

Potentiale und Eigenschaften des Lichtbogenspritzens in silandotierten Inertgasen

M. Rodriguez Diaz^{1}, M. Szafarska², R. Gustus², K. Möhwald¹, H. J. Maier¹*

¹ *Institut für Werkstoffkunde / Leibniz Universität Hannover*

² *Clausthaler Zentrum für Materialtechnik / TU Clausthal*

**rodriguez@iw.uni-hannover.de*

Abstract

Neben den funktionalen Eigenschaften ist die Haftfestigkeit eines der wichtigsten Kriterien für den industriellen Einsatz von thermisch gespritzten Schichten. Da konventionelle thermische Spritzverfahren fast ausschließlich an Luftatmosphäre durchgeführt werden, führt dies zur Oxidation der Spritzpartikel und der Grenzflächen innerhalb der aufgespritzten Schichten. Konventionelle thermisch gespritzte metallische und metallkeramische Schichten weisen daher eine heterogene Schichtmorphologie mit interlamellaren Oxidsäumen sowie ein eingeschränktes Benetzungsverhalten am Schicht-Substrat Interface auf. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Bindungsmechanismen thermisch gespritzter Schichten. Ziel dieser Arbeit ist es, das Potential von thermischen Spritzprozessen in einem Gemisch aus Silan und einem Inertgas bei Umgebungsdruck als Alternative zu den bekannten Vakuum- und Kaltgasspritzverfahren darzustellen. Am Beispiel von lichtbogengespritzten Schichten wird gezeigt, dass der resultierende extrem niedrige Sauerstoffpartialdruck in der silandotierten Prozessatmosphäre die Oxidation während des Beschichtungsprozesses unterdrückt. Dies führt zu Schichten mit reduzierter Porosität und deutlich verbesserten Eigenschaften. Ferner werden so Bedingungen geschaffen, die die Applikation von hochsauerstoffaffinen Werkstoffen mit dem Lichtbogenspritzen erst ermöglichen.

1 Einleitung

Für den industriellen Einsatz thermisch gespritzter Schichten sind physikalische Eigenschaften wie Härte, Haftfestigkeit sowie elektrische und thermische Leitfähigkeit entscheidend. Daher sind die Porosität, die Eigenspannungen, der Oxidationsgrad und die Bindungsmechanismen entscheidende Qualitätsmerkmale. Beim Lichtbogenspritzen wird in der Regel Luft als Zerstäubungsgas verwendet. Dies führt zu einer Oxidation der Partikel sowie der Grenzflächen innerhalb der Beschichtung, was zu den typischen

Schichtmorphologien führt. Letztere sind durch heterogene Schichtstrukturen mit interlamellaren Oxidsäumen in den Grenzflächenübergängen der Spritzpartikel und der Substratoberfläche gekennzeichnet [1]. Neben einer Beeinträchtigung der Funktionseigenschaften unterdrückt die Oxidbildung an den Grenzflächen mögliche stoffschlüssige Bindungsmechanismen, so dass es weitestgehend zu einer mechanischen Verklammerung zwischen Schicht und Substrat kommt. Die Haftzugfestigkeit von Lichtbogen-spritzschichten liegt daher typischerweise nur im Bereich von 14 – 41 MPa [2, 3]. In den letzten Jahrzehnten wurden diese Herausforderungen erkannt und einige technische Lösungskonzepte eingeführt. Die beiden etabliertesten Verfahren sind dabei das Vakuum Plasma Spritzen (VPS) sowie das Kaltgasspritzen (CGS) [4].

Beim VPS-Verfahren wird der Spritzprozess ins Vakuum oder alternativ in eine Inertgasatmosphäre verlegt. Bedingt durch den Einsatz von Plasma- und Pulverfördergasen herrscht in der für diese Technologie ausgelegten Spritzkammer allerdings ein Druck von über 50 mbar (Grobvakuum) [5].

