

Schlussbericht vom 24.02.2022

zu IGF-Vorhaben Nr. 20.588 BR

Thema

Optimierung der Karbidkorngröße in WC-Co(Cr)-Schichten zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes bei gleichzeitiger korrosiver Beanspruchung

Berichtszeitraum

01.03.2019 bis 31.05.2021

Forschungsvereinigung

Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS

Forschungseinrichtung(en)

Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik, Professur Werkstoff- und Oberflächentechnik (WOT), Chemnitz

Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme (IKTS), Dresden

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation.....	4
2	Aufgabenstellung und Ziele.....	4
3	Stand von Wissenschaft und Technik.....	6
4	Experimentelle Durchführung.....	11
4.1	Strategischer Ansatz der Zusammensetzungsoptimierung (IKTS)	11
4.2	Thermodynamische Betrachtungen (IKTS).....	12
4.3	Herstellung von Bulk-Hartmetall (IKTS)	12
4.4	Kommerzielle Beschichtungspulver	13
4.5	Experimentelle Beschichtungspulverherstellung (IKTS)	16
4.6	Schichtapplikation (TUC)	16
4.7	Parameteroptimierung (TUC).....	19
4.8	Untersuchungen zum Partikelbeladung innerhalb der Beschichtungskabine und Teilaspekten des Arbeitsschutzes - TUC.....	20
4.9	Wärmebehandlung der Schichten.....	21
5	Charakterisierungsmethoden	22
5.1	Charakterisierung der Bulk-Hartmetalle (IKTS)	22
5.1.1	Gefüge und Phasenzusammensetzung.....	22
5.1.2	Magnetische Messungen.....	22
5.1.3	Korrosionseigenschaften	22
5.2	Beschichtungspulvercharakterisierung (IKTS und TUC)	23
5.3	Schichtcharakterisierung (IKTS und TUC).....	23
5.3.1	Gefüge- und Phasenzusammensetzung	23
5.3.2	Mechanische und tribologische Charakterisierung	24
5.3.3	Untersuchungen zum Korrosionseigenschaften (TUC, IKTS)	27
6	Ergebnisse und Verwendung der Zuwendung	28
6.1	Thermodynamische Betrachtungen (IKTS).....	28
6.2	Vorentwicklung an Bulk-Hartmetall (IKTS).....	31
6.3	Beschichtungspulvercharakterisierung	42
6.3.1	Element- und Phasenzusammensetzung	48
6.4.1	Bestimmung der Kleinstlasthärte, Porosität, Oberflächenrauheit und Schichtdicke (TUC) 54	

6.4.2	Härte und Rissausbreitungswiderstand (CPR) (IKTS).....	56
6.4.3	Reib-/Gleitverschleiß (TUC).....	56
6.4.4	Abrasionsverschleiß (TUC).....	58
6.4.5	Mechanische und physikalische Schichtcharakterisierung (TUC)	59
6.4.6	Erosions-/Kavitationstest (TUC)	64
6.5	Arbeitsschutz (TUC).....	68
6.6	Korrosionseigenschaften	70
6.6.1	Auslagerungstests (IKTS).....	70
6.6.2	Salzsprühnebeltests (TUC).....	72
6.7	Wärmebehandlung der as-sprayed Schichten.....	72
6.8	Demonstratorfertigung und -tests	75
7	Zusammenfassung der Projektergebnisse.....	75
8	Ausblick.....	76
9	Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen.....	76
10	Verwendung der Zuwendung	78
11	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	78
12	Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten.....	79
13	Geplante Publikationen.....	79
14	Fortschreibung des Plans zum Ergebnistransfer und Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes.....	80
15	Danksagung	82

1 Motivation

Thermisch gespritzte Beschichtungslösungen werden im weiten Umfang in nahezu allen Bereichen der Technik, darunter in vielen Verschleißanwendungen unter teils korrosiven Bedingungen eingesetzt. Für Anwendungen bei Raumtemperatur dominierten zunächst reine WC-Co Zusammensetzungen, die bei der Verwendung eines geeigneten Spritzprozesses durch die nahezu perfekte Wechselwirkung von WC und Co sehr harte und duktile Schichten bilden. Der geringen Korrosionsbeständigkeit versuchte man zu Beginn der 1980-iger Jahre mit der Einführung der empirisch entwickelten Werkstoffzusammensetzung WC-10Co4Cr zu begegnen. Mit der Anwendung des HVOF wurde dies in den letzten zehn Jahren zur dominierenden Zusammensetzung für den Verschleißschutz bei Raum- und Niedrigtemperaturbereich. Diese Schichten weisen jedoch durch den überhöhten Chromgehalt eine zu geringe Duktilität auf. Es besteht daher die Notwendigkeit einer den Anforderungen entsprechenden Optimierung dieses Standardsystems hinsichtlich der Erhöhung des Verschleißwiderstandes vorrangