

Thermisch gespritzte Beschichtungen für den Armaturenbau

Thermally sprayed coatings for the valve industry

K. Bobzin¹, W. Wietheger¹, H. Heinemann¹, M. Schulz¹, M. Oechsner², T. Engler², H. Scheerer², Y. Joung²

In dieser Studie wird die Entwicklung verschiedener thermisch gespritzter Beschichtungen für den Einsatz im Armaturenbau diskutiert. Basierend auf etablierten Verschleißschutzschichten der Armaturenindustrie wurden verschiedene Festschmierstoffe in diese Beschichtungen integriert, um das Verschleiß- und Reibungsverhalten bei anwendungsnahen Belastungen für Armaturen zu verbessern. Für die Anwendungen wurden Verschleißschutzschichten auf Basis von WC/CoCr und Cr₃C₂/NiCr entwickelt. Als Festschmierstoffe wurden nickelumhülltes Graphit und hexagonales Bor-nitrid untersucht. Die Verfahrensvarianten Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Sauerstoff (HVOF) und das neuartige Ultrahochgeschwindigkeitsflammspritzen (UHVOF) wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass durch eine passende Beschichtungszusammensetzung eine Reduktion des Verschleißes von 53 % und der Reibung von 31 % unter anwendungsnahen Belastungen möglich ist.

Schlüsselwörter: Armaturenbau / Festschmierstoffe / Reibung / Verschleiß / Korrosion / Thermisches Spritzen

This study discusses the development of various thermally sprayed coatings for the use in the valve industry. Based on established coating systems for wear protection, different solid lubricants were integrated into these coatings in order to optimize the wear and friction behavior at application oriented loads. Wear protection coatings based on WC/CoCr and Cr₃C₂/NiCr were applied. As solid lubricants, nickel-encapsulated graphite and hexagonal boron nitride were investigated. The thermal spraying processes high velocity oxygen fuel flame spraying (HVOF) and the novel ultra high velocity flame spraying (UHVOF) were investigated. The results show that through an appropriate coating composition a wear reduction of 53 % and a friction reduction of 31 % are possible.

Keywords: Valves / solid lubricants / friction / wear / corrosion / thermal spraying

¹ Institut für Oberflächentechnik (IOT), RWTH-Aachen University, Kackertstraße 15, 52072 AACHEN, DEUTSCHLAND

² Zentrum für Konstruktionswerkstoffe (MPA-IfW), TU Darmstadt, Grafenstraße 2, 64283 DARMSTADT, DEUTSCHLAND

Korrespondenzautor: M. Schulz, Institut für Oberflächentechnik (IOT), RWTH-Aachen University, Kackertstraße 15, 52072 AACHEN, DEUTSCHLAND, E-Mail: schulz@iot.rwth-aachen.de

1 Einleitung

Armaturen werden in der Industrie für die Steuerung und Regelung verschiedener Medien verwendet. Je nach verwendeten Medien, Betriebsdrücken und -temperaturen können durch Korrosion und Verschleiß Leckagen verursacht werden, wodurch die Lebensdauer einer Armatur und damit die Wirtschaftlichkeit erheblich reduziert wird. In der chemischen Industrie werden beispielsweise Armaturen genutzt, um den Massenfluss von gefährlichen Chemikalien zu regeln. Eine Leckage solcher Armaturen, welche beispielsweise durch Verschleiß der Dichtflächen entstehen kann, muss daher zu jeder Zeit ausgeschlossen werden.

Das Thermische Spritzen ist ein industriell etabliertes Verfahren, um Armaturen vor Korrosion und Verschleiß zu schützen. Insbesondere werden in diesem Bereich die Werkstoffe WC/CoCr und $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ als Beschichtungen verwendet. Beschichtungen aus WC/CoCr liefern einen hohen Verschleißschutz und werden unter anderem in stark erosiv beanspruchten Armaturen, wie beispielsweise in Absperrventilen in der Ölindustrie verwendet [1, 2]. Beschichtungen aus $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ bieten zudem einen hohen Korrosionsschutz und finden bei der Regulierung von Wasserdampf oder Gasen Anwendung, z. B. CO_2 oder H_2S [3, 4]. In extremen Umgebungsbedingungen bei denen eine äußerst hohe Korrosionsbeständigkeit gewährleistet werden muss, kommen zudem keramische Beschichtungen wie TiO_2 oder Cr_2O_3 zum Einsatz. Anwendungen finden sich für solche Beschichtungen in der Hydrometallurgie oder in Dampfventilen [5–7].

Die Wirtschaftlichkeit des Betriebs einer Armatur wird ebenfalls durch die Reibung der aufeinander abgleitenden Bauteiloberflächen beeinflusst. Regel- und Absperrarmaturen werden zumeist mit einem Stellmotor betrieben. Durch die Reibung wird bei jeder Schaltung ein gewisser Anteil der aufgebrachten Energie durch die Reibung in Wärme dissipiert, wodurch nur ein reduzierter Anteil der Energie für die gewünschte translatorische Bewegung genutzt werden kann. Festschmierstoffe werden in der Forschung untersucht, um die Reibung im tribologischen Kontakt zu minimieren. Diese bilden im tribologischen Kontakt einen dünnen Film auf der Oberfläche und können bei ausreichender Schmierfilmbildung die Reibung reduzie-

ren und Verschleiß vermindern [8]. Hexagonales Bornitrid (hBN) ist bis $T \leq 1.000^\circ\text{C}$ stabil und kann daher auch mit dem Thermischen Spritzen verarbeitet werden. Zudem weist hBN auch gute Reibeigenschaften bei feuchter Umgebung [9] auf, weshalb dieses ideal für den Einsatz im Armaturenbau geeignet ist. Untersuchungen zum Reibverhalten von Beschichtungen aus NiCr mit hBN in einem Ring-Scheibe-Tribometer gegen einen Gegenkörperring aus X1Cr18Ni9Ti zeigen, dass der Reibwert über einen breiten Temperaturbereich konstant ist und erst bei einer Temperatur von $T = 700^\circ\text{C}$ signifikant ansteigt [10]. Untersuchungen zum Verschleißverhalten von plasmagespritzten Beschichtungen aus NiCr mit Cr_3C_2 und hBN in einem Pin-on-Disk-Test gegen eine Si_3N_4 -Kugel zeigen, dass der Reibwert und der Gegenkörperverschleiß zwischen $20^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$ deutlich niedriger ist, als bei einer vergleichbaren Beschichtung ohne hBN [8]. Lediglich ab einer Temperatur von $T > 500^\circ\text{C}$ konnte ein höherer Verschleiß der Beschichtung beobachtet werden. Die Kohäsion der Beschichtung und Haftfestigkeit hängt jedoch maßgeblich vom Festschmierstoffanteil ab, sodass die Haftfestigkeit einer kaltgasgespritzten Beschichtung aus Ni mit hBN bei zu hohem Festschmierstoffanteil geschwächt werden kann [11]. Diese Untersuchungen zeigen, dass hBN vielversprechend für Beschichtungen im Armaturenbau ist, sofern der Festschmierstoffgehalt in Bezug auf die notwendige Kohäsion und Haftfestigkeit der Beschichtung für die Anwendung angepasst wird.

Graphit ist ein weiterer Festschmierstoff, der ideal für den Einsatz in Armaturen geeignet ist, da dieser neben der hohen Beständigkeit gegen verschiedene aggressive Medien auch niedrige Reibwerte ermöglichen kann und bereits bei Armaturenschnecken erforscht wurde [12]. Graphit weist jedoch lediglich eine Beständigkeit bis $T < 500^\circ\text{C}$ auf, weshalb für das Thermische Spritzen eine Nickelhülle verwendet werden muss. Dass der Verschleiß als auch der Reibwert durch die Integration von Graphit erheblich reduziert werden kann, konnte bereits anhand einer plasmagespritzten Beschichtung aus $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ mit Ni/C gezeigt werden [13].

Im Rahmen des Projekts „Kostengünstige Beschichtungen für Armaturen mit optimiertem Reib-, Verschleiß- und Korrosionsverhalten“, IGF-Nr 19668 N, wurden verschiedene mit Festschmierstoff versehene Beschichtungen mittels Thermi-

schen Spritzens entwickelt. Um einen ausreichenden Verschleißschutz, insbesondere gegenüber Adhäsionseffekten, zu gewährleisten, wurden hierzu Festschmierstoffe in die im Armaturenbau etablierten Verschleißschutzschichten WC/CoCr und Cr₃C₂/NiCr eingebunden. In dieser Studie wird näher auf das Verschleiß-, Korrosions- und Reibungsverhalten der vielversprechendsten Beschichtungen, die in diesem Forschungsprojekt entwickelt wurden, eingegangen.

2 Experimentelle Durchführung

X2CrNiMo17-12-2 ist einer der am häufigsten verwendeten Armaturenwerkstoffe und wird daher in dieser Studie als Substrat verwendet. Als Substrate wurden Rundproben mit einem Durchmesser von $\varnothing = 24$ mm und einer Dicke von $t = 8$ mm verwendet. Vor der Beschichtung, wurden die Substrate aus X2CrNiMo17-12-2 mit Edelmetall (F20) bei einem Druck von $p = 0,6$ MPa gestrahlt und mit Ethanol gereinigt. Die Oberflächenrauheit der Substrate lag nach dem Strahlen bei $R_a = 4,96$ μm . Die Spritzzusatzwerkstoffe wurden dafür nach der in *Tabelle 1* beschriebenen Zusammensetzung vor der Beschichtung in einem Taumelmischer gemischt.

Die Beschichtungen wurden mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Sauerstoff (HVOF) appliziert. Dabei wurde die Spritzpistole K2 (GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach, Deutschland) verwendet. Zudem wurde eine Beschichtung mittels des neuartigen Verfahrens Ultra-Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (kommerziell angeboten als UHVOF) appliziert. Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine kommerziell erhältliche Modifikation der herkömmlichen Spritzanlage. Durch den Austausch der Düse und der Brennkammer, können bei diesem System höhere Brennkammerdrücke und Partikelgeschwindigkeiten erreicht werden. Durch den Tausch des Pulverzuführblocks wird zudem die Einleitung der Partikel in den Gaststrahl angepasst. Durch die schnelleren Prozessgase sind höhere Partikelgeschwindigkeiten möglich [14–16]. Dies ermöglicht unter anderem die Applikation feiner Pulverfraktionen ohne nennenswerte Oxidation. Die verwendeten Prozessparameter sind in *Tabelle 2* dargestellt.

Tabelle 1. Spezifikation der Beschichtungen und Pulverfraktionen.

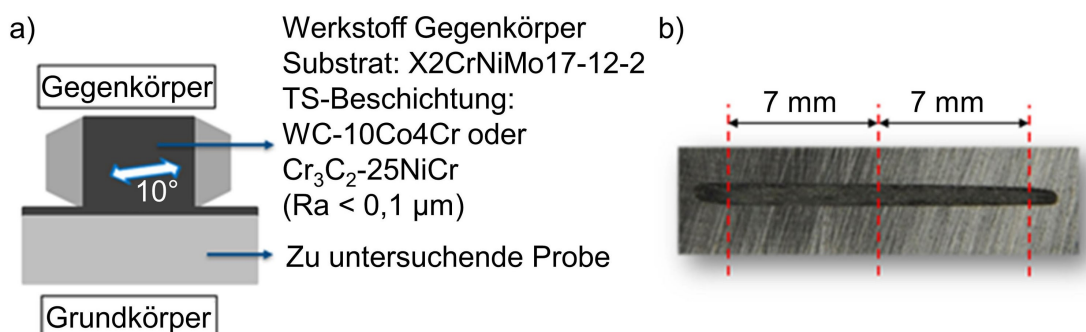
Table 1. Specification of the coatings and powders.

Bezeichnung	Werkstoff 1	Massenanteil [Gew.-%]	Werkstoff 2	Massenanteil [Gew.-%]
H-Cr ₃ C ₂	Cr ₃ C ₂ /NiCr	100	–	0
H-Cr ₃ C ₂ ,hBN	Cr ₃ C ₂ /NiCr	95	hBN	5
H-Cr ₃ C ₂ ,C	Cr ₃ C ₂ /NiCr	90	Ni:C	10
H-WC	WC/CoCr	100	–	0
H-WC,hBN	WC/CoCr	95	hBN	5
U-WC	WC/CoCr fein	100	–	0

Pulver	Kornfraktion [μm]	Hersteller	Herstellerbezeichnung
Cr ₃ C ₂ /NiCr	–45 + 5	GTV Verschleißschutz GmbH	80.81.3
WC/CoCr	–45 + 15	GTV Verschleißschutz GmbH	80.76.1
WC/CoCr fein	–25 + 10	GTV Verschleißschutz GmbH	80.76.0
Ni:C	–106 + 30	Oerlikon Metco AG	Durabrade 2241
hBN	–20 + 90	Momentive Performance Materials	PTX60

Tabelle 2. Verwendete Prozessparameter.**Table 2.** Used process parameters.

Parameter	H-Cr ₃ C ₂	H-Cr ₃ C ₂ , hBN	H-Cr ₃ C ₂ , C	H-WC	H-WC, hBN	U-WC
Verfahren	HVOF	HVOF	HVOF	HVOF	HVOF	UHVOF
O ₂ [SLPM]	900	800	900	900	800	830
N ₂ -Trägergas [SLPM]	8	8	8	8	8	9
Mäander [mm]	5	5	5	5	5	5
Spritzabstand [mm]	350	350	350	350	350	250
Kerosin [SLPM]	24	22	24	24	22	19
Düsenlänge/- -durchmesser [mm/mm]	150/11	150/11	150/11	150/11	150/11	100/8,3
Verfahrgeschw. [mm/s]	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

**Bild 1.** a) Konfiguration des anwendungsrelevanten Verschleißtests, b) Resultierende Verschleißspur.**Figure 1.** a) Configuration of the application-oriented wear test, b) Resulting wear track.

2.1 Untersuchung des Gefüges und der Mikrohärt

Für die Bewertung des Gefüges wurden Querschliffe angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Die Bestimmung der Porosität erfolgte anhand dreier lichtmikroskopischer Aufnahmen mit der Vergrößerung 200x und dem Programm ImageJ (National Institute of Health, Bethesda, USA). Genaue Gefügebetrachtungen erfolgten mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) Phenom XL (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) und EVO 60 (Carl Zeiss Ag, Oberkochen, Deutschland). Der Nachweis der Festschmierstoffe erfolgte mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und mittels Ramanspektroskopie In Via Reflex (Renishaw plc, Gloucestershire, UK). Für die Raman-spektroskopie wurde ein Festkörperlaser mit einem monochromatischen Laserlicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 532 \text{ nm}$ verwendet. Die Mikrohärt

wurde nach DIN EN ISO 4516 mit dem Gerät Micromet 1 (Bühler Ltd, Illinois, USA) bei einem Indentationsgewicht von $m = 300 \text{ g}$ und einer Dauer von $t = 15 \text{ s}$ ermittelt. Für die Auswertung der Mikrohärt wurden insgesamt 15 Eindrücke pro Probe angefertigt.

2.2 Tribologische Untersuchungen

Die tribologischen Untersuchungen wurden in Form von Kugel-Scheibe- und Zylinder-Scheibe-Versuchen durchgeführt. Die Kugel-Scheibe-Versuche wurden mit einem Al₂O₃-Gegenkörper mit hoher Härte und inerten Eigenschaften durchgeführt, um abrasiven Verschleiß zu initiieren. Diese Untersuchungen dienen der Bestimmung der Beständigkeit gegen abrasiven Verschleiß und um Qualifizierungsmerkmale herauszuarbeiten, die eine erhöhte

Beständigkeit unter anwendungsrelevanten Belastungen erwarten lassen. Zur Reduzierung der Flächenlast und um die Verschleißbeständigkeit unter anwendungsnahen Lasten zu bewerten, wurde an einer Probe jeweils eine anwendungsrelevante linienförmige Gegenkörperkontaktform im Zylinder-Scheibe-Versuche durchgeführt. Der Zylinder wurde hierbei um 10° gedreht zur Bewegungsachse ausgerichtet und mit einer Last von 100 N beaufschlagt. Alle Proben und Zylinder wurden vor dem Test auf eine Oberflächenrauheit von $R_a = 0,3 \mu\text{m}$ poliert. Damit ist es gelungen, vergleichbare Hertz'sche Pressungen von $p_{\text{Hertz}} = 180 \text{ MPa}$, zu untersuchen, wie sie im Armaturenbaubau vorkommen, *Bild 1*.