Einen alternativen Lösungsansatz bietet das Kaltgasspritzen (CGS). Anders als bei dem zuvor genannten Verfahren werden beim CGS-Verfahren die Schichtwerkstoffe nicht aufgeschmolzen sondern auf Temperaturen deutlich unter der jeweiligen Schmelztemperatur erhitzt. Aufgrund der niedrigen Temperaturen in Kombination mit den hohen kinetischen Energien der auftreffenden Partikel, können mittels CGS sehr dichte Beschichtungen mit geringem Oxidanteil realisiert werden [6]. Allerdings bieten nur wenige Beschichtungsmaterialien eine ausreichende Duktilität, um im CGS-Verfahren Anwendung zu finden. Keramiken und Metallcarbide können nur mit großem Aufwand und in sehr begrenztem Umfang eingesetzt werden [7]. Ein weiterer Hauptnachteil ergibt sich aus dem plastischen Verformungsprozess, der zu einer geringen Restduktilität der fertigen Beschichtung führt [8]. Darüber hinaus führen die hohen Aufprallgeschwindigkeiten der Partikel zu hohen Druckspannungen im Verbundsystem, was die Beschichtung dünnwandiger Bauteile erschwert [9]. Ein weiterer Nachteil ergibt sich aus den hohen Durchlaufzeiten und Gasdurchsätzen, die das Kaltgasspritzen vor allem für Kleinserien wirtschaftlich wenig- attraktiv macht.

Mit den hier beschriebenen Verfahren lässt sich Oxidbildung beim Thermischen Spritzen zwar deutlich reduzieren jedoch nicht gänzlich verhindern. Dadurch ist eine metallurgische Anbindung der Spritzpartikel und somit eine vollständig stoffschlüssige Benetzung bisher nicht möglich. Infolgedessen lassen sich die Haftzugfestigkeiten kaum, bzw. gar nicht verbessern, da diese weiterhin maßgeblich von der mechanischen Verklammerung der Spritzschicht an der aktivierten Substratoberfläche bestimmt werden [10, 11].

Da selbst Niederdruckvakuumstrichttechniken (VPPLS) bei weitem nicht zur Vermeidung der Oxidation der Partikel und Entstehung von Oxidsäumen ausreicht [12] und ferner die Anlagentechnik zur Realisierung solcher Prozessatmosphären aufwendig und wirtschaftlich unattraktiv ist, wird im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 1368 „Sauerstofffreie Produktion“ ein Ansatz zur Verlegung des thermischen Spritzprozesses in eine Prozessatmosphäre erforscht, deren Restsauerstoffgehalt bei Umgebungsdruck dem des extrem hohen Vakuums (XHV) entspricht.

2 Experimentelles

Um den Beschichtungsprozess in einer sauerstoffkontrollierten Umgebung durchzuführen, wurde eine 0,26 m³ große Beschichtungskammer mit integrierter Manipulationsvorrichtung und einem System zur Überwachung des Restsauerstoffgehalts verwendet. *Abb. 1* zeigt die konstruierte Beschichtungskammer.



Abb.1: Konstruierte Prozesskammer zur Gewährleistung einer XHV-adäquaten Prozessumgebung mit angeflanschter Strahl- und Beschichtungseinheit.

Die Beschichtungskammer ermöglicht nicht nur die Durchführung des Beschichtungsprozesses in einer kontrollierten Umgebung, sondern auch den Korundstrahlprozess zur Oberflächenaktivierung. Durch das Strahlen in der kontrollierten Umgebung kann eine oxidfreie Schicht/Substrat-Grenzfläche realisiert werden, indem die native Oxidhaut entfernt und ihre Neubildung unterdrückt wird. Zur Erzeugung einer oxidationsunterdrückenden Atmosphäre wird in der Kammer bei Umgebungsdruck eine Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) kommerzieller Güte als Basis geschaffen. Nach einer dem stöchiometrischen Verhältnis der Umsetzungsreaktion erfolgende Beimengung von

Monosilan (SiH_4) wird der in der Inertgasatmosphäre vorhandene Restsauerstoffgehalt, der typischerweise bei 20 ppm liegt, durch die Umsetzung zu Siliziumdioxid (SiO_2) und Wasserstoff (H_2) vollständig entfernt [13]. Dies ermöglicht die Einstellung einer Strahl- und Beschichtungsumgebung mit einem Restsauerstoffgehalt von 10^{-26} Vol.-%, was einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-23} Pa entspricht. Demnach wird durch die Silandotierung der Basis-Inertgasatmosphäre eine Beschichtungsumgebung geschaffen, deren Restsauerstoffgehalt adäquat zu dem des extrem-hohen Vakuums (XHV) ist.

Als Beschichtungsverfahren wurde das Lichtbogenspritzen verwendet. *Tabelle 1* gibt einen Überblick über die Beschichtungsparameter in Abhängigkeit der verwendeten Schichtwerkstoffe.

