

# Schlussbericht

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 18.153 B

## Thema

Innere Hydrophobierung von thermisch gespritzten Schichten

## Berichtszeitraum

01.04.2014 - 30.09.2016

## Forschungsvereinigung

Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS

## Forschungsstelle(n)

Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik,  
Lehrstuhl für Werkstoff- und Oberflächentechnik

Chemnitz, 31.03.2017

Projektleitung (WOT, TU Chemnitz):

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke



---

Ort, Datum

---

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

## Schlussbericht

**IGF-Vorhaben-Nr.:** 18.153 B

**Thema:** „Innere Hydrophobierung von thermisch gespritzten Schichten“

**Berichtszeitraum:** 01.04.2014 – 30.09.2016

**Forschungsvereinigung:** Schweißen und verwandte Verfahren e.V.  
Aachener Str. 172  
40223 Düsseldorf

**Forschungsstelle:** Technische Universität Chemnitz  
Lehrstuhl für Werkstoff- und Oberflächentechnik  
Erfenschlager Str. 73  
09125 Chemnitz

Institutsleiter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. T. Lampke  
Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. Ruben Winkler

## Zusammenfassung

Die offene Porosität von thermisch gespritzten Schichten stellt unter Einwirkung korrosionsinitiiierender Atmosphären einen funktionsbeeinträchtigenden und standzeitverringenden Faktor dar. Ist eine Optimierung hinsichtlich der Dichtheit aus wirtschaftlichen oder verarbeitungstechnischen Gründen nicht möglich, werden Versiegler eingesetzt, um die erforderlichen Schichteigenschaften zu erzielen. Die konventionelle Oberflächenversiegelung bedingt eine Reihe von z. T. unerwünschten Eigenschaftsänderungen, welche durch eine Verlagerung ins Schichtinnere umgangen werden können. Die Methode der „Inneren Hydrophobierung“ erlaubt definierte Aussagen über die Tiefenwirksamkeit einer Versiegelung und die vorhandene Verschleißreserve. Die Oberflächeneigenschaften entsprechen einer unversiegelten Spritzschicht, während der Sieglerwerkstoff vor äußeren Einflüssen geschützt wird.

Im Projekt wird eine Auswahl kommerzieller Versieglerprodukte hinsichtlich ihrer Eignung zur Umsetzung der „Inneren Hydrophobierung“ analysiert (DSC, TGA) und in 3 mögliche Prozessrouten eingeordnet. Auf Basis der Versuchsreihe, unter Verwendung eines konventionellen Schichtsystems (NiAl 95/5 Haftvermittler und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 Verschleißschutzdecklage), können 2 wirtschaftlich und technisch relevante Methoden erarbeitet werden. Diese unterscheiden sich in der Art der Aktivierung der Versieglerzwischen-schicht (thermisch, mechanisch) und sind für verschiedene Versieglergruppen prädestiniert. Die erzielten hydrophobierten Schichtsysteme werden anhand ihrer Dichtheit (Durchdringungsprüfung), inneren Festigkeit (Haftzugversuch), Korrosionsresistenz (Salzsprühnebelprüfung) und Verschleißfestigkeit (Rubber-Wheel-Test) charakterisiert. Im Projekt erfolgt die Funktionalisierung typischer Demonstratorbauteile. Es handelt sich um Werkstücke, welche bisher mit Standardbeschichtungen und Oberflächenversiegelung gefertigt werden.

Das Forschungsvorhaben IGF-Nr.: 18.153 B der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS wurde im Programm zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie über AiF finanziert. Für diese Förderung sei gedankt.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.**

Dipl.-Ing. Ruben Winkler, Projektleiter, WOT der TU Chemnitz

## **Projektbegleitender Ausschuss**

**Castolin GmbH** Zusatzwerkstoffhersteller KMU

Dipl.-Ing. W. Satke, Gutenbergstraße 10, 65830 Kriftel

**GfE Fremat GmbH & Co KG** Anwender

Dr.-Ing. S. Marx, Lessingstr. 41, 09599 Freiberg

**GTV GmbH** Anlagenhersteller

Dr.-Ing. T. Schläfer, Gewerbegebiet, 57629 Luckenbach

**HUNDT** Anwender KMU

S. Hundt, Gewerbering 11+13, 96253 Untersiemau

**IWB Werkstofftechnologie GmbH** Anwender

Dr.-Ing. K. Hoffmann, Carl-von-Bach-Str. 15, 09116 Chemnitz

**Koenig & Bauer AG** Anwender

Dr.-Ing. H. Richter, Friedrich-List-Straße 47, 01445 Radebeul

**MEMMINGER-IRO GmbH** Anwender

B. Fleck, Jakob-Mutz-Straße 7, 72280 Dornstetten

**ProCon GmbH** Anwender

Dipl.-Ing. F. Trommer, Annaberger Str. 240, 09125 Chemnitz

**Oerlikon Metco** Anlagenhersteller

Dr.-Ing Konstantin von Niessen, Gottfried-Linke-Straße 205a, 38239 Salzgitter

**Wacker Chemie AG** Anwender

Dr. F. Achenbach, Johannes-Hess-Straße 24, 84480 Burghausen

**Jeln Imprägnierung GmbH** Versieglerhersteller

Dr. Christian Pluta, Vogelsrather Weg 25, 41366 Schwalmtal

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation	1
1.2	Ziel des Vorhabens	2
<b>2</b>	<b>Stand von Wissenschaft und Technik</b>	<b>3</b>
2.1	Beschreibung der Ausgangssituation	3
2.2	Konventionelle Versiegelung thermisch gespritzter Schichten	4
2.3	Aktuelle Forschung zur Versiegelung thermisch gespritzter Schichten	7
2.4	Innere Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten	10
2.5	Eigene Vorarbeiten	12
2.6	Thermisches Spritzen nach DIN EN 657	15
2.7	Substratvorbereitung nach DIN EN 13507	19
2.8	Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten	20
2.8.1	Ermittlung der Haftzugfestigkeit (DIN EN 582)	20
2.8.2	Dichtheitsprüfung (Stromdichte-Potential-Messung DIN 50918)	22
2.8.3	Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227)	23
2.8.4	Verschleißprüfung Rubber Wheel (ASTM G65)	23
<b>3</b>	<b>Innere Hydrophobierung</b>	<b>24</b>
3.1	Methodischer Ansatz	24
3.2	Vorbetrachtungen	24
3.2.1	Analyse und Einordnung der Versieglerpräparate	24
3.2.2	Beschreibung des Schichtaufbaus (Spritzzusatzwerkstoffe)	30
3.2.3	Prozessrouten	32
3.3	Schichtsystem	35
3.3.1	Grundbeschichtung	35
3.3.2	Deckbeschichtung	36
3.4	Umsetzung und Auswertung	39
3.4.1	Dichtheitsprüfung	39
3.4.2	Stirnhaftzugversuch	43
3.4.3	Bestimmung des Durchdringungsvermögens	50
3.4.4	Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227)	53
3.4.5	Verschleißprüfung	57
<b>4</b>	<b>Herstellung von Demonstratoren</b>	<b>62</b>

4.1	Hydraulikzylinder (GfE Fremat GmbH & Co KG)	62
4.2	Lagerring (Koenig & Bauer AG)	63
5	Fazit	66
6	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen	68
7	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	69
7.1	Spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens	70
7.2	Spezifische Transfermaßnahmen nach der Laufzeit des Vorhabens	71
8	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	72
9	Verwendung der Zuwendung	73
10	Literaturverzeichnis	74
11	Abbildungsverzeichnis	78
12	Tabellenverzeichnis	81
13	Anhang	82

# 1 Einleitung und Zielstellung

## 1.1 Motivation

Korrosionsinitiierende Atmosphären schränken die industrielle Anwendbarkeit thermisch gespritzter Schichten stark ein. Ein Hauptproblem stellt dabei insbesondere die offene Schichtporosität dar, die zu funktionellen Beeinträchtigungen und verkürzten Standzeiten führt. Gegenwärtig werden thermisch gespritzte Schichten meist durch zusätzliche Versiegelung vor dem Eindringen von korrosiv wirkenden Stoffen geschützt. Trotz der industriellen Akzeptanz dieses Verfahrens ist die Prozessstabilität bei der Herstellung sowie die Qualität versiegelter Schichten aktueller Forschungsgegenstand. In der Praxis wird von zahlreichen Schadensfällen berichtet, welche die mangelhafte Schichtaufbau stellt ein grundlegendes Problem dar. Eine zuverlässige Schutzwirkung setzt eine homogene und vollständige Einlagerung des Versieglers in die Schichtporen voraus, was durch konventionelle Versiegelungsprozesse nicht hinreichend gewährleistet werden kann. In der Folge kann bereits die mechanische Nachbearbeitung der Schicht (bspw. Feinschliff) die Schutzwirkung negativ beeinträchtigen. Erschwerend für KMU wirkt sich bei der Entwicklung von Versiegelungskonzepten und der Qualitätssicherung das Fehlen allgemeingültiger Bewertungskriterien aus [DIN14924]. Oft werden indirekte Bewertungsmethoden zur Dichtheitsprüfung herangezogen, die keine zuverlässige Sicherheit und Aussagekraft bieten. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung (Tribologie, Verschleißbeständigkeit usw.) hat der Versieglereinsatz eine starke, häufig ungewollte Beeinflussung zur Folge, was dessen Anwendbarkeit einschränkt bzw. umfangreiche Zusatzuntersuchungen notwendig macht.

Die derzeit gängige Methodik zur Versiegelung thermisch gespritzter Schichten weist eine Reihe von Defiziten auf, denen im Rahmen des geplanten Projekts durch einen methodisch neuen Ansatz begegnet werden soll. Dabei wird die Abdichtung ins "Schichtinnere" verlagert, was vor äußeren Einflüssen schützt, die Beeinträchtigung der Schichteigenschaften verhindert und letztlich zu einer deutlich verbesserten Bauteilqualität führt. Damit wird ein wesentlicher Beitrag zur Entwicklung korrosionsbeständiger Schichtsysteme unter tribologischer Beanspruchung geleistet.

## 1.2 Ziel des Vorhabens

Das Forschungsziel ist die Entwicklung einer Prozesskette zur Abdichtung thermisch gespritzter Schichten, die deutliche Vorteile gegenüber Oberflächenversiegelungen bietet. Die Versiegelung wird ins Schichtinnere verlagert, was einen Schutz vor äußeren Einflüssen bietet und die individuelle Einstellung des Verschleißvorrates erlaubt. Für Anwendungen mit tribologisch-korrosiven Beanspruchungskollektiven ergeben sich daraus direkt verwertbare Vorteile für kmU. Der Herstellungsprozess wird durch eine automatisierbare Prozessführung für kmU deutlich robuster, was mit einem erheblichen Zugewinn an Produktions- und Qualitätssicherheit verbunden ist. Perspektivisch ist die Erschließung neuer Anwendungszweige realistisch. Das Projekt verfolgt im Zusammenhang mit der inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten drei Hauptziele: die Verbesserung der Schichtqualität, die Erhöhung der Prozessstabilität und die Vereinfachung des Prozessablaufs. Im Laufe der Projektbearbeitung sollen folgende wichtige Fragen aufgeklärt und entsprechende Teilziele erreicht werden:

1. Erarbeiten von Strategien zur Verarbeitung und Applikation des Dichtstoffs (Variation der Dichtstoffformulierung und Oberflächenbeschaffenheit der Spritzschicht) und Bewertung von Reinigungsschritten im Vorfeld der erneuten Beschichtung
2. Untersuchung und Bewertung unterschiedlicher Beschichtungsstrategien (Beschichtung auf ausgehärtete bzw. nicht ausgehärtete Dichtzone) unter Berücksichtigung des Einflusses von Beschichtungsmaterial und Oberflächenbeschaffenheit
3. Erarbeitung und Umsetzung eines integrierten Beschichtungsablaufs mit innerer Hydrophobierung
4. Formulieren klarer Richtlinien und Beschreibung der Verarbeitungsregime zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten als Vorschlag für DVS-Merkblatt



## 2 Stand von Wissenschaft und Technik

### 2.1 Beschreibung der Ausgangssituation

Trotz intensiver Bemühungen verschiedener Forschungsstellen konnten bislang die komplexen Zusammenhänge bei der Herstellung versiegelter, thermisch gespritzter Schichten nicht vollständig durchdrungen werden. So können eine falsche Auswahl beim Versiegelungssystem und Prozessschwankungen bereits bei der Applikation der Versiegelung zur Rissbildung oder einer nur unzureichenden Tiefenwirksamkeit führen. Darüber hinaus sind strukturspezifische Ursachen zur Beeinträchtigung der Funktionalität, wie z.B. die Freilegung geschlossener Porosität bzw. die Schädigung des versiegelten Bereiches im Rahmen der mechanischen Nachbearbeitung, möglich. Derartige Fehlerquellen stellen ein zentrales Problem dar, dem kmU speziell im Bereich der Serienfertigung nur schwer gerecht werden können.

Aktuelle Versiegelungskonzepte sind hinsichtlich ihrer Schutzwirkung starken Einschränkungen unterworfen und beeinflussen die Oberflächeneigenschaften der Spritzschicht nachhaltig. Zwar finden in der Praxis auch Anstriche Anwendung, um korrosiven Beanspruchungen zu begegnen, die Funktionalität der Schicht, bspw. in Hinblick auf tribologische Eigenschaften, geht dabei aber vollständig verloren.

Es besteht dringender Forschungsbedarf, um die vorliegenden technologischen Fragestellungen zu lösen und die Entwicklung neuer Verfahren voranzutreiben, die den Erfordernissen thermisch gespritzter Schichten gerecht werden.

Die Reduzierung möglicher Einflussfaktoren bei der Herstellung trägt entscheidend dazu bei, die Prozessstabilität zu verbessern und eine Erweiterung des Anwendungsspektrums thermisch gespritzter Schichten zu erreichen. Die Vereinfachung des Prozesses soll kmU in die Lage versetzen, den Versiegelungsschritt „in house“ durchzuführen und damit die Produktionskosten deutlich zu senken. Im geplanten Projekt soll alternativ zur bisherigen Prozesskette, welche eine oberflächeninitiierte Versiegelung verfolgt, die Abdichtung ins Innere der thermisch gespritzten Schicht verlagert werden. Der Dichtstoff wird dafür auf einer thermisch gespritzten Grundschicht aufgebracht und durch einen sich anschließenden Beschichtungsschritt überdeckt. Eine tiefe Penetration des Versieglers, wie sie bei konventionellen Methoden erforderlich ist, wäre durch den Schutz vor äußeren Einwirkungen nicht mehr notwendig. Darüber hinaus bliebe das Eigenschaftsprofil der thermisch gespritzten Schicht an der Oberfläche unverändert und somit definiert vorhersagbar. Die Herausforderung, die sich daraus ergibt, ist die Qualifizierung geeigneter Dichtstoffe, welche einerseits die innere Haftung der Schicht weiterhin sicherstellen und andererseits

trotz thermischer Beanspruchung beim nachfolgenden Beschichtungsschritt ihr Eigenschaftsprofil erhalten. Forschungsbedarf ergibt sich damit hinsichtlich der beschichtungsgerechten Entwicklung des Dichtverfahrens zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten. Im geplanten Projekt sollen dabei folgende Schwerpunkte systematisch betrachtet werden:

1. Untersuchung des Anforderungsprofils von Dichtstoffen zur Festlegung von Randbedingungen für die innere Hydrophobierung (thermische Beständigkeit, Viskosität)
2. Entwicklung eines robusten Applikationsprozesses
3. Erforschung von Einflussfaktoren auf die innere Schichthaftung (Oberflächenbeschaffenheit, Materialeinfluss)
4. Untersuchung der geforderten Grundfunktionen (Dichtheit, thermische oder chemische Beständigkeit)

Vergleichende Untersuchungen mit unversiegelten und konventionell versiegelten Proben werden zur Beurteilung von Leistungsfähigkeit und Funktionalität der im Inneren hydrophobierten Spritzschichten durchgeführt und dienen der Bewertung möglicher ökonomischer Einsparpotenziale für kmU.

Der Ansatz der Verlagerung der Abdichtung ins Innere wird die Zuverlässigkeit der Produkte verbessern und dazu beitragen, das Spektrum potenzieller Anwendungen zu erweitern. Neben dem Einsatz im Bereich des Korrosionsschutzes mit überlagerten Verschleißbelastungen werden sich durch die unbeeinflussten Oberflächeneigenschaften vollkommen neue Einsatzfelder ergeben. Insgesamt wird es für Hersteller und Anwender erstmals möglich sein, eine individuell auf den jeweiligen Verwendungszweck abgestimmte Beschichtung mit integrierter Abdichtung vorzunehmen, bei der die Gebrauchseigenschaften vorhersagbar bleiben.

## **2.2 Konventionelle Versiegelung thermisch gespritzter Schichten**

Thermisch gespritzte Schichten werden überwiegend zum Verschleiß- und Korrosionsschutz eingesetzt. Dabei wird deren Anwendbarkeit wesentlich durch die Mikrostruktur, die Haftfestigkeit und die materialspezifischen Eigenschaften limitiert. Um eine Abdichtung der herstellungsbedingten Poren zu erreichen, ist eine Nachbehandlung notwendig. Neben mechanischen und thermischen Verfahren sind vor allem Imprägnierungs- und Versiegelungstechniken technisch relevant. Besonders für korrosive und elektrisch isolierende

Anwendungen konnte sich die Versiegelung als ökonomische Variante der Funktionssteigerung etablieren. Im Gegensatz zu thermischen und mechanischen Nachbehandlungsverfahren, bei denen eine direkte Umbildung der Schichtstruktur (Umformung) stattfindet, werden beim Versiegeln die Poren mit organischen, anorganischen und metallischen Werkstoffen bzw. deren Kombinationen infiltriert. Dabei wird stets das gleiche Grundkonzept mit einer dem Spritzprozess nachgestellten Behandlung verfolgt. Dies bietet den Vorteil, dass die grundsätzlichen Eigenschaften der thermisch gespritzten Schicht vor der Versiegelung bekannt sind. Es muss allerdings in Kauf genommen werden, dass sich durch die oberflächennahen Einlagerungen von Zusatzstoffen das tribologische Eigenschaftsprofil ändert [IGF98, Knu99, Wie98].

Die Einfachheit gängiger Versiegelungsmethoden und deren materialunabhängige Anwendbarkeit führen zur weitgehenden Dominanz der Versiegelung unter den Nachbehandlungsverfahren. Typische Anwendungen, bei denen sich Versiegler bewährt haben, reichen vom Schutz eisenbasierter Substrate durch versiegelte Aluminium- und Zink-Schichten [Aki11] bis hin zur Versiegelung von beschichteten Maschinenteilen wie bspw. Hydraulikzylindern und Pumpen-Wellenlagern [TS85].

Die Dichtheit des Schichtsystems ist von besonders hoher Bedeutung, um der Kontaktierung und Schädigung des Bauteils durch äußere Medien vorzubeugen. Dies gilt insbesondere für die unter Realbedingungen häufig auftretenden tribologisch-korrosiven Beanspruchungskollektive. Das individuelle Einsatzprofil entscheidet über die Auswahl eines geeigneten Versiegelungsstoffes und Versiegelungsprozesses. Für einen langfristig funktionellen Schutz gegen betriebsbedingte Beanspruchungen sind oberflächennahe Versiegelungen in den meisten Fällen unzureichend. Thermischen und chemischen Beanspruchungen ist durch eine geeignete stoffliche Auswahl zu begegnen. Tribologische Beanspruchungen erfordern eine hohe funktionelle Tiefe, die durch konventionelle Versiegelungsmethoden meist nur unzureichend realisiert wird. Da aus ökonomischen Gründen das Versiegeln häufig unter atmosphärischem Druck stattfindet, muss die in den Poren enthaltene Luft verdrängt werden. Dies geschieht durch die Infiltration der offenporigen Schichtsysteme. Dabei zeigen insbesondere niedrig viskose Versiegler, die einen geringen Kontaktwinkel zum Beschichtungsmaterial aufweisen, gute Infiltrationseigenschaften. Die Infiltration ist schwer steuerbar und zudem aufgrund der heterogenen Porenstruktur häufig inhomogen bzw. unvollständig. Zusätzlich wird die Aushärtung des Versieglers durch einen quantifizierbaren Volumenschwund begleitet, der abhängig vom System unterschiedlich stark auftritt. Dadurch werden Eigenspannungen und infolgedessen Riss- und Porenbildung begünstigt. Entsprechende Fehlstellen werden bei der mechanischen Nachbearbeitung freigelegt, wodurch die Funktionalität der Versiegelung nicht mehr voll-

ständig gegeben ist. Grundsätzlich lassen sich die Versiegelungsmittel abhängig von ihrem Aushärtungs- bzw. Abbindeverhalten in zwei Gruppen einteilen (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Einteilung der Versiegelungsmittel nach ihrem Abbindeverhalten.

chemisch abbindend	physikalisch abbindend
2-Komponenten-Systeme	Lösungen
1-Komponenten-Systeme	Dispersionen
	Sole
	Schmelzen

Chemische Systeme zeichnen sich durch den vollständigen Umsatz der im Versiegelungsmittel enthaltenen Bestandteile aus. Die Aktivierung erfolgt abhängig vom Versiegelungstyp mittels thermischer Anregung, Strahlung, ionischer Aktivierung oder sekundärer Zugabe eines Härter. Dabei können verschiedene Reaktionen ablaufen (Tabelle 2). Während bei Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen die vollständige Vernetzung aller im Versiegelungsmittel enthaltenen Stoffe stattfindet, treten bei Polykondensationsreaktionen Spaltprodukte auf, die ausgetragen werden. Die Vernetzung wird durch eine Kompaktierung begleitet, die einen Volumenschwund zur Folge hat. Dieser liegt bei chemisch abbindenden Systemen zwischen 1 % und 30 %. Schwindungsarme Systeme (geringer 2 %) sollten vorrangig angewendet werden.

**Tabelle 2:** Vernetzungsreaktionen sowie typische Vertreter.

Polymerisation	Polyaddition	Polykondensation
Cyanacrylat	Epoxidharz	Phenol-Formaldehydharz
Methacrylat	Polyurethanharz	Melamin-Formaldehydharz
Anaerobe Systeme	Silikonelastomer, -gel	Silikone

Systeme mit physikalischer Wirkweise härten durch einen Wechsel des Aggregatzustands aus. Dabei sind sowohl reine Schmelzen auf Metall- bzw. Polymerbasis denkbar, als auch wässrige Formulierungen, bei denen das Bindemittel durch einen Hilfsstoff gelöst bzw. dispergiert wird. Der Anteil flüchtiger Substanzen beträgt dabei in der Regel über 40 %, was eine enorme Schwindung während der Aushärtung zur Folge hat. Von einer vollständigen Porenausfüllung im ausgehärteten Zustand ist dabei nicht mehr auszugehen. Bestehende Probleme konventioneller Versiegelungstechniken sind:

1. unzureichende Reproduzierbarkeit des Applikationsprozesses
2. unzureichende Tiefenwirksamkeit (mechanische Nachbearbeitung)
3. Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften und
4. unbekanntes Langzeitverhalten (Beständigkeit gegen äußere Einflüsse)

Trotz der enormen technischen Bedeutung von Abdichttechniken für thermisch gespritzte Schichten wurden bisher keine systematischen Untersuchungen durchgeführt, die sich dem Thema in Bezug auf industrierelevante Fragestellungen ganzheitlich widmen. Die Vielzahl an Einflussgrößen erschwert eine zielführende Prozessentwicklung massiv und kann bislang trotz intensiver Entwicklungsbemühungen im Bereich der Serienfertigung nicht zuverlässig kontrolliert werden. Den komplexen Wechselwirkungen der einzelnen Einflussgrößen begegnet man derzeit mit festgelegten Arbeitsschritten beim Versiegelungsprozess. Trotz dieser Maßnahmen ist es bis heute nur eingeschränkt möglich, eine zuverlässige Schutzwirkung zu generieren.

### **2.3 Aktuelle Forschung zur Versiegelung thermisch gespritzter Schichten**

Thermisch gespritzte Schichten werden häufig für den Korrosionsschutz bspw. unter maritimen Bedingungen eingesetzt. In einer Arbeit der "Division of Marine Engineering" (Mokpo Maritime University, Korea) erfolgte eine Untersuchung der Standzeitverbesserung von Stahlsubstraten mit Korrosionsschutzschicht unter Verwendung verschiedener Versieglerpräparate [KIM13]. Hierbei wurden das elektrochemische Verhalten sowie die Charakteristik unter kavitativer Beanspruchung ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Versiegelung generell alle betrachteten Eigenschaften verbessert. Keramische und Fluorosilikon-Dichtstoffe beeinflussen die elektrochemischen Eigenschaften besonders positiv. Letztere erbrachten die höchste Resistenz gegen Kavitationsverschleiß [KIM13].

Die Verfahren des Thermischen Spritzens und der Versiegelung bieten die Möglichkeit hybrider Materialkombinationen mit stark abweichenden Eigenschaftskombinationen. Im Rahmen eines Projektes am "Center for Thermal Spray Research" (Stony Brook University, USA) wurden keramische Verschleißschutzschichten appliziert und durch Infiltration mit polymeren Versiegler verstärkt. Die Kombination aus harter Matrix und duktiler Verstärkung erbrachte eine signifikante Verbesserung des Widerstandes gegen Abrasion [Smi16].

Die offene Porosität thermisch gespritzter keramischer Schichten stellt in korrosiven Umgebungen ein Problem dar. In einer Arbeit des „Department of Metallurgy“ (National Polytechnic University, Venezuela) wurden verschiedene Versiegler (Phosphorsäure, Phenoplast, Epoxidharz) zum Schließen der Porosität plasmagespritzter Aluminiumoxid-Titanoxid-Beschichtungen eingesetzt. Die Effektivität der Abdichtung wurde anhand von Stromdichte-Potenzial-Messungen untersucht. Phenoplast und Epoxidharz basierte Versiegler zeigten bessere Ergebnisse im Vergleich zu Phosphorsäure [Lis04].

Am „Institute of Metal Research“ (Chinese Academy of Sciences, China) wurden thermisch gespritzte (HVOF), amorphe FeCrMoMnWBCSi-Schichten mit verschiedenen Versiegler infiltriert. Hierbei kamen Natriumorthosilikat ( $\text{NaSiO}_4$ ), Aluminiumphosphat ( $\text{AlPO}_4$ ) und Cernitrat ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) zum Einsatz. Anhand verschiedener Methoden wurden die Mikrostruktur und das Korrosionsverhalten untersucht. Alle Versiegler erfüllten die grundlegenden Anforderungen und verschlossen die offene Porosität der Beschichtung. Dies konnte anhand von Stromdichte-Potenzial-Messungen nachgewiesen werden. Aluminiumphosphat erhöht zudem die Härte des Materialverbundes und bedingt damit eine verbesserte Verschleißbeständigkeit unter abrasiver Beanspruchung. Cernitrat zeigt eine ungenügende Langzeitkorrosionsbeständigkeit. Verantwortlich hierfür sind Mikrorisse im Verbund. Natriumsilikat ist aufgrund der geringeren Rissempfindlichkeit für einen effektiven Korrosionsschutz besser geeignet [Wan11].

In einer Zusammenarbeit von „Sapa Technology“ und dem „Ångström Laboratory“ (Uppsala University, Schweden) wurde ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren genutzt, um die offene Porosität von plasmagespritzten Aluminiumoxidschichten mit Kupfer zu schließen. Der Erfolg des Verfahrens konnte anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestätigt werden. Die gefertigten Schichten wurden, im Vergleich zu unversiegelten Referenzproben, mit Hilfe von tribologischen Tests charakterisiert. Die Erosions- und Abrasionsverschleißraten konnten verringert werden. Die elektrochemische Abdichtung eignet sich damit als Alternative zur herkömmlichen Versiegelung für ausgewählte tribologische Anwendungen [Wes04].

An der „School of Materials Science and Engineering“ (Hebei University of Technology, China) wurden plasmagespritzte Titanitrid-Beschichtungen (TiN) mit Epoxidharz versiegelt. Die Dichtphase wurde mit Titanoxid-Nanopartikeln ( $\text{TiO}_2$ ) modifiziert. Es erfolgte eine Ermittlung des Korrosionsverhaltens unter Einwirkung von simuliertem Meerwasser. Zur Charakterisierung wurden potentiodynamische Polarisations- und elektrochemische Im-

pedanzspektroskopieuntersuchungen durchgeführt. Die Porosität der Beschichtung konnte verringert und die Korrosionsbeständigkeit signifikant erhöht werden. Die Dichteffizienz des Epoxidharzes wurde durch die Modifikation um den Faktor zwei verbessert [Liu13].

In einem gemeinsamen Projekt des „Institute of Plasma Physics ASCR“ (Prag) und Skoda - Research (Pilzen, Tschechien) wurden die Auswirkungen wechselnder Prozessparameter (atmosphärisches Plasmaspritzen) und der daraus resultierenden mikrostrukturellen Eigenschaften von Aluminium- und Titanoxidschichten nach dem Versiegelungsprozess (Epoxidharz) untersucht. Hierbei kamen standardisierte Verschleißuntersuchungen (Slurry Abrasion Response (SAR), Dry Sand Rubber Wheel (DSRW)) zum Einsatz. Der positive Einfluss der Versiegelung auf die Resistenz gegen abrasiven Verschleiß konnte erneut gezeigt werden [Cit07].

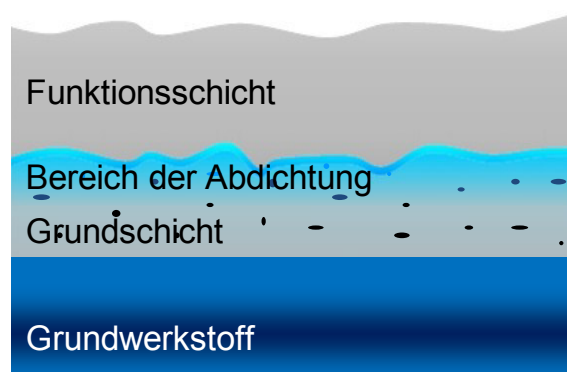
Am „National Institute of Material Science Tsukuba“ (Japan) wurden Edelstahlschichten (SUS316L) mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) auf Kohlenstoffstahl appliziert. Mikrostruktur, Oxidgehalt und Haftfestigkeit wurden gezielt durch Variation der Prozessparameter eingestellt. Eine Erhöhung der Pulverförderrate sowie der Partikelgröße bedingten eine Verringerung des Oxidgehalts von 7 auf 3 %, während die Haftfestigkeit von 34 auf 17 MPa abgesenkt wurde. Es erfolgte eine Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit (Salzsprühnebeltest) an versiegelten (Petroleumbasiertes System) und unversiegelten Beschichtungen. Es konnte gezeigt werden, dass der Oxidgehalt die Korrosionsbeständigkeit negativ beeinflusst. Ausschließlich versiegelte und gering oxidierte Beschichtungen zeigten eine gute Schutzwirkung und Dichtheit im Salzsprühnebeltest [Zen08].

An der „Tampere University of Technology“ (Finland) wurde der Effekt von Eigenspannungen, welche als Folge des Versiegelungsprozesses (Versiegler: Aluminiumphosphat) entstehen, auf Aluminium- und Chromoxidschichten untersucht. Hierbei kamen Röntgendiffraktometrie sowie Bohrlochmethode zum Einsatz. Die Eigenspannungszustände wurden mit anderen Beschichtungseigenschaften wie Mikrohärtigkeit, Porosität, Mikrostruktur und abrasiver Verschleißfestigkeit korreliert. Dabei wurden Zusammenhänge zwischen Wärmebehandlungstemperatur (Versiegler), Verspannungszustand und Verschleißresistenz festgestellt. Neben einer allgemeinen Erhöhung der Verschleißbeständigkeit konnten Druckeigenspannungen sowie eine verbesserte innere Bindung der lamellaren Schichtstruktur festgestellt werden [Ahm02].

Im Rahmen einer Untersuchung des Research Institute of Industrial Science and Technology Pohang" (Südkorea) wurden die mechanischen Eigenschaften von plasmagespritzten Keramikbeschichtungen ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ ) mit und ohne Versiegelung ermittelt. Hierbei kamen drei verschiedene polymerbasierte Versiegler (Metcoseal URS (Urethan), Metcoseal ERS (Epoxid), Dichtol (Keton)) zum Einsatz. Die Eindringtiefe wurde mithilfe der Fluoreszenzmikroskopie ermittelt. Durch die Versiegelung werden Mikrohärte, Verschleißfestigkeit, Haftfestigkeit und Oberflächenrauheit verbessert. Die maximale Biegespannung hingegen wird, aufgrund der reduzierten Mikrorisszähigkeit, verringert [Kim01].

## 2.4 Innere Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten

Ausgehend von den bekannten Problemen konventioneller Versiegelungstechniken stellt die Verlagerung der Abdichtung ins Schichtinnere eine sinnvolle Alternative dar (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der inneren Abdichtung thermisch gespritzter Schichten

Derzeit sind Aussagen zur funktionellen Tiefe konventioneller Versiegelungen nicht zuverlässig möglich. Durch die zusätzliche Funktionsschicht über der Abdichtung ergeben sich folgende Vorteile:

1. Abdichtung ist vor Verschleiß geschützt
2. Definierte Verschleißreserve über Dicke der Funktionsschicht steuerbar
3. Mechanische Nachbearbeitung und Strukturierung ohne Risiko möglich
4. Korrosionsbeständigkeit von Verschleiß entkoppelt
5. Oberflächen mit Notlaufeigenschaften möglich
6. Dichtstoff vor UV-Strahlung geschützt
7. Keine Beeinträchtigung der Oberflächeneigenschaften



## 8. Unabhängigkeit von der Schichtstruktur

Mit der überlagernden Beschichtung kann ein weitgehender Schutz des abgedichteten Bereiches vor äußeren Einflüssen erreicht werden. Zahlreiche Fehlerquellen, welche im Zusammenhang mit einer unvollständigen Penetration des Versieglers stehen, werden hierdurch minimiert. Während bei konventionellen Prozessen teilweise Anpassungen in der Schichtstruktur vorgenommen werden, um eine tiefe Penetration zu erreichen, kann man sich von dieser Forderung bei der inneren Abdichtung lösen. Durch die individuell einstellbare Funktionsschichtdicke sind erstmals Lebensdauervorhersagen möglich, die einen Zugewinn an Produktions- und Qualitätssicherheit bedeuten. So können die Zuverlässigkeit der Produkte und deren Marktakzeptanz gestärkt und darüber hinaus neue Anwendungsmöglichkeiten erschlossen werden.

Trotz dieser Vorteile sind Methoden zur inneren Abdichtung thermisch gespritzter Schichten in der Fachliteratur nicht beschrieben. Dies hängt mit technologischen Fragestellungen hinsichtlich der Kontaminationsgefahr und der damit verbundenen Haftfestigkeitsprobleme zur darüber liegenden Beschichtung, dem physikalischen Anforderungsprofil an den Versiegler und der prozesstechnischen Umsetzung zusammen. So gilt es Stoffe einzusetzen, die grundsätzlich eine fehlerfreie Abdichtung ermöglichen und durch die erneute thermische Belastung nicht geschädigt werden. Dies allein schränkt das Spektrum potenzieller Dichtstoffe stark ein. Zusätzlich ist ein geeigneter Applikationsprozess zu entwickeln, der eine hinreichende Haftfestigkeit zwischen Grund- und Funktionsschicht gewährleistet.

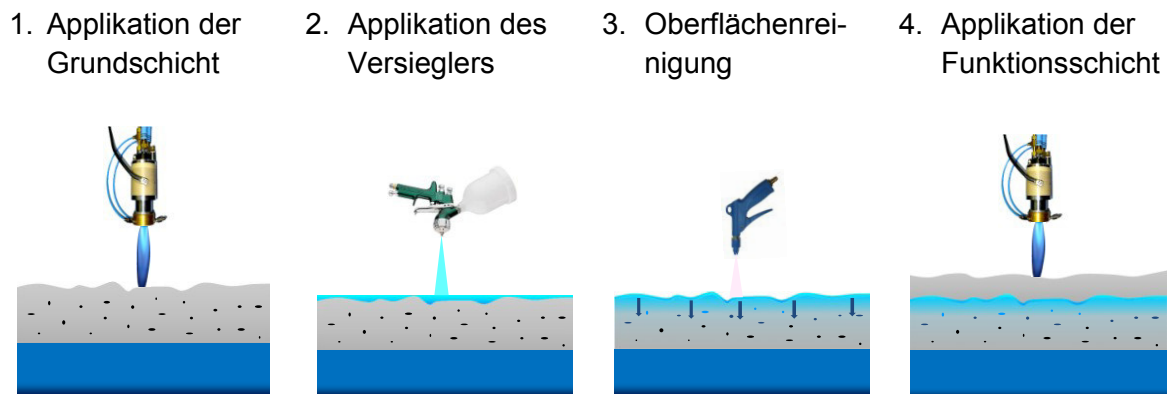
Allgemein ist das Anforderungsprofil für Dichtstoffe von thermisch gespritzten Schichten sehr vielfältig. Abhängig von der Anwendung wird eine definierte Funktionalität gefordert. Primär gilt es dabei, stets die Dichtheit zu garantieren. Diese kann durch verschiedene äußere Einflüsse und Beanspruchungen beeinträchtigt werden. Der häufigste Grund für die Verwendung von Dichtstoffen ist der Schutz vor korrosiven Einflüssen. Als sekundäre Einflüsse können thermische und mechanische Beanspruchungen angesehen werden, welche Schädigungen hervorrufen. Für eine fehlerfreie Abdichtung ist es notwendig, die Schwindung bei Aushärtung zu berücksichtigen. Schwindungsarme Systeme versprechen eine Reduzierung der Gefahr von Riss- und Hohlraumbildung. Um die Gefahr durch innere Spannungen, Schwindungen oder mechanischen Einflüsse zu reduzieren, sind elastisch aushärtende Systeme empfehlenswert. Die Wirksamkeit der Abdichtung kann zusätzlich durch Verwendung hydrophobierender Systeme verbessert werden. Um ein möglichst breites Anwendungsspektrum durch den Dichtstoff bedienen zu können, ist folgende Funktionalität erstrebenswert:

1. Erhöhte Temperaturbeständigkeit
2. Chemikalienbeständigkeit,
3. Elastische Aushärtung bei geringer Schwindung
4. Hydrophobierende Wirkung.

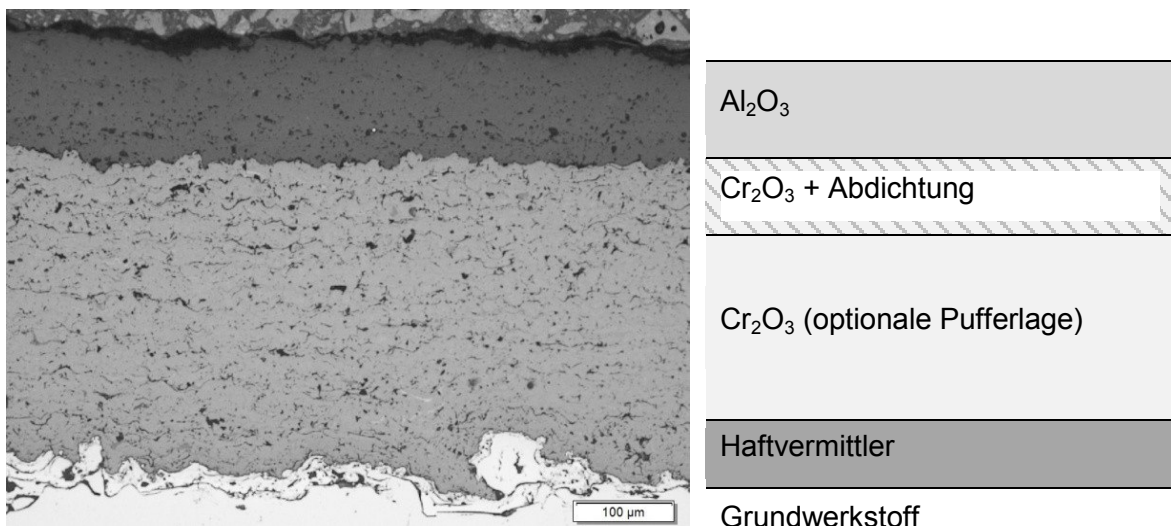
Für die innere Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten sind insbesondere silikonbasierte Dichtstoffe geeignet [Dom08, Mül04]. Sie erfüllen das geforderte physikalisch-chemische Eigenschaftsprofil, sind physiologisch unbedenklich und nicht toxisch. Silikonkautschuke und Silikonharzlösungen verfügen über eine herausragende Temperaturbeständigkeit von bis zu 300 °C bzw. 600 °C. Eine niedrige Viskosität (kleiner als 0,2 Pa\*s) ermöglicht die Applikation sehr dünner Schichten welche unter geringer Schwindung elastisch aushärten und gut haften. Dabei entstehen keine korrosiven Abspaltprodukte, die metallische Komponenten schädigen könnten. Die Verwendung dieser Stoffe steht im Einklang mit der REACH-Deklaration, welche eine Gefahrenstoffklassifizierung beinhaltet und als Richtlinie für betriebliche Anwender bindend ist [Prö11].

## 2.5 Eigene Vorarbeiten

Erste Voruntersuchungen belegen das enorme Potenzial der inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten. Ausgangspunkt war die Validierung der Prozessschritte (Abbildung 2). Dazu wurde auf eine Grundsicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ein RTV-2 Silikongel aufgetragen [Bro05]. Nach fünf Minuten Einwirkzeit wurde die Oberfläche mithilfe von Druckluft gereinigt. Direkt im Anschluss erfolgte die Applikation der Funktionsschicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ohne den Dichtstoff komplett auszuhärten. Durch die unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien konnte eine bessere optische Trennbarkeit im metallografischen Querschliff erreicht werden. Abbildung 3 zeigt einen Bereich guter mechanischer Verklammerung zwischen Grund- und Funktionsschicht. Dies gilt es für den gesamten Querschnitt sicher zu gewährleisten, was zusätzliche Entwicklungen bei den einzelnen Prozessschritten erfordert. Des Weiteren müssen materialspezifische und strukturelle Einflüsse geklärt werden.



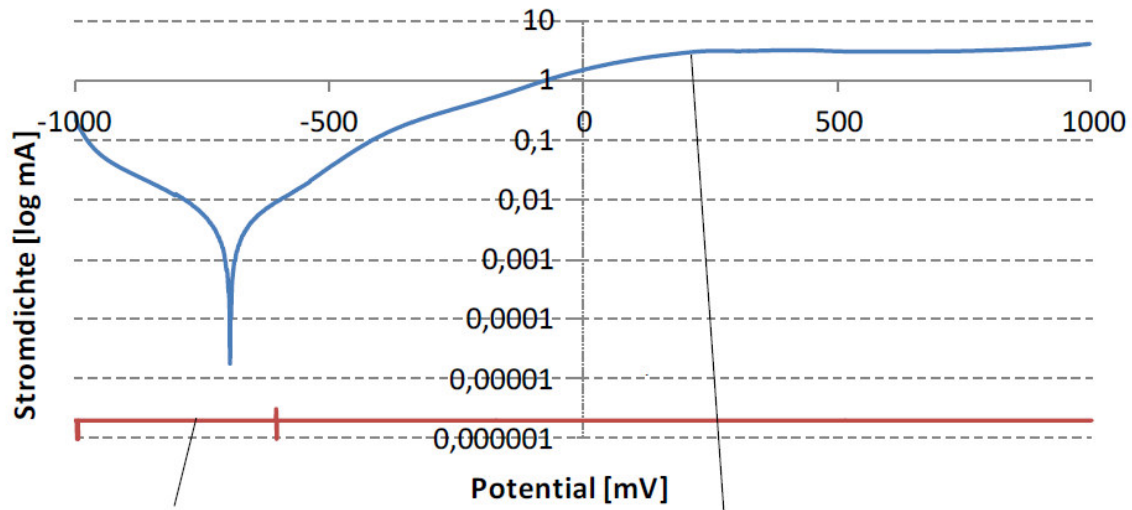
**Abbildung 2:** *Prinzipielle Prozesskette zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten*



**Abbildung 3:** *Querschliff abgedichtete Spritzschicht (die vorhandene Silikon-Abdichtung kann mit Hilfe der Lichtmikroskopie nicht visualisiert werden)*

Die Schutzfunktion der inneren Hydrophobierung wurde durch eine Dichtheitsprüfung mittels Stromdichte-Potenzialmessungen untersucht. Dabei konnte eine vollständige Dichtheit der Probe nachgewiesen werden. Der direkte Vergleich zu einer unbehandelten Probe zeigt die deutlichen Unterschiede (Abbildung 4). Während die abgedichtete Probe keinen Stromfluss zeigt, ist für die unbehandelte Probe der typische Verlauf bei Kontaktierung des Baustahls mit Elektrolytlösung nachweisbar. Mit der beschriebenen Vorgehensweise zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten wurden insgesamt zehn Proben hergestellt und untersucht. Dabei konnte für alle Proben der Dichtheitsnachweis erbracht werden. Der Nachweis für die Dichtheit mit einer Erfolgsquote von 100 % bestätigt das enorme Potenzial dieser alternativen Prozesskette. Durch Ver-

gleichsuntersuchungen mit industriell gefertigten und konventionell versiegelten Proben konnte gezeigt werden, dass das Kriterium einer vollständigen Dichtheit nur von rund 10 % der Proben erbracht wurde.



#### Abgedichtete Probe

- Elektrolyt dringt nicht durch die abgedichtete isolierende Keramikschiicht
- Dadurch wird der Stromkreis nicht geschlossen

#### Nicht abgedichtete Probe

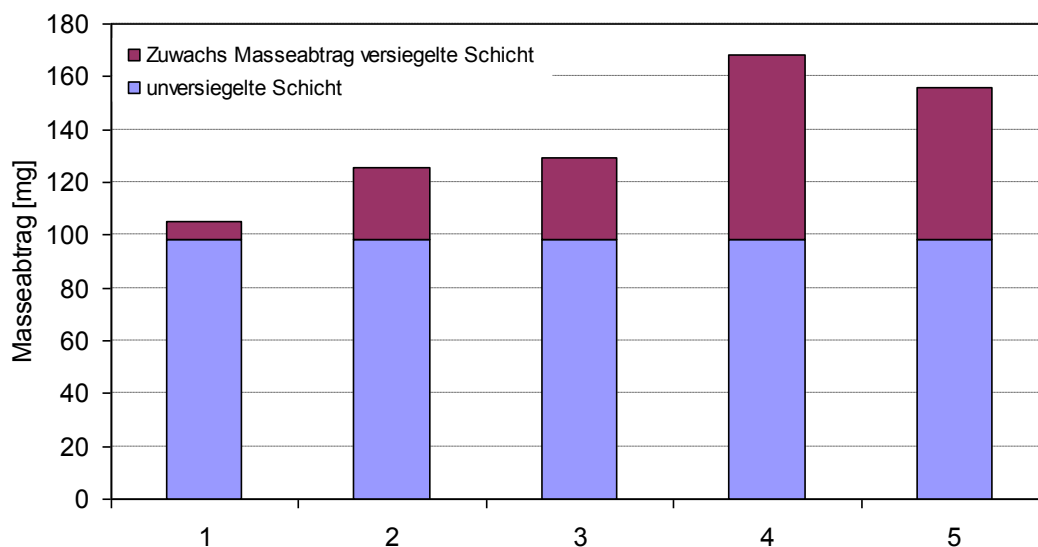
- Elektrolyt dringt durch Keramikschiicht bis zum Grundkörper (Baustahl) und kontaktiert diesen
- Dadurch wird der Stromkreis geschlossen und eine Stromdichte ist messbar

**Abbildung 4:** *Stromdichte-Potential-Kurven keramischer Spritzschichten mit und ohne innere Hydrophobierung*

Durch die Applikation der Beschichtung über der abgedichteten Zone besteht die Gefahr einer Beeinträchtigung der Haftfestigkeit. Bei den untersuchten APS-gespritzten Proben lag diese im Bereich von 10 bis 16 MPa. Für lichtbogengespritzte, austenitische Stähle konnten bis zu 40 MPa erreicht werden. Um die Haftfestigkeit weiter zu verbessern und diese gezielt beeinflussen zu können, ist im Rahmen des angestrebten Projektes vorgesehen, die ursächlichen Einflussparameter zu bestimmen und Parameterangaben für die Oberflächenbeschaffenheit und den Reinigungsprozess zu erarbeiten. Dazu werden neben Variationen der Oberflächenrauheit vor allem Methoden zur Dekontamination der Oberfläche mittels Druckluft-, Raket- oder Lösemiteileinsatz untersucht [Lec10].

Die Verlagerung der Abdichtung ins Innere der Beschichtung löst zudem das bestehende Problem der unmittelbaren Beeinflussung von Oberflächeneigenschaften. Dieser negative Einfluss konnte durch Vergleichsuntersuchungen an lichtbogengespritzten Edelstahlschichten (1.4404 (X2CrNiMo17-12-2), AISI 316L) nachgewiesen werden. Während die im Inneren hydrophobierten Proben Verschleißwerte wie die unversiegelte Variante auf-

wiesen, konnte bei konventionell versiegelten Proben eine deutliche Zunahme des Masseabtrags festgestellt werden. Durch die Einlagerung der Dichtstoffe im oberflächennahen Bereich entsteht eine Art Verbundwerkstoff mit geändertem Eigenschaftsprofil. Abhängig von der Penetrationstiefe und dem Versiegler-System wurde ein Anstieg des Verschleißabtrags um bis zu 70 % festgestellt (Abbildung 5). Verlässliche Aussagen zu den Verschleißseigenschaften konventionell versiegelter Proben sind somit nicht möglich. Zudem ist von einer gradierten Tiefenabhängigkeit auszugehen. Durch die innere Hydrophobierung ließen sich derartige komplexe Wechselwirkungen und Eigenschaftsänderungen im Oberflächenbereich des Spritzschicht-Versiegler-Verbundes von vornherein ausschließen.



**Abbildung 5:** *Abrasives Verschleißverhalten konventionell versiegelter 316L-LiBo-Spritzschichten (1, 2 und 3 lösemittelbasiert; 4, 5 lösemittelfreie 1K-Systeme)*

Auf Basis der Vorarbeiten kann zusammengefasst werden, dass die innere Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten zu einer erheblichen Verbesserung der Qualität und des Eigenschaftsprofils führt. Daraus resultiert eine signifikante Steigerung der Gebrauchseigenschaften beschichteter Bauteile. Systematische Untersuchungen zur Optimierung der individuellen Strategien stehen jedoch noch aus.

## 2.6 Thermisches Spritzen nach DIN EN 657

Im Rahmen dieses Projektes werden metallische und keramische Schichten mittels der Verfahren des Thermischen Spritzens appliziert. Diese werden anschließend durch Versiegler-Systeme hydrophobiert, wobei die spezifisch ausgeprägte Porosität gefüllt wird.

Im Allgemeinen versteht man unter Thermischem Spritzen Beschichtungsverfahren, bei denen entsprechende Spritzzusatzwerkstoffe in Partikel- oder Drahtform gezielt erwärmt,

teilweise oder vollständig geschmolzen und über geeignete Düsenkonturen kontinuierlich beschleunigt werden. Dabei unterscheiden sich die Technologien des Thermischen Spritzens im Wesentlichen in der Erzeugung ihrer Primärenergie. Im Rahmen dieser Arbeit kommen verschiedene Verfahren zum Einsatz:

1. Drahtlichtbogenspritzen
2. Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Draht oder Pulver (HVOF)
3. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Jede dieser Technologien kann innerhalb ihrer Parameter entsprechend der Beschichtungsaufgabe angepasst bzw. modifiziert werden. Die zur Anwendung kommenden Spritztechnologien werden nachfolgend kurz beschrieben.

### Drahtlichtbogenspritzen

Laut DIN EN 657 werden beim Lichtbogenspritzen zwei drahtförmige Spritzzusatzwerkstoffe gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung in einem Lichtbogen abgeschmolzen. Die entstehenden Schmelzpartikel werden mit Hilfe eines Zerstäubergases, wie beispielsweise Druckluft, in Richtung Substrat beschleunigt [DIN657].

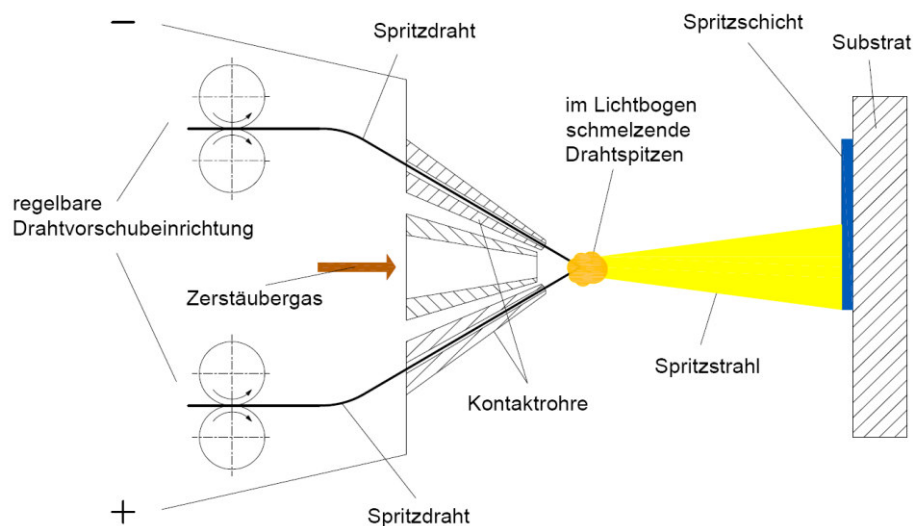
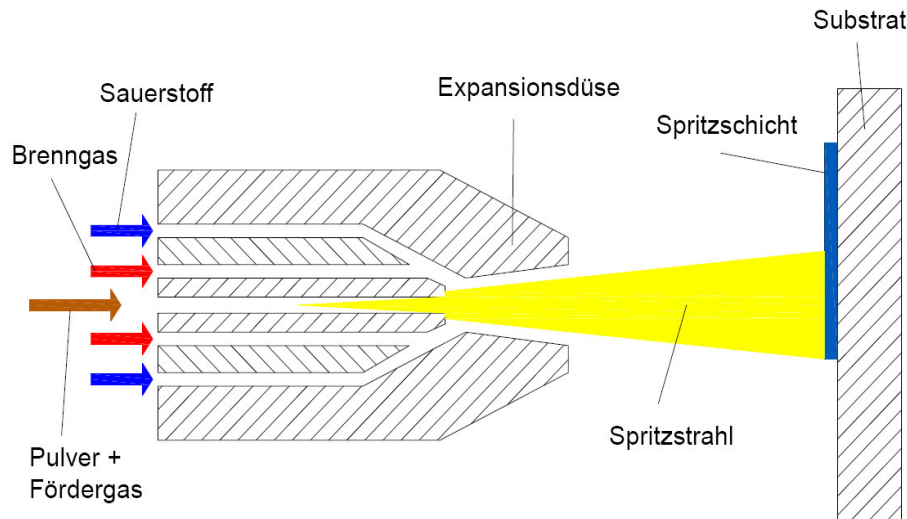


Abbildung 6: Drahtlichtbogenspritzen

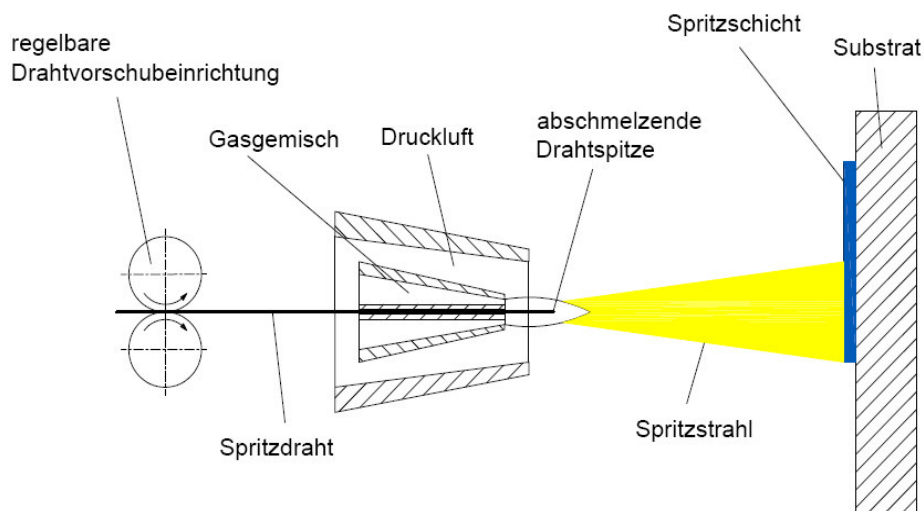
## Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit Draht oder Pulver



**Abbildung 7:** Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen erfolgt eine kontinuierliche Verbrennung von Gas und Sauerstoff innerhalb einer Brennkammer. Der so erzeugte Druck wird in Verbindung mit einer nachgeordneten Expansionsdüse zur Erzeugung einer hohen Strömungsgeschwindigkeit im Gasstrahl genutzt. Die Spritzzusatzwerkstoffe werden in den Hochgeschwindigkeitsstrahl injiziert. Die Partikelphase erfährt eine kontinuierliche Beschleunigung und Erwärmung. Als Brenngase kommen Acetylen, Ethen, Propan, Propylen, Methylacetylen-Propadien und Wasserstoff zum Einsatz. Alternativ können auch flüssige Brennstoffe wie Diesel oder Kerosin verwendet werden [DIN657].

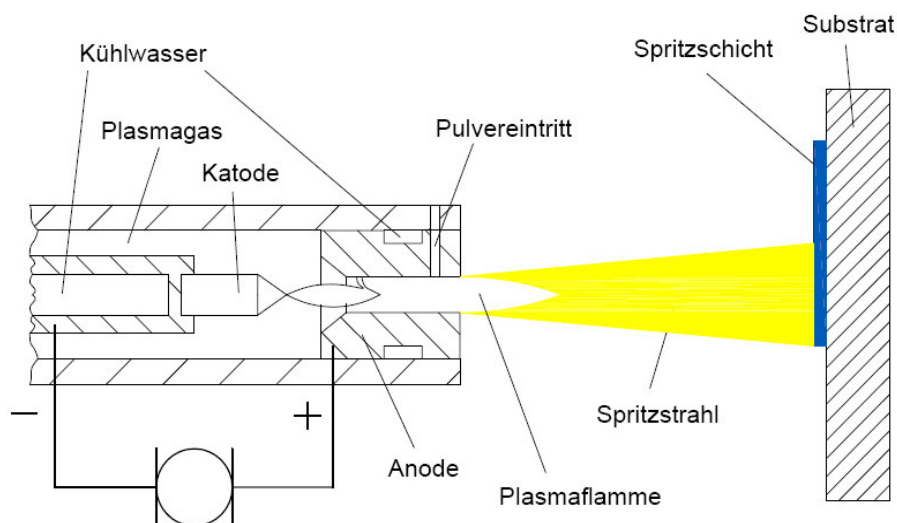
Laut DIN EN 657 wird beim Drahtflammspritzen ein drahtförmiger Spritzzusatzwerkstoff in eine Brenngas-Sauerstoffflamme geführt und in dieser kontinuierlich abgeschmolzen. Die entstehenden Partikel werden mit Hilfe eines Zerstäubergases, z.B. Druckluft, in Richtung Substrat beschleunigt. Als Brenngase kommen vor allem Acetylen, Propan und Wasserstoff zum Einsatz. Die Spritzzusatzwerkstoffe können ebenfalls in Form von Stäben oder Schnüren verwendet werden.



**Abbildung 8:** Drahtflammspritzen

### Atmosphärisches Plasmaspritzen

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen werden die Spritzzusatzwerkstoffe durch einen Plasmastrahl erwärmt, an- oder aufgeschmolzen und beschleunigt. Das pulverförmige Material wird dem Plasmastrahl innerhalb (interne Zufuhr) oder außerhalb (externe Zufuhr) der Düse mit Hilfe eines Trägergases beigegeben. Das Plasma wird durch einen brennenden Lichtbogen zwischen Elektrode und Düse erzeugt, wobei die Elektrode als Katode und die Düse als Anode fungieren. Die Plasmagase werden teilweise oder vollständig ionisiert und erzeugen durch thermische Expansion die Geschwindigkeit des aus der Düse austretenden Plasmastrahls. Als Prozessgase werden Argon, Wasserstoff, Helium und Stickstoff sowie deren Gemische verwendet [DIN657].



**Abbildung 9:** Atmosphärisches Plasmaspritzen



## 2.7 Substratvorbereitung nach DIN EN 13507

Je nach Verwendungszweck der Beschichtung und dem Ausgangszustand der Substrate kommen unterschiedliche Verfahren der Vorbereitung zum Einsatz, welche in DIN EN 13507 beschrieben werden. Ziel der Behandlung ist die Erstellung einer technisch reinen Bindefläche. Für das Erreichen einer hohen Haftzugfestigkeit ist die Einstellung einer definierten Rauheit von entscheidender Bedeutung [DIN135].

Zum Entfetten und abschließenden Reinigen der Oberfläche erfolgt ein Tauchbad in organischen Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Ethanol. Gleichzeitig wird ein Ultraschallverfahren angewendet, um mögliche Einschlüsse und Strahlrückstände mechanisch zu entfernen. Anschließend erfolgt eine Spülung und Trocknung des Substrates.

Das Strahlen stellt ein geeignetes Vorbehandlungsverfahren dar, wobei die zu beschichtenden Oberflächen aufgeraut, aktiviert und vergrößert werden. Das Ergebnis dieses Vorgangs ist von folgenden wesentlichen Parametern abhängig:

1. Strahlzeit
2. Abstand
3. Winkel
4. Teilchengeschwindigkeit
5. Art und Korngröße des Strahlmittels
6. Verschleißzustand des Strahlmittels

Durch die Variation von Prozessgrößen und Zusatzstoffen entstehen unterschiedliche Oberflächenprofile. Als Strahlmittel kommen beispielsweise Korund, Glaskugeln, Stahlkugeln oder Trockeneispartikel zum Einsatz. Die Verwendung von Korund in verschiedenen Korngrößen ermöglicht die Bearbeitung von Werkstoffen mit hoher Härte und Zähigkeit. Hierbei kann die gewünschte Rauheit gezielt eingestellt werden. Die Oberfläche wird jedoch stark mit Strahlpartikeln kontaminiert und kann unter Umständen nicht vollständig gereinigt werden. Das Trockeneisstrahlen bietet eine rückstandsfreie Alternative, welche jedoch nur zum Entfernen bestimmter Verunreinigungen oder zum Entgraten geeignet ist. Eine Oberflächenbehandlung mit dem Ziel der Erzeugung einer definierten Rauheit ist für zähe bzw. harte Werkstoffe, ist mit diesem Verfahren nicht praktikabel.

## 2.8 Beurteilung von thermisch gespritzten Schichten

Unabhängig vom angewendeten Verfahren und den eingesetzten Werkstoffen sind thermisch gespritzte Schichten mehr oder weniger heterogen, anisotrop, mikrorissig und mikroporös. Die Beschreibung der Merkmale erfolgt in DIN EN ISO 14923 [DIN14923]. Das Haften der Spritzwerkstoffe wird im Allgemeinen durch mechanische Verklammerung und Verankerung der erkaltenden und schrumpfenden Partikel sowie durch physikalische Haftvorgänge wie Kohäsion und Adhäsion erreicht.

