PURKERT, F. E.: „Prevention of decarburization in Annealing of high carbon steel“, in: *Journal of Heat Treating* 2 (3) (1982), S. 225–231
- [216] WU, P., ERIKSSON, G. und PELTON, A. D.: „Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the CaO–FeO, CaO–MgO, CaO–MnO, FeO–MgO, FeO–MnO, and MgO–MnO Systems“, in: *Journal of The American Ceramic Society* 76 (8) (1993), S. 2065–2075
- [217] SEKULIC, D. P.: *Advances in brazing: Science, technology and applications*, Woodhead publishing in materials, Cambridge, UK und Philadelphia, PA: Woodhead Publishing, 2013
- [218] SAINT-GOBAIN CERAMIC MATERIALS GMBH: *Datenblatt NorZoN NV 1610*, 2011

- [219] LENTZ, J., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „Hardness and Modulus of Fe_2B , $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$, and $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ Borides and Carboborides in the Fe-C-B System“, in: *Materials Characterization* (2017)
- [220] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE: *Selbstfließende Ni-Legierungen für den Sondereinsatz*, 2016
- [221] DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE: *Metallpulver und Stranggussstäbe*, 2016
- [222] BRUST, S., RÖTTGER, A. und THEISEN, W.: „CVD Coating of Oxide Particles for the Production of Novel Particle-Reinforced Iron-Based Metal Matrix Composites“, in: *OJAppS* 06 (04) (2016), S. 260–269
- [223] KIMM, J.: „Hochtemperaturkontaktwinkelmessungen von Eisen- und Nickelbasislegierungen auf Al_2O_3 und ZrO_2 “, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017
- [224] JÄGER, C. K.: „Konzeptionierung, Aufbau und Inbetriebnahme einer CVD-Anlage zur Beschichtung planarer und partikelförmiger Hartstoffe“, Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2015
- [225] HANTKE, N.: „Beschichtung von SiC mit TiN zur Nutzbarmachung als Hartstoffverstärkung in Fe- und Ni-Basis MMCs“, Semesterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017
- [226] USTA, E.: „Einfluss der Legierungselemente auf die Benetzbarkeit und Grenzflächenreaktion von Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Titanitrid mit hochlegierten Stählen“, Masterarbeit, Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2016
- [227] POHL, J.: „Messung der Einflusses der Legierungselemente auf das Benetzungsverhalten hochlegierter Stahlschmelzen auf Aluminium- und Zirkoniumoxid und der daraus resultierenden Grenzflächenreaktionen“, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017
- [228] BRUST, S. u. a.: „Manufacturing of Hard Composite Materials on Fe-Base with Oxide Particles“, in: *Key Engineering Materials* 742 (2017), S. 106–112
- [229] CLAUS, M.: „Untersuchung der Abrasionsbeständigkeit oxidpartikelverstärkter Fe-Basis MMCs mittels Nanoritzen“, Bachelorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 2017

Veröffentlichungen des Autors

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; KIMM, J.; USTA, E.; THEISEN, W.: Manufacturing of hard composite materials on Fe-base with oxide particles. In: *Key Engineering Materials* 742 (2017), S.106-112, DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.742.106

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; KIMM, J.; THEISEN, W.: Supersolidus Liquid-Phase Sintering of Fe-based MMC containing Oxide Particles – Relationship between Wetting, Consolidation and Alloy Design. In: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 2017*, S. 768-777

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W.: Supersolidus Liquid-Phase Sintering of Iron-Base Metal Matrix Composites containing TiN-Coated Oxide Particles. In: *Conference Proceedings of the WorldPM 2016*

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W.: High-temperature stability and interfacial reactions of Ti and TiN thin films on Al₂O₃ and ZrO₂. In: *Surface & Coatings Technology* 307 (A) (2016), S.47-55, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.060

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W.: CVD Coating of Oxide Particles for the Production of Novel Particle-Reinforced Iron-Based Metal Matrix Composites. In: *OJAppS* 06(04) (2016), S.260-269, DOI: 10.4236/ojapps.2016.64026

BRUST, S.; RÖTTGER, A.; THEISEN, W.: New wear-resistant materials for mining applications. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Stone and Concrete Machining*, Bochum (2015), S.260-269, DOI: 10.13154/icscm.3.2015.272-280

RÖTTGER, A.; KÜPPERLE, J.; BRUST, S.; MOHR, A.; THEISEN, W.: Abrasion in Tunneling and Mining. In: *Proceedings of the 3rd International Conference on Stone and Concrete Machining*, Bochum (2015), S.246-261, DOI: 10.13154/icscm.3.2015.246-261

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Sebastian Brust
Geburtsdatum: 07.07.1988
Geburtsort: Wuppertal
Familienstand: ledig

Berufstätigkeit

seit 09/2013 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstofftechnik
der Ruhr-Universität Bochum

Studium

07/2012 - 07/2013 Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum,
Abschluss: Master of Science
01/2013 - 06/2013 Materials Engineering an der Chalmers University of Technology,
Göteborg, Schweden
10/2008 - 06/2007 Maschinenbau an der Ruhr-Universität Bochum,
Abschluss: Bachelor of Science

Schulausbildung

08/2004 - 06/2007 Wilhelm-Kraft-Gesamtschule des Ennepe-Ruhr-Kreises,
Sprockhövel, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
08/2000 - 07/2004 Realschule Grünstraße, Hattingen
08/1998 - 07/2000 Carl-Duisberg-Gymnasium, Wuppertal
08/1994 - 07/1998 Gemeinschaftsgrundschule Gennebreck, Sprockhövel