Tab. 1: Beschichtungsparameter zu Erzeugung von Kupfer-, Aluminium und Titan-schichten

Beschichtungsparameter			
Verfahren	Zweidraht-Lichtbogenspritzen		
Beschichtungseinheit	Miller BP400 (Modularc 400R)		
Relativgeschwindigkeit	1m/s		
Spritzabstand	100 mm		
Zerstäubergasrate	90 m ³ /h		
Schichtwerkstoff	Kupfer	Aluminium	Titan Gr.1
Atmosphären- und Zerstäubergas	Luft	Luft	Luft
	$\text{SiH}_4 + \text{N}_2$	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}$	$\text{SiH}_4 + \text{Ar}$
Sauerstoffpartialdruck (XHV-adäquat)	$\leq 10^{-23}$ Pa	$\leq 10^{-23}$ Pa	$\leq 10^{-23}$ Pa
Strom in A	30	35	37
Spannung in V	100	120	140
Substrat	S235JR		

Um Aussagen über den Einfluss der Prozessumgebung auf die Schichtanbindungsgüte treffen zu können, wurden an beschichteten 25 mm Ronden, Haftzugversuche (fünf pro Parametersatz) gemäß DIN EN 14916, Probentyp B [14], durchgeführt.

3. Ergebnisse

3.1 Schichtmorphologie in Abhängigkeit der Prozessatmosphäre

In Abb. 2 sind auflichtmikroskopische Aufnahmen von Kupfer-, Aluminium und Titanschichten, die mit Hilfe des Zweidraht-Lichtbogenspritzens auf Stahl-Substrate unter verschiedenen Bedingungen erzeugt wurden, dargestellt.

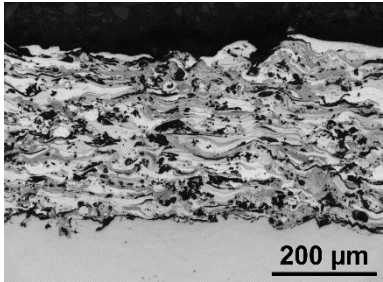
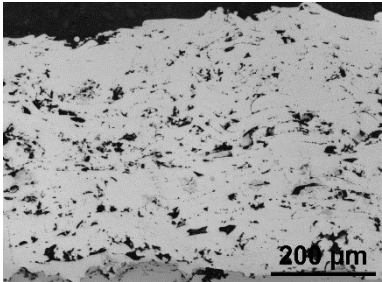
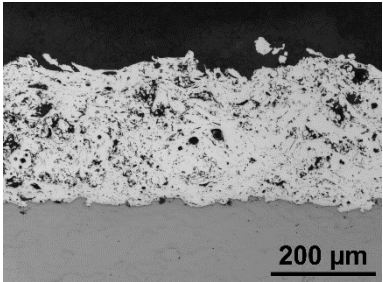
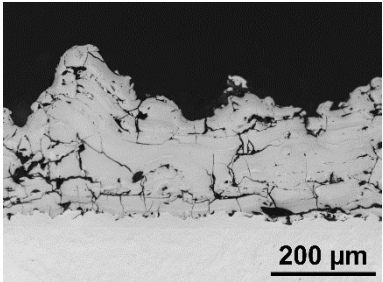
		Beschichtungsumgebung		
		Luftatmosphäre	Silandotierte Inertgasatmosphäre	
Kupfer	a)	 200 µm	b)	 200 µm
	Aluminium	c)	 200 µm	d)
Titan		e)	 200 µm	f)

Abb.2: Auflichtmikroskopische Aufnahmen lichtbogengespritzter Kupfer-, Aluminium- und Titanschichten appliziert in Luft (a, c e)) und in einer silandotierten Inertgasatmosphäre (b, d, f)).