Maßgeblich für die Qualität von thermisch gespritzten Schichten sind:

1. Haftzugfestigkeit,
2. Porosität,
3. Eigenspannungsanteil sowie
4. Oxidationsgrad.

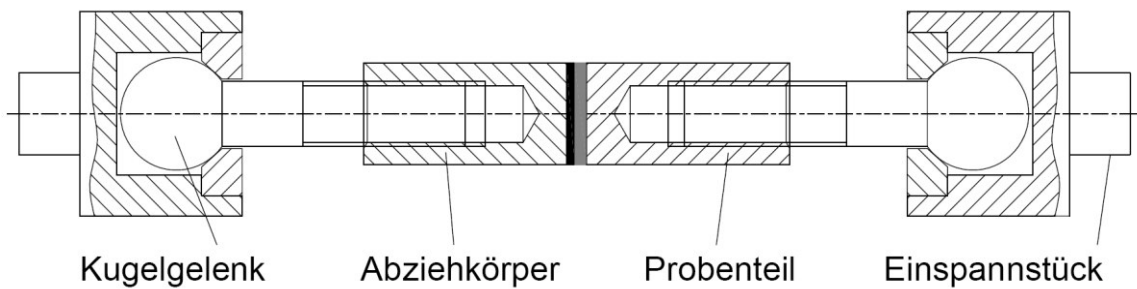
Für den späteren Einsatz der Beschichtung können neben technologischen Eigenschaften wie Verschleißfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit und Bearbeitbarkeit vor allem physikalische Eigenschaften wie Härte, Haftfestigkeit und elektrische sowie thermische Leitfähigkeit von Bedeutung sein.

Im Rahmen dieser Arbeit wird besonderes Augenmerk auf die Hafteigenschaften der metallischen Schichten auf dem Substrat aus Hochleistungspolymer gelegt. Zu diesem Zweck erfolgt, zusätzlich zur optischen Begutachtung mittels metallografischer Präparation, die Ermittlung der Haftzugfestigkeit der Beschichtung auf Grundlage des Stirnzugversuches. Das entstehende Spannungsbild soll ebenfalls untersucht werden. Hierbei kommen Verfahren zur Eigenspannungsermittlung dünner Schichten zum Einsatz.

### 2.8.1 Ermittlung der Haftzugfestigkeit (DIN EN 582)

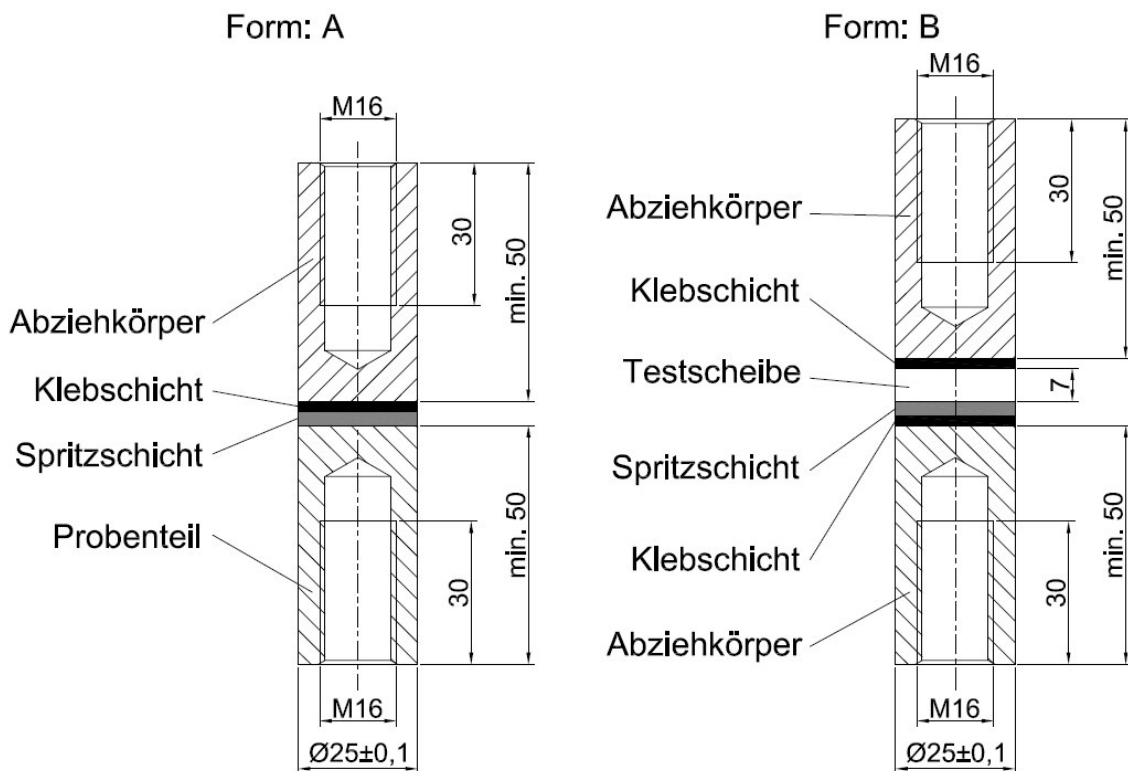
Zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit ( $R_H$ ) von thermisch gespritzten Schichten wird der sogenannte Stirnzugversuch angewendet. Das Verfahren gibt Aufschluss über die Schichtfestigkeit bzw. Haftung der Spritzschicht auf dem Grundwerkstoff. Der im Versuch ermittelte Kennwert ergibt sich aus dem Quotienten der aufgetragenen Höchstkraft  $F_m$  und dem Probenquerschnitt an der Bruchfläche.

Zur Durchführung wird eine Zugprüfmaschine nach DIN EN 10002-2 mit einer Vorrichtung für zentrisches Einspannen und Beanspruchen der Proben verwendet. Abbildung 10 zeigt die Anordnung im Schnittbild.



**Abbildung 10:** *Eingespannte Probe in der Prüfvorrichtung*

Die Substrate sind laut DIN in den Probenformen A oder B sowie in den Durchmessern 25 mm bzw. 40 mm einsetzbar. Bei Verwendung von Form A wird das Probenteil mit applizierter Spritzschicht auf der Stirnseite mit einem Abziehkörper verklebt. Form B besteht aus einer einseitig beschichteten Testscheibe. Die Fixierung erfolgt hier beidseitig an der Abziehvorrichtung mittels Klebstoff. Abbildung 11 zeigt die Probenformen A und B im vorbereiteten Zustand.



**Abbildung 11:** *Testanordnung und Klebung für Probenform A und B*

Bei der Anfertigung der Proben ist zur Vermeidung von Biegebeanspruchungen für eine zylindrische Verklebung zu sorgen. Die Probenachse muss rechtwinklig zur beschichteten

Stirnseite liegen. Im Rahmen dieser Arbeit kommen Testscheiben der Form B mit einem Durchmesser von 25 mm zum Einsatz.

Pro Versuch erfolgt die Prüfung von mindestens drei Proben aus demselben Spritzzyklus. Diese werden in die Zugprüfmaschine momentfrei eingespannt und gleichmäßig bis zum Bruch beansprucht. Der Anstieg der Zugkraft je Sekunde soll  $1000 \pm 100$  N nicht überschreiten.

Im Rahmen der Auswertung wird der Probendurchmesser auf 0,1 mm genau bestimmt und die Haftfläche errechnet. Um relevante Ergebnisse zu erhalten, muss der Bruch zwischen Substratoberfläche und aufgetragener Beschichtung oder innerhalb der Spritzschicht erfolgen. Der statistische Mittelwert der Haftzugfestigkeit  $R_H$  wird berechnet [DIN582].

### **2.8.2 Dichtheitsprüfung (Stromdichte-Potential-Messung DIN 50918)**

Die Ziele von elektrochemischen Korrosionsuntersuchungen sind laut DIN vornehmlich:

1. die Untersuchung der Potentialabhängigkeit von Korrosionsreaktionen unter elektrochemisch definierten Bedingungen,
2. die Ermittlung von Art und Geschwindigkeit der Korrosion und ihrer Teilreaktionen in Abhängigkeit von elektrochemischen Größen,
3. die Aufklärung von Reaktionsmechanismen der elektrochemischen Korrosion,
4. Ermittlung von elektrochemischen Größen, insbesondere der Elektrodenpotentiale, in praktischen Systemen, zur Feststellung, ob eine Gefährdung durch Korrosion oder ob ein elektrochemischer Schutz vorliegt [DIN50918].

Die Varianten des Versuchsaufbaus zur Durchführung der notwendigen Messungen werden in der Norm für Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen (DIN 50918) beschrieben. Unter Verwendung eines speziellen Schichtaufbaus kann das Verfahren auch zur qualitativen Beurteilung der Dichtheit von Versiegelten thermisch gespritzten Beschichtungen herangezogen werden. So wird beispielsweise ein metallisches Substrat zunächst durch eine keramische Beschichtung elektrisch isoliert. Auf der keramischen Grundschicht wird eine metallische Deckschicht appliziert. Beide Lagen des Schichtsystems weisen eine spezifische Porosität auf. Durch Anwendung eines Versieglerpräparates wird die offene Porosität geschlossen. Der Erfolg der Versiegelung kann nun anhand einer Stromdichte-Potential-Messung festgestellt werden. Ist die Abdichtung vollständig, ist das Elektrolyt nicht in der Lage die Isolationsschicht zu durchdringen. Ist die Versiegelung hingegen

fehlerhaft, gelangt das Elektrolyt auf die Substratoberfläche und ermöglicht die Aufzeichnung einer charakteristischen Stromdichte-Potential-Kurve.

### **2.8.3 Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227)**

Eine standardisiertes Verfahren zur Überprüfung der Funktionalität von Korrosionsschutzbeschichtungen ist die neutrale Salzsprühnebelprüfung (NSS) [DIN9227]. In einer abgeschlossenen Kammer wird unter konstanter Temperatur eine 5%ige Natriumchlorid-Lösung zerstäubt und auf diese Weise eine definierte korrosive Atmosphäre erzeugt. Der Test eignet sich besonders zum Nachweis von Schwachstellen, wie Poren und anderen Schäden, in metallischen und organischen Beschichtungen sowie anodischen Oxid- sowie Umwandlungsschichten. Durch die Anwendung des Verfahrens können Rückschlüsse auf den Erfolg der Versiegelung von thermisch gespritzten Schichten gezogen werden.

Der Test erfolgt innerhalb eines vordefinierten Zeitrahmens bzw. bis ein ausreichender Differenzierungsgrad zwischen den einzelnen Prüfkörperchargen erreicht ist. Die Ergebnisse werden auf Grundlage der zu beobachtenden Rostbildung sowie der Unterkorrosion im Interfacebereich (lichtmikroskopischer Querschliff) zusammengestellt [DIN9227].

### **2.8.4 Verschleißprüfung Rubber Wheel (ASTM G65)**

Der Abrasionswiderstand bzw. die Abrasivität von Verschleißschutzbeschichtungen kann unter trockenen Bedingungen durch den Rubber-Wheel-Test (Trockener Dreikörperabrasivverschleiß) nach ASTM G65 ermittelt werden. Bei diesem Verfahren wird die zu überprüfende Probe mit definierter Prüfkraft stirnseitig auf ein rotierendes Reibrad gepresst. Die Einleitung des Abrasivguts (Quarzsand) zwischen Probe und Reibrad erfolgt kontinuierlich über eine Düse. Je nach eingestellten Prüfparametern können sehr große Beanspruchungen auf den Prüfkörper erzeugt werden. Das Verfahren eignet sich somit auch für Auftragschweißungen von Hartstoffschichten (Hartmetalle, Verschleißschutzschichten, Werkzeugstähle, gehärtete oder vergütete Werkstoffe, PM-Werkstoffe etc.). Bei der Auswahl von Prüfdauer und -kraft ist die resultierende Wärmeentwicklung sowie deren Effekte auf die zu prüfenden Werkstoffe zu berücksichtigen [ASTM65].

## **3 Innere Hydrophobierung**

### **3.1 Methodischer Ansatz**

Das Ziel des AiF-geförderten Projektes IGF 18.153 B ist die beschichtungsgerechte Entwicklung eines Verfahrens zur inneren Hydrophobierung (wasserabweisende Versiegelung) thermisch gespritzter Schichten. Dieses soll ergänzend zur in der Praxis etablierten Methode der konventionellen Oberflächenversiegelung realisiert werden. Eine nachträgliche Versiegelung wird nur durchgeführt, wenn eine Optimierung der Beschichtung hinsichtlich ihrer Dichtigkeit prozess- oder werkstofftechnisch nicht möglich bzw. zu kostenintensiv ist. Die Herausforderung besteht in der Qualifizierung geeigneter Dichtstoffe, welche einerseits die innere Haftung der Schicht sicherstellen und andererseits trotz thermischer Beanspruchung im nachfolgenden Beschichtungsschritt ihr Eigenschaftsprofil erhalten. Forschungsbedarf ergibt sich hinsichtlich der ganzheitlichen Entwicklung des Dichtverfahrens zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten. Im Projekt wird das Eigenschaftsprofil kommerzieller Versieglerpräparate in Bezug auf Viskosität und thermische Anforderungen im Verarbeitungsprozess sowie der späteren Beanspruchung im Lebenszyklus des Bauteils untersucht. Auf dieser Datenbasis erfolgt die Auswahl geeigneter Produkte zur Umsetzung der inneren Hydrophobierung. Im folgenden Schritt werden verschiedene Varianten des Applikationsprozesses entwickelt. Im Mittelpunkt der Untersuchung stehen die geforderten Grundfunktionen einer versiegelten Beschichtung, d. h. Dichtigkeit, mechanische Belastbarkeit (innere Haftung) sowie thermische und chemische Beständigkeit.

### **3.2 Vorbetrachtungen**

#### **3.2.1 Analyse und Einordnung der Versieglerpräparate**

Die Umsetzung der inneren Hydrophobierung erfolgt unter Verwendung kommerzieller Versiegler. Die industriell meistgenutzten Systeme basieren auf Polymeren, wie zum Beispiel Silikone, Fluoropolymere, Epoxidharze und Methacrylate, welche als ein- oder zweikomponentige Produkte angeboten werden. Für höhere Einsatztemperaturen kommen häufig silanbasierte Versiegler zur Einlagerung von Siliciumdioxid als Dichtstoff zum Einsatz. Aufgrund der gefahrlosen Handhabung sind lösemittelfreie Präparate zu bevorzugen. Je nach Abbindemechanismus wird nach der Applikation des Versieglers eine Wärmebehandlung durchgeführt. Die praxisnahe Untersuchung und Entwicklung des Verfahrens erfolgt anhand eines typischen Schichtsystems aus der Industrie. NiAl 95/5 ist ein

---

häufig verwendeter Grundschichtwerkstoff [Cul08], welcher mit Hilfe des wirtschaftlichen Drahtlichtbogenspritzens verarbeitet wird. Neben hervorragenden Hafteigenschaften bietet das Werkstoffsystem einen sehr guten Korrosionsschutz [Bol12], welcher durch eine Versiegelung optimiert werden kann. Typische Deckschichten aus Keramiken wie bspw. Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entstehen unter Verwendung des atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) [Tao10].

Eine oberflächenversiegelte Beschichtung stellt eine komplexe Verbindung von mindestens zwei Werkstoffen mit unterschiedlichen Eigenschaften dar. Ein Teil des Dichtwerkstoffes dringt in das Porennetzwerk ein und füllt dieses nach dem Abbindevorgang aus. Je nach Charakteristik des Versieglerpräparates, der Beschichtung sowie des Applikationsprozesses entsteht auf der Oberfläche eine geschlossene Lage mit bestimmter Stärke. Aus Vorversuchen geht hervor, dass dieser Layer für eine erfolgreiche Überbeschichtung so dünn wie möglich gehalten werden sollte. Der Auftrag mittels Schaumrolle stellt hierfür ein geeignetes Verfahren dar. Alternative Applikationsverfahren, wie das Tauchen und der anschließende Abtrag überschüssigen Versieglerpräparates mittels Druckluft, erbrachten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Das Eigenschaftsprofil des entstandenen Werkstoffverbundes bestimmt das weitere Vorgehen zur Realisierung einer Deckschicht, wobei der unmittelbar an der Oberfläche befindliche Versiegler eine besondere Rolle einnimmt. An diesem Punkt fließen wesentliche Erfahrungen aus zurückliegenden Projekten zur Beschichtung von verstärkten und unverstärkten Polymeren mit Hilfe der Verfahren des Thermischen Spritzens in die Untersuchung ein [Wie13]. Eine direkte Beschichtung von Kunststoffoberflächen mit Hilfe von hochkinetischen Verfahren bzw. unter Einwirkung hoher Prozesstemperaturen ist nicht zielführend. Die Entstehung von Verbrennungsprodukten bedingt eine ungenügende Haftung. Die eingebrachten thermisch induzierten Eigenspannungen können zu einer teilweisen oder vollständigen Delamination des applizierten Werkstoffes führen [Wie13].

Als Basis für die Umsetzung der inneren Hydrophobierung werden kommerzielle Versieglerprodukte verwendet. In der ersten Phase des Projektes wurden 8 Präparate hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften (Differential Scanning Calorimetry DSC, Thermogravimetrische Analyse TGA) untersucht. Nach Einbindung der Firma JELN Imprägnierung GmbH in den projektbegleitenden Ausschuss konnte diese Matrix um 16 weitere Versieglervarianten ergänzt werden. Es wurden Produkte aus den Gruppen der Silikone, Fluoropolymere, Epoxidharze und Methacrylate sowie silanbasierte Systeme verwendet (Wacker Silgel 613; Dyneon PTFE Dispersion TF 5033Z; Dyneon PFA 6900GZ; Dyneon Fluoroplastic THV 340Z; PMMA Monomerlösung Praxair 9001.1-0,6; HTK Ultrabond 100,

TPH Hydropox EP1, JELN-Nano-Seal 120; 190; 500; JELN Zwei-Komponenten Epoxidharz JB9 2K - LT).

Die Versieglerprodukte unterscheiden sich grundlegend in Viskosität und thermischem Anforderungsprofil. Zunächst müssen die Werkstoffsysteme einzelnen Prozessrouten zugeordnet werden. Entscheidend sind hierbei sowohl die Handhabung bzw. die Verarbeitungseigenschaften der Versieglerpräparate als auch die Eigenschaften der abgeordneten Endprodukte. Vorbereitend wird die Schmelz- sowie die Zersetzungstemperatur der abgeordneten Versiegler mittel DSC- und TGA-Untersuchung festgestellt (Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Ergebnisse der DSC und TGA Untersuchung für die Versieglerhauptgruppen

System	Versiegler	Schmelztemp. (DSC)	Zersetzungtemp. (TGA)
Epoxidharz	HTK Ultra Bond 100 (1-K)	-	330 °C
	TPH HYDROPOX EP1 (2-K)	-	250 °C
	JB9 2K – LT	-	320 °C
Fluoroplast	THV 340Z (Dispersion)	145 °C	450 °C
	PFA 6900GZ (Dispersion)	319 °C	480 °C
	PTFE TF 5033Z (Dispersion)	320 °C	500 °C
Acrylglas (PMMA)	Siegler 9000.1	-	150 °C
Silikon	Wacker Silgel 613	-	320 °C



System	Versiegler	Schmelztemp. (DSC)	Zersetzungtemp. (TGA)
Jeln Nano-Seal 1-K (Lösemittel)	500	-	550 °C
	500-A	-	550 °C
	120	-	270 °C
	190 K	-	250 °C

Abbildung 12 zeigt das Masse-Temperatur-Diagramm der TGA-Untersuchung von „Wacker Silgel 613“, ein additionsvernetzendes zweikomponentiges System (RTV-2) mit einer Topfzeit von über 30 Minuten. Die thermische Zersetzung beginnt ab ca. 320 °C.

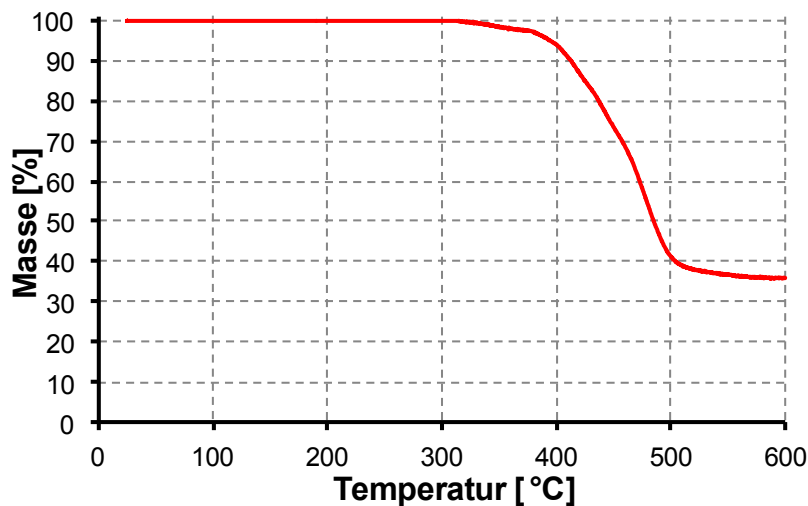
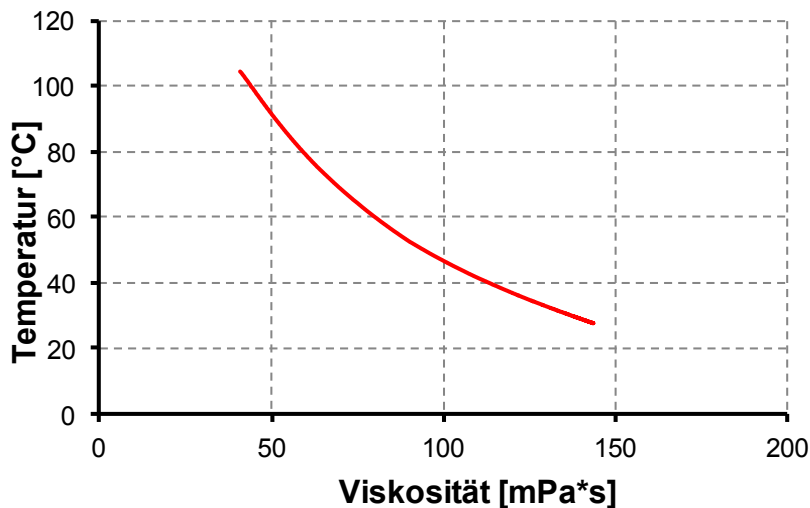


Abbildung 12: TGA Analyse Wacker Silgel 613

Das Verhalten und die Eignung von nicht abgebundenen Präparaten sind im praktischen Versuch zu ermitteln. Bei der Applikation der Dichtstoffe wird ein gewisser Teil in das Porennetzwerk der Schicht eingelagert. Die Vorgehensweise führt zur Ausbildung eines Oberflächenfilmes. Dieser soll bei den während des Beschichtungsprozesses noch ungebundenen Systemen durch die auftreffenden Partikel verdrängt und durch die eingebrachte Prozesswärme eine Aushärtungsreaktion initiiert werden. Hauptanforderung für diese Variante der „Inneren Versiegelung“ ist ein spezielles Viskositätsprofil. Das Präparat wird in das Porennetzwerk der Grundbeschichtung eingebracht. Im folgenden Überbeschichtungsprozess erfährt die gesamte Anordnung einen Erwärmungs- und Abkühlvorgang (Prozesswärme). Zudem wirken die kinetische Energie der Partikel sowie die hochdynamische Trägergasströmung auf die Oberfläche ein. Die Viskosität des Versieglerpräparates darf hierbei einen kritischen Wert nicht unterschreiten, da die Gefahr eines Aus-

tritts des Versieglermediums und in Folge dessen einer unzureichenden Abdichtung bestehen.

Abbildung 13 zeigt die temperaturabhängige Viskosität von „Wacker Silgel 613“ (Vibro Viscometer SV-10 der Fa. AND A&D Company, Limited).

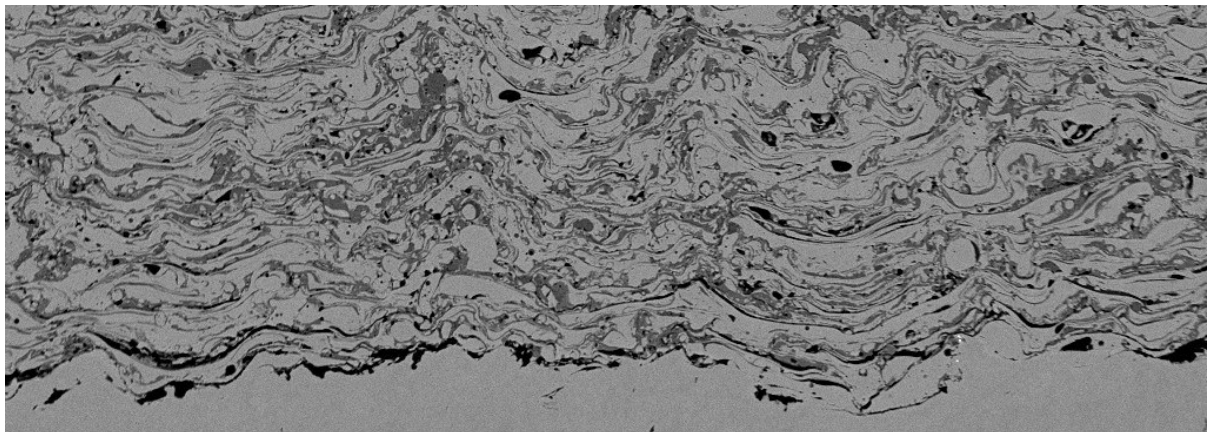


**Abbildung 13:** Viskositätsmessung Wacker Silgel 613

Für die praktische Versuchsreihe werden Rundproben ( $\varnothing$  4 cm) mit einer 30  $\mu$ m dicken lichtbogengespritzten Grundsicht aus 1.4430 (E316L) hergestellt. Die Abdichtung erfolgt im erkalteten Zustand mit einer Schaumrolle. Bei der anschließenden Beschichtung werden die Proben vertikal befestigt. Beim Epoxidharzsystem und Methacrylat kommt es zum Abtropfen des Versieglers. Die Ursache hierfür liegt in der Absenkung bzw. grundsätzlich geringen Viskosität begründet, bei gleichzeitiger Einwirkung kinetischer Energie. Beim silikonbasierten Dichtstoff kann dies nicht festgestellt werden. Die erneute Beschichtung erfolgt bis auf ein Endmaß von etwa 500  $\mu$ m Gesamtschichtdicke.

Bei den Dispersionssystemen ist nur für Dyneon Fluoroplastic THV 340Z eine Deckschichtausbildung mittels Lichtbogenspritzens möglich. Dies ist auf den niedrigen Schmelzpunkt im Vergleich zu den Alternativprodukten zurückzuführen. Aufgrund dessen kann unter Einwirkung der Prozesswärme der thermoplastische Werkstoff erschmolzen werden, wodurch die Spritzzusatzwerkstoffpartikel den dünnen Film durchdringen können. Bereits in dieser frühen Phase des Projektes wird deutlich, dass die Möglichkeit der Überbeschichtung auf nicht abgebundenem Versiegler mit einer erheblichen Einschränkung der Auswahl an Versieglerpräparaten verbunden ist.

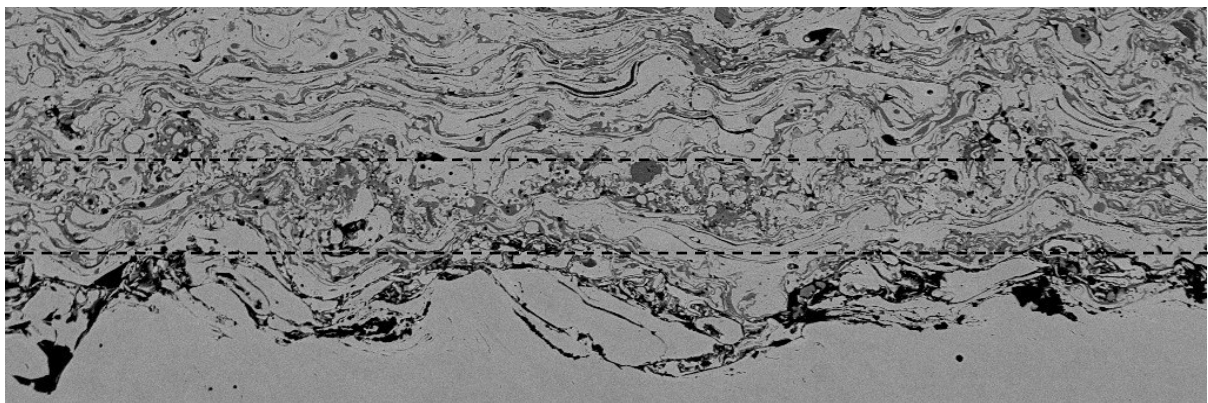
In Abbildung 14 sind die zu beobachtenden Effekte am Beispiel des silikonbasierten Versieglers „Wacker Silgel 613“ im Querschliff der Beschichtung dargestellt.



BSD 25.00 kV 200 X WD = 16 mm

20  $\mu$ m

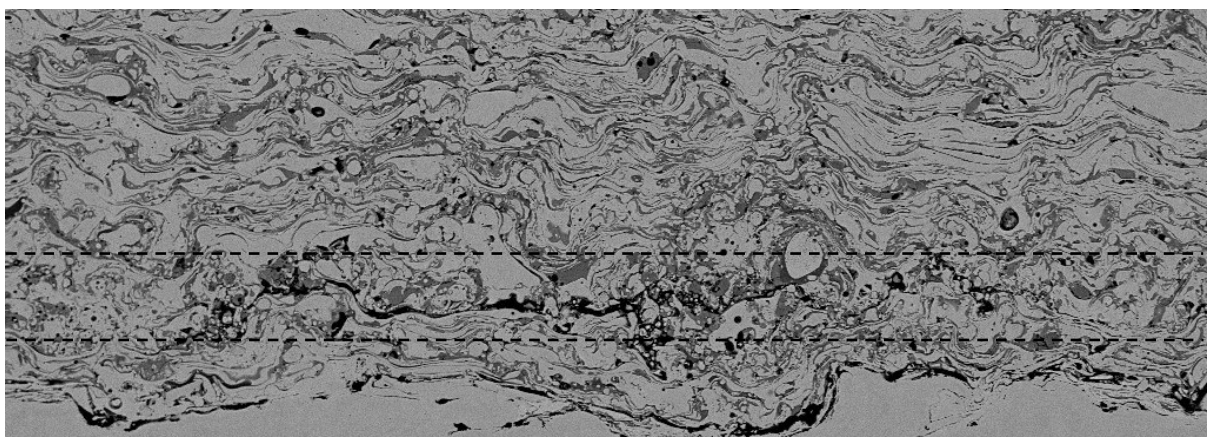
a) unbehandelt



BSD 25.00 kV 200 X WD = 16 mm

20  $\mu$ m

b) Dichtstoff flüssig



BSD 25.00 kV 200 X WD = 16 mm

20  $\mu$ m

c) Dichtstoff ausgehärtet

**Abbildung 14:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Dichtzone (gestrichelt: Bereich der Abdichtung).

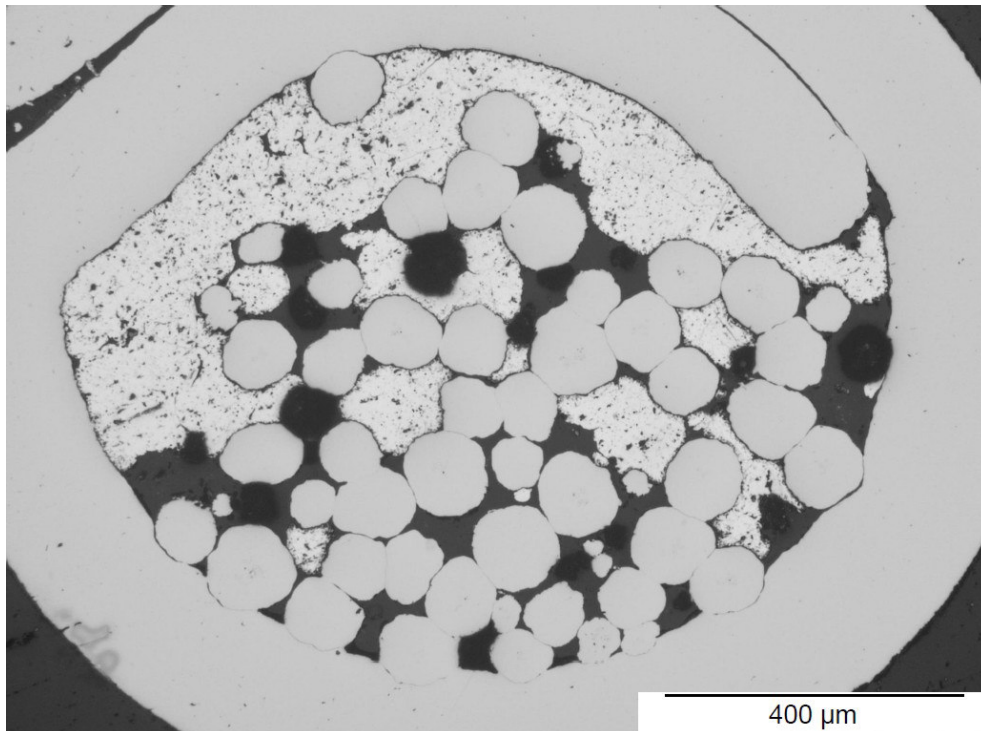
Die Schichtmikrostruktur wird an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht. Für die unbehandelten Proben können keine Störungen im Aufbau der Schichtstruktur festgestellt werden. Für die auf nicht abgebundenem Dichtstoff beschichtete Variante (Abbildung 14 b) sind im Bereich der Dichtzone vermehrt rund eingeformte Partikel sichtbar, welche darauf hindeuten, dass die schmelzflüssigen Spritzzusatzwerkstoffpartikel den Silikonfilm nicht vollständig durchdringen. Die Schichtstruktur liegt geschlossen vor und weist keine zusätzlichen Fehlstellen auf. Bei der Probe mit ausgehärtetem Versiegler können Bereiche mit Bindungsdefekten (Abbildung 14 c) zur Dichtzone nachgewiesen werden.

### 3.2.2 Beschreibung des Schichtaufbaus (Spritzzusatzwerkstoffe)

Zur Umsetzung der „Inneren Hydrophobierung“ erfolgt die Applizierung einer Grundschicht, welche als Träger für das Versieglermedium fungiert. Die mit dem Dichtwerkstoff infiltrierte Lage wird durch mindestens eine Überbeschichtung ergänzt, wodurch ein komplexes Schichtsystem entsteht. Die Realisierung und Untersuchung des neuen Verfahrens erfolgt an einer industriell etablierten, breit genutzten und im Eigenschaftsprofil bekannten Werkstoffkonstellation. Typische keramische Verschleißschutzbeschichtungen können bspw. aus Aluminium- und Titanoxid in verschiedenen Mischungsverhältnissen entstehen. Zur Erhöhung der Lebensdauer in korrosiven Medien oder aus funktionellen Gründen (z.B. Druckwalzen Fa. Koenig & Bauer AG) werden diese durch APS (Atmosphärisches Plasma-Spritzen) hergestellten, porösen Schichten mit einem Versiegler behandelt. Eine Erhöhung der Haftfestigkeit von Keramiken auf Stahlsubstraten erfolgt durch den Einsatz von Haftvermittlerschichten (z.B. Beschichtung für Hydraulikzylinder Fa. GfE Fremat GmbH & Co KG). Ein typischer Vertreter hierfür ist die Nickel-Aluminium-Legierung NiAl 95/5. Diese kann unter Verwendung von Fülldrähten durch Draht-Lichtbogenspritzen appliziert werden. In Tabelle 4 sind die Eigenschaften des im Projekt verwendeten Produkts der Fa. DURMAT laut Datenblatt dargestellt.

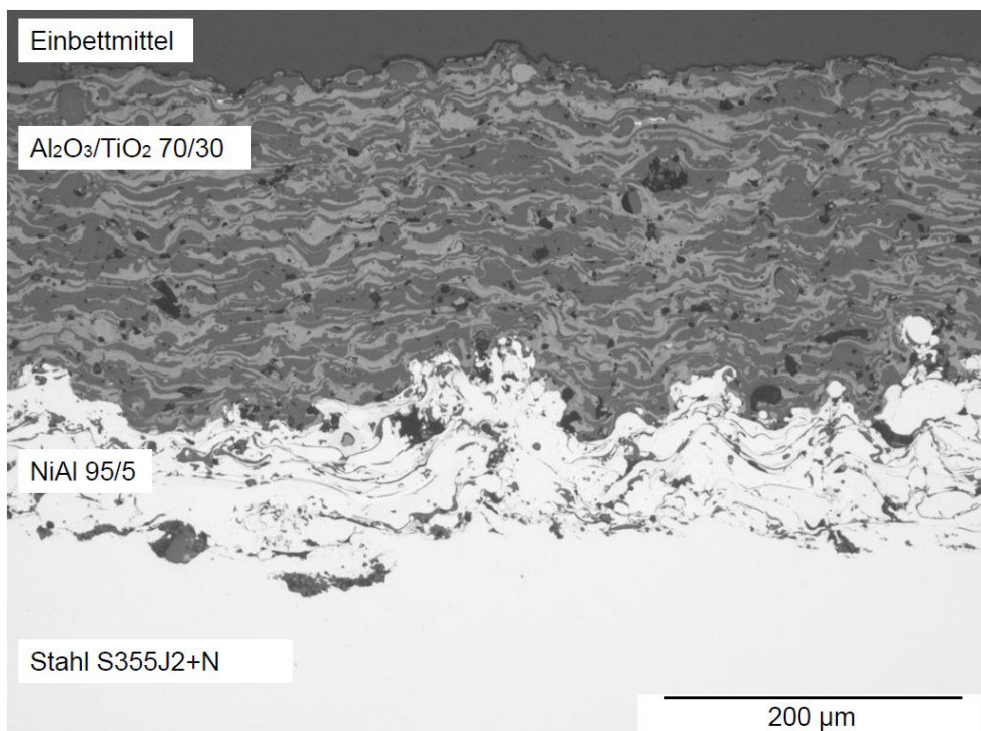
**Tabelle 4:** DURMAT® AS-756 Fülldraht für Haftschrift- und Reparaturbeschichtungen [Dur756]

Eigenschaft	Ni	Al	Härte	Schmelztemperatur	Durchmesser
Einheit	Gew.-%	Gew.-%	HRB	°C	mm
NiAl 95/5 Fülldraht	95	5	65	1450	1,6



**Abbildung 15:** Querschliff Lichtmikroskopie DURMAT® AS-756 Fülldraht

Aufgrund der begrenzten Löslichkeit von Aluminium in Nickel, wird das Gemisch (NiAl 95/5) als Pulver oder Fülldraht bereitgestellt. Abbildung 15 zeigt den Querschliff des verwendeten Spritzzusatzwerkstoffes.



**Abbildung 16:** Standardschichtsystem, NiAl 95/5 Haftvermittler und  $Al_2O_3/TiO_2$  70/30 Deckschicht

Abbildung 16 zeigt ein Standardschichtsystem im Querschliff, bestehend aus Haftvermittler und Decklage. Die Keramikbeschichtung ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30) wurde von der Fa. Koenig & Bauer AG unter Verwendung des APS-Systems „GTV Delta“ appliziert.

Das System aus Haftvermittler und keramischer Deckschicht dient als Basis für die „Innere Hydrophobierung“. Die Grundsicht wird hierbei das Versieglermedium tragen, wobei die herkömmliche Versiegelung der Deckschicht entfällt.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass im Versiegelungsprozess eine Filmbildung auf der Spritzschicht nicht vollständig unterbunden werden kann. Eine Beschichtung auf das versiegelte Schichtsystem ist unter der Voraussetzung viskosen Verhaltens des Versieglers möglich. Bislang wurden zwei Routen untersucht, die erfolgversprechend sind. Dies sind die Beschichtung auf das unabgebundene System sowie auf einen thermoplastischen Kunststoff, der unter der Prozesswärme erschmilzt. Vorausgegangene Projekte zeigen jedoch, dass eine direkte Beschichtung von Kunststoffen mit Metallen oder Keramiken unter Verwendung hochkinetischer und –energetischer (Prozesswärme) Prozesse, zu einer schwachen Anbindung bzw. zu einem verminderten Schichtaufbau führen kann [Wie13]. Zur Realisierung der „Inneren Hydrophobierung“ ist unter Umständen eine weitere lichtbogengespritzte Pufferlage auf der versiegelten Grundsicht notwendig, um eine fehlerfreie Anbindung der keramischen Deckschicht zu gewährleisten.

Weiterhin wird alternativ hierzu angestrebt, als dritte Variante die Aktivierung versiegelter Oberflächen durch mechanische Verfahren (z.B. Trockeneisstrahlen) zu untersuchen. Hierdurch kann der Versieglerfilm auf der Grundsicht entfernt werden. Diese Vorgehensweise ermöglicht die direkte Anwendung eines hochenergetischen Plasmaspritzprozesses auf der gereinigten Oberfläche und negiert damit die Notwendigkeit einer zusätzlichen Pufferlage.

### **3.2.3 Prozessrouten**

Die Basis für die praktische Umsetzung der inneren Hydrophobierung bilden die drei in Abbildung 17 dargestellten theoretischen Prozessrouten. Auf dem Substrat erfolgt zunächst die Applikation einer Grundsicht (Thermisches Spritzen). Diese wird anschließend mit einer Versieglerlösung infiltriert. Nach diesem grundlegenden Schritt werden drei unterschiedliche Vorgehensweisen aufgezeigt.

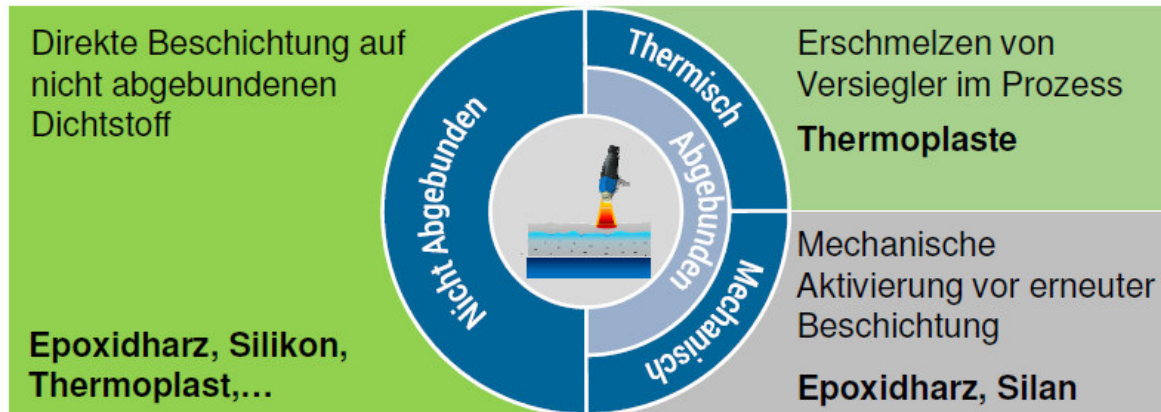


Abbildung 17: Prozessrouten der „Inneren Versiegelung“ (Integration in thermischen Spritzprozess)

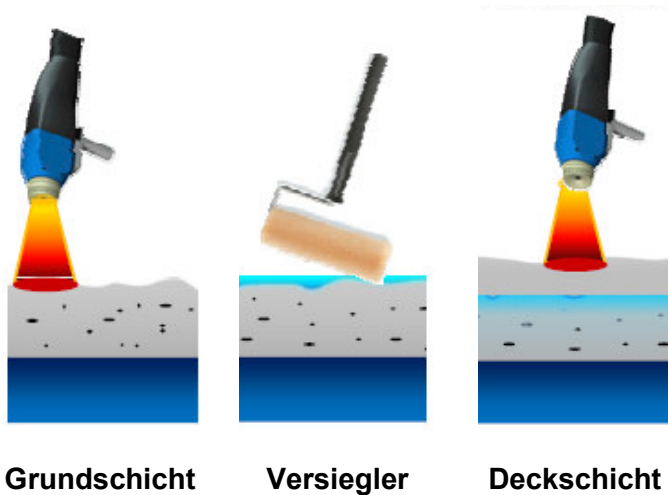
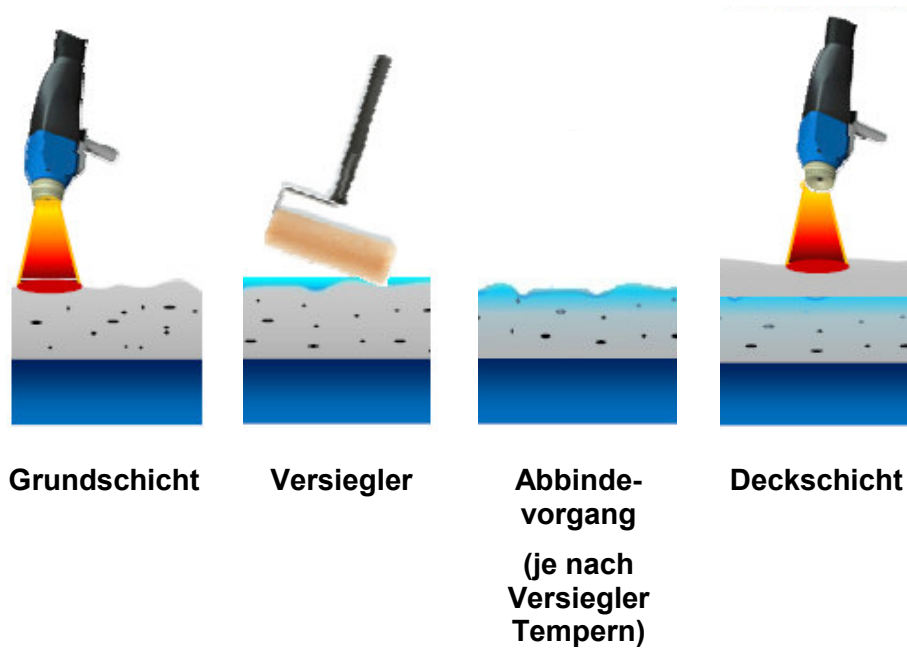


Abbildung 18: Prozessroute 1 (nicht abgebundener Versiegler)

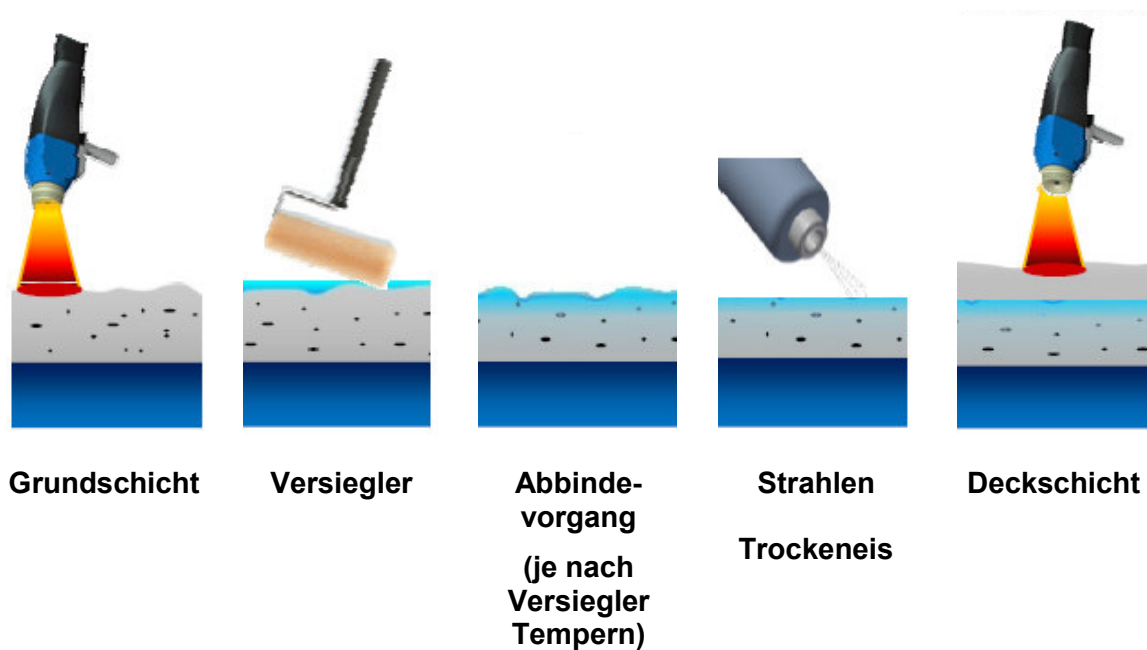
In der ersten Variante (Abbildung 18) erfolgt eine direkte Deckbeschichtung auf dem nicht abgeundenen Versieglerpräparat. Hierbei soll die Prozesswärme für den Vernetzungs- bzw. Aushärtungsvorgang des in den Poren der Grundschrift gespeicherten Imprägnierstoffes genutzt werden. Für diese erste Prozessroute sind die rheologischen sowie thermischen Eigenschaften des verwendeten Versieglers von entscheidender Bedeutung.

Die zweite (Abbildung 19) und dritte Variante (Abbildung 20) beinhalten zunächst einen vollständigen Abbindevorgang, analog zu herkömmlichen Versiegelungsprozessen. Auf der Oberfläche der Grundschrift entsteht hierbei eine geschlossene Lage aus Versieglerwerkstoff, die den weiteren Beschichtungsprozess beeinflusst. Zur Realisierung der inneren Hydrophobierung kann diese Zwischenschicht entfernt oder in das Schichtsystem eingebunden werden. Die zweite Variante basiert auf einem Umschmelzvorgang des Versieglerwerkstoffes. Im Deckbeschichtungsprozess werden die Prozesswärme sowie die kinetische Energie der Partikel genutzt, um ein thermoplastisches Polymer zu schmelzen

und teilweise zu verdrängen. Hierbei wird eine fest haftende Verbindung geschaffen und zudem eine optimale Verteilung des Versieglerwerkstoffes gewährleistet. Die Auswahl der getesteten Produkte beschränkt sich damit auf thermisch aktivierbare Werkstoffe wie Thermoplaste und bestimmte Epoxidharze.



**Abbildung 19:** Prozessroute 2 (abgebundener Versiegler, thermische Aktivierung)



**Abbildung 20:** Prozessroute 3 (abgebundener Versiegler, mechanische Aktivierung durch Trockeneisstrahlen)



Die dritte Variante (Abbildung 20) basiert auf einem mechanischen Reinigungsprozess. Hierbei ist das Trockeneisstrahlen als schonende und rückstandsfreie Behandlung prädestiniert. Im Rahmen dieses Vorgangs wird die oben beschriebene Zwischenschicht entfernt. Die Abdichtung der Grundschicht wird nun allein durch den in das Porennetzwerk eingedrungenen Versieglerwerkstoff realisiert. Auf der gereinigten und aktivierten Oberfläche ist ein Deckbeschichtungsvorgang, insbesondere mit hochschmelzenden Werkstoffen wie bspw. Keramiken im APS-Verfahren, möglich. Diese Variante ist besonders für alle nicht thermoplastischen sowie hochtemperaturstabilen Versieglerwerkstoffe (Epoxidharze, Silanbasisversiegler) geeignet.

### 3.3 Schichtsystem

#### 3.3.1 Grundbeschichtung

Im Rahmen der Untersuchung werden zunächst Grundschichten mittels Draht-Lichtbogenspritzern appliziert. Diese stellen die Basis für Funktionsbeschichtungen dar. Sie dienen als Haftgrund, dem Schutz des Substrates und zum Ausgleich bzw. zur Pufferung von Eigenspannungen, welche aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten im Beschichtungsprozess entstehen.

Ein thermisch gespritzter Haftgrund aus NiAl95/5 wird meist sehr dünn (max. 30 µm) ausgelegt. In diesem Projekt wird die Grundschicht zusätzlich als Träger der Versieglerphase eingesetzt. Die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Abdichtung steigt mit der Schichtdicke. Es ist daher sinnvoll die Stärke der herkömmlichen Haftgrundlage zu erhöhen. Das Substrat wird durch Korundstrahlen vorbereitet, wobei für die hier verwendeten Proben aus S355J2+N (unlegierter Baustahl) die folgenden Strahlparameter verwendet wurden (Tabelle 5) um eine gleichmäßig hohe Rauheit und aktivierte Oberfläche zu erreichen.

**Tabelle 5:** Vorbehandlung Strahlparameter

Vorbehandlung	Korundstrahlen	Strahldruck	4 bar
		Strahlwinkel	45°
		Strahlabstand	200 mm
		Behandlungsdauer	3 s

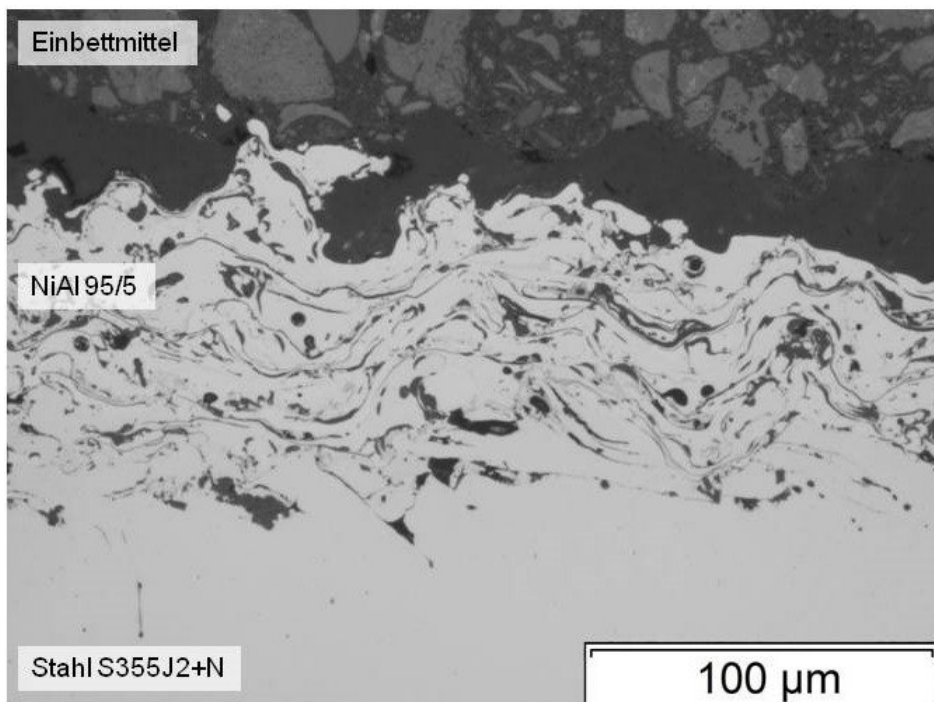
Zur Beschichtung der Proben kommt das Draht-Lichtbogenspritzsystem VISU ARC™ 350 zum Einsatz. Die optimierten Parameter sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die Strategie

sieht einen mäandrierenden Auftrag mit zwei Lagen vor, wobei eine Schichtdicke von ca. 30 bis 60 µm erreicht wird.

**Tabelle 6:** Beschichtungsparameter Grundschrift Draht-Lichtbogenspritzen NiAl95/5

Spritzverfahren	Drahtlichtbogen VISU ARC™ 350	Stromstärke	150 A
		Spannung	30 V
		Trärgas	3,5 bar (Luft)
Handhabung	Roboter KUKA KR-30	Spritzabstand	130 mm
		Fahrgeschwindigkeit	0,6 m/s
		Zeilenabstand	5 mm

In Abbildung 21 ist der Querschliff (Lichtmikroskopie) einer unversiegelten Referenzschicht aus NiAl 95/5 dargestellt. Diese Grundstruktur dient als Ausgangsbasis für die Versiegelung für alle Prozessvarianten.



**Abbildung 21:** Referenzschicht (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)

### 3.3.2 Deckbeschichtung

In den Prozessrouten werden die Grundsichten mit den oben genannten Parametern appliziert und mit dem jeweiligen Versiegler behandelt. Je nach Variante erfolgt der weite-

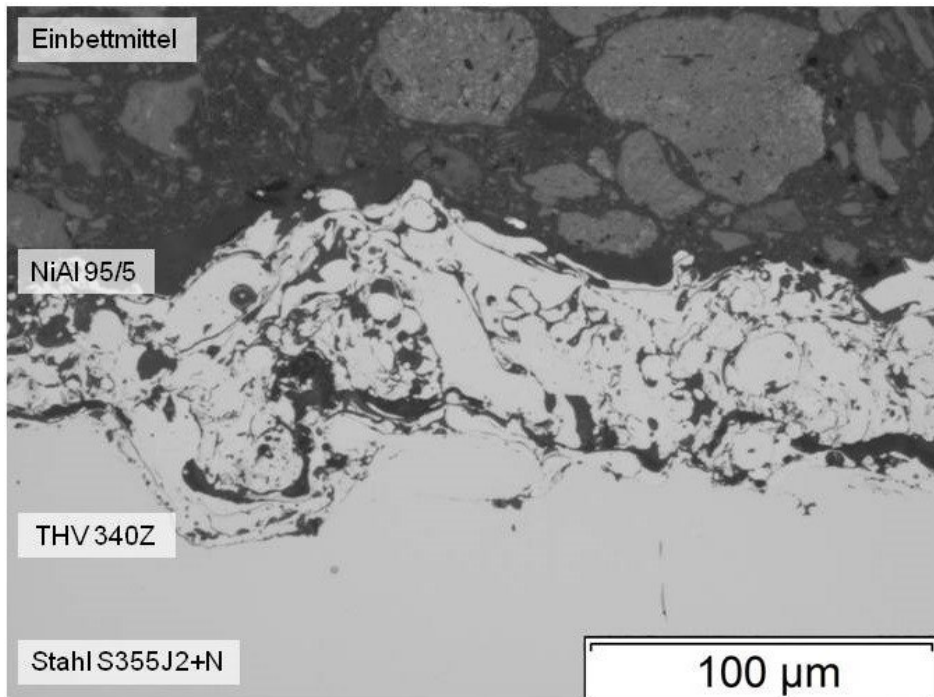
re Schichtaufbau direkt oder nach der mechanischen Aktivierung durch Trockeneisstrahlen. Der Lichtbogenspritzprozess ist im Rahmen der Verfahren des Thermischen Spritzens eine gut geeignete Variante zur Metallisierung von Polymeroberflächen. Die durch die Spritzzusatzwerkstoffpartikel eingebrachten thermischen und kinetischen Energien stellen für die meisten thermoplastischen Kunststoffe keine strukturschädigenden Bedingungen dar.

**Tabelle 7:** Beschichtungsparameter Deckschicht Draht-Lichtbogenspritzen NiAl95/5

Spritzverfahren	Drahtlichtbogen VISU ARC™ 350	Stromstärke	150 A
		Spannung	30 V
		Trägergas	4,5 bar (Luft)
Handhabung	Roboter KUKA KR-30	Spritzabstand	150 mm
		Fahrgeschwindigkeit	1,2 m/s
		Zeilenabstand	5 mm

Für den Überbeschichtungsprozess werden die Parameter speziell angepasst (Tabelle 7). Diese Vorgehensweise soll eine optimale Anbindung zur versiegelten Grundschicht bzw. zum Versieglerwerkstoff ermöglichen. Eine Schädigung der Abdichtung ist dabei unbedingt zu vermeiden.

Das Ergebnis der thermischen Aktivierung (Prozessroute 2) für das Thermoplast THV 340Z ist in Abbildung 22 dargestellt. Die entstandene Zwischenlage aus Versieglerpräparat ist deutlich zwischen Grund- und Deckschicht sichtbar. Es entsteht eine fest haftende Verbindung. Das Polymer wird teilweise in die Deckbeschichtung eingelagert. In dieser ersten Versuchsphase, unter Verwendung von sehr dünnen Grundschichten, kann gezeigt werden, dass eine durchgehende Verbindung zwischen Metall und Polymer erreichbar ist. Der Versieglerfilm an der Oberfläche der Haftschrift kann in das Schichtsystem eingebunden werden. Die Auswirkungen auf Adhäsionskräfte und innere Stabilität der Beschichtung sollen im Projekt anhand von Haftabzugversuchen ermittelt werden.



**Abbildung 22:** Innenversiegelte (THV 340Z) thermisch aktivierte Beschichtung (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)

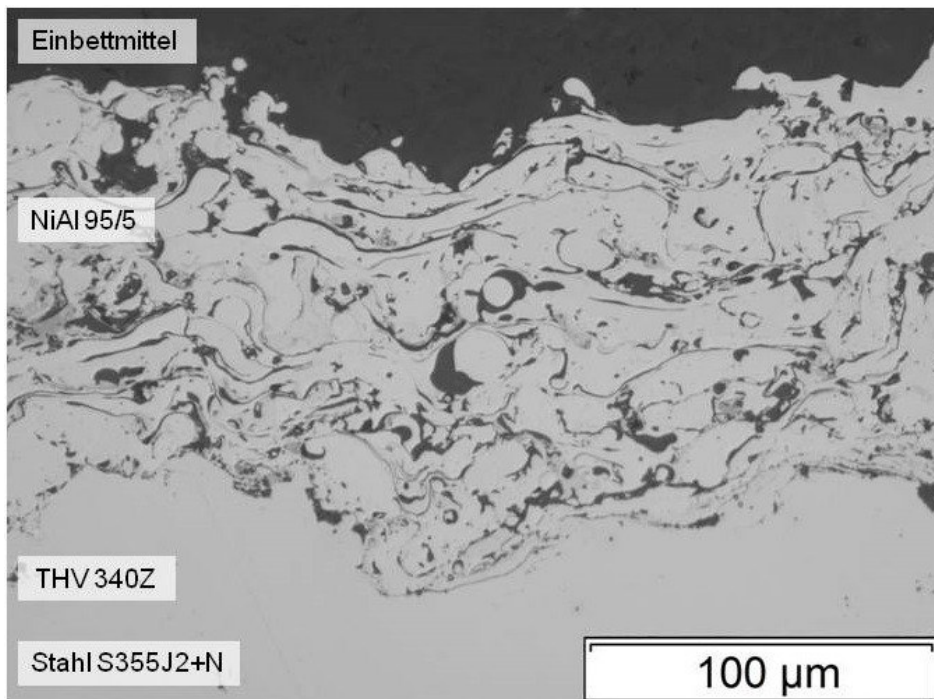
Das Trockeneisstrahlen auf abgebundenem Versiegler (Prozessroute 3) ermöglicht die Erzeugung einer weitgehend metallisch reinen Oberfläche. Zur Durchführung der Behandlung kommt das „Dry Ice Blasting“ Fa. ASCO JET zum Einsatz. Die Parameter sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 8:** Reinigung Strahlparameter (Dry Ice Blasting, ASCO JET)

Reinigung	Trockeneisstrahlen	Strahldruck	4,5 bar
		Strahlwinkel	45°
		Strahlabstand	200 mm
		Pelletgröße	3 mm

Das Schliffbild in Abbildung 23 zeigt den Aufbau einer innen versiegelten (THV 340Z) Ni-Al 95/5 Beschichtung, entstanden durch Prozessroute 3. Der Versieglerfilm wurde nahezu vollständig entfernt. Beide Proben (Abbildung 22 und Abbildung 23) wurden mit je 6 Layern beschichtet (Deckbeschichtung). Infolge der angepassten Parameter für die thermische Aktivierung sowie der abweichenden Oberflächeneigenschaften (Polymeroberfläche) erfolgt der Aufbau der Deckschicht mit unterschiedlichem Auftragwirkungsgrad. Das Polymer wird zunächst erwärmt, wobei auftreffende Partikel stark reflektiert werden. Nach

Erzeugung einer vollständig geschlossenen metallischen Schicht erfolgt die Applikation analog zur gereinigten Oberfläche (mechanisch aktiviert). Die Prozessroute 3 ermöglicht demnach eine qualitativ hochwertigere Schichtstruktur mit geringerer Porosität.