Zudem wurde bei diesem Test eine oszillierende Bewegung erzeugt und zusätzlich bei einer Temperatur von $T = 450^\circ\text{C}$ geprüft, was mit Bezug zu den vorliegenden Beanspruchungen in einem Absperrventil sehr anwendungsrelevant ist. Die Parameter dieser Untersuchungen sind in *Tabelle 3* dargestellt. Die Bestimmung des Verschleißbetrags erfolgte jeweils über die Bildung des Mittelwerts von drei vermessen Positionen in der Verschleißspur. Bei den Kugel-Scheibe-Versuchen erfolgte dies mittels des Lasermikroskops VK-X200 (Keyence, Osaka, Japan) und bei den Zylinder-Schei-

be-Versuchen taktill mittels Hommel-Etamic T8000RC (Jenoptik Industrielle Messtechnik, Deutschland). Bei den Kugel-Scheibe-Versuchen wurden die Verschleißspuren jeweils an drei Positionen in einem 120° -Abstand auf der Verschleißspur vermessen. An jeder dieser Positionen wurden drei planimetrische Verschleißflächen bestimmt. Aus den neun mittels des Lasermikroskops ermittelten planimetrischen Verschleißflächen wurden die Standardabweichung und der Verschleißkoeffizient, welcher den volumetrischen Verschleiß in Relation zur Last und Laufstrecke setzt, ermittelt. Alle Beschichtungen wurden einmal im Kugel-Scheibe-Versuch getestet.

2.3 Korrosionsuntersuchungen

Die Proben wurden für $t = 480$ Stunden in einnormaler Salzsäure ausgelagert. Die Immersion erfolgte in einem offenen und strömungsfreien System bei Raumtemperatur. Alle Proben wurden vor den Versuchen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) maskiert, um eine definierte Korrosionsfläche von $A = 1 \text{ cm}^2$ zu prüfen. Die quantitative Bewertung der Korrosion erfolgte mittels induktiv gekoppeltem Plasma unterstützter optischer Emissionsspek-

Tabelle 3. Versuchsparameter der tribologischen Untersuchungen.

Table 3. Parameters of the tribological tests.

Versuchsparameter	Kugel-Scheibe	Zylinder-Scheibe
Prüfanlage	Hochtemperatur-Tribometer (CSM Instruments, Peseux, Schweiz)	SRVIII (Optimol Instruments Prüftechnik GmbH, München, Deutschland)
Last [N]	15	100
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	20	30, 450
Gegenkörper	Al_2O_3 -Kugel ($\varnothing = 6 \text{ mm}$)	WC/CoCr- & Cr_3C_2 /NiCr-Zylinder ($\varnothing = 15 \text{ mm}$)
Zyklenzahl [-]/Laufstrecke [m]	31.831/ 1.000	60.000/ 180
Laufspurradius [mm]	5	–
Relativgeschwindigkeit [mm/s]	100	–
Hub [mm]	–	1,5
Oszillation [Hz]	–	10

troskopie (ICP-OES) Optima 2000 DV (Perkin Elmer, Waltham, USA).

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Untersuchung des Gefüges und der Mikrohärt

Um den Einfluss der Festschmierstoffe in der Beschichtung zu untersuchen, wurde jeweils eine Beschichtung aus WC/CoCr und $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ ohne Festschmierstoff als Referenz mituntersucht. Der Querschliff der Beschichtung aus WC/CoCr weist ein dichtes Gefüge auf, *Bild 2b*. Lediglich kleinere Poren können erkannt werden. Die Porosität beträgt ca. $\eta = 1,5\%$. Die Beschichtung aus $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ weist eine höhere Porosität mit rund $\eta = 2\%$ auf, *Bild 2a*.

Bei den hBN-haltigen Beschichtungen ist auffällig, dass die Festschmierstoffreservoirs deutlich

kleiner sind als die Partikelgröße der verwendeten hBN-Partikel, *Bild 2c, d*. Lediglich oberflächennah können deutlich größere hBN-Partikel in der Beschichtung erkannt werden, *Bild 2c*. Es kann daher vermutet werden, dass hBN-Partikel beim Aufprall und durch nachfolgende Partikel in kleinere Partikel zerfallen. Die hBN-Partikel konnten lichtmikroskopisch jedoch nicht genau von den Poren in der Beschichtung unterschieden werden. Die Identifikation der hBN-Partikel erfolgte daher mittels Ramanpektroskopie, *Bild 3*.

Durch die schützende Nickelhülle konnte ein Zerfall des Graphits durch nachfolgende Partikel vermieden werden. Daher konnten im Vergleich zu den hBN-haltigen Beschichtungen größere Festschmierstoffreservoirs aus Graphit nicht nur oberflächennah in die Beschichtung integriert werden, *Bild 2e*. Graphit kann in Analogie zum hBN nicht lichtmikroskopisch von Poren unterschieden werden, jedoch eindeutig durch die Nickelhülle identifiziert werden. Die

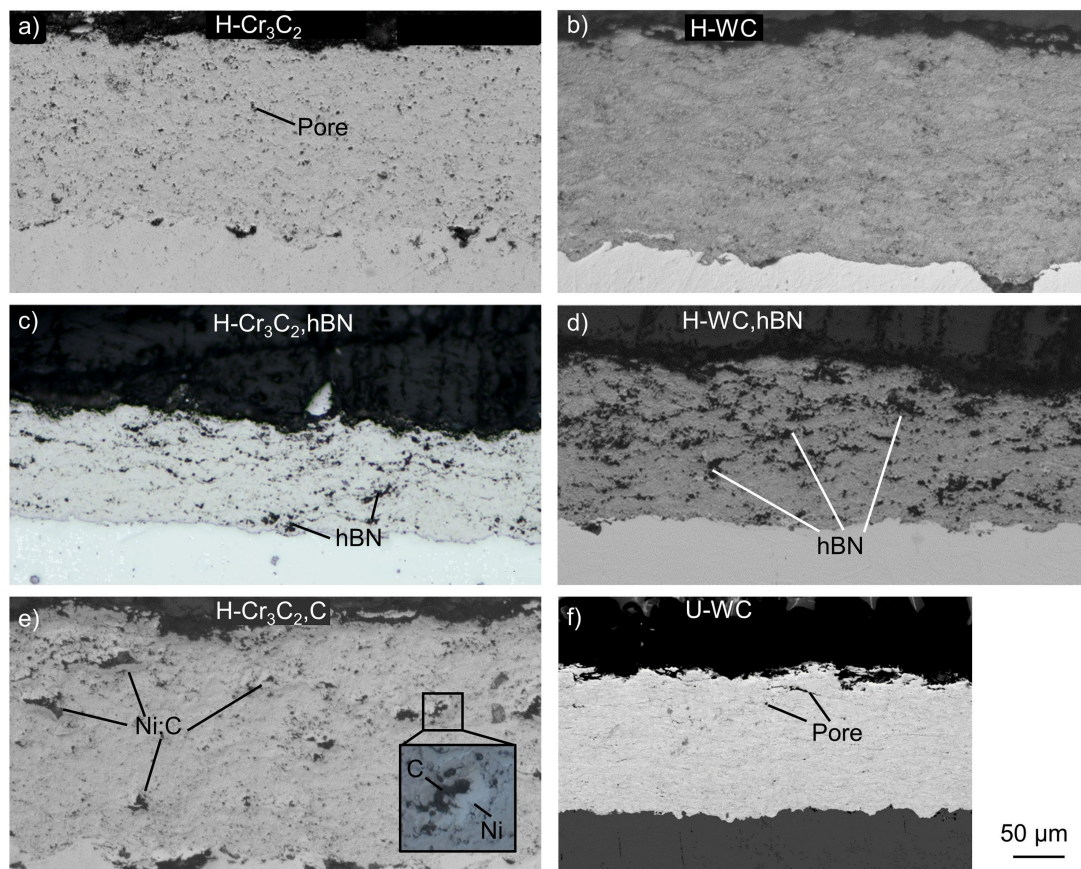


Bild 2. Querschliffe der dargestellten Beschichtungen.

Figure 2. Cross sections of the coatings.

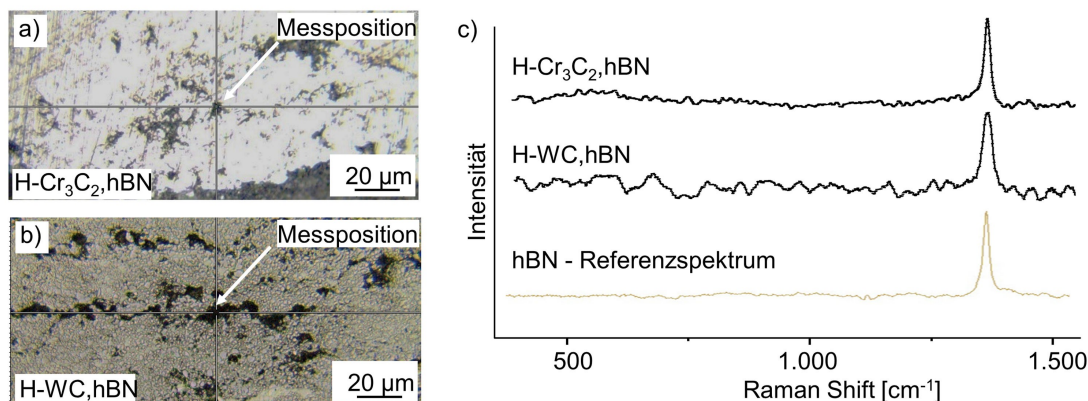


Bild 3. Nachweis der hBN-Partikel in den Schichtsystemen H-WC, hBN und H-Cr₃C₂, hBN mittels Ramanspektroskopie.
Figure 3. Identification of hBN particles in the H-WC, hBN and H-Cr₃C₂, hBN coating systems by Raman spectroscopy.

ultrahochgeschwindigkeitsflammgespritzte Beschichtung U-WC weist das dichteste Gefüge mit einer Porosität von $\eta = 1,3 \%$ auf, Bild 2f. Ni-C wurde in Voruntersuchungen ebenfalls in WC/CoCr integriert. Tribologische Untersuchungen dieser Beschichtungen zeigten jedoch, dass die Anbindung der Nickelhülle in WC/CoCr bei den untersuchten Belastungen nicht ausreichend ist, sodass einige Ni-C-Partikel während der Test ausgebrochen sind. Diese Beschichtungen wurden aus diesem Grund zu Beginn des Beschichtungsplans verworfen und sind daher nicht in diesem Manuskript dargestellt.

Durch die Integration des Festschmierstoffs konnte bei allen Beschichtungen eine Reduzierung der Mikrohärtewerte erkannt werden, Bild 4. Zwi-

schen dem oberen und unteren Quartil der hBN-haltigen Cr₃C₂/NiCr-Beschichtung besteht die von den untersuchten Schichten geringste Differenz. Diese liegen jedoch deutlich unter den Werten der festschmierstofffreien Cr₃C₂/NiCr-Beschichtung. Die Reduktion der Mikrohärtung kann auf die Schwächung der Kohäsion der Beschichtung durch die Festschmierstoffe begründet werden. Die Mikrohärtmessungen wurden in der Mitte der Schichtdicke der Beschichtungen durchgeführt, um den Einfluss des Substrats und des Einbettmittels zu vermeiden. Die homogenere Mikrohärtung kann auf die homogene Verteilung der kleinen hBN-Reservoirs in der mittleren Lage der Beschichtung begründet werden.

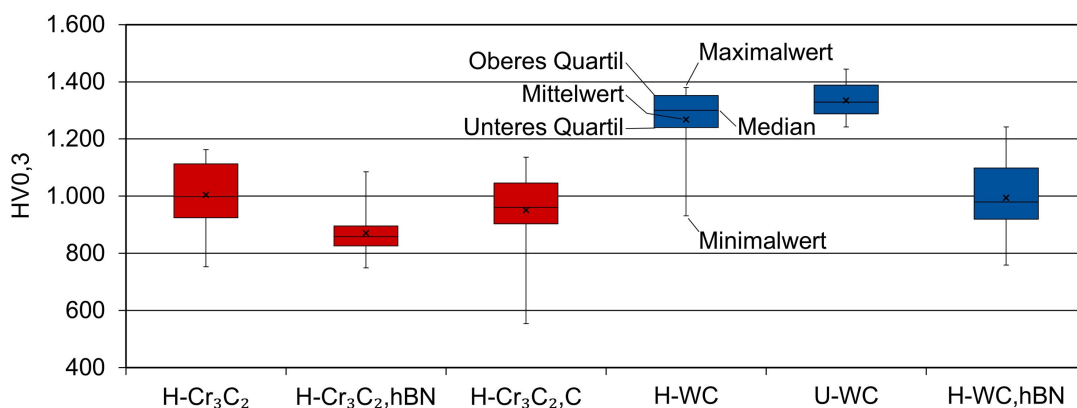


Bild 4. Mikrohärtmessungen der untersuchten Beschichtungen auf Basis von Cr₃C₂/NiCr in rot und auf Basis von WC/CoCr in blau.

Figure 4. Microhardness measurements of the investigated coatings. Coatings based on Cr₃C₂/NiCr are shown in red and based on WC/CoCr are shown in blue.

Die Beschichtungen H-WC, hBN und H-Cr₃C₂, C weisen deutlich größere Festschmierstoffreservoirs auf. Dies zeigt sich in einer größeren Differenz zwischen dem unteren und oberen Quartil der Härtewerte. Durch die Festschmierstoffe wird die Mikrohärtelokal gesenkt, wohingegen Bereiche mit weniger Festschmierstoffen eine höhere Mikrohärtelokal aufweisen. Durch die Modifikation der Brennkammer und der Düse des Hochgeschwindigkeitsflammspritzbrenners sowie der feineren Partikelfraktion konnte bei der Beschichtung U-WC ein dichteres Gefüge und eine höhere Mikrohärtelokal als bei der hochgeschwindigkeitsflammspritzten Beschichtung H-WC erkannt werden. Dies ist auf eine gewisse Oxidation der Beschichtung und das dichtere Gefüge der Beschichtung zurückzuführen.

3.2 Tribologische Untersuchungen

Die Verschleißuntersuchungen nach dem Kugel-Scheibe-Versuch zeigen, dass durch die Integration von Festschmierstoffen sowohl der Verschleiß in der Beschichtung aus WC/CoCr als auch aus Cr₃C₂/NiCr erheblich reduziert werden konnte, *Bild 5*. Bei der hBN-haltigen Beschichtung H-Cr₃C₂, hBN konnte eine Reduktion gegenüber der festschmierstofffreien Beschichtung H-Cr₃C₂ eine Reduktion von 22 % erzielt werden. Bei Graphit handelt es sich um einen Festschmierstoff, der insbesondere bei Raumtemperatur und hoher Luftfeuchtigkeit sehr geringe Reibwerte

ermöglichen kann [17]. Dies zeigte sich auch bei der graphithaltigen Beschichtung H-Cr₃C₂, C bei der eine Reduktion des Verschleißes um 84 % gegenüber der festschmierstofffreien Beschichtung erzielt wurde.

Die Beschichtungen auf Basis von WC/CoCr zeigen einen deutlich geringen Verschleißkoeffizienten als die Beschichtungen aus Cr₃C₂/NiCr, weshalb dieses Schichtsystem für Anwendungen, bei denen hohe Belastungen auftreten, besser geeignet ist. Durch das Ultrahochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren konnte der Verschleißkoeffizient der Beschichtung U-WC im Kugel-Scheibe-Versuch gegenüber der hochgeschwindigkeitsflammspritzten Beschichtung H-WC nicht reduziert werden. Allerdings zeigte sich bei der Integration von hBN eine deutliche Reduktion des Verschleißes um 75 %. Durch das Abschleifen der Proben vor dem Test wurden die obersten hBN-Reservoirs freigelegt. Dies ermöglicht eine Trennung der Gegenkörper von Beginn des Tests an, wodurch die hohe Verschleißreduktion begründet werden kann.

Das Verschleißbild der Beschichtungen weicht zum Teil erheblich voneinander ab, *Bild 6*. Bei den festschmierstofffreien Beschichtungen sind einige Ausbrüche von Karbiden und vereinzelt von ganzen Partikeln zu erkennen. Zudem ist eine Oxidation im Grund der Verschleißspur zu erkennen. Durch die Integration der Festschmierstoffe in diese Beschichtungen konnten Karbidausbrüche nahezu komplett vermieden werden. Das Verschleißbild der Beschichtung H-Cr₃C₂, C ist von Mulden aus

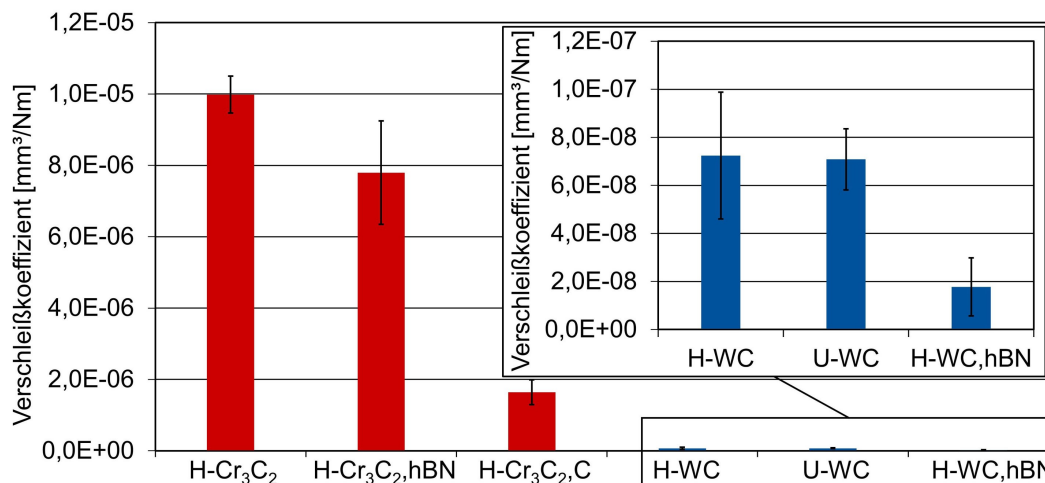


Bild 5. Verschleißkoeffizient der Beschichtung im Kugel-Scheibe-Versuch, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

Figure 5. Wear coefficient of the coatings in the ball-on-disc test, the error bars represent the standard deviation.

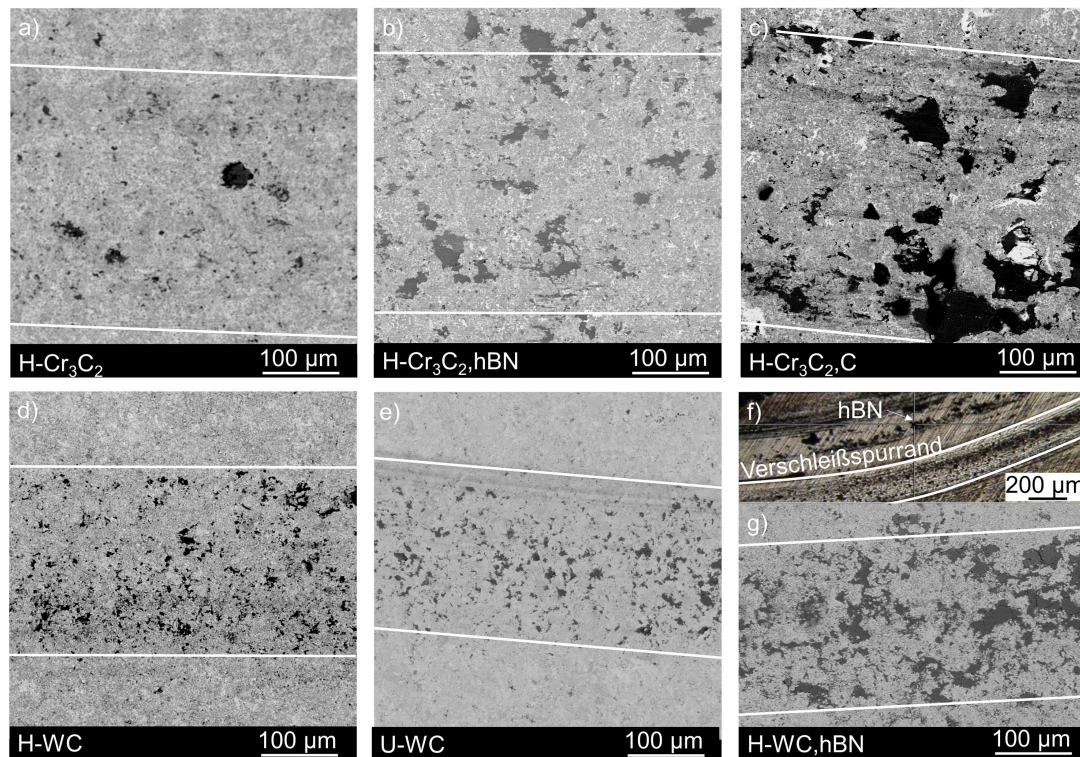


Bild 6. Aufsichtsbild der Verschleißspur, f) Ramanspektroskopischer Nachweis der hBN-Partikel am Rand der Verschleißspur.

Figure 6. Images of the wear tracks, f) Raman spectroscopic identification of the hBN particles at the edge of the wear track.

denen Graphit ausgelöst wurde, geprägt. Zudem lassen sich hinter den Mulden deutlich Schlieren erkennen, die auf eine Schmierfilmbildung schließen lassen. Die hBN-haltigen-Beschichtungen weisen ein sehr homogenes Verschleißbild ohne Ausbrüche in der Verschleißspur auf. Neben der Oxidbildung in der Beschichtung kann kein erkennbarer Schmierfilm beobachtet werden. Untersuchungen mittels Raman-Spektroskopie am Verschleißspurrand der Beschichtung H-WC, hBN zeigen jedoch, dass sich hBN in der Verschleißspur gelöst hat und während des Tests durch die sphärische Form des Gegenkörpers nach außen gedrückt wurde, Bild 6f. Es kann daher angenommen werden, dass das ausgelöste hBN der Grund für die erzielte Verschleißreduktion ist. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wurde das Verschleiß- und Korrosionsverhalten unter anwendungsrelevanten Belastungen folgend genauer untersucht.

Durch die Integration von hexagonalem Bornitrid und Graphit in $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ konnte die Verschleißtiefe bei den Zylinder-Scheibe-Versuchen

mit anwendungsrelevanter Flächenpressung sowohl bei $T = 30^\circ\text{C}$ als auch bei $T = 450^\circ\text{C}$ erheblich reduziert werden, Bild 7. Im Falle von Graphit konnte eine Verschleißreduktion von ca. 53 % bei $T = 30^\circ\text{C}$ erzielt werden. Die Beschichtung ohne Festschmierstoff H- Cr_3C_2 weist bei dieser Temperatur und einer Zyklenzahl größer 40.000 einen fluktuierenden Reibwertverlauf auf, bei dem zeitweise hohe Reibwerte von $\mu > 1$ auftreten. Durch die Implementierung der Festschmierstoffe konnte ein solches Phänomen vermieden und ein stabilerer Reibverlauf erzielt werden. Auch bei einer Temperatur von $T = 450^\circ\text{C}$ konnte eine Reduktion des Verschleißes durch die Integration der Festschmierstoffe erzielt werden. Wobei bei der graphithaltigen Beschichtung H- Cr_3C_2 , C eine deutlich stärkere Verschleißreduktion von ca. 76 % erzielt werden konnte. Eine Reduktion des Reibwerts von 21 % durch das Graphit konnte nach einer Einlaufphase beobachtet werden. Diese Reduktion ist durch Studien bestätigt, bei denen eine effektive Reduktion des Reibwerts bei über $T = 400^\circ\text{C}$ durch Graphit