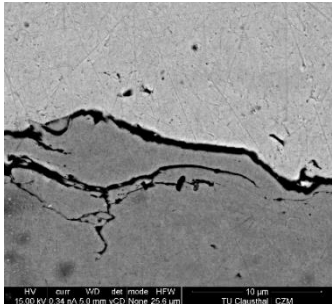
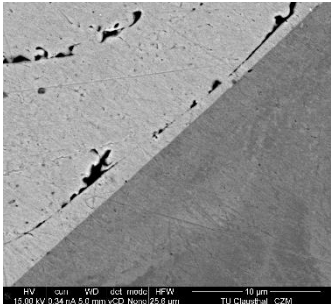
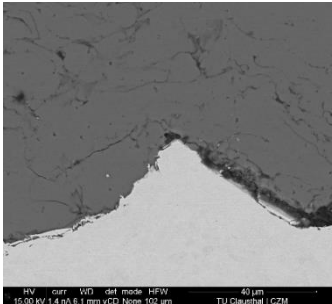
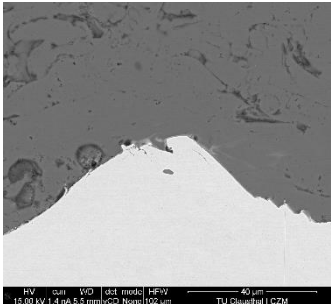
Abbildung 2 zeigt in der linken Spalte Querschliffe einer Kupfer- (Abb.2 a)), Aluminium- (Abb. 2 c)) und Titanschicht (Abb.2 e)), die in Umgebungsatmosphäre sowie unter Verwendung von Druckluft als Zerstäubergas erzeugt wurden. Ersichtlich ist hier die für das Lichtbogenspritzen charakteristische heterogene Schichtmorphologie für Kupfer und Aluminium. Die mittels digitaler Bildanalyse (Image J) bestimmte Schichtporosität

beträgt bei den Kupfer- und Aluminiumschichten $\approx 16\%$ bzw. $\approx 19\%$. Eine Auswertung der Schichtporosität bei den in Luft erzeugten Titanschichten ist nicht sinnvoll: Die hohe Sauerstoffaffinität des Titans lässt keine Applikation mittels des Lichtbogenspritzens zu. Die extrem stark ausgeprägte Oxid- und Nitridbildung durch die Zerstäubung der Titanschmelze mit Druckluft führt zu einer starken interlamellaren Riss- und Spaltbildung. Die Schichtkohäsion und -adhäsion ist dabei lediglich durch die Einbettmasse zur Probenpräparation gegeben.

Die rechte Spalte der *Abb. 2* zeigt die Querschliffe einer Kupfer- (*Abb. 2 b*)), Aluminium- (*Abb. 2 d*)) sowie Titanschicht (*Abb. 2 f*)), die in einer XHV-adäquaten Atmosphäre, erzeugt wurden. Deutlich erkennbar ist ein stark verringertes Porenvolumen. Während die Schichtporosität der oxidfreien Kupferschicht bei 6% liegt, liegt die Schichtporosität bei den in der XHV-adäquaten Atmosphäre erzeugten Aluminiumschicht bei $< 2\%$. Die Titanschicht, die sich konventionell mit dem Lichtbogenspritzen nicht applizieren lässt, weist eine Porosität von weniger als $0,5\%$ auf. Des Weiteren zeigt sich über eine Schichtdickenanalyse für Kupfer und Aluminium ein um über 50% gesteigener Auftragswirkungsgrad.

3.2 Anbindungsgüte in Abhängigkeit der Strahlumgebung

In *Abb. 3* sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schicht/Substrat-Grenzfläche von sauerstofffrei applizierten Kupfer-, Aluminium und Titanschichten auf Stahl-Substraten dargestellt, die in verschiedenen Umgebungen gestrahlt wurden.

		Strahlumgebung	
		Luftatmosphäre	Silantotierte Inertgasatmosphäre
Kupfer			
			

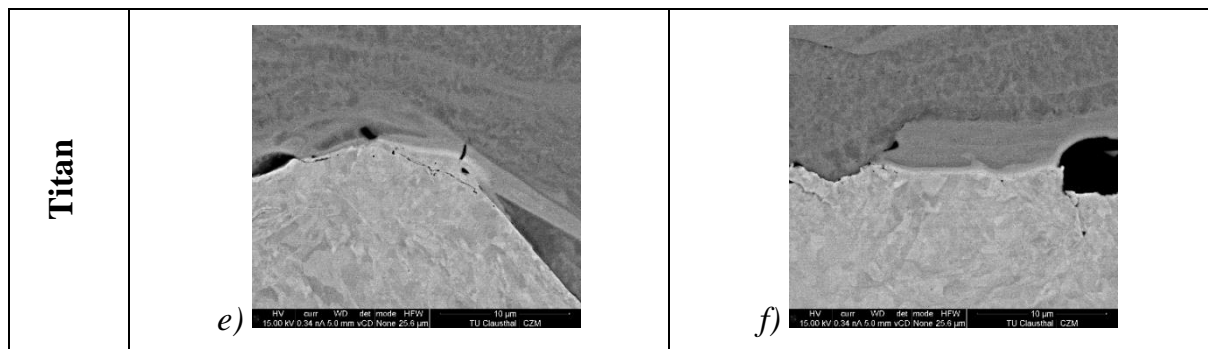


Abb. 3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Grenzfläche oxidfreier Kupfer-, Aluminium- und Titanschichten: Strahlprozess durchgeführt in Luft (a), c), e)) und in einer silandotierten Inertgasatmosphäre (b), d), f)).