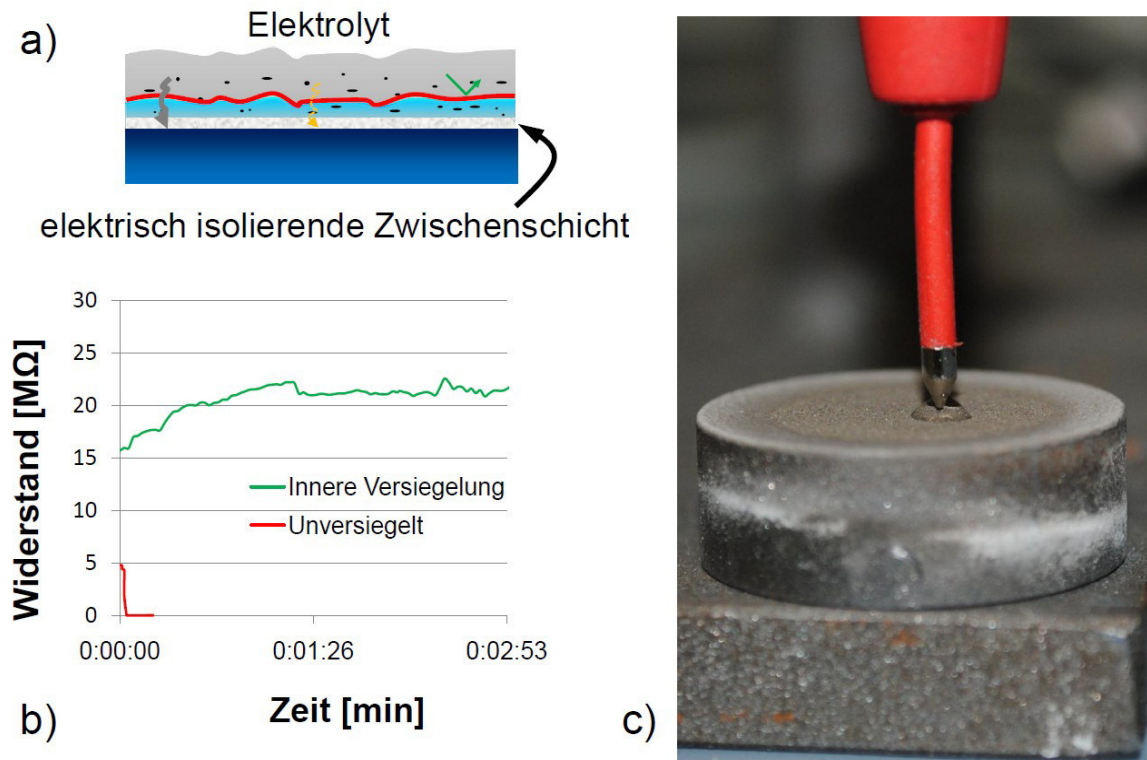
**Abbildung 23:** Innenversiegelte (THV 340Z) mechanisch aktivierte Beschichtung (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)

### 3.4 Umsetzung und Auswertung

#### 3.4.1 Dichtheitsprüfung

In der ersten Phase der Versuchsreihe werden die Versiegler auf ihre Eignung zur Umsetzung der inneren Hydrophobierung im Rahmen der drei festgelegten Prozessrouten getestet. Hierbei ist neben der prinzipiellen Herstellbarkeit die Dichtheit des Schichtsystems das entscheidende Kriterium. Um eine qualitative Einschätzung vornehmen zu können, kommt eine vereinfachte Prüfung durch Widerstandsmessung zum Einsatz. Der Aufbau des Schichtsystems ist in Abbildung 24 a) dargestellt. Auf dem Stahlsubstrat (S355J2+N) wird eine poröse keramische Isolationsschicht ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) durch APS appliziert. Entsprechend der beschriebenen Prozessrouten erfolgt der Aufbau der zu untersuchenden Beschichtung. Die Grundschicht aus NiAl 95/5 wird durch Drahtlichtbogenspritzen hergestellt (Parameter siehe 3.3.1 Grundbeschichtung) und mit dem jeweiligen Ver-

sieglerpräparat behandelt. Die Deckbeschichtung entsteht aus NiAl 95/5 (Parameter 3.3.2 Deckbeschichtung).



**Abbildung 24:** Dichtheitsprüfung anhand Durchgangsprüfung; a: Schichtaufbau; b: Widerstand über Zeit; c: Probe mit Elektrolittropfen

Die erste Prozessroute (nicht abgebandenes Versieglerpräparat) erbringt nur für einen Versieglerwerkstoff (Wacker SilGel 612) qualitativ ausreichende Ergebnisse. Die Untersuchung hierzu wird im Abschnitt 3.2.1 (Analyse und Einordnung der Versieglerpräparate) anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen des Querschliffs dargestellt. Für alle weiteren Versieglerpräparate konnte keine erfolgreiche Abdichtung der Grundbeschichtung realisiert werden. Die Produkte weisen ungeeignete Viskositätsprofile auf. Eine zu hohe Viskosität verhindert den Schichtaufbau teilweise oder vollständig, wohingegen ein zu niedrigviskoser Versigler aus dem Porennetzwerk entweicht und eine unzureichende Wirkung erzielt. Verantwortlich für das Austreten des Versieglerpräparates sind, neben dem ohnehin auftretenden Ausgasen von Lösemitteln und der damit verbundenen Schwindung, vor allem die hochdynamische Zerstäubergasströmung (Verdrängung) sowie Schwerkrafteffekte (Auslaufen). Auf Basis der Ergebnisse wird die Prozessroute 1 im weiteren Verlauf des Projektes nicht weitergehend berücksichtigt. Die Untersuchung der Prozessrouten 2 und 3 wird hingegen intensiviert.

Die Deckbeschichtung für Variante zwei (thermische Aktivierung) ist unter Verwendung angepasster Parameter (Parameter 3.3.2 Deckbeschichtung) durchführbar. Die dritte Prozessroute (mechanische Aktivierung) mit bereinigter metallischer Oberfläche ermöglicht einen unproblematischen Schichtaufbau. Eine Parameteranpassung gegenüber der Grundbeschichtung ist nicht erforderlich.

Die primäre Qualifizierung und Auswahl geeigneter Versiegler erfolgt anhand der erreichbaren Resistenz des Schichtsystems gegen die Durchdringung mit einem Elektrolyt (5 % NaCl-Lösung). Der Versuchsaufbau aus Abbildung 24 c) zeigt eine Probe mit aufgelegtem Elektrolyttropfen, welche in einen Multimeter-Prüfstand eingebunden ist. Das Ergebnis wird anhand einer zeitabhängigen Durchgangsprüfung ermittelt. Das Diagramm Abbildung 24 b) beinhaltet die aufgezeichneten Kurven einer innenversiegelten Probe sowie einer unversiegelten Referenzprobe. Die Messungen (Einzelmessung über 3 min) wurden in Zeitabständen von jeweils 1 h, 2 h und 24 h durchgeführt.

**Tabelle 9:** Ergebnisse Durchgangsprüfung (Auszug: direkt, nach 2 h)

Basis	Bezeichnung	Nachbehandlung	Schichtsystem	Durchgangsprüfung (Elektrolyt zeitabhängig)			
				thermisch aktiviert		Mechanisch aktiviert	
				direkt	120 min	direkt	120 min
Epoxidharz	JB9 2K-LT		Keramik	dicht	dicht	dicht	2,1 MΩ
			Metall	dicht	dicht	1,6 MΩ	0,4 MΩ
	TPH HYDRO POX EP1 (2-K)		Keramik	dicht	dicht	dicht	25 MΩ
			Metall	dicht	30 MΩ	dicht	dicht
Fluoroplast	THV 340Z (Dispersion)	getempert 180 °C	Keramik	dicht	dicht	dicht	3 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	2 MΩ
Silikon	Wacker Silgel 613		Keramik	dicht	dicht	dicht	25 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
Jeln	500	getempert	Keramik	dicht	dicht	dicht	10 MΩ

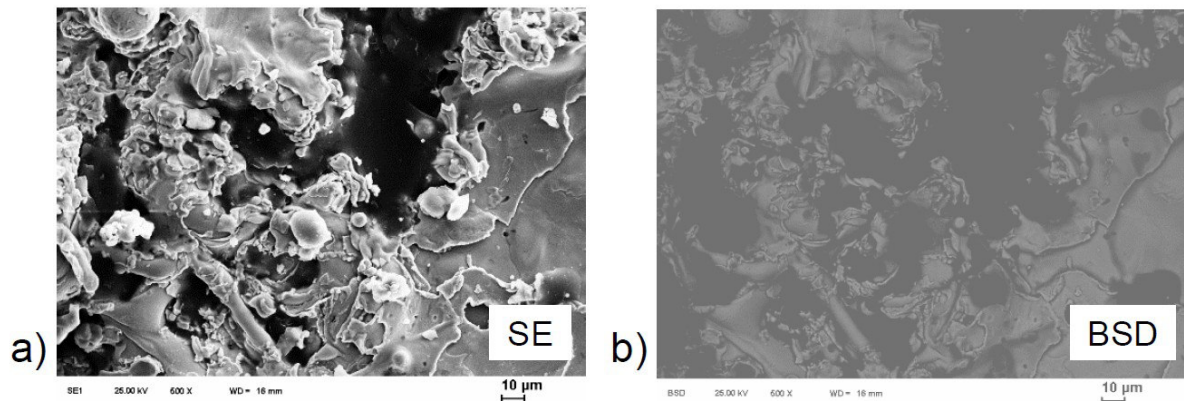
Nano-Seal 1-K (Löse- mittel)		pert 220 °C	Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
			Keramik	dicht	undicht		
			Metall	dicht	undicht		
	500-A	getempert 150 °C	Keramik	dicht	dicht	dicht	3 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
			Keramik	dicht	undicht		
			Metall	dicht	undicht		
	120		Keramik	dicht	1,2 MΩ		
			Metall	dicht	0,4 MΩ		
			Metall	dicht	8 MΩ		
	190K		Keramik	dicht	0,46 MΩ	dicht	undicht
			Metall	7,6 MΩ	0,04 MΩ	dicht	undicht

In Tabelle 9 sind auszugsweise die Ergebnisse der Durchgangsprüfung für die aussichtsreichsten Versieglerprodukte dargestellt. Im Versuch wird ein Produkt mit dem Prädikat „dicht“ versehen, welches in der Messung einen Widerstand von mindestens 100 MΩ erreicht. Fällt der Widerstand zu stark ab, wurde die Versiegelte Grundbeschichtung vom Elektrolyt durchdrungen und wird entsprechend als undicht (Widerstand kleiner als 10 kΩ bezeichnet bzw. der jeweils erreichte Wert angegeben). Die gesamte Versuchsmatrix der Durchgangsprüfung ist im Anhang in Tabelle 15 hinterlegt. Bestimmte Präparate müssen einer Nachbehandlung (Tempern) unterzogen werden. Die hier aufgeführten Versiegler erweisen sich in der Dichtheitsprüfung als funktional und eignen sich für eine Deckbeschichtung (Prozessroute 2 und 3).

Die ermittelten Versieglerpräparate werden in die zweite Phase der Qualifizierung überführt. Hierbei erfolgt für die Prozessrouten zwei und drei eine Untersuchung der Haftzugfestigkeit nach DIN EN 582. Aus Voruntersuchungen geht hervor, dass der mechanische Reinigungsprozess durch Trockeneisstrahlen die Zwischenlage aus Versieglerwerkstoff entfernen kann. Die in Abbildung 25 dargestellte elektronenmikroskopische Aufnahme, zeigt die Oberfläche einer epoxidharzversiegelten (THV HYDROPOX EP1) lichtbogenge-



spritzten NiAl 95/5 Grundschrift. Nach dem Strahlprozess sind in der Topografie (Abbildung 25 a) Sekundärelektronen) einzelne Partikel sichtbar, die im Materialkontrast (Abbildung 25 b) Rückstreuelektronen) nicht abgebildet werden. Es handelt sich hierbei um Epoxidharzreste. Die bereinigte metallische Oberfläche bietet einen geeigneten Haftgrund für die Deckbeschichtung.



**Abbildung 25:** Elektronenmikroskopie Oberfläche NiAl 95/5 (LiBo) Epoxidharz (THV HYDROPOX EP1) trockeneisgestrahlt

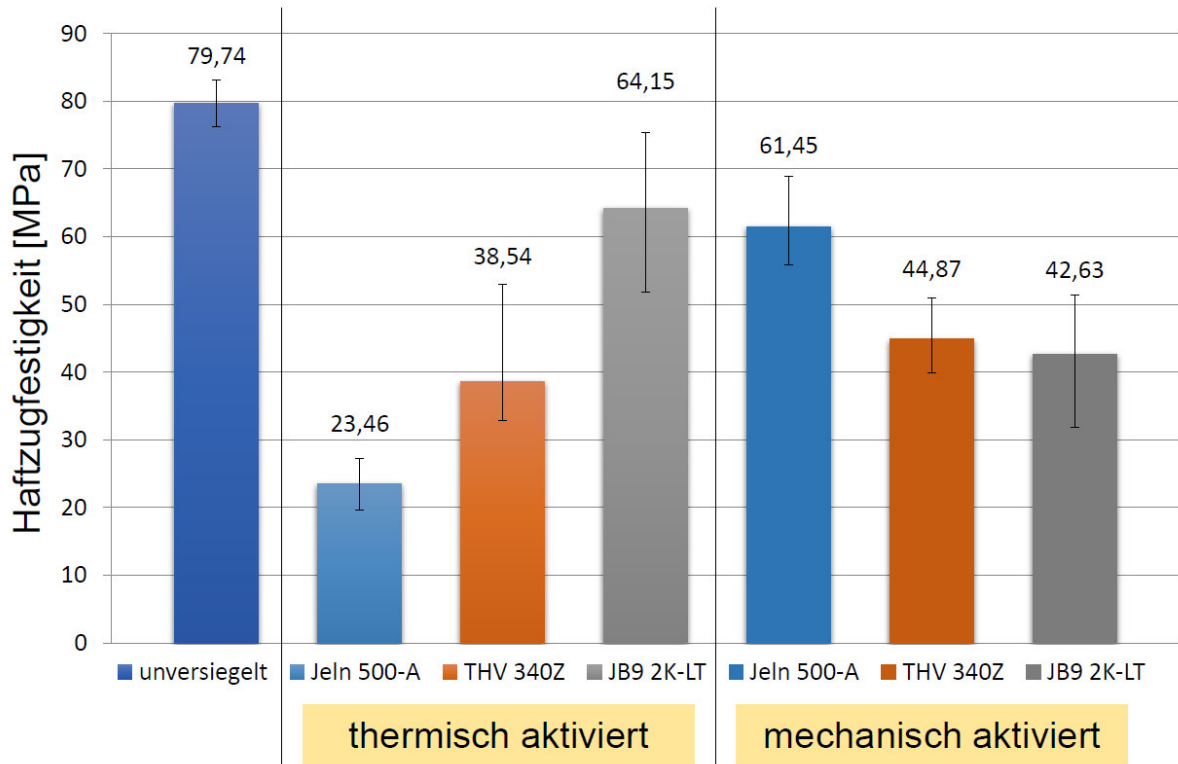
### 3.4.2 Stirnhaftzugversuch

Aus der Dichtheitsprüfung gehen drei Versieglerprodukte als geeignete Werkstoffsysteme hervor. Die Varianten erweisen sich in allen Phasen des Durchdringungsversuchs als hydrophob und sind für die Prozessrouten zwei und drei mit metallischer Deckbeschichtung geeignet. Die Produkte bilden somit die Versuchsmatrix für die weitere Charakterisierung der Schichtsysteme. Die Präparate sind in Tabelle 10 zusammengefasst und werden im Haftzugversuch hinsichtlich der mechanischen Belastbarkeit des Schichtverbundes untersucht.

**Tabelle 10** Versieglervarianten für den Haftzugversuch

Bezeichnung	Komponentensystem	Werkstoffsystem	Einsatztemperatur	Firma
Nano Seal 500-A	1 Komponente	Silan	bis 500 °C	JELN GmbH
THV 340Z	Dispersion	Fluoropolymer	bis 145 °C	Dyneon
JB9 2K-LT	2 Komponenten	Epoxidharz	bis 300 °C	JELN GmbH

Die Versuchsreihe wird nach DIN EN 582 unter Verwendung eines Epoxidharzklebers (HTK Ultra Bond 100) durchgeführt. Die ermittelten Haftzugwerte sind in Abbildung 26 zusammengestellt.



**Abbildung 26:** Ergebnis Haftzugversuch nach DIN EN 582

Die unversiegelten Referenzschichten können nicht entfernt werden. Die Proben versagen innerhalb der Klebung. Der ermittelte Messwert entspricht der Mindestzugfestigkeit des Epoxidharzes. Das Ergebnis entspricht für den Haftgrund NiAl 95/5 auf Stahlsubstraten den Erwartungen.

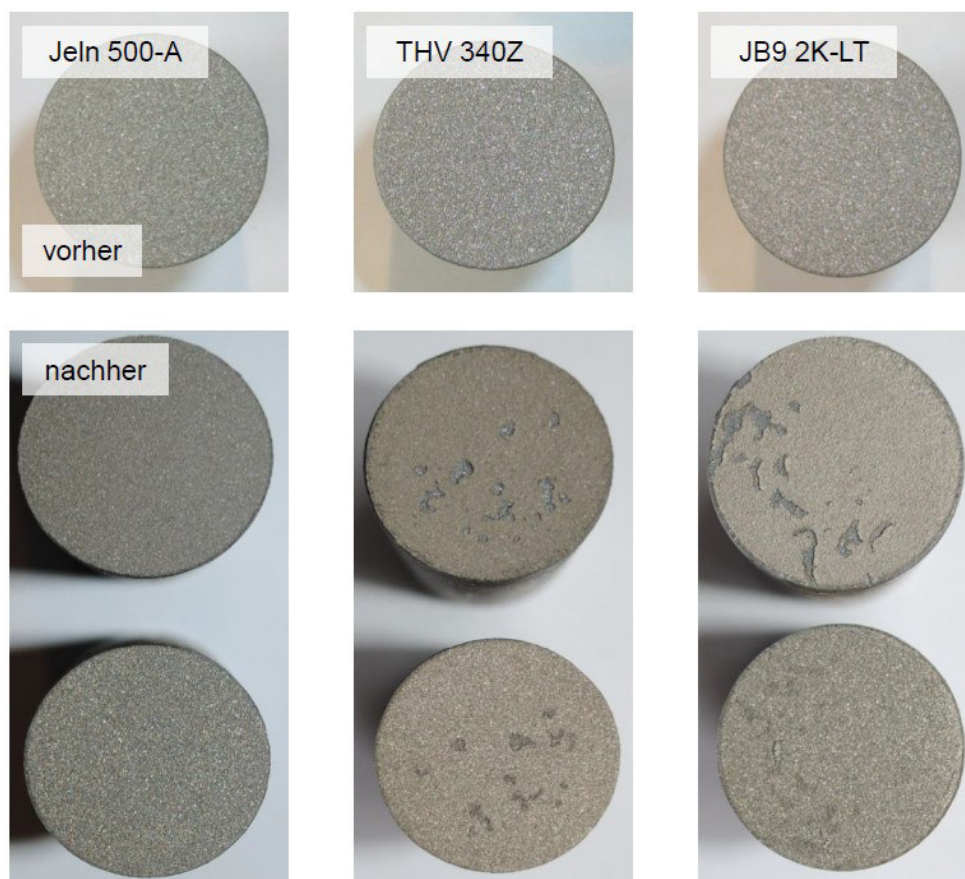
Der hochtemperaturstabile Versiegler Jeln 500-A ist für die thermische Aktivierung nicht geeignet. Die Probe versagt im Bereich der Zwischenschicht (Versieglerfilm) bei vergleichsweise geringer Zugfestigkeit. Das Ergebnis ist in Abbildung 27 Jeln 500-A dargestellt. Nach Entfernen der Versieglerlage durch mechanische Aktivierung (Trockeneisstrahlen) ist die innere Festigkeit stark erhöht. Die Probe versagt innerhalb der Deckbeschichtung (Abbildung 28 Jeln 500-A).

Das thermoplastische Fluoropolymer THV 340Z ist für die thermische Aktivierung geeignet. Die Proben versagen in der Deckbeschichtung bei mittleren Haftzugwerten (Abbildung 27 THV 340Z). Durch die mechanische Aktivierung kann die innere Festigkeit

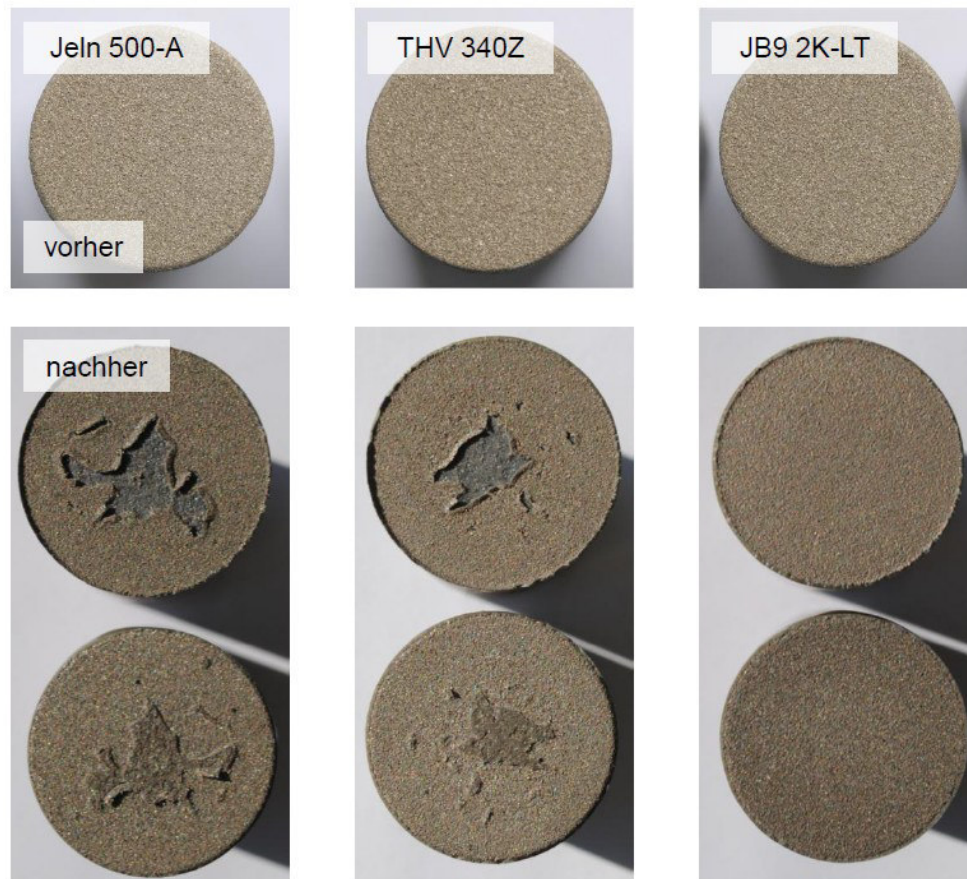
nicht erhöht werden. Die Ergebnisse unterliegen jedoch einer geringeren Streuung. Das Versagen erfolgt ebenfalls innerhalb der Deckschicht (Abbildung 28 THV 340Z)

Für das Epoxidharz JB9 2K-LT werden die besten Haftzugwerte im Rahmen der thermischen Aktivierung erreicht (Abbildung 27 JB9 2K-LT). Die Trockeneisbehandlung ist für diese Versieglervariante nicht zielführend. Die Zwischenlage wird nicht komplett entfernt und es verbleibt eine zerrüttete Restschicht aus Versieglerwerkstoff auf der metallischen Oberfläche. In Folge dessen sind die Festigkeitswerte herabgesetzt. Die gesamte Deckbeschichtung wird im Haftzugversuch entfernt (Abbildung 28 JB9 2K-LT).

Die Ergebnisse zeigen, dass die angewendete Prozessroute mit dem jeweils verwendeten Versieglerwerkstoff und -mechanismus abzustimmen ist. Im Rahmen der thermischen Aktivierung sind niedrig schmelzende Werkstoffe ( $T_S = 120$  bis  $300$  °C) zum Erreichen hoher Haftzugfestigkeiten erforderlich. Die mechanische Aktivierung, welche einen zusätzlichen Prozessschritt darstellt, sollte nur unter Verwendung höher schmelzender und leicht abzutragender Versieglerwerkstoffe eingesetzt werden.

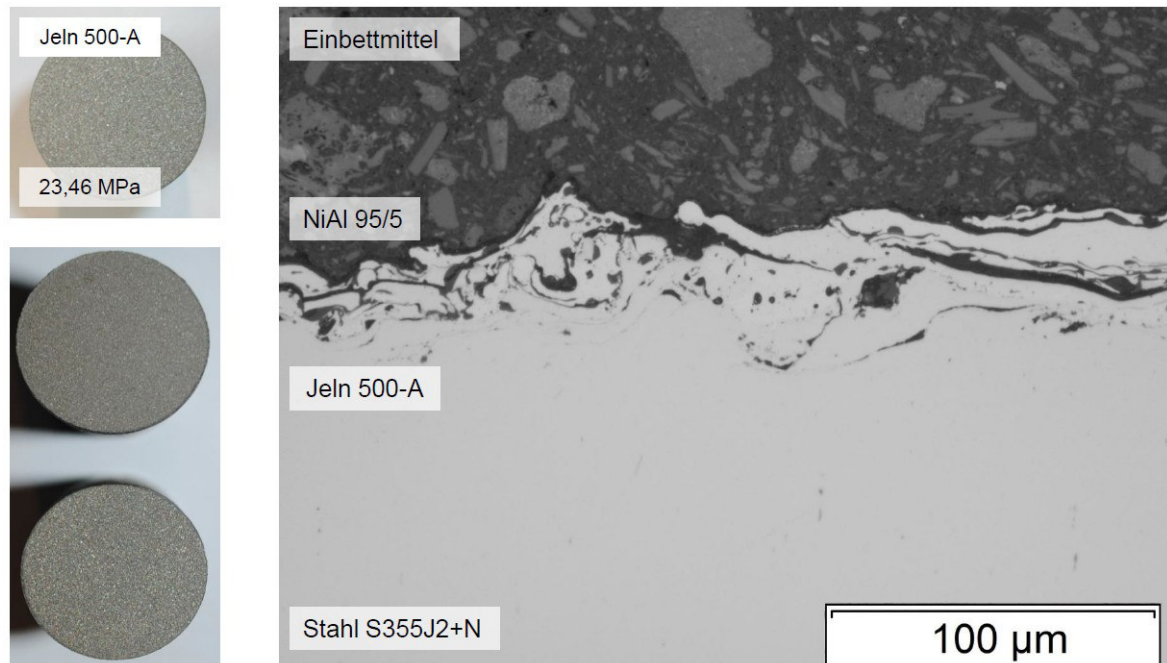


**Abbildung 27:** Stirnhaftzugversuch NiAl 95/5 innenversiegelt (thermisch aktiviert)

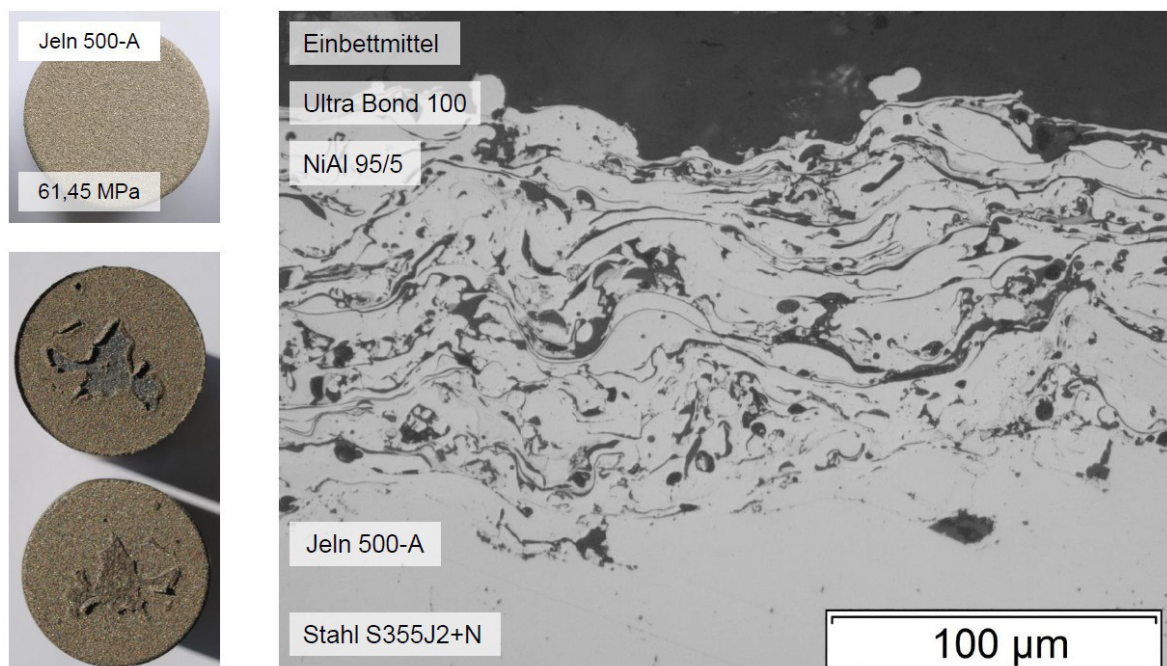


**Abbildung 28:** Stirnhaftzugversuch NiAl 95/5 innenversiegelt (mechanisch aktiviert)

Die Ergebnisse des Haftzugversuches werden zusätzlich anhand von metallographischen Querschliffen untersucht. Abbildung 29 zeigt die Grundbeschichtung aus NiAl 95/5 mit Jeln 500-A Versiegelung auf dem Stahlsubstrat (S355J2+N). Nach dem Stirnzugversuch ist die Decklage (NiAl 95/5) im Bereich der Zwischenschicht (Versieglerfilm) vollständig entfernt. Im Überbeschichtungsprozess sind die Spritzzusatzwerkstoffpartikel nicht in der Lage das geschlossene Polymer zu durchdringen und eine direkte metallische Verbindung herzustellen. Die ermittelte Haftfestigkeit entspricht also der Adhäsionskraft zwischen Verieglerpolymer (Epoxid) und Schichtwerkstoff (NiAl 95/5). In Abbildung 30 ist das entsprechende Schichtsystem nach Prozessroute 3 mit zwischengeschaltetem Trockenstrahlprozess dargestellt. Die Versiegler-Zwischenlage wird nahezu vollständig entfernt, wobei ein wesentlich stabileres Gefüge mit metallischen Bindungen entsteht. Das Versagen erfolgt innerhalb der Überbeschichtung und die Haftzugfestigkeit ist deutlich erhöht.



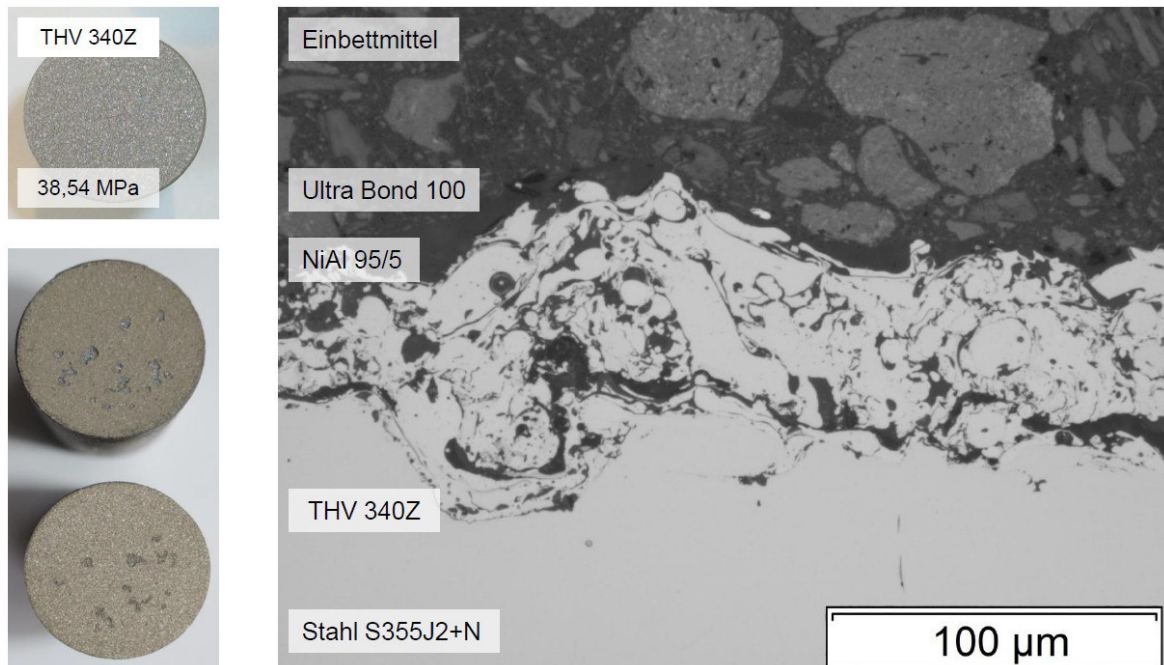
**Abbildung 29:** Thermische Aktivierung JelIn 500-A



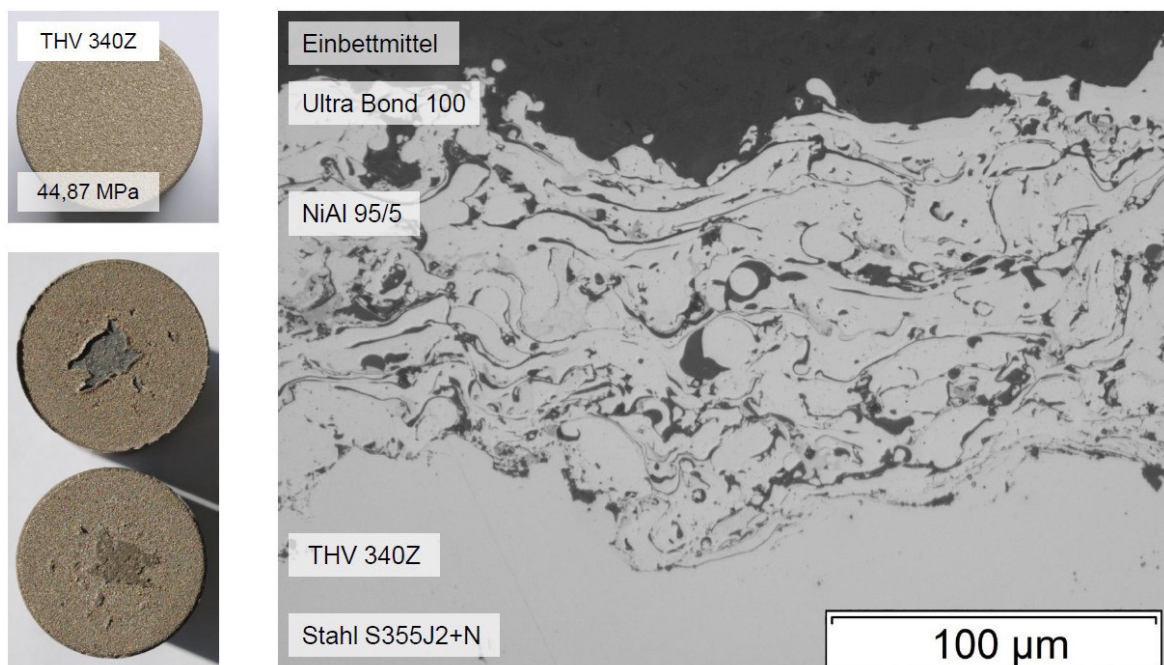
**Abbildung 30:** Mechanische Aktivierung JelIn 500-A

Abbildung 31 zeigt einen Querschliff für die thermische Aktivierung (Prozessroute 2) von THV 340Z. Das Schichtsystem versagt in der Decklage. Der abgebildete Ausschnitt stammt aus einem unbeschädigten Bereich. Die Zwischenschicht aus Versieglerphase wird teilweise von der Deckschicht durchdrungen, wobei der Versiegler erschmolzen und

in die Überbeschichtung eingearbeitet werden kann. Die erreichte Haftzugfestigkeit ist im Vergleich zum Jeln 500-A in Prozessroute 2 erhöht.



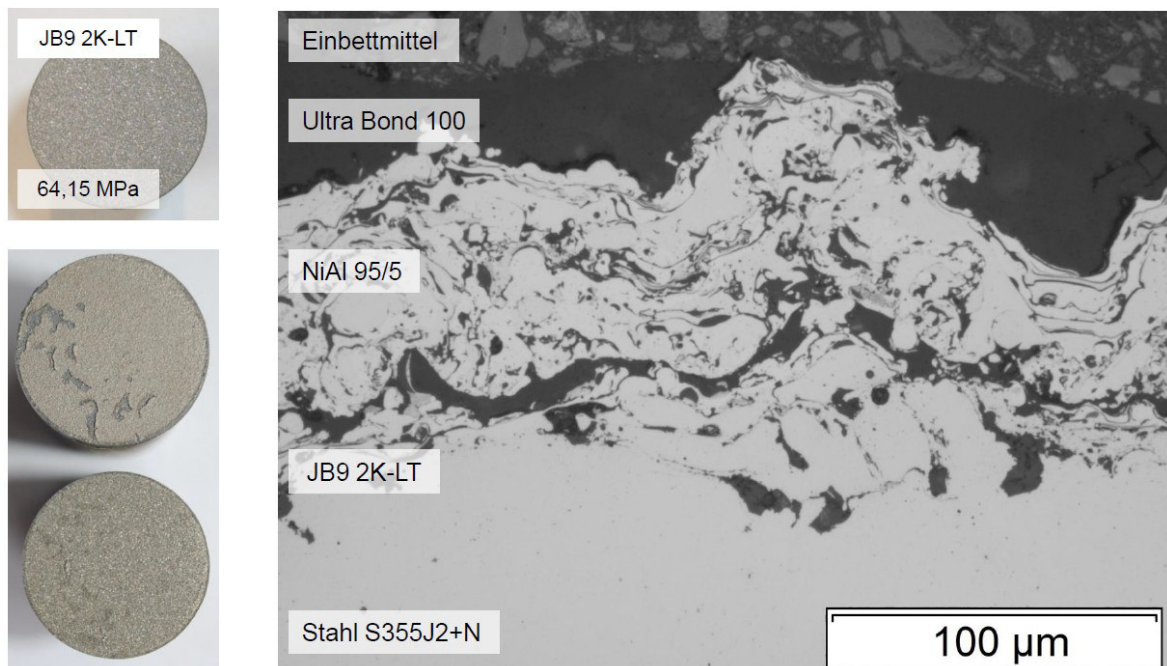
**Abbildung 31:** Thermische Aktivierung THV 340Z



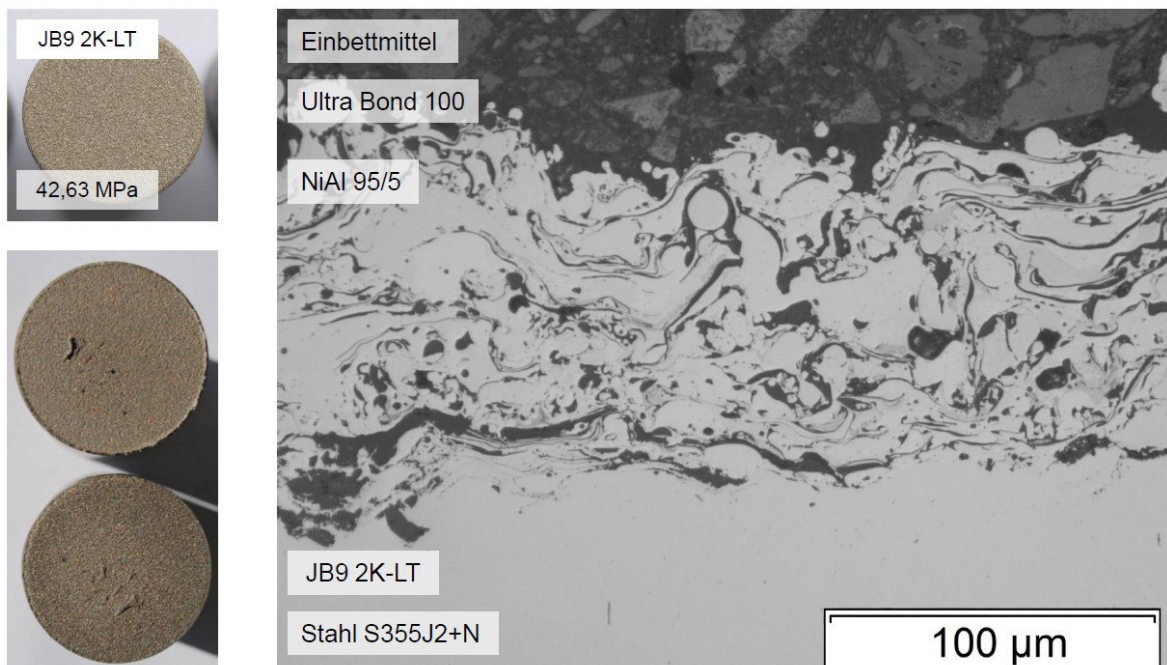
**Abbildung 32:** Mechanische Aktivierung THV 340Z

Das in Abbildung 32 dargestellte Schichtsystem aus NiAl 95/5 und THV 340Z Versiegelung (Prozessroute 3) ähnelt in Morphologie und Versagensbild dem Ergebnis für Jeln 500-A

mit mechanischer Aktivierung. Die Versieglerphase kann vollständig entfernt werden. Die festgestellte Haftzugfestigkeit ist etwas geringer.



**Abbildung 33:** Thermische Aktivierung JB9 2K-LT



**Abbildung 34:** Mechanische Aktivierung JB9 2K-LT

In Abbildung 33 ist das thermisch aktivierte Schichtsystem für den kalt aushärtenden Versiegler JB9 2K-LT (Epoxid) im Querschliff abgebildet. Die vergleichsweise starke Zwi-

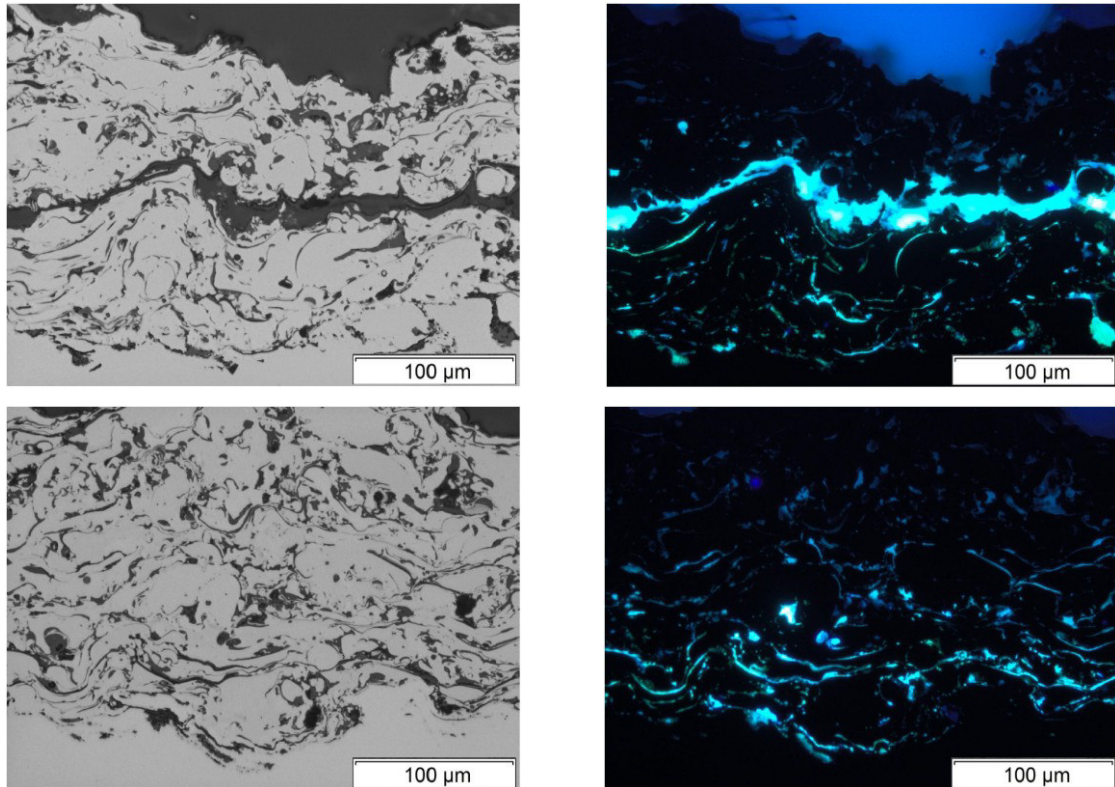
schenschicht aus Versiegler ist sehr gut erkennbar und nahezu unbeschädigt. Das System versagt innerhalb der Überbeschichtung. Die ermittelte Haftzugfestigkeit wird durch starke Adhäsionskräfte zwischen Metall und Polymer bedingt. Die Anbindung der Deckschicht an die Zwischenlage erfolgt unproblematisch. Da das Epoxid im Prozess nicht vollständig aufgeschmolzen wird, gelangt nur sehr wenig Polymer in die Überbeschichtung. Das in Abbildung 34 gegenübergestellte Schichtsystem nach Prozessroute 3 (Trockeneisstrahlen) weist eine teilweise vorhandene Lage aus Versieglerwerkstoff auf. Trotz der verbesserten Bedingungen für metallische Bindungen ist die Haftzugfestigkeit jedoch geringer als bei der thermisch aktivierten Variante. Die Reste der Zwischenschicht ermöglichen somit keine optimalen Voraussetzungen für eine maximale Schichtstabilität. Zusätzlich entstehen Kerbwirkungen an den Grenzen der polymeren Bereiche. Das Versagensbild zeigt eine nahezu vollständig abgelöste Deckbeschichtung. Im vorliegenden Fall konnte für den Versiegler JB9 2K-LT durch den Einsatz des Trockeneisstrahlens keine Verbesserung in Schichtaufbau und Stabilität erreicht werden.

### 3.4.3 Bestimmung des Durchdringungsvermögens

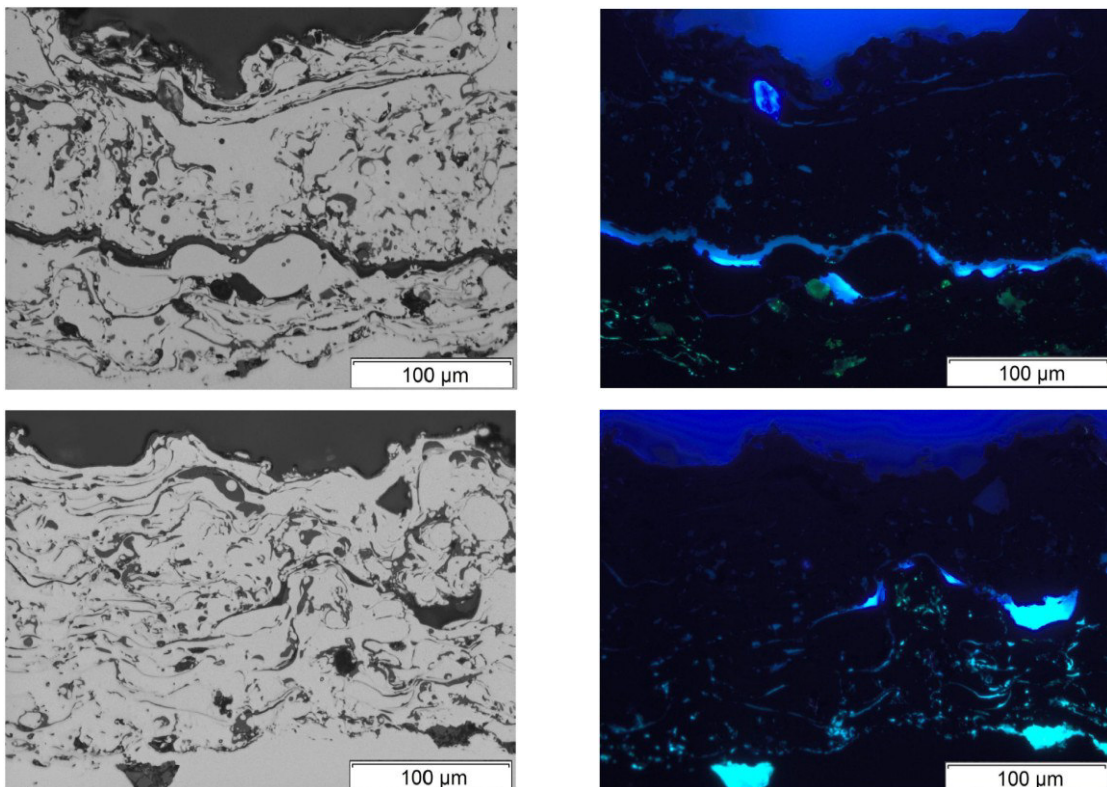
Für ein erfolgreiches Versiegelungsergebnis ist eine maximale Durchdringung der zu versiegelnden Schicht mit dem Versieglermedium zielführend. Zur Ermittlung von Eindring- und Füllvermögen der drei Präparate (Tabelle 10, Seite 43) wird eine fluoreszenzmikroskopische Untersuchung am Querschliff durchgeführt. Hierbei kommt ein Fluoreszenzmittel der Fa. Struers (Epo Dye®) zum Einsatz. Der pulverförmige Zusatz wird in den Versieglerwerkstoff eingemischt und kann unter entsprechender photooptischer Anregung in der mikroskopischen Aufnahme anhand der emittierten Photonen sichtbar gemacht werden.

Die Abbildung 35 zeigt das Versuchsergebnis für das Versieglerpräparat Jeln 500-A, angewendet auf eine ca. 100 µm starke Grundschicht aus NiAl 95/5 mit anschließender Überbeschichtung (NiAl 95/5). Die Herstellung der Systeme erfolgt entsprechend der in Kapitel 3.3.1 „Grundbeschichtung“ und 3.3.2 „Deckbeschichtung“ dargelegten Vorgehensweise. In der Auswertung wird jeweils die lichtmikroskopische Aufnahme (links) mit der fluoreszenzmikroskopischen (rechts) im selben Schichtabschnitt gegenübergestellt. Der modifizierte Versiegler (türkis) kann vom fluoreszierenden Einbettmittel (blau) sehr gut abgegrenzt werden. Durch die thermische Aktivierung (Abbildung 35 oben) wird der Versieglerwerkstoff teilweise in die Überbeschichtung eingetragen. Die Zwischenlage aus Epoxidharz ist sehr gut erkennbar. Durch die mechanische Aktivierung (Abbildung 35 unten) kann diese nahezu vollständig entfernt werden.





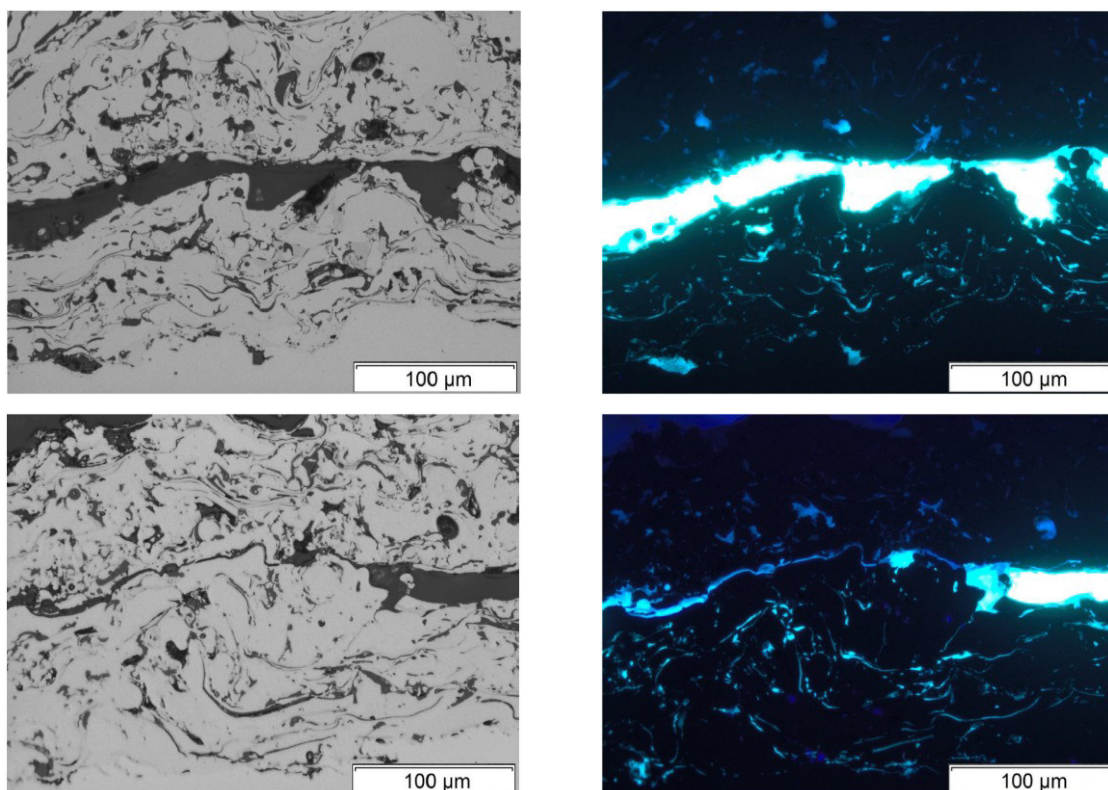
**Abbildung 35:** Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung Jeln 500-A; unten: Mechanische Aktivierung Jeln 500-A (NiAl 95/5)



**Abbildung 36:** Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung THV 340Z; unten: Mechanische Aktivierung THV 340Z (NiAl 95/5)

Partikel des Versieglers, welche nach dem Trockeneisstrahlprozess an der Oberfläche verbleiben, werden in die Überbeschichtung eingebracht. Das Versieglerpräparat dringt vollständig durch die Grundbeschichtung und kann auf der Substratoberfläche nachgewiesen werden. Die Porosität wird dabei nahezu vollständig gefüllt.

Abbildung 36 zeigt das Ergebnis der Versiegelung mit THV 340Z nach thermischer (oben) und mechanischer (unten) Aktivierung. Der Dichtwerkstoff (THV; Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Vinylidenfluorid) wird in Form von Nanopartikeln über eine Dispersion in die offene Porosität eingebracht. Die polymere Zwischenschicht, welche nach der thermischen Aktivierung bestehen bleibt (oben), ist wesentlich schwächer ausgeprägt als bei den epoxidharzbasierten Versiegleren. Die eingetragene Menge an Werkstoff reicht nicht aus, um die Poren der Grundschicht vollständig zu füllen. Hierdurch wird der Erfolg der Versiegelung gefährdet. Das Versieglermedium dringt bis zur Substratoberfläche vor. Nach der mechanischen Aktivierung durch Trockeneisstrahlen sind in den tiefer liegenden Bereichen der Oberflächenrauheit agglomerierte Polymerpartikel sichtbar, welche negative Auswirkungen auf die innere Schichthaftung bedingen können.



**Abbildung 37:** Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung JB9 2K-LT; unten: Mechanische Aktivierung JB9 2K-LT (NiAl 95/5)

Abbildung 37 zeigt das Ergebnis der Versiegelung unter Verwendung des hochviskosen Präparats JB9-2K-LT (Fa. Jeln) auf Epoxidharzbasis. Entsprechend der Eigenschaften des Produktes entsteht ein starker Polymerfilm an der Oberfläche der Grundbeschichtung, welcher nach der thermischen Aktivierung (Abbildung 37 oben) durchgängig vorliegt. Durch das Trockeneisstrahlen kann die Zwischenlage nicht vollständig entfernt werden. Im Schlibfbild (Abbildung 37 unten) ist der Versieglerfilm deutlich erkennbar. Trotz der hohen Viskosität durchdringt das Epoxidharz die metallische Grundschicht vollständig und besitzt ein hohes Füllvermögen.

#### 3.4.4 Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227)

Ein Hauptanwendungsfall für die Versiegelung von thermisch gespritzten Schichten ist der Schutz des Substrates vor korrosivem Angriff. Die Dichtheit einer Korrosionsschutzschicht kann aufgrund der entstehenden Porosität nicht vollständig garantiert werden. Somit stellt die Einlagerung eines Zusatzwerkstoffes eine adäquate Möglichkeit dar. Der Erfolg der Versiegelung kann anhand der genormten Salzsprühnebelprüfung [DIN9227] festgestellt werden.

Beispiel: Epoxidharz JB9 2K-LT



Ausgangszustand



nach 216 Stunden



thermisch aktiviert

mechanisch aktiviert

**Abbildung 38:** Klimakammer für den Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227; Innen hydrophobierte Proben mit NiAl 95/5 Beschichtung und JB9-2K-LT Versiegelung (rechts)

Probekörper (Rundprobe, Durchmesser 40 mm) mit versiegelter Grund- und metallischer Überbeschichtung werden in einer Klimakammer (Innentemperatur 35 °C) unter kontinu-

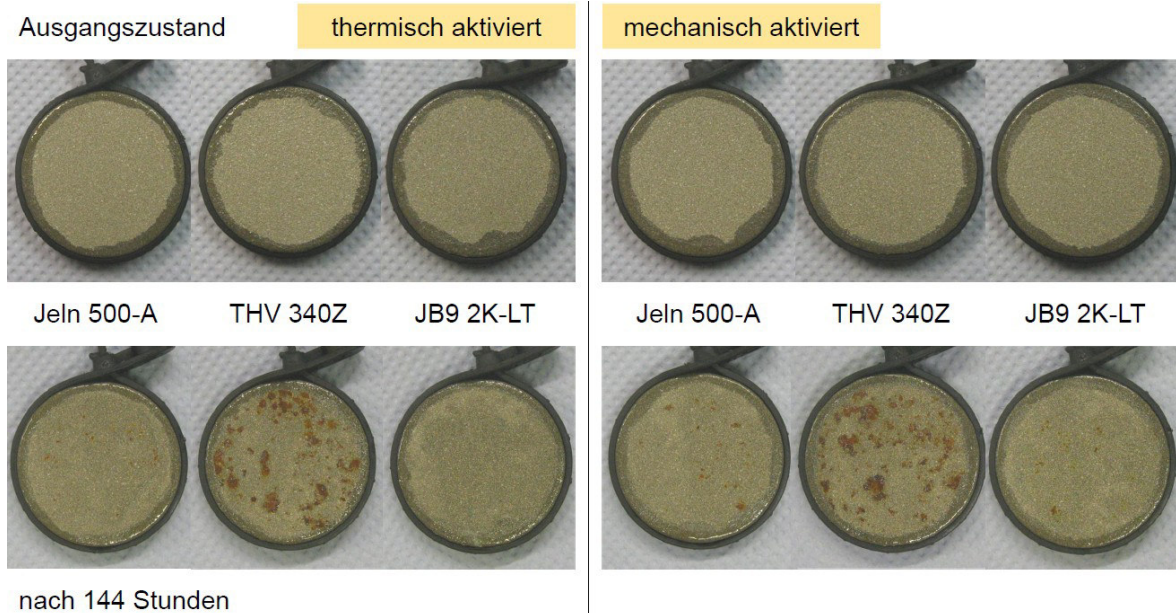
ierlicher Bewitterung einem Elektrolytnebel (5 % NaCl-Lösung, Zerstäubertemperatur 48 °C) ausgesetzt. Abbildung 38 zeigt die verwendete Klimakammer (links) sowie ausgewählte Probekörper aus der Untersuchung. Ausschließlich die beschichtete Fläche wird vom Elektrolyt benetzt. Mantel und Rückseite der Proben werden durch einen Lacküberzug vor äußeren Einflüssen geschützt.

**Tabelle 11:** Korrosionszustände in den einzelnen Stadien der Salzsprühnebelprüfung

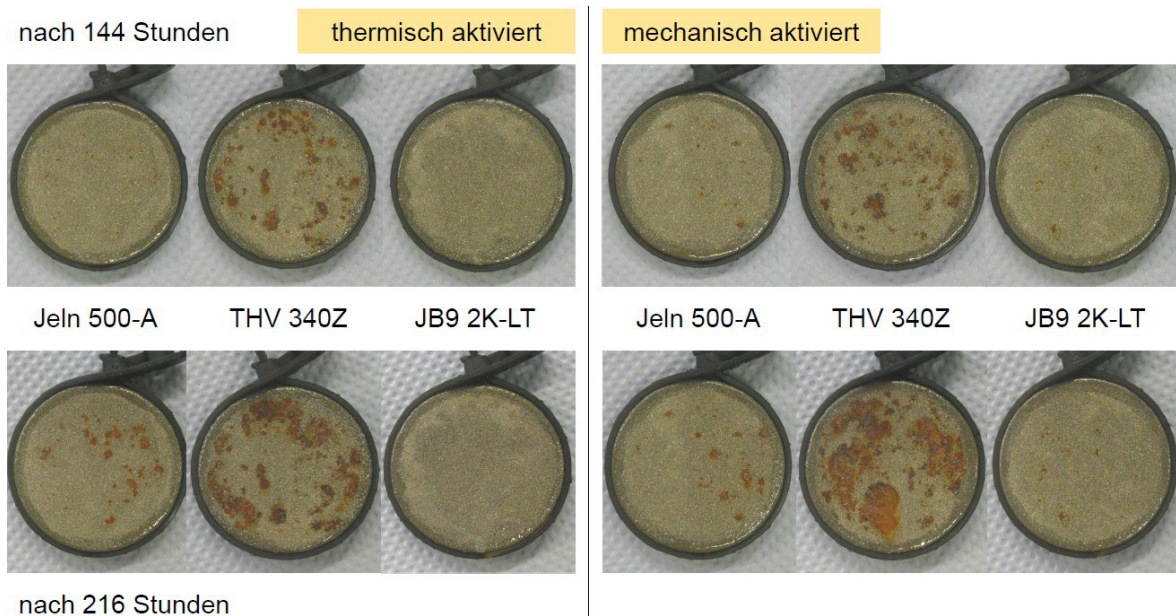
Dauer	Jeln 500-A		THV 340Z		JB9 2K-LT	
	thermisch	mecha- nisch	thermisch	mecha- nisch	thermisch	mecha- nisch
6 h	gut	gut	gut	gut	gut	gut
24 h	gut	gut	gut	leichte Korrosion	gut	gut
48 h	gut	leichte Korrosion	leichte Korrosion	mittlere Korrosion	gut	gut
72 h	gut	leichte Korrosion	mittlere Korrosion	starke Korrosion	gut	leichte Korrosion
144 h	leichte Korrosion	leichte Korrosion	starke Korrosion	starke Korrosion	gut	leichte Korrosion
216 h	mittlere Korrosion	mittlere Korrosion	sehr starke Korrosion	sehr starke Korrosion	gut	leichte Korrosion

Die Bewertung der Dichtheit des Schichtsystems erfolgt anhand der Beobachtung und Erfassung von Korrosionsprodukten auf der Probenoberfläche. Tabelle 11 beinhaltet die optische Beurteilung der jeweiligen Schichtsysteme in den einzelnen Zeitstadien des Versuchs. Der Trockeneisstrahlprozess zur mechanischen Aktivierung der versiegelten Oberfläche verringert deutlich die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Abdichtung. Das Entfernen des Polymerfilms sowie die mechanische Bearbeitung der versiegelten Beschichtung tragen zum Freilegen von Porenkanälen sowie zur Einbringung von Mikrorissen bei. Die verschiedenen Produkte weisen signifikante Unterschiede im direkten Vergleich untereinander auf. Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen ausgewählte Proben der Versuchsreihe nach 144 und nach 216 h, wobei der Korrosionsfortschritt in unterschiedlichen Phasen des Versuchs beobachtet werden kann. Nach 6 Tagen (Abbildung 39) sind für beide Epoxidharzsysteme (Jeln 500-A, JB9 2K-LT) noch wenig bzw. keine Korrosionsprodukte erkennbar. Bis zum Ende der Laufzeit (Abbildung 40; weitere 3 Tage) stellt sich eine deutliche Verschlechterung für die Proben mit temperaturstabilem Jeln 500-A ein, während das zähviskose Präparat JB9 2K-LT die beste Abdichtung gewährleistet. Der

thermoplastische Versiegler THV 340Z, welcher in Form von Partikeln dispersionsgelöst in die Beschichtung eingetragen wird, ist nicht geeignet die offene Porosität zu füllen. Die ausgeprägte Korrosion des Substrates führt zur flächigen Ablösung bestimmter Bereiche der Beschichtung (Abbildung 40).



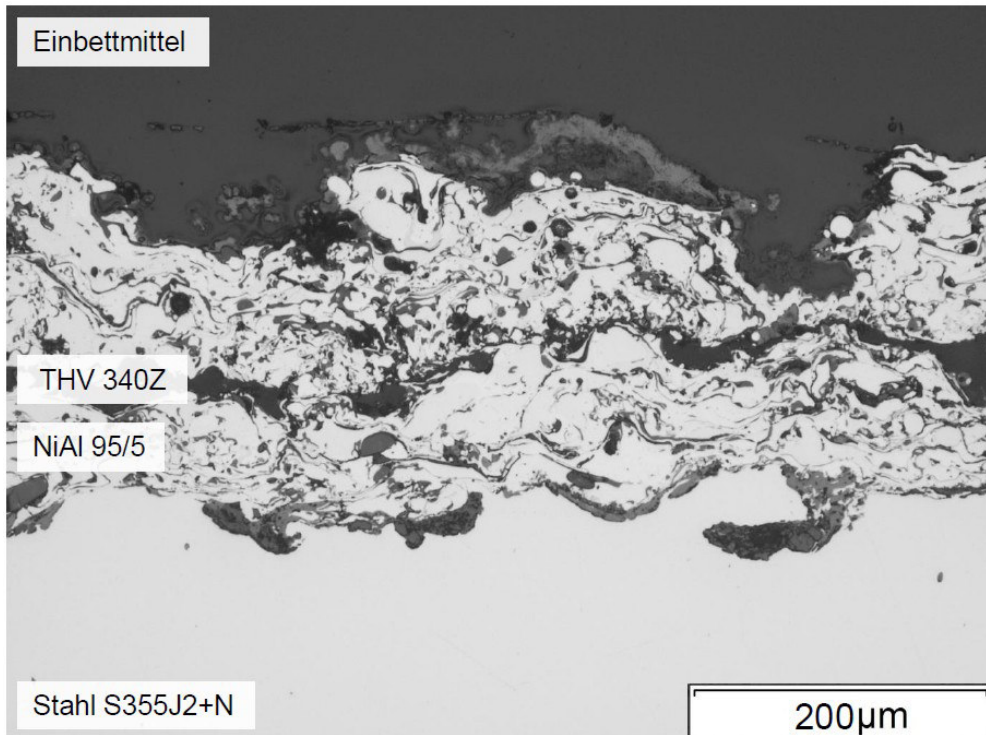
**Abbildung 39:** Vergleich der Probenzustände bei Testbeginn und nach 144 h Laufzeit



**Abbildung 40:** Vergleich der Probenzustände nach 144 h Laufzeit und nach 216 h (Testende)

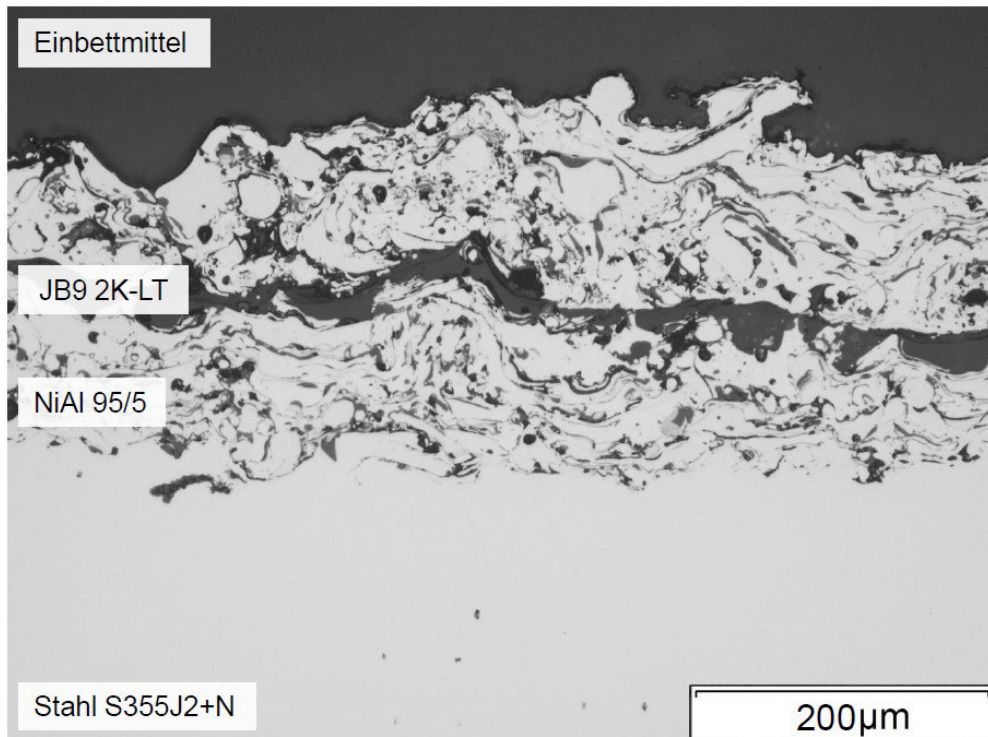
Abbildung 41 zeigt den Querschliff einer NiAl 95/5 Beschichtung mit Innenversiegelung (THV 340Z) nach 216 h Salzsprühnebeltest. Entsprechend der Ergebnisse des Durch-

dringungsversuches kann die Porosität nur unvollständig gefüllt werden. Das Elektrolyt erreicht das Substrat und verursacht eine starke Unterkorrosion. Die innere Haftung wird hierdurch reduziert. An der Schichtoberfläche entstehen Ausbrüche sowie Ablagerungen der Korrosionsprodukte.



**Abbildung 41:** Lichtmikroskopie Querschliff Beschichtung NiAl 95/5; Innenversiegelung THV 340Z nach 216 h Salzsprühnebeltest

Das in Abbildung 42 dargestellte Schichtsystem (NiAl 95/5) beinhaltet eine thermisch aktivierte Innenversiegelung aus JB9 2K-LT. Die entstehende Zwischenschicht aus Epoxidharz bildet eine zusätzliche Barriere für das Korrosionsmedium. Diese Variante der inneren Hydrophobierung, unter Verwendung eines hohen Massenanteils von Versieglerwerkstoff, zeigt im vorliegenden Salzsprühnebeltest die höchste Korrosionsresistenz. Das Stahlsubstrat wird in 216 h Prüfdauer nicht beeinflusst.



**Abbildung 42:** Lichtmikroskopie Querschliff Beschichtung NiAl 95/5; Innenversiegelung JB9 2K-LT nach 216 h Salzsprühnebeltest

### 3.4.5 Verschleißprüfung

Das vollständige System, bestehend aus Grund- und Deckschicht sowie funktioneller Versiegelung, wird abschließend einer Verschleißprüfung unterzogen. Hierzu kommt der nach ASTM G65-04 genormte Rubber-Wheel-Test zum Einsatz [ASTM65]. Die Versuchsmatrix beinhaltet das unversiegelte System, die bisher industriell verwendete Standard-Oberflächenversiegelung sowie die drei im Test befindlichen Versieglerpräparate, jeweils angewendet nach Prozessroute 2 und 3 (thermisch bzw. mechanisch aktiviert).

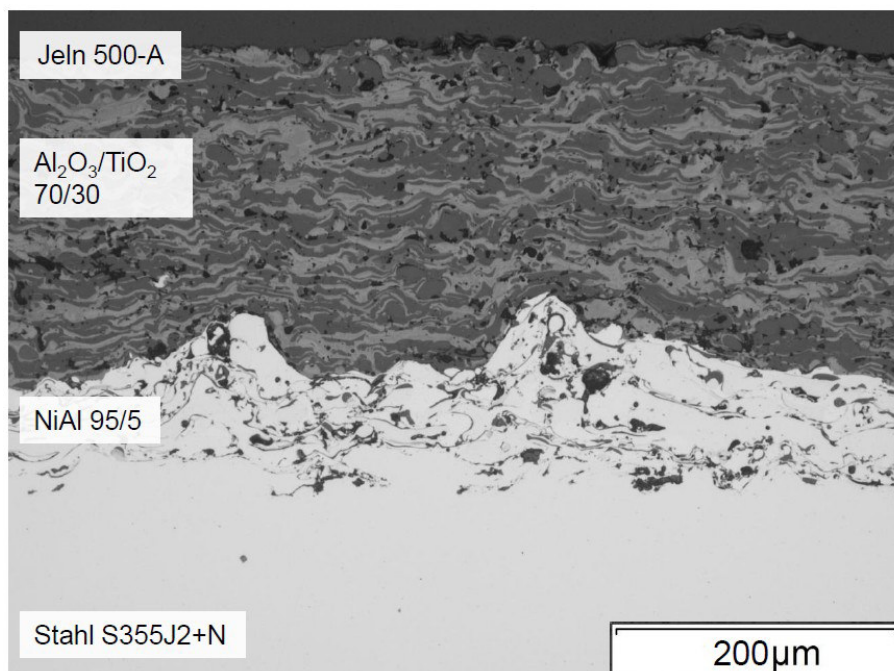
Die untersuchten Proben werden nach der beschriebenen Vorgehensweise grundbeschichtet (3.3.1 Grundbeschichtung). Der weitere Aufbau und Versiegelungsprozess wird im Einzelnen anhand von Schliffbildern beschrieben.

Die keramische Decklage aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 entsteht unter Verwendung des Atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) aus der Pulverphase, mit den in Tabelle 12 dargestellten Parametern (F6-Brenner Fa. GTV). Das entsprechende Schichtsystem wurde im Projektverlauf auch von der Fa. Koenig & Bauer AG unter Einsatz des APS-Brenners DELTA der Fa. GTV appliziert.

**Tabelle 12:** Parameter APS (Atmosphärisches Plasmaspritzen)  $Al_2O_3/TiO_2$  70/30

Spritzverfahren	Atmosphärisches Plasmaspritzen F6 GTV	Stromstärke	580 A
		Argon	41 l/min
		Wasserstoff	5 l/min
		Pulvergas (Stickstoff)	3 l/min
Handhabung	Roboter KUKA KR-30	Spritzabstand	180 mm
		Fahrgeschwindigkeit	0,5 m/s
		Zeilenabstand	6 mm

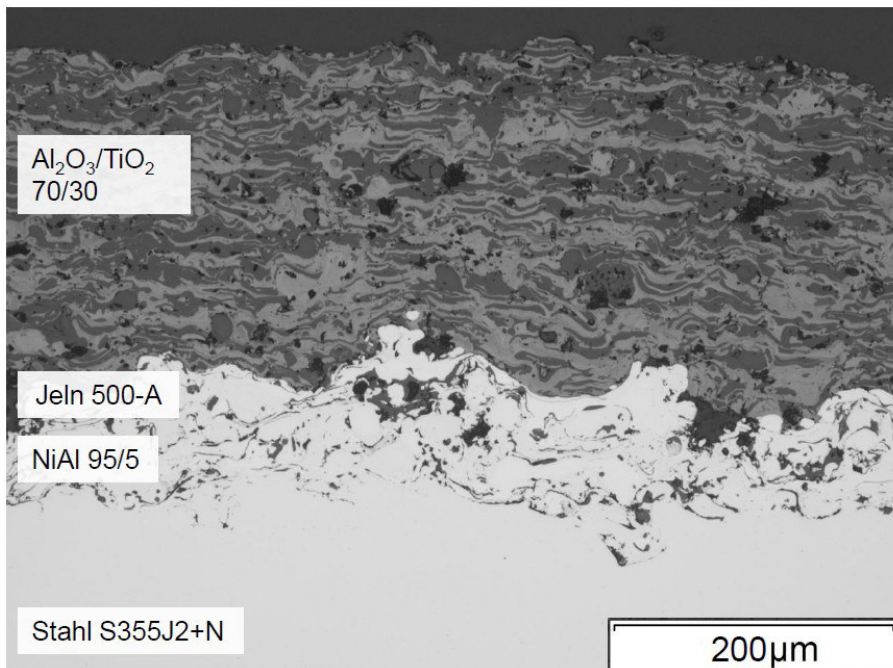
Abbildung 43 zeigt ein Standardschichtsystem mit Grundsicht (NiAl 95/5) und Decklage ( $Al_2O_3/TiO_2$  70/30), welches unter Verwendung von Jeln 500-A oberflächenversiegelt wird. Der Aufbau entspricht dem in der Industrie vielfältig angewendeten System, welches als Basis der Entwicklung im vorliegenden Projekt dient.



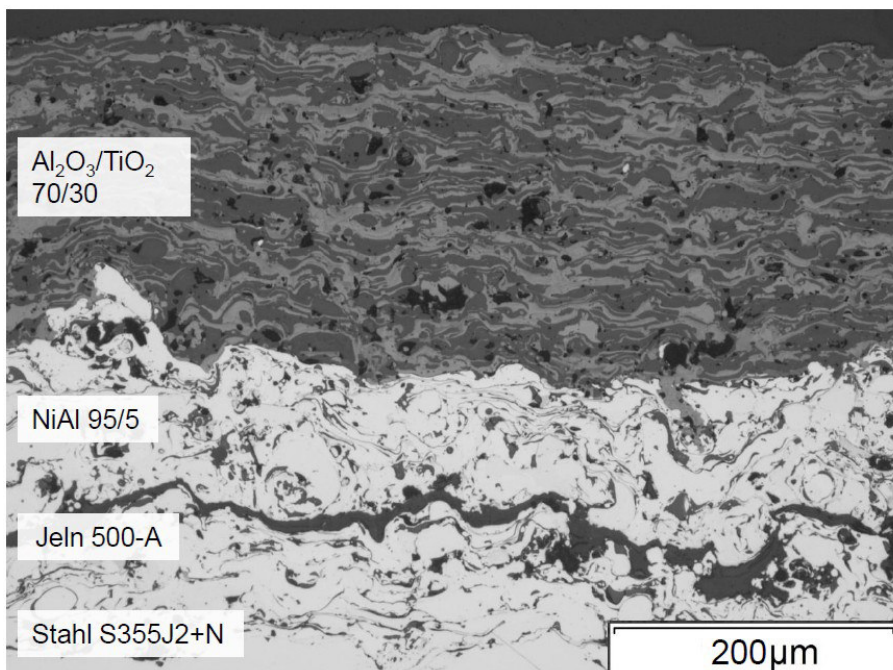
**Abbildung 43:** Querschliff Standardschichtsystem (NiAl-Grundsicht;  $Al_2O_3/TiO_2$ -Verschleißschutzschicht) oberflächenversiegelt (Jeln 500-A)

Abbildung 44 zeigt das Schichtsystem, hergestellt nach Prozessroute 3 (mechanisch aktiviert). Die Grundsicht wird versiegelt und der entstehende Polymerfilm durch Trockenisstrahlen entfernt. Auf der bereinigten Oberfläche kann die Verschleißschutzdecklage mit Standardparametern appliziert werden. Die Oberflächenversiegelung entfällt.



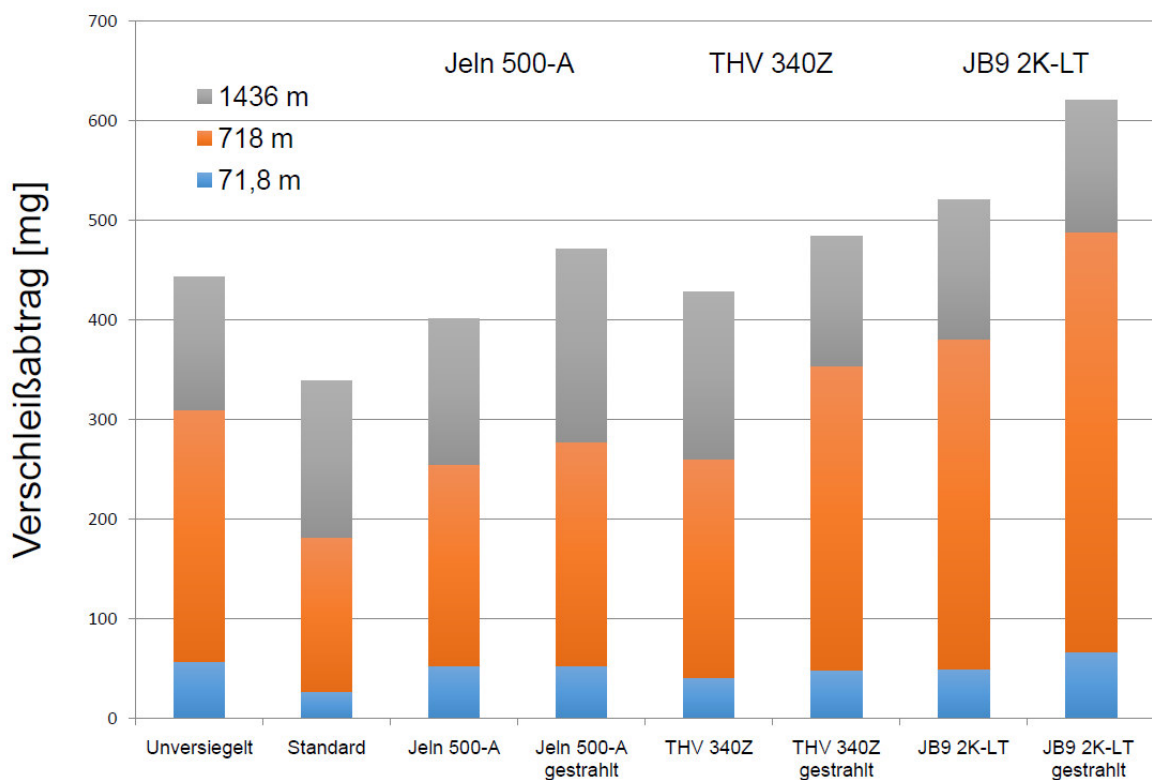


**Abbildung 44:** Querschliff Schichtsystem (NiAl-Grundsicht; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verschleißschutzschicht) innenversiegelt mechanisch aktiviert (Jeln 500-A)



**Abbildung 45:** Querschliff Schichtsystem (NiAl-Grundsicht; Versiegler-Zwischenschicht; NiAl-Zwischenschicht; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Verschleißschutzschicht) innenversiegelt thermisch aktiviert (Jeln 500-A)

Abbildung 45 zeigt das Schichtsystem, gefertigt nach Prozessroute 2 (thermisch aktiviert). Der Polymerfilm an der Oberfläche der versiegelten Grundschrift (NiAl 95/5) wird nicht entfernt. Die direkte Beschichtung von Kunststoffen mit hochkinetischen Prozessen ist aufgrund der abrasiven Wirkung und thermischen Belastung nicht zielführend. Daher erfolgt der Auftrag einer zweiten metallischen Schicht (NiAl 95/5) durch Draht-Lichtbogenspritzen entsprechend Kapitel 3.3.2 Deckbeschichtung. Die Verschleißschutzlage aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 wird im Standardverfahren appliziert.



**Abbildung 46:** Ergebnis Rubber-Wheel-Test ASTM G65-04 [ASTM65]

In Abbildung 46 sind die Ergebnisse des Rubber-Wheel-Test unterteilt in die einzelnen Stadien des Versuchs dargestellt. Die Werte entsprechen dem jeweiligen Durchschnittverschleiß der einzelnen Probenchargen.

Die Standard-Oberflächenversiegelung (Jeln JB9 2K-LT) zeigt im Test den geringsten Verschleiß. Dieser liegt deutlich unter den unversiegelten Referenzproben. Der Grund hierfür liegt in der stabilisierenden Wirkung des eingebrachten Versieglerwerkstoffes auf die keramische Decklage. Das Epoxidharz fungiert als Binder und verringert somit die Gefahr des Ausbrechens grober Partikel in der ersten Phase des Versuches. Die jeweils nicht gestrahlten (Trockeneisstrahlen) Proben wurden unter thermischer Aktivierung hergestellt und entsprechen im Aufbau dem in Abbildung 45 dargestellten Schichtsystem. Der direkte

Vergleich zeigt, unter Verwendung des gleichen Versieglerpräparates, geringere Verschleißwerte bei thermischer Aktivierung im Vergleich zu mechanisch aktivierten Systemen.. Die Zwischenlage aus Versieglerwerkstoff sowie die Verstärkung der Grundbeschichtung aus NiAl 95/5 hat somit keine negativen Auswirkungen auf die Verschleißbeständigkeit des Systems. Durch die fehlende Oberflächenversiegelung entfällt jedoch die Stabilisierung der keramischen Decklage was zu erhöhten Abtragraten führt. Der Trockeneisstrahlprozess stellt eine zusätzliche Beeinträchtigung des Schichtsystems dar. Versieglerreste, welche auf der Oberfläche der Grundsicht verbleiben, bilden Störstellen und verringern durch Kerbwirkung die innere Schichthftung. Durch den Strahlprozess können zusätzlich Mikrorisse entstehen. Diese Effekte erhöhen die Gefahr für Ausbrüche von groben Partikeln und führen zu einer herabgesetzten Verschleißresistenz.

## 4 Herstellung von Demonstratoren

### 4.1 Hydraulikzylinder (GfE Fremat GmbH & Co KG)

Zum Abschluss des Projektes werden die erstellten Schichtsysteme (3.4.5 Verschleißprüfung) auf typische Demonstratorbauteile appliziert. Es handelt sich um Werkstücke welche bisher durch Standardbeschichtungen mit Oberflächenversiegelung (Abbildung 43) funktionalisiert werden.



**Abbildung 47:** *Hydraulikzylinder mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versiegelung (JB9 2K-LT)*

Abbildung 47 zeigt einen Hydraulikzylinder mit einem Durchmesser von 45 mm. Die Gleitfläche weist eine Länge von 130 mm auf. Der Mantel des Zylinders wird gemäß Prozessroute 3 (mechanische Aktivierung) zunächst Grundbeschichtet (NiAl 95/5; Parameter: Tabelle 6, Seite 36). Anschließend erfolgt ein Versiegelungsprozess mit Epoxidharz JB9 2K-LT. Nach dem Abbinden (Dauer: 16 h) wird die mechanische Aktivierung unter Verwendung des Trockeneisstrahlens (Parameter: Tabelle 8, Seite 38) durchgeführt. Die abschließende Verschleißschutzdecklage ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30) wird mittels „F6“ APS-Brenner der Fa. GTV appliziert. Abbildung 48 zeigt den Zylinder mit vollständigem Schichtsystem, welches im Aufbau dem Schliffbild in Abbildung 44 (Seite 59) entspricht.

An diesem Beispielwerkstück kann somit der reale Aufbau unter industriellen Bedingungen endgefertigt (Schleifprozess) und getestet werden.



**Abbildung 48:** *Hydraulikzylinder mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versiegelung (JB9 2K-LT); mechanische Aktivierung (Trockeneisstrahlen); Deckschicht  $Al_2O_3/TiO_2$  70/30 (F6 Fa. GTV)*

## 4.2 Lagerring (Koenig & Bauer AG)

Das Schichtsystem wird im Rahmen des Projektes auf einem zweiten Demonstrator appliziert. Es handelt sich hierbei um einen Lagerring (Abbildung 49) der Fa. Koenig & Bauer AG.

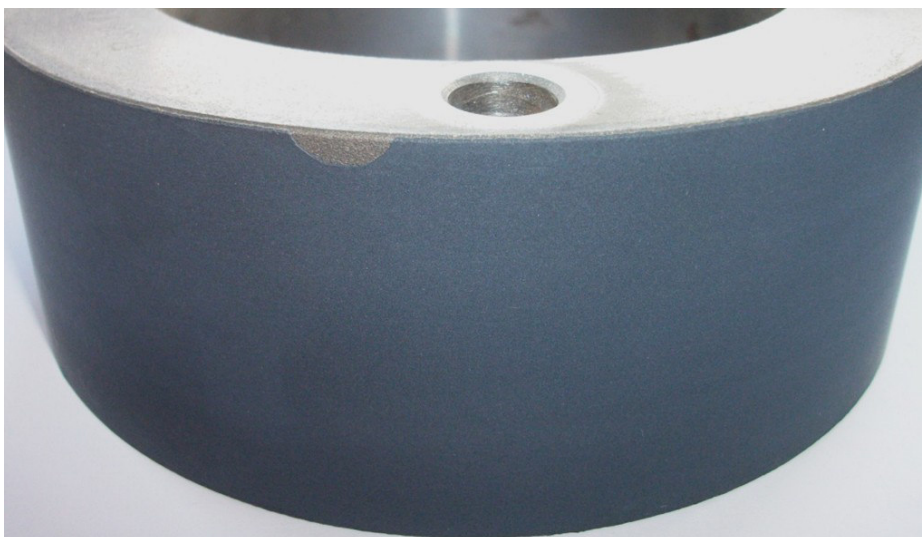


**Abbildung 49:** *Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versiegelung (JB9 2K-LT); mechanische Aktivierung (Trockeneisstrahlen); Deckschicht  $Al_2O_3/TiO_2$  70/30 (DELTA Fa. GTV)*

Die Vorbehandlung und Grundierung erfolgt analog zum Hydraulikzylinder. Die Deckbeschichtung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 wird am Standort der bereitstellenden Fa. KBA hergestellt, wobei das APS-Brennersystem „DELTA“ der Fa. GTV zum Einsatz kommt. Das Schichtsystem entspricht im Aufbau der Schlifffdarstellung in Abbildung 44 (Seite 59).



**Abbildung 50:** *Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT); mechanische Aktivierung (Trockeneisstrahlen); Deckschicht  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 (DELTA Fa. GTV); geschliffen*



**Abbildung 51:** *Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT); mechanische Aktivierung (Trockeneisstrahlen); Deckschicht  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 (DELTA Fa. GTV); geschliffen; Delamination im Randbereich*

Die Endkontur des Werkstücks wird abschließend in einem Schleifprozess unter Standardbedingungen erzeugt. Die Parameter des Vorgangs entsprechen hierbei der Bearbeitung von herkömmlichen oberflächenversiegelten Bauteilen. Aufgrund der aufgeprägten

Prozesskräfte kommt es im Randbereich zu Ausbrüchen der Deckbeschichtung. Das Schadensbild resultiert aus Anbindungsfehlern, welche ebenfalls im Verschleißtest zu erhöhten Materialabtragraten führen (Abbildung 46). Der Versuch zeigt die Notwendigkeit einer Anpassung der Schleifparameter. Die innere Schichthftung ist erwartungsgemäß geringer als bei Standardschichtsystemen.

---

## 5 Fazit

Die offene Porosität von thermisch gespritzten Schichten stellt unter Einwirkung korrosionsinitiierender Atmosphären einen funktionsbeeinträchtigenden und standzeitverringenden Faktor dar. Ist eine Optimierung hinsichtlich der Dichtheit aus wirtschaftlichen oder verarbeitungstechnischen Gründen nicht möglich, werden Versiegler eingesetzt, um die erforderlichen Schichteigenschaften zu erreichen. Die konventionelle Oberflächenversiegelung bedingt eine Reihe von z. T. ungewünschten Eigenschaftsänderungen, welche durch eine Verlagerung ins Schichtinnere umgangen werden können. Die Methode der „Inneren Hydrophobierung“ erlaubt definierte Aussagen über die Tiefenwirksamkeit einer Versiegelung und die vorhandene Verschleißreserve. Die Oberflächeneigenschaften entsprechen einer unversiegelten Spritzschicht, während der Sieglerwerkstoff vor äußeren Einflüssen geschützt wird.

Die angestrebte Verlagerung ins Schichtinnere erfolgt durch die Überbeschichtung einer zuvor versiegelten Grundsicht. Diese Methode erfordert ein spezielles Eigenschaftsprofil der Sieglerwerkstoffe, geeignete Technologien sowie angepasste Parametersätze der entsprechenden Beschichtungsverfahren.

Im Projekt wird eine Auswahl kommerzieller Versieglerprodukte hinsichtlich ihrer Eignung zur Umsetzung der „Inneren Hydrophobierung“ zunächst thermisch analysiert (DSC, TGA). Die so entstandene Datenbasis ermöglicht eine Einschätzung des Verhaltens der unterschiedlichen Werkstoffsysteme im Thermischen Spritzprozess (Überbeschichtung). Die praktische Versuchsreihe erfolgt anhand eines konventionellen Schichtsystems (NiAl 95/5 Haftvermittler und  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30 Verschleißschutzdecklage) welches durch eine Innenversiegelung im Bereich der Haftvermittlerschicht ergänzt wird. Als Grundlage für die technologische Umsetzung werden 3 mögliche Prozessrouten definiert, welche sich durch Abbindevorgang und Aktivierung des Versieglers unterscheiden.

In der ersten Phase der Versuchsreihe erfolgt eine Machbarkeitsstudie zur Überbeschichtung versiegelter Grundsichten. Die erste Prozessroute (nicht abgebundenes Versieglerpräparat) erweist sich aufgrund des speziellen Anforderungsprofils an die Viskosität des Präparates nur für eine Versieglervariante (Wacker SilGel 612®) als praktikabel. Das Untersuchungsprogramm wird anhand der Routen „2“ (thermische Aktivierung im Überbeschichtungsprozess) und „3“ (mechanische Aktivierung durch Trockeneisstrahlen) fortgesetzt.

Das primäre Ziel der Versiegelung ist eine möglichst vollständige Abdichtung bzw. Hydrophobierung des Schichtsystems. Die Überprüfung der erreichten Dichtheit steht deshalb an erster Stelle der Charakterisierung. Im Projekt wird eine breite Auswahl an Versiegler-



---

präparaten gemäß der Prozessrouten 2 und 3 im Probenmaßstab in die Beschichtung eingebracht. Die Erfassung der Ergebnisse erfolgt im Rahmen einer Durchgangsprüfung unter Verwendung von Elektrolyt als Durchdringungsmedium. Aus der Versuchsmatrix werden 3 Präparate unter den Gesichtspunkten der Verarbeitung (Verhalten im Thermischen Spritzprozess) und der erreichten Abdichtung ausgewählt. Alle weiteren Versuche erfolgen anhand dieser Versieglerprodukte (Jeln Nano Seal 500-A®; Dyneon THV 340Z®; Jeln JB9 2K-LT®). Die Ergebnisse verdeutlichen die Auswirkungen des Trockeneisstrahlprozesses (Prozessroute 3), welcher die Dichtheit des nachbehandelten Schichtsystems insgesamt gefährdet. Neben den thermischen Eigenschaften der Versieglerwerkstoffe sind auch mechanische Kennwerte, wie z. B. die Duktilität, von entscheidender Bedeutung. Besonders spröde und rissempfindliche Produkte sind zur Umsetzung der „Inneren Hydrophobierung“ nicht geeignet.

Die mechanischen Eigenschaften einer Beschichtung werden maßgeblich durch ihre innere Haftung bestimmt. Der zweite Schritt der Charakterisierung besteht in der Haftzugprüfung nach DIN EN 582. Die Ergebnisse zeigen, dass für niedrig schmelzende Versieglerwerkstoffe wie z. Bsp. thermoplastische Polymere die thermische Aktivierung (Prozessroute 2) als wirtschaftliche Vorgehensweise gewählt werden kann. Unter Verwendung hochtemperaturstabiler Systeme (Epoxide) ist vor der Überbeschichtung ein mechanischer Reinigungsvorgang durch Trockeneisstrahlen (Prozessroute 3) zielführend. Unter Anwendung beider Prozessrouten können funktionale Haftzugwerte erreicht werden. Entscheidend sind die Auswahl entsprechender Versieglerwerkstoffe und die Einhaltung zugehöriger Prozessparameterfenster.

Um eine erfolgreiche Abdichtung des gesamten Schichtsystems gewährleisten zu können, ist eine optimale Füllung der offenen Porosität notwendig. Zur Feststellung des Füllvermögens der Versieglerpräparate wird eine Durchdringungsprüfung am Querschliff unter Zugabe eines Fluoreszenzmittels (Struers Epo Dye®) durchgeführt. Die Untersuchung zeigt, dass dispersionsbasierte Versieglerpräparate unter Umständen nicht geeignet sind, eine ausreichende Werkstoffmenge in die Poren einzubringen. Insbesondere nach dem Trockeneisstrahlprozess (Prozessroute 3) und der Entfernung der geschlossenen Polymerlage auf der Grundbeschichtung, ist die angestrebte Hydrophobierung des Schichtsystems damit gefährdet. Warm- oder kaltaushärtende Epoxidharze sind hingegen für eine vollständige Versiegelung der Porosität geeignet.