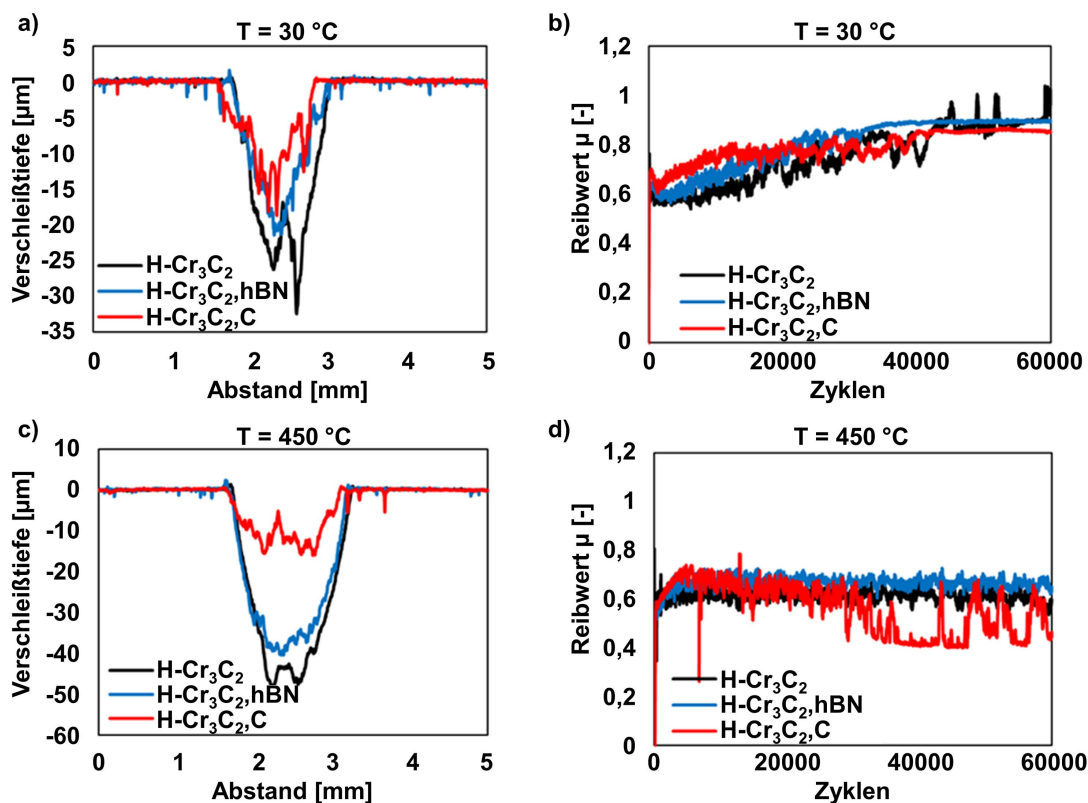


Bild 7. Planimetrischer Verschleißbetrag und Reibwertverlauf der Beschichtungen auf Cr₃C₂/NiCr-Basis bei unterschiedlichen Prüftemperaturen T: a, b) T = 30 °C; c, d) T = 450 °C.

Figure 7. Planimetric wear values and friction coefficient curves of the Cr₃C₂/NiCr-based coatings at different test temperatures T: a, b) T = 30 °C; c, d) T = 450 °C.

beobachtet wurde [18–20]. Die Reduktion ist auf die Wechselwirkung des Festschmierstoffs mit Metalloxiden zur Bildung eines reibmindernden Tribofilms zurückzuführen [19]. Mittels energiedispersiven Röntgenspektrometrieanalysen konnten entsprechende Oxide in der Reibspur nachgewiesen werden. Bei den tribologischen Untersuchungen mit hBN-haltigen Beschichtungen wurde ein geringer Einfluss auf das Verschleiß- und Reibungsverhalten beobachtet. Es kann angenommen werden, dass der Festschmierstoff hBN ähnlich wie bei den Kugel-Scheibe-Versuchen nach außen gedrückt wurde und so keine ausreichende Wirkung im Reibspalt entwickeln konnte.

Auf der Verschleißspur der Beschichtung H-Cr₃C₂ konnten nach dem Test bei T = 30 °C stellenweise Ausbrüche nachgewiesen werden, die auf hohe Scherkräfte an der Oberfläche zurückzuführen sind, Bild 8. Aufgrund der Größe und Form der Ausbrüche kann vermutet werden, dass es sich an

diesen Stellen um ausgebrochene Karbide handelt. Bei den graphit- und hBN-haltigen Beschichtungen sind bei dieser Temperatur durch die schmierende Wirkung bereichsweise geglättete Oberflächen entstanden. Bei der graphithaltigen Beschichtung sind zudem vereinzelt größere Mulden zu erkennen, welche auf Graphit ausbrüche zurückzuführen sind. Bei der Beschichtung H-Cr₃C₂, hBN konnte ein vergleichsweise homogener Verschleiß beobachtet werden. An einigen Stellen der festschmierstoffhaltigen Beschichtungen wurden Oxidfilme auf der Reibfläche gebildet, die vermutlich zur Stabilisierung des Reibverlaufs beigetragen haben. Solche Oxidfilme waren bei T = 450 °C ausgeprägter und konnten auf allen Proben identifiziert werden. Die Beschichtungen H-Cr₃C₂ und H-Cr₃C₂, C besitzen glattere und kontinuierlichere Oxidfilme, wohingegen bei H-Cr₃C₂, hBN die Oxidfilme zum Teil aufbrechen.

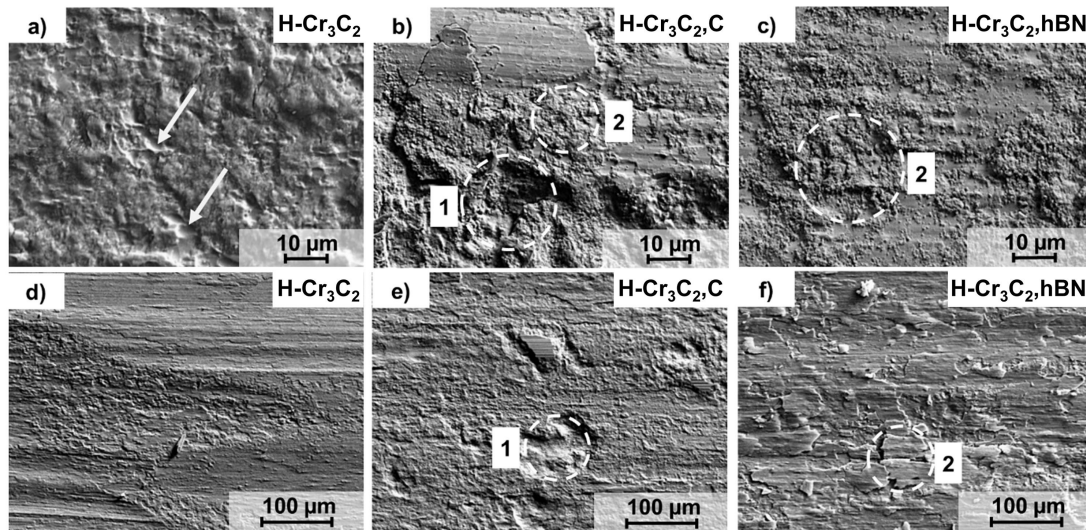


Bild 8. Verschleißspuren nach dem anwendungsnahen tribologischen Test der Beschichtungen auf Basis von $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ bei verschiedenen Prüftemperaturen: a, b, c) $T = 30\text{ °C}$; d, e, f) $T = 450\text{ °C}$ Pfeil: Karbidausbruch; Bereich 1: Mulden; Bereich 2: Oxidschicht.

Figure 8. Wear tracks after the application-oriented tribological tests of the coatings based on $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ at different test temperatures: a, b, c) $T = 30\text{ °C}$; d, e, f) $T = 450\text{ °C}$ Arrow: carbide breakout; area 1: troughs; area 2: oxide layer.

Die Beschichtungen auf Basis von WC/CoCr weisen bei den Tests bei $T = 30\text{ °C}$ kaum Verschleiß auf, *Bild 9*. Bei allen Beschichtungen liegt die Verschleißtiefe unter $1\text{ }\mu\text{m}$ nach $n = 60.000$ Zyklen, weshalb auch keine signifikante Verschleißreduktion durch die Integration der Festschmierstoffe beobachtet werden konnte. Bei dem Reibwert konnte jedoch ein ausgeprägter Einfluss durch die Integration von hBN beobachtet werden. Die Beschichtungen ohne Festschmierstoff H-WC und U-WC zeigen einen Anstieg des Reibwerts bis auf $\mu = 0,87$. Durch die hBN-Implementierung konnte der Reibwert bei der Beschichtung H-WC, hBN um 31 % auf $\mu = 0,60$ reduziert werden. Lichtmikroskopische Aufnahmen von H-WC, hBN und $\text{H-Cr}_3\text{C}_2$, hBN ließen bereits erkennen, dass ein höherer hBN-Anteil in der Beschichtung H-WC, hBN integriert werden konnte. Im Gegensatz zu der Beschichtung $\text{H-Cr}_3\text{C}_2$ schien der Anteil ausreichend zu sein, um die tribologischen Reibpartner besser voneinander zu trennen und eine signifikante Reibungsreduktion zu erzielen.