Bei den Titanschichten sorgen die hohen Temperaturen der auftreffenden Partikel dafür, dass die native Substratoxidschicht aufgelöst wird (Abb. 3 e)) und trotz der Oberflächenaktivierung mittels Druckluft stoffschlüssige Bindungsmechanismen erkennbar sind. Somit ist bei dieser Werkstoffkombination (Titan auf Stahl) die stoffschlüssige Schichtanbindung unabhängig von der Strahlumgebung gegeben (vgl. Abb. 3 e) und f)). Voraussetzung ist jedoch, dass der Beschichtungsprozess in einer XHV-adäquaten Umgebung durchgeführt wird (vgl. Abb. 2 e)). Für Kupfer (Abb. 3 a) und b)) sowie Aluminium (Abb. 3 c) und d)) ist indes der Einfluss der Strahlumgebung deutlich zu erkennen: Wird der Oberflächenaktivierungsprozess konventionell mittels Druckluft durchgeführt, ist ein Grenzflächenspalt zwischen Schicht und Substrat erkennbar. Somit sind die Bindungsmechanismen bei Kupfer- und Aluminiumschichtverbunden mehrheitlich durch die Formfüllung der Hinterschneidungen der Substratoberfläche durch die auftreffenden Partikel und somit durch die mechanische Verklammerung der Schicht definiert. Erst das Verlegen des Oberflächenaktivierungsprozesses in eine XHV-adäquate Umgebung schafft die Voraussetzungen für benetzungsabhängige Bindungsmechanismen. Dabei wird die benetzungshemmende native Oxidschicht entfernt und ihre Neubildung durch den extrem niedrigen Restsauerstoffanteil der XHV-adäquaten Prozessumgebung unterdrückt. Wie die folgende Tab. 2 zeigt, geht dies mit einer drastischen Steigerung der Haftzugfestigkeiten einher.

Prozessumgebung		Schichtwerkstoff		
Strahlen	Beschichten	Kupfer	Aluminium	Titan
Luft	Luft	25,1 ± 0,4 MPa	32,8 ± 2,8 MPa	–
Luft	XHV-adäquat	35,0 ± 2,4 MPa	30,6 ± 2,3 MPa	–
XHV-adäquat	XHV-adäquat	63,9 ± 3,0 MPa	57,7 ± 4,5 MPa	101,1 ± 8,1 MPa

Tab. 2: Haftzugfestigkeiten nach DIN EN ISO 14916 (Probentyp B) [14] von Kupfer-, Aluminium- und Titanschichten in Abhängigkeit der jeweiligen Strahl- und Beschichtungs Umgebung.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Beitrag gezeigten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Unter Verwendung einer silandotierten Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre ist es möglich eine dem XHV-adäquate Strahl- und Beschichtungsatmosphäre bei Umgebungsdruck zu erzeugen. Dabei werden die Voraussetzungen für stoffschlüssige Bindungsmechanismen geschaffen.
- Die in einer silandotierten Inertgasatmosphäre erzeugten Schichten sind frei von Oxidsäumen und weisen eine deutlich verringerte Schichtporosität auf. Zudem steigt der Auftragswirkungsgrad.
- Für das Ziel eines stoffschlüssigen Verbundes zwischen Spritzschicht und Substrat ist es je nach Werkstoffkombination nötig, den Oberflächenaktivierungsprozess in eine XHV-adäquate Atmosphäre zu verlegen.
- Das Strahlen in einer XHV-adäquaten Atmosphäre erlaubt die Entfernung der benetzungshemmenden nativen Oxidschicht auf der Substratoberfläche. Der extrem niedrige Restsauerstoffgehalt der Prozessumgebung unterdrückt dabei ihre Neubildung, so dass ein oxidfreier und stoffschlüssiger Grenzflächenübergang erzielt wird.
- Diese stoffschlüssigen Grenzflächenübergänge führen zu einer drastischen Steigerung der Schichtenbindungsgüte.

5. Danksagung

Gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) – Projektnummer 394563137 – SFB 1368, Teilprojekte B02 und S01.

Literatur

- [1] J.V.R. Heberlein, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*, 1st ed., Springer, New York, NY, USA, 2014. ISBN: 978-0-387-68991-3.
- [2] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, and T. Wenz, Eds., *Moderne Beschichtungsverfahren*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005. ISBN: 978-3-527-30977-1.
- [3] N.N. Oerlikon Metco, *An Introduction to Thermal Spray*, 2016. https://www.oerlikon.com/ecoma/files/BRO-0005.6_Thermal_Spray_Brochure_EN.pdf, Accessed November 23, 2022.
- [4] N.N. DVS Verband, *Thermisches Spritzen - Thermal Spraying: Schweißtechnische Software*, DVS-Vlg, Düsseldorf, 2021. ISBN: 978-3-87155-977-8.
- [5] M.F. Smith, A.C. Hall, J.D. Fleetwood, and P. Meyer, Very Low Pressure Plasma Spray—A Re-view of an Emerging Technology in the Thermal Spray Community, *Coatings*, 2011, 1(2), p 117–132. DOI: 10.3390/coatings1020117.
- [6] F.S. da Silva, N. Cinca, S. Dosta, I.G. Cano, J.M. Guilemany, C.S.A. Caires, A.R. Lima, C.M. Silva, S.L. Oliveira, A.R.L. Caires, and A.V. Benedetti, Corrosion Resistance and Antibacterial Properties of Copper Coating Deposited By Cold Gas Spray, *Surface and Coatings Technology*, 2019, 361(3), p 292–301. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.029.
- [7] V.K. Champagne, *The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and applications*, Woodhead, Cambridge, USA, 2007. ISBN: 978-1-84569-181-3.
- [8] A. Sabard, P. McNutt, H. Begg, and T. Hussain, Cold Spray Deposition of Solution Heat Treated, Artificially Aged and Naturally Aged Al 7075 Powder, *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385, p 125367. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125367.
- [9] V. Luzin, K. Spencer, M.X. Zhang, and N. Matthews, Residual Stress in Coatings Produced By Cold Spray, *MSF*, 2013, 772, p 155–159. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.772.155.

- [10] Y. Niu, D. Lu, L. Huang, J. Zhao, X. Zheng, and G. Chen, Comparison of W–Cu Composite Coatings Fabricated By Atmospheric and Vacuum Plasma Spray Processes, *Vacuum*, 2015, 117, p 98–103. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.04.015.
- [11] H. Greuner, H. Bolt, B. Böswirth, S. Lindig, W. Kühnlein, T. Huber, K. Sato, and S. Suzuki, Vacuum Plasma-Sprayed Tungsten on Eurofer and 316L: Results of Characterisation and Thermal Loading Tests, *Fusion Engineering and Design*, 2005, 75-79, p 333–338. DOI: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.240.
- [12] B. Vautherin, M-P Planche, A. Quet, L. Bianchi, and G. Montavon. 2014. Manufacturing of composite titanium-titanium nitride coatings by reactive very low pressure plasma spraying (R-VLPPS). *J. Phys.: Conf. Ser.* 550, 12035. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/550/1/012035>.
- [13] U. Holländer, D. Wulff, A. Langohr, K. Möhwald, and H.J. Maier, Brazing in SiH₄-Doped Inert Gases: a New Approach to an Environment Friendly Production Process, *Int. J. of Precis. Eng. and Manuf.-Green Tech.*, 2020, 7(6), p 1059–1071. 10.1007/s40684-019-00109-1.
- [14] Norm DIN EN ISO 14916:2017-08, Thermisches Spritzen - Ermittlung Der Haftzugfestigkeit (Iso_14916:2017); Deutsche Fassung En_Iso_14916:2017, Berlin. 10.31030/2588875.

Autorenanschrift

Dipl.-Ing. Manuel Rodriguez Diaz

Leibniz Universität Hannover

Institut für Werkstoffkunde

Bereich Füge- und Oberflächentechnik (FORTIS)

Stockumer Str. 28

58453 Witten

Tel.: (02302) 661-652

Fax: (02302) 661-650

E-Mail: rodriguez@iw.uni-hannover.de