Das gesamte Schichtsystem wird anhand einer Korrosionsprüfung charakterisiert. Der Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 dient der Überprüfung von Dichtheit und Funktionalität der Beschichtung. Der Trockeneisstrahlprozess (Prozessroute 3) zur mechanischen Aktivierung der Versiegelten Oberfläche verringert deutlich die Wahrschein-

lichkeit einer erfolgreichen Abdichtung. Das Entfernen des Polymerfilms sowie die mechanische Bearbeitung der versiegelten Beschichtung tragen zum Freilegen von Porenkanälen sowie zur Einbringung von Mikrorissen bei. Die besten Ergebnisse werden mit einer geschlossenen, thermisch aktivierten (Prozessroute 2) Versieglerzwischenschicht als zusätzliche Barriere für das Korrosionsmedium erreicht.

Abschließend erfolgt eine Verschleißprüfung (Rubber-Wheel-Test; ASTM G65-04) an allen Schichtsystemvarianten unter Verwendung der ausgewählten Versieglerpräparate. Hierbei wird ein Vergleich der Ergebnisse der „Inneren Hydrophobierung“ mit dem, in der Industrie etablierten, Standardversiegelungssystem durchgeführt. Die Oberflächenversiegelung bedingt eine verringerte Verschleißrate in der ersten Phase des Versuches. Dieser Effekt ist auf die Wirkung des Dichtmediums als Binder zurückzuführen. Die innenversiegelten Schichtsysteme weisen eine insgesamt höhere Verschleißrate auf. Unter Betrachtung des jeweiligen Werkstoffes sind die thermisch aktivierten Varianten (Prozessroute 2) den durch Trockeneisstrahlen aktivierten (Prozessroute 3) überlegen. Der Trockeneisstrahlprozess stellt eine zusätzliche Beeinträchtigung des Schichtsystems dar. Es entstehen Störstellen durch Versieglerreste und Mikrorisse, welche durch Kerbwirkung die innere Schichthaftung verringern. Diese Effekte erhöhen die Gefahr für Ausbrüche von groben Partikeln und führen zu einer herabgesetzten Verschleißresistenz.

## **6 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen**

Im Projekt erfolgt die Funktionalisierung typischer Demonstratorbauteile. Es handelt sich um Werkstücke welche bisher mit Standardbeschichtungen und Oberflächenversiegelung gefertigt werden. Bauteil 1 ist ein Hydraulikzylinder mit einem Durchmesser von 45 mm (GfE Fremat GmbH & Co KG). Die Gleitfläche weist eine Länge von 130 mm auf. Der Mantel des Zylinders wird zunächst Grundbeschichtet (NiAl 95/5). Anschließend erfolgt ein Versiegelungsprozess mit Epoxidharz JB9 2K-LT. Nach dem Abbinden (Dauer: 16 h) wird die mechanische Aktivierung unter Verwendung des Trockeneisstrahlens durchgeführt. Die abschließende Verschleißschutzdecklage ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  70/30) wird mittels „F6“ APS-Brenner der Fa. GTV appliziert. Abbildung 48 zeigt den Zylinder mit vollständigem Schichtsystem, welches im Aufbau dem in Abbildung 44 dargestellten Schliffbild entspricht.

Der zweite im Projekt hergestellte Demonstrator ist ein Lagerring (Koenig & Bauer AG), welcher mit dem gleichen Schichtsystem funktionalisiert wird. Die Endkontur des Werk-

stücks entsteht in einem Schleifprozess unter Standardbedingungen. Die Parameter des Vorgangs entsprechen hierbei der Bearbeitung von herkömmlichen oberflächenversiegelten Bauteilen. Der Schleifprozess bedarf jedoch einer abschließenden Optimierung um der geringeren inneren Haftung des Schichtsystems gerecht zu werden.

Im Projekt konnte somit die Methode der „Inneren Hydrophobierung“ anhand von 2 möglichen Prozessrouten entwickelt werden. Die Vorgehensweise wurde an zwei Demonstratoren mit Unterstützung der bereitstellenden Firmen durchgeführt und getestet. Das Verfahren ist damit für reale Anwendungsfälle, nach individueller Parameteranpassung, nutzbar. Eventuelle Nachbehandlungsschritte und Belastungstests sind für weitere Bauteile entsprechend zu modifizieren bzw. durchzuführen.

Die unkomplizierte Technologie ermöglicht den Lohnbeschichtern (zumeist KmU) entsprechende Produkte in ihr Portfolio aufzunehmen. Durch zusätzliche Anwendungsmöglichkeiten werden auch Versieglerhersteller und Lieferanten unterstützt. Indirekt profitieren Anlagenhersteller und Anbieter für Spritzzusatzwerkstoffe. Durch Standzeiterhöhungen aufgrund von konsequent angewendetem Korrosionsschutz können Kosten gesenkt und die Umwelt geschont werden.

## **7 Ergebnistransfer in die Wirtschaft**

Das Projekt wurde in enger Zusammenarbeit mit den beteiligten Unternehmen im PbA durchgeführt. So konnten unterschiedliche Gesichtspunkte aus den Bereichen Versieglerentwicklung, Lohnbeschichtung sowie Anlagenspezifik berücksichtigt und diskutiert werden. Neben den Sitzungen im Fachausschuss 2 des DVS und den PbA-Treffen wurde der aktive Transfer im Workshop der „Gemeinschaft Thermisches Spritzen“ (GTS) fortgesetzt. Auf Grundlage dieses Austauschs konnten repräsentative Demonstratoren ausgewählt, von den beteiligten Firmen bereitgestellt und mit den entwickelten Schichtsystemen funktionalisiert werden.

In der Projektlaufzeit erfolgten die planmäßigen Beiträge im PbA und FA2. Im Rahmen der GTS sowie dem Werkstofftechnischen Kolloquium (WTK) wurden Vorträge, Poster und Paper publiziert.

Die Ergebnisse des Projektes fließen als Bearbeitungsrichtlinien über die Arbeitsgruppe AGV7 in das DVS-Merkblatt 2315 ein. Interessierte Unternehmen werden von der Forschungsstelle direkt beraten. Die Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre trägt zur Breitenwirksamkeit und Nachhaltigkeit bei. Im Detail sind die durchgeführten und geplanten Maßnahmen in Tabelle 13 und Tabelle 14 dargestellt.

Die Abschlussveröffentlichungen im „Thermal Spray Bulletin“ befindet sich in Vorbereitung. Wir danken der AiF und dem PbA für die bereitwillige und gute Unterstützung.

Eine große Herausforderung des Forschungsvorhabens besteht in der Implementierung des Abdichtschrittes in den thermischen Spritzprozess. Durch den ständigen Austausch von Informationen und Beratungstätigkeiten für Industrieunternehmen (insbesondere KmU) stehen die Ergebnisse des Projektes allen Beteiligten und interessierten Firmen zur Verfügung. Hierdurch wird eine schnelle und nachhaltige Umsetzung der Projektergebnisse unterstützt. Durch die regelmäßig durchgeführten Projekttreffen wurde der Austausch von Erfahrungen (wissenschaftlich, technologiebezogen und ökonomisch) aller Beteiligten ermöglicht. Auf diesem Wege wurde ein fachübergreifendes Verständnis für die Technologie gestärkt und Lösungsansätze konnten auf die individuellen Erfordernisse der Anwender angepasst werden.

Darüber hinaus werden die Forschungsergebnisse über Publikationswege des DVS (Berichterstattung, Fachzeitschriften, Normungsarbeit, Merkblätterstellung) und der Forschungsstelle (spezifische Fachzeitschriften, Konferenzbeiträge) weitergegeben. Von der Forschungsstelle durchgeführte Kolloquien (bspw. das jährliche WTK) bieten potenziellen Anwendern eine Plattform für die fachliche Diskussion. Interessierte Unternehmen werden darüber hinaus von der Forschungsstelle hinsichtlich der industriellen Umsetzung der Ergebnisse direkt beraten. Diese Unterstützung erhielten die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenen Firmen bereits während der Laufzeit, so dass eine unmittelbare Umsetzung noch vor Projektabschluss möglich war. Die Übernahme der Ergebnisse in die akademische Lehre trägt zur Breitenwirksamkeit und Nachhaltigkeit bei.

## 7.1 Spezifische Transfermaßnahmen während der Laufzeit des Vorhabens

**Tabelle 13:** *Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit*

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
Maßnahme A: PbA	Fortlaufende Ergebnisdarstellung und -diskussion im PbA	1: Vorstellen des Projekts, Diskussion der geplanten Arbeiten und Vorschläge zur Werkstoffauswahl (am IWW)	04.02.2015
		2: Vorstellen der ersten Ergebnisse und Diskussion	05.10.2015
		3: Vorstellen der Ergebnisse und Diskussion über letzte geplante Untersuchungen Abstimmung über die Demonstratoren	05.04.2016

<u>Maßnahme B:</u> Veröffentlichungen	Beiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen, Fachtagungen und in ausgewählten Tagungsbänden bzw. Journalen	1: Vortrag und Paper im Tagungsband bei der ITSC 2016	Mai 2016
		2: Vortrag und Paper im Tagungsband beim Werkstofftechnischen Kolloquium 2016	10.03.2016
		3: Veröffentlichung in der Fachzeitschrift „Thermal Spray Bulletin“	September 2017
		4: Abschlussveröffentlichung im „Journal of Thermal Spray Technology“	Dezember 2017
<u>Maßnahme C:</u> Fachausschuss 2 des DVS	Regelmäßige Präsentation von Zwischenergebnissen und Abschlussvortrag	jeweils 10 minütiger Vortrag	13.03.2015 04.11.2015 21.04.2016 10.11.2016
<u>Maßnahme D:</u> GTS	Informationsaustausch über die „Gemeinschaft Thermisches Spritzen“	Regelmäßige Diskussionen mit interessierten Industrieunternehmen	Poster GTS 2015

## 7.2 Spezifische Transfermaßnahmen nach der Laufzeit des Vorhabens

Tabelle 14: Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
<u>Maßnahme E:</u> DVS-Merkblatt	Einarbeiten der Ergebnisse in das DVS-Merkblatt	1: Vortrag in der DVS-Arbeitsgruppe AG V7 und Diskussion von Vorschlägen zur Merkblattergänzung	Juni 2017
		2: Vorlage und ggf. Verabschiedung der Ergänzungen im Merkblatt	Februar 2018
<u>Maßnahme F:</u> Akademische Lehre	Übernahme in die akademische Lehre	Einarbeiten der Ergebnisse in die Vorlesungsunterlagen zum Lehrfach „Beschichtungstechnik“ und in das Lehrfach „Metallische und keramische Leichtbauwerkstoffe“	Ab September 2017
<u>Maßnahme G:</u> PbA	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	1: Einladung interessierter Industrieunternehmen in das Spritzlabor der TU Chemnitz, Beschichtung von Proben	Nach Projektabschluss
		2: Einarbeitung der Erkenntnisse in Fachliteratur	Nach Projektabschluss
<u>Maßnahme H:</u> Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	1: Veröffentlichung ausgewählter Ergebnisse über die Homepage des IWW	April 2017
		2: Pressemitteilung über die Pressestelle der TU Chemnitz über Projektabschluss	April 2017

## **8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die durchgeführten Untersuchungen entsprachen den im Arbeitsplan vorgesehenen Punkten und waren zum Erreichen der entsprechenden Teilziele notwendig. Die einzelnen Schritte erfolgten in enger Abstimmung mit den PbA-Mitgliedern und sind angesichts des hohen Anwendungspotenzials der entwickelten Prozessrouten sinnvoll und angemessen. Die entwickelten Technologien sind ohne erhebliche Prozessanpassungen oder kostenintensive Anschaffungen für KmU durchführbar.

Im ersten Berichtszeitraum (2014) wurden drei mögliche Prozessrouten zur Realisierung der inneren Hydrophobierung formuliert. Auf Grundlage dieser Lösungsansätze erfolgte die Durchführung entsprechender Versuchsreihen zur Eingrenzung von Parametersätzen für das Lichtbogenspritzen. Die Ergebnisse wurden anhand eines speziellen Messaufbaus zur Durchgangsprüfung sowie einer Haftzuguntersuchung (DIN EN 582) ermittelt. Die metallografische Charakterisierung der Probenoberfläche sowie des Schichtaufbaus belegt die qualitativen Vorteile, welche durch den zusätzlichen Arbeitsschritt des Trockenstrahlens (Entfernung von überschüssigem Versiegler) erreicht werden können. Zudem besteht die Gefahr eines Integritätsverlustes der Versiegelung. Die Ergebnisse zeigen die Abhängigkeit der Auswahl der Prozessroute vom jeweiligen Versiegler Typ bzw. Werkstoffsystem. Die Arbeiten zur Charakterisierung und Auswertung anhand von Korrosions- und Verschleißuntersuchungen zeigen das prinzipielle Leistungspotential der entwickelten Schichtsysteme. Die Anfertigung von industrierelevanten Demonstratoren belegt schließlich die Umsetzbarkeit im technischen Maßstab.

## 9 Verwendung der Zuwendung

Die Mittel wurden wie folgt abgerufen:

		2014									
<b>Personaleinsatz</b>		4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mon
Wissenschaftler											
Techniker								0,75	0,75	0,75	2,25
Studentische Hilfskraft								0,5	0,5	0,5	1,5

		2015												
<b>Personaleinsatz</b>		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Mon
Wissenschaftler		0,5	0,5	0,5	1	1,5	1,5	1	1	1	1,5	1,5	1,5	13
Techniker		1,75	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	12,75
Studentische Hilfskraft		0,5	0,5	0,5										1,5

		2016									
<b>Personaleinsatz</b>		1	2	3	4	5	6	7	8	9	Mon
Wissenschaftler		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	13,5
Techniker											
Studentische Hilfskraft					0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	3

## 10 Literaturverzeichnis

- [Ahm02] Ahmaniemi, S.; Vippola, M.; Vuoristo, P.; Mäntylä, T.; Buchmann, M.; Gadow, R.: Residual stresses in aluminium phosphate sealed plasma sprayed oxide coatings and their effect on abrasive wear. *Wear* 252 (7–8), 2002, S. 614–623. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164802000200>.
- [Aki11] Akinci, A.; Yilmaz, F.: The effect of epoxy-polyester sealing of sprayed metal coatings for additional corrosion protection. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. Volume 58 (1), 2011, S. 26-30
- [ASTM65] ASTM G65: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [Bol12] Bolelli, G.; Cannillo, V.; Lusvardi, L.; et al.: Functionally graded WC–Co/NiAl HVOF coatings for damage tolerance, wear and corrosion protection. *Surface and Coatings Technology* 206 (8–9), 2012 S. 2585–2601. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211011546>.
- [Bro05] Brockmann, W.: *Klebtechnik*. Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31091-3, 2005, S.121-122
- [Cit07] Ctibor, P.; Neufuss, K.; Zahalka, F.; Kolman, B.: Plasma sprayed ceramic coatings without and with epoxy resin sealing treatment and their wear resistance. *Wear* 262 (9–10), 2007, S. 1274–1280. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164807001652>.
- [Cul08] Culha, O.; Celik, E.; Ak Azem, N. F.; et al.: Microstructural, thermal and mechanical properties of HVOF sprayed Ni–Al-based bond coatings on stainless steel substrate. *Journal of Materials Processing Technology* 204 (1–3), 2008, S. 221–230. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013607010710>.]
- [DIN135] DIN EN 13507: Vorbereitung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen. Deutsche Fassung 2001



- [DIN14923] DIN EN ISO 14923: Merkmale und Prüfung von thermisch gespritzten Schichten. Deutsch Fassung 2003
- [DIN14924] DIN EN ISO 14924:2005 Thermisches Spritzen Nachbehandeln und Nacharbeiten von thermisch gespritzten Schichten
- [DIN50021] DIN 50021
- [DIN50918] DIN 50918: Elektrochemische Korrosionsuntersuchungen. Deutsche Norm 1978
- [DIN582] DIN EN 582: Ermittlung der Haftzugfestigkeit. Deutsche Fassung 1994
- [DIN657] DIN EN 657: Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung. Deutsche Fassung 2005
- [DIN9227] DIN EN ISO 9227: Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären – Salzsprühnebelprüfungen. Deutsche Fassung 2012
- [Dom08] Domininghaus, H.: Kunststoffe. Springer. 7. Auflage. ISBN:978-3-540-72400-1 2008, S. 1161 ff.
- [Dur756] DURMAT: Datenblatt AS-756 Fülldraht für Haftschicht- und Reparaturbeschichtungen. Online verfügbar unter [http://www.durmat.com/PDF-Files/Datenblaetter\\_de/Therm\\_spritzdraehnte/DURMAT%20AS-756.pdf](http://www.durmat.com/PDF-Files/Datenblaetter_de/Therm_spritzdraehnte/DURMAT%20AS-756.pdf)
- [IGF98] Abschlussbericht zum IGF-Forschungsprojekt "Verbesserung der Beständigkeit von TS-Schichten durch umweltverträgliche Nachbehandlungsmedien", IGF-Nr. 10.623 B. 1998
- [Kim01] Kim, H.-J.; Lee, C.-H.; Kweon, Y.-G.: The effects of sealing on the mechanical properties of the plasma-sprayed alumina-titania coating. *Surface and Coatings Technology* 139 (1), 2001, S. 75–80. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897200011324>.
- [Kim13] Kim, S.-J.; LEE, S.-J.; Kim, I.-J.; Kim, S.-K.; Han, M.-S.; Jang, S.-K.: Cavitation and electrochemical characteristics of thermal spray coating with sealing material. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23 (4), 2013, S. 1002–1010. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632613625595>.

- 
- [Knu99] Knuuttila, J.; Sorsa, P.; Mäntylä, T.: Sealing of Thermal Spray Coating by Impregnation. *Journal of Thermal Spray Technology*. Volume 8 (2), 1999, S. 249-257
- [Lec10] Lechner, M.D.: *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser, 4. Auflage, ISBN: 978-3-7643-8890, 2010, S. 150
- [Lis04] Liscano, S.; Gil, L.; Staia, M. H.: Effect of sealing treatment on the corrosion resistance of thermal-sprayed ceramic coatings. *Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films* 188–189, 2004, S. 135–139. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204006346>.
- [Liu13] Liu, Z.; Yan, D.; Dong, Y.; Yang, Y.; Chu, Z.; Zhang, Z.: The effect of modified epoxy sealing on the electrochemical corrosion behaviour of reactive plasma-sprayed TiN coatings. *Corrosion Science* 75, 2013, S. 220–227. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X13002370>.
- [Mül04] Müller, B.: *Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen*. Vincentz, ISBN: 3-87870-791-6, 2004, S. 274 ff.
- [Prö11] Pröbster, M.: *Baudichtstoffe*. Vieweg, 2. Auflage, ISBN: 978-3-8348-0952-0, 2011, S. 200 ff.
- [Smi16] Smith, G. M.; Resnick, M.; Flynn, K.; Dwivedi, G.; Sampath, S.: Nature inspired, multi-functional, damage tolerant thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology* 297, 2016, S. 43–50. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216303073>.
- [Tao10] Tao, S.; Yin, Z.; Zhou, X.: Sliding wear characteristics of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings against copper alloy under severe conditions. In: *Tribology International* 43 (1–2), 2010, S. 69–75. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X09001169>.
- [TS85] *Thermal Spraying: Practice, Theory and Application*. American Welding Society. ISBN: 0871712466, 1985, S. 108-109

- [Wan11] Wang, Y.; Jiang, S. L.; Zheng, Y. G.; Ke, W.; Sun, W. H.; Wang, J. Q.: Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings. *Surface and Coatings Technology* 206 (6), 2011, S. 1307–1318. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211008553>.
- [Wes04] Westergård, R.; Hogmark, S.; Vuoristo, P.: Tribological properties of sprayed alumina coatings sealed by electro-deposition of Cu. *Wear* 256 (11–12), 2004, S. 1163–1175. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164803005866>.
- [Wie13] Wielage, B.; Paczkowski, G.; Winkler, R.: Oberflächenfunktionalisierung von Hochleistungspolymeren. 2013. Online verfügbar unter [https://www.tu-chemnitz.de/mb/lvw/forschung/pdf/Abschlussbericht\\_AIF\\_17099.pdf](https://www.tu-chemnitz.de/mb/lvw/forschung/pdf/Abschlussbericht_AIF_17099.pdf)
- [Wie98] Wielage, B.; Hofmann, U.; Steinhäuser, S.; Zimmermann, G.: Improving Wear and Corrosion Resistance of Thermal Sprayed Coatings. *Surface Engineering*. Vol. 14 (2), 1998, S. 136-138
- [Zen08] Zeng, Z.; Sakoda, N.; Tajiri, T.; Kuroda, S.: Structure and corrosion behavior of 316L stainless steel coatings formed by HVAF spraying with and without sealing. *Surface and Coatings Technology* 203 (3–4), 2008, S. 284–290. Online verfügbar unter <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897208008360>.

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	<i>Schematische Darstellung der inneren Abdichtung thermisch gespritzter Schichten</i>	10
Abbildung 2:	<i>Prinzipielle Prozesskette zur inneren Hydrophobierung thermisch gespritzter Schichten</i>	13
Abbildung 3:	<i>Querschliff abgedichtete Spritzschicht (die vorhandene Silikon- Abdichtung kann mit Hilfe der Lichtmikroskopie nicht visualisiert werden)</i>	13
Abbildung 4:	<i>Stromdichte-Potential-Kurven keramischer Spritzschichten mit und ohne innere Hydrophobierung</i>	14
Abbildung 5:	<i>Abrasives Verschleißverhalten konventionell versiegelter 316L-LiBo- Spritzschichten (1, 2 und 3 lösemittelbasiert; 4, 5 lösemittelfreie 1K-Systeme)</i>	15
Abbildung 6:	<i>Drahtlichtbogenspritzen</i>	16
Abbildung 7:	<i>Hochgeschwindigkeitsflammspritzen</i>	17
Abbildung 8:	<i>Drahtflammspritzen</i>	18
Abbildung 9:	<i>Atmosphärisches Plasmaspritzen</i>	18
Abbildung 10:	<i>Eingespannte Probe in der Prüfvorrichtung</i>	21
Abbildung 11:	<i>Testanordnung und Klebung für Probenform A und B</i>	21
Abbildung 12:	<i>TGA Analyse Wacker Silgel 613</i>	27
Abbildung 13:	<i>Viskositätsmessung Wacker Silgel 613</i>	28
Abbildung 14:	<i>Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Dichtzone (gestrichelt: Bereich der Abdichtung)</i>	29
Abbildung 15:	<i>Querschliff Lichtmikroskopie DURMAT® AS-756 Fülldraht</i>	31
Abbildung 16:	<i>Standardschichtsystem, NiAl 95/5 Haftvermittler und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 70/30 Deckschicht</i>	31
Abbildung 17:	<i>Prozessrouten der „Inneren Versiegelung“ (Integration in thermischen Spritzprozess)</i>	33
Abbildung 18:	<i>Prozessroute 1 (nicht abgebundener Versiegler)</i>	33
Abbildung 19:	<i>Prozessroute 2 (abgebundener Versiegler, thermische Aktivierung)</i>	34
Abbildung 20:	<i>Prozessroute 3 (abgebundener Versiegler, mechanische Aktivierung durch Trockeneisstrahlen)</i>	34
Abbildung 21:	<i>Referenzschicht (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)</i>	36
Abbildung 22:	<i>Innenversiegelte (THV 340Z) thermisch aktivierte Beschichtung (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)</i>	38
Abbildung 23:	<i>Innenversiegelte (THV 340Z) mechanisch aktivierte Beschichtung (NiAl 95/5) auf Stahlsubstrat (S355J2+N)</i>	39

Abbildung 24: <i>Dichtheitsprüfung anhand Durchgangsprüfung; a: Schichtaufbau; b: Widerstand über Zeit; c: Probe mit Elektrolyttropfen</i> .....	40
Abbildung 25: <i>Elektronenmikroskopie Oberfläche NiAl 95/5 (LiBo) Epoxidharz (THV HYDROPOX EP1) trockenisgestrahlt</i> .....	43
Abbildung 26: <i>Ergebnis Haftzugversuch nach DIN EN 582</i> .....	44
Abbildung 27: <i>Stirnhaftzugversuch NiAl 95/5 innenversiegelt (thermisch aktiviert)</i> .....	45
Abbildung 28: <i>Stirnhaftzugversuch NiAl 95/5 innenversiegelt (mechanisch aktiviert)</i> .....	46
Abbildung 29: <i>Thermische Aktivierung Jeln 500-A</i> .....	47
Abbildung 30: <i>Mechanische Aktivierung Jeln 500-A</i> .....	47
Abbildung 31: <i>Thermische Aktivierung THV 340Z</i> .....	48
Abbildung 32: <i>Mechanische Aktivierung THV 340Z</i> .....	48
Abbildung 33: <i>Thermische Aktivierung JB9 2K-LT</i> .....	49
Abbildung 34: <i>Mechanische Aktivierung JB9 2K-LT</i> .....	49
Abbildung 35: <i>Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung Jeln 500-A; unten: Mechanische Aktivierung Jeln 500-A (NiAl 95/5)</i> .....	51
Abbildung 36: <i>Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung THV 340Z; unten: Mechanische Aktivierung THV 340Z (NiAl 95/5)</i> .....	51
Abbildung 37: <i>Vergleich Licht- (links) und Fluoreszenzmikroskopie (rechts); oben: Thermische Aktivierung JB9 2K-LT; unten: Mechanische Aktivierung JB9 2K-LT (NiAl 95/5)</i> .....	52
Abbildung 38: <i>Klimakammer für den Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227; Innen hydrophobierte Proben mit NiAl 95/5 Beschichtung und JB9-2K-LT Versiegelung (rechts)</i> .....	53
Abbildung 39: <i>Vergleich der Probenzustände bei Testbeginn und nach 144 h Laufzeit</i> ....	55
Abbildung 40: <i>Vergleich der Probenzustände nach 144 h Laufzeit und nach 216 h (Testende)</i> .....	55
Abbildung 41: <i>Lichtmikroskopie Querschliff Beschichtung NiAl 95/5; Innenversiegelung THV 340Z nach 216 h Salzsprühnebeltest</i> .....	56
Abbildung 42: <i>Lichtmikroskopie Querschliff Beschichtung NiAl 95/5; Innenversiegelung JB9 2K-LT nach 216 h Salzsprühnebeltest</i> .....	57
Abbildung 43: <i>Querschliff Standardschichtsystem (NiAl-Grundsicht; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>- Verschleißschutzschicht) oberflächenversiegelt (Jeln 500-A)</i> .....	58
Abbildung 44: <i>Querschliff Schichtsystem (NiAl-Grundsicht; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>- Verschleißschutzschicht) innenversiegelt mechanisch aktiviert (Jeln 500-A)</i> .....	59

---

Abbildung 45: Querschliff Schichtsystem (NiAl-Grundsicht; Versiegler-Zwischenschicht; NiAl-Zwischenschicht; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> -Verschleißschutzschicht) innenversiegelt thermisch aktiviert (Jeln 500-A).....	59
Abbildung 46: Ergebnis Rubber-Wheel-Test ASTM G65-04 [ASTM65].....	60
Abbildung 47: Hydraulikzylinder mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT) .....	62
Abbildung 48: Hydraulikzylinder mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT); .....	63
Abbildung 49: Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT);.....	63
Abbildung 50: Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT);.....	64
Abbildung 51: Lagerring mit Grundsicht NiAl 95/5 und Versieglung (JB9 2K-LT);.....	64

---

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: <i>Einteilung der Versiegelungsstoffe nach ihrem Abbindemechanismus.</i> .....	6
Tabelle 2: <i>Vernetzungsreaktionen sowie typische Vertreter.</i> .....	6
Tabelle 3: <i>Ergebnisse der DSC und TGA Untersuchung für die Versieglerhauptgruppen</i> 26	
Tabelle 4: <i>DURMAT® AS-756 Fülldraht für Haftschicht- und Reparaturbeschichtungen</i> <i>[Dur756]</i> .....	30
Tabelle 5: <i>Vorbehandlung Strahlparameter</i> .....	35
Tabelle 6: <i>Beschichtungsparameter Grundsicht Draht-Lichtbogenspritzen NiAl95/5</i> ....	36
Tabelle 7: <i>Beschichtungsparameter Deckschicht Draht-Lichtbogenspritzen NiAl95/5</i> .....	37
Tabelle 8: <i>Reinigung Strahlparameter (Dry Ice Blasting, ASCO JET)</i> .....	38
Tabelle 9: <i>Ergebnisse Durchgangsprüfung (Auszug: direkt, nach 2 h)</i> .....	41
Tabelle 10 <i>Versieglervarianten für den Haftzugversuch</i> .....	43
Tabelle 11: <i>Korrosionszustände in den einzelnen Stadien der Salzsprühnebelprüfung</i> ....	54
Tabelle 12: <i>Parameter APS (Atmosphärisches Plasmaspritzen) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 70/30</i> .....	58
Tabelle 13: <i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft während der Projektlaufzeit</i> .....	70
Tabelle 14: <i>Ergebnistransfer in die Wirtschaft nach der Projektlaufzeit</i> .....	71
Tabelle 15: <i>Versuchsmatrix Versiegler Durchgangsprüfung</i> .....	82

## 13 Anhang

**Tabelle 15:** Versuchsmatrix Versiegler Durchgangsprüfung

Basis	Bezeichnung	Nachbehandlung	Schichtsystem	Durchgangsprüfung (Elektrolyt zeitabhängig)			
				thermisch aktiviert		Mechanisch aktiviert	
				direkt	120 min	direkt	120 min
Epoxidharz	JB9 2K-LT		Keramik	dicht	dicht	dicht	2,1 MΩ
			Metall	dicht	dicht	1,6 MΩ	0,4 MΩ
	JB10 2K-HT		Keramik	undicht	undicht		
			Metall	dicht	dicht		
	HTK Ultra Bond 100 (1-K)	getempert 150 °C	Keramik	dicht	dicht	kein Effekt	kein Effekt
			Metall	dicht	dicht	kein Effekt	kein Effekt
	TPH HYDRO POX EP1 (2-K)		Keramik	dicht	dicht	dicht	25 MΩ
			Metall	dicht	30 MΩ	dicht	dicht
Fluoroplast	THV 340Z (Dispersion)	getempert 180 °C	Keramik	dicht	dicht	dicht	3 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	2 MΩ
			Keramik	undicht	undicht		
			Metall	undicht	undicht		
	PFA 6900GZ (Dispersion)	getempert 350 °C	Keramik	dicht	dicht		
			Metall	dicht	dicht		
			Keramik	undicht	undicht		
			Metall	undicht	undicht		
PTFE	getem-	Keramik	dicht	dicht			



	TF 5033Z (Dispersion)	pert 380 °C	Metall	dicht	dicht		
			Keramik	undicht	undicht		
			Metall	undicht	undicht		
Acrylglas (PMMA)	Siegler 9000.1		Keramik	undicht	undicht		
			Metall	undicht	undicht		
Silikon	Wacker Silgel 613		Keramik	dicht	dicht	dicht	25 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
Jeln Nano- Seal 1-K (Löse- mittel)	500	getempert 220 °C	Keramik	dicht	dicht	dicht	10 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
			Keramik	dicht	undicht		
			Metall	dicht	undicht		
	500-A	getempert 150 °C	Keramik	dicht	dicht	dicht	3 MΩ
			Metall	dicht	dicht	dicht	dicht
			Keramik	dicht	undicht		
			Metall	dicht	undicht		
	120		Keramik	dicht	1,2 MΩ		
			Metall	dicht	0,4 MΩ		
	120G		Keramik	undicht	undicht		
			Metall	undicht	undicht		
120 M		Keramik	dicht	dicht			
		Metall	dicht	24 MΩ			
120 H		Keramik	dicht	dicht			
		Metall	80 MΩ	10 MΩ			

120 HA	Keramik	dicht	dicht		
	Metall	100 MΩ	9 MΩ		
120 T	Keramik	dicht	5 MΩ		
	Metall	dicht	4 MΩ		
120 TA	Keramik	dicht	52 MΩ		
	Metall	dicht	18 MΩ		
120 C	Keramik	dicht	98 MΩ		
	Metall	dicht	8 MΩ		
190K	Keramik	dicht	0,46 MΩ	dicht	undicht
	Metall	7,6 MΩ	0,04 MΩ	dicht	undicht
190 KX	Keramik	dicht	41 MΩ		
	Metall	dicht	9 MΩ		