Das Verschleißbild der festschmierstofffreien Beschichtungen H-WC und U-WC ist vergleichbar, weshalb stellvertretend die H-WC-Verschleißspur dargestellt ist, *Bild 10*. In Analogie zu den Beschichtungen auf Basis von $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ kann die Bildung von Oxidfilmen beobachtet werden, welche im tribologischen Kontakt nach außen gedrückt

werden. Auch bei der Beschichtung H-WC, hBN konnten solche Oxidpartikel am Rand der Beschichtung beobachtet werden. Diese Beschichtung zeigte jedoch im Reibungsverlauf eine gewisse Fluktuation, wobei der maximale Reibwert während dieser Schwankungen dem Reibwert der Beschichtung H-WC entspricht. Es wird angenommen, dass die hBN-Partikel während des Verschleißes nach außen gedrückt werden, so dass zeitweise zwischen den Reibpartnern nur wenig Festschmierstoff vorhanden ist, wie es bereits bei dem Kugel-Scheibe-Versuch mittels Raman-spektroskopie gezeigt werden konnte.

Die Beschichtungen auf Basis von WC/CoCr wurden ebenfalls bei $T = 450\text{ °C}$ getestet. Die Proben erreichten jedoch bereits nach wenigen Zyklen unzureichend hohe Reibwerte von $\mu \approx 2$. Reibungsmindernde Oxidfilme wurden dabei nicht gebildet. Die Untersuchungen konnten somit anlagentechnisch nicht fortgesetzt werden. Der Verschleißbeitrag und der Reibwert der tribologischen Untersuchungen sind zusammenfassend in *Tabelle 4* dargestellt.

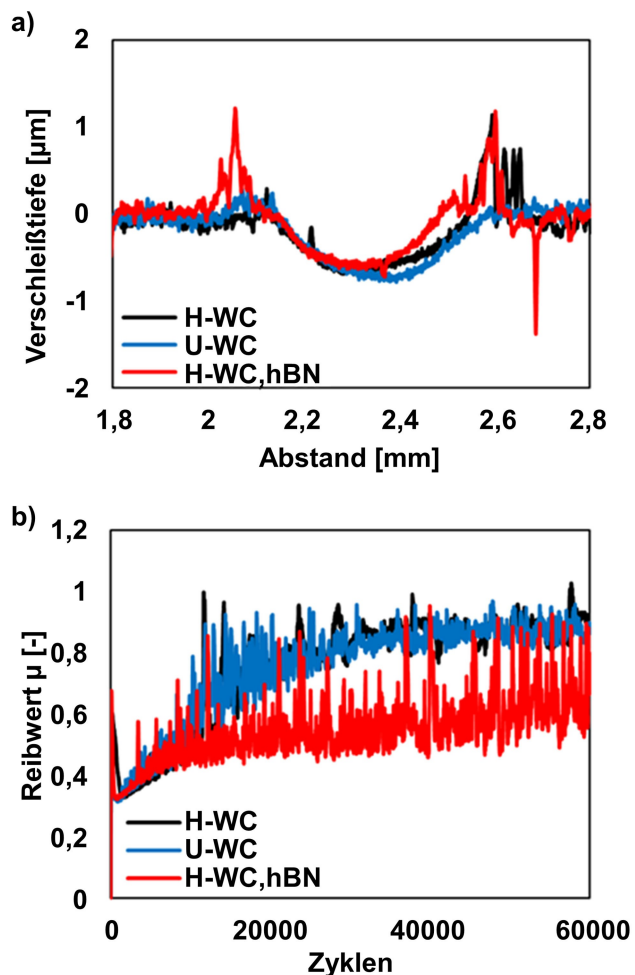


Bild 9. Planimetrischer Verschleißbetrag und Reibwertverlauf der Beschichtungen auf WC/CoCr-Basis bei einer Prüftemperatur $T = 30\text{ °C}$.

Figure 9. Planimetric wear values and friction coefficient curves of the WC/CoCr-based coatings at a test temperature $T = 30\text{ °C}$.

3.3 Korrosionsuntersuchungen

Um die Beständigkeit der Beschichtungen in aggressiven Medien untersuchen zu können, wurden Immersionsversuche in einnormaler Salzsäure durchgeführt, *Bild 11*. In diesem Medium wird durch eine verschärfte Korrosivität eine erhöhte Korrosionsneigung des Beschichtungssystems erwartet, wenn das Medium entlang der vernetzten Poren oder Risse bis zum Substrat vordringt. Von Wolfram ist jedoch bekannt, dass im sauren Medium eine Passivschicht aus WO_3 gebildet und dadurch die Korrosion des Grundwerkstoffs erschwert wird [21]. Die Erfassung der Elemente W und Co

mittels Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) im Korrosionsmedium entspricht einem korrosiven Angriff der Beschichtung, wohingegen die Elemente Fe und Ni die Korrosion am Grundwerkstoff aufzeigen. Die Beschichtung H-WC weist bereits vor Ende des Tests nach $t = 240$ Stunden ein adhäsives Schichtversagen durch Unterkorrosion auf, *Bild 11*. Bei dieser Beschichtung konnte anhand der Plasma-Emissionsspektroskopie-Analyse ein hoher Anteil von Eisen und Nickel im Medium nachgewiesen werden. Durch die Verwendung des Ultrahochgeschwindigkeitsflammspritzen-Verfahrens und der feineren Partikelfraktion konnte bei der Beschichtung U-WC ein dichteres Gefüge erzielt werden. Anhand makroskopischer Topographieaufnahmen und der mikroskopischen Querschliffaufnahmen kann bei dieser Beschichtung dadurch lediglich ein leichter Angriff an der Oberfläche erkannt werden, *Bild 11*. Abplatzungen der Beschichtung können nicht beobachtet werden. Die Konzentration der gemessenen Elemente vom Grundwerkstoff sind entsprechend sehr gering mit $x_{\text{Fe}} = 0,13\text{ mg/L}$ und $x_{\text{Ni}} = 0,011\text{ mg/L}$. Über die Partikelgrenzen der Festschmierstoffe konnte das Medium jedoch leicht durch die Beschichtung H-WC, hBN vordringen. Aufgrund der sich einstellenden Spaltkorrosion konnte ein starker Angriff des Substrats beobachtet werden, welcher lokal eine Abplatzung der Beschichtung verursachte. Durch die Integration der Festschmierstoffe in $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ wurde ein vergleichbares Korrosionsverhalten beobachtet, weshalb nur die Ergebnisse der auf WC/CoCr basierten Schichtsysteme dargestellt sind.

4 Zusammenfassung

Ziel dieser Studie war es, thermisch gespritzte Beschichtungen zu entwickeln, die für die verschiedenen Belastungen im Armaturenbau geeignet sind. Durch die Integration von Festschmierstoffen sollte insbesondere das Verschleiß- und Reibungsverhalten verbessert werden. Zudem wurde das Korrosionsverhalten in aggressiven Medien untersucht. Die Ergebnisse der vielversprechendsten Beschichtungen sind folgend dargestellt:

- Durch die Integration von hexagonalem Bornitrid in WC/CoCr konnte der Reibwert bei $T = 30\text{ °C}$ und anwendungsnahen Belastungen um rund 31 % gegenüber der festschmierstofffreien Be-

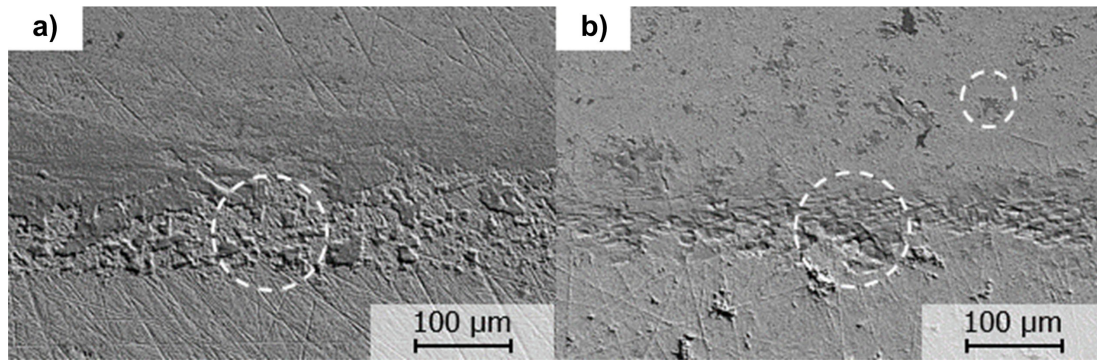


Bild 10. REM-Aufnahmen der Verschleißspuren der a) H-WC-, b) H-WC, hBN-Beschichtungen nach dem anwendungsnahe Tests. Kreis: Bereiche mit Oxidschichten.

Figure 10. SEM images of the wear tracks of the a) H-WC, b) H-WC, hBN coatings after the application-oriented tests. Circle: areas with oxide layers.

Tabelle 4. Übersicht der Reibungs- und Verschleißwerte. Die angegebenen Reibwerte ergaben sich aus dem Mittelwert von 30.000 Zyklen – 60.000 Zyklen.

Table 4. Overview of the friction and wear values. The given friction values were obtained from the mean value of 30,000 cycles – 60,000 cycles.

Notation	Kugel-Scheibe		Zylinder-Scheibe		
	RT		30 °C	450 °C	
	Verschleiß [mm ³ /Nm]	Reibwert [-]	Verschleiß [mm ³ /Nm]	Reibwert [-]	Verschleiß [mm ³ /Nm]
H-Cr ₃ C ₂	9,98 · 10 ⁻⁶	0,85	1,69 · 10 ⁻⁵	0,61	4,42 · 10 ⁻⁵
H-Cr ₃ C ₂ , hBN	7,79 · 10 ⁻⁶	0,83	7,96 · 10 ⁻⁶	0,48	1,07 · 10 ⁻⁵
H-Cr ₃ C ₂ ,C	1,64 · 10 ⁻⁶	0,88	1,23 · 10 ⁻⁵	0,66	3,34 · 10 ⁻⁵
H-WC	7,24 · 10 ⁻⁸	0,87	9,76 · 10 ⁻⁸	–	–
H-WC, hBN	7,08 · 10 ⁻⁸	0,60	6,34 · 10 ⁻⁸	–	–
U-WC	1,78 · 10 ⁻⁸	0,86	8,46 · 10 ⁻⁸	–	–

schichtung gesenkt werden. Mit der gleichen Beschichtung war zudem eine Reduktion des Verschleißkoeffizienten von rund 75 % möglich.

- Bei $T = 450\text{ °C}$ und anwendungsrelevanten Flächenpressungen von $p = 180\text{ MPa}$ ergeben sich bei Beschichtungen auf Basis von WC/CoCr sehr hohe Reibwerte von $\mu \approx 2$. Durch die Integration von Festschmierstoffen in Cr₃C₂/NiCr konnte bei dieser Temperatur und anwendungsrelevanten Pressungen, der Verschleiß um 76 % als auch die Reibung um 21 % reduziert werden.
- In aggressiven Medien wie Salzsäure sind Festschmierstoffe und Schichtartefakte wie Poren kritisch, da das Medium leichter in die Beschich-

tung gelangt und dort Unterkorrosion initiiert wird.

- Durch die Verwendung des neuartigen Ultra-hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahrens und einer feinen Partikelfraktion konnte ein dichtes Gefüge erzielt werden, welches auch in aggressiven Medien beständig bleibt.

Anerkennung

Das IGF-Vorhaben 19.668N der Forschungsvereinigung Forschungskuratorium Maschinenbau e. V. (FKM) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemein-

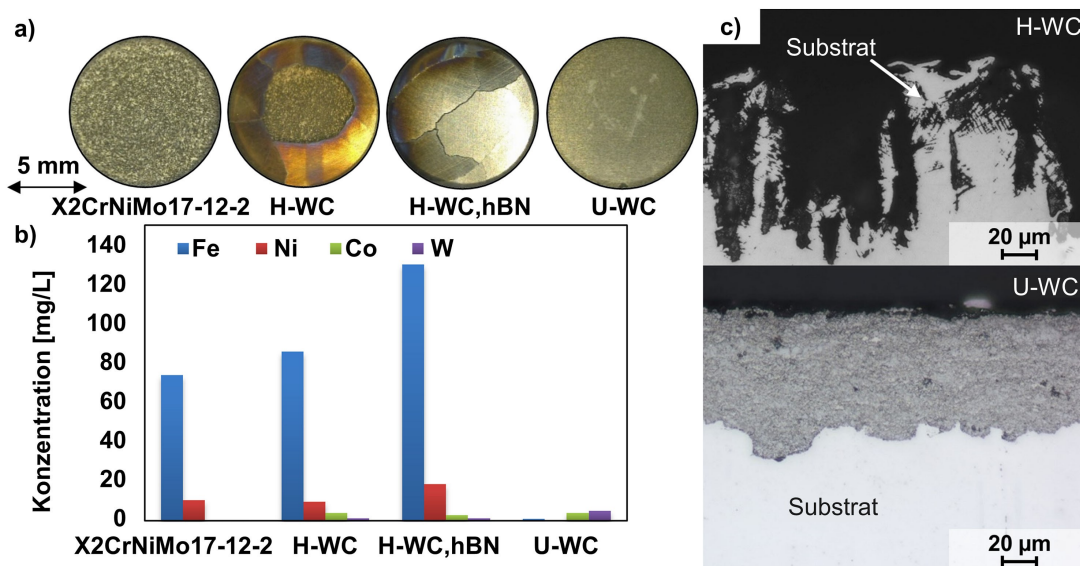


Bild 11. a) Makroskopische Aufnahmen b) ICP-OES Analyse des Medium und b) Mikroskopische Aufnahmen nach 480 Stunden Auslagerung in 1 N HCl.

Figure 11. a) Macroscopic images of the samples, b) ICP-OES analysis of the medium, c) Microscopic images of the samples after 480 hours of immersion in 1 N HCl.

schaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Des Weiteren danken die Autoren der Gustav Grolman GmbH & Co. Kg, Neuss, Deutschland für die großzügige Bereitstellung des hBN-Pulvers. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

5 Literaturverzeichnis

- [1] R.J.K. Wood, B.G. Mellor, M.L. Binfield, *Wear* **1997**, 211, 70.
- [2] B.S. Mann, V. Arya, A.K. Maiti, M.U.B. Rao, P. Joshi, *Wear* **2006**, 260, 75.
- [3] L. Vernhes, D.A. Lee, D. Poirier, D. Li, J.E. Klemberg-Sapieha, *Journal of Thermal Spray Technology* **2013**, 22, 1184.
- [4] A. Scrivani, S. Lanelli, A. Rossi, R. Groppetti, F. Casadei, G. Rizzi, *Wear* **2001**, 1–12, 107.
- [5] L. Vernhes, C. Bekins, N. Lourdel, D. Poirier, R.S. Lima, D. Li, J.E. Klemberg-Sapieha, *Journal of Thermal Spray Technology* **2016**, 25, 1068.
- [6] G.E. Kim, J. Walker, *Journal of Thermal Spray Technology* **2007**, 26, 34.
- [7] B.S. Mann, B. Prakash, *Wear* **2000**, 240, 223.
- [8] L. Du, C. Huang, W. Zhang, T. Li, W. Liu, *Surface and Coatings Technology* **2011**, 205, 3722.
- [9] W. Chen, D. Zhang, Z. Lv, H. Li, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2017**, 66, 163.
- [10] X. Zhu, X. Wei, Y. Huang, F. Wang, P. Yan, *Metals* **2019**, 9, 356.
- [11] I. Smid, A.E. Segall, P. Walia, G. Aggarwal, T.J. Eden, J.K. Potter, *Tribology Transactions* **2012**, 55, 599.
- [12] W. Ottens., Optimierung von Spindelabdichtungen in Armaturen hinsichtlich Funktion und Ausblassicherheit durch Oberflächenbehandlung, AiF-Nr. 15722N/VGB-Nr. 317, **2010**.
- [13] C. Bartuli, T. Valente, F. Casadei, M. Tului, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* **2007**, 221, 175.
- [14] B. Wielage, A. Wank, H. Pokhmurska, T. Grund, C. Rupprecht, G. Reisel, E. Friesen,

- Surface and Coatings Technology* **2006**, 201, 2032.
- [15] B. Sun, H. Fukanuma, N. Ohno, *Surface and Coatings Technology* **2014**, 239, 58.
- [16] T. Varis, T. Suhonen, M. Jokipii, P. Vouristo, *Surface and Coatings Technology* **2020**, 201, 2032.
- [17] T.W. Scharf, S.V. Prasad, *J Mater Sci* **2013**, 48, 511.
- [18] I.M. Allam, *J Mater Sci* **1991**, 26, 3977.
- [19] H.E. Sliney, *Tribology International* **1982**, 15, 303.
- [20] C.H. Hager, J. Sanders, S. Sharma, A.A. Voevodin, *Wear* **2009**, 267, 1470.
- [21] S. Sutthiruangwong, G. Mori, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2003**, 21, 135.

Received in final form: June 29th 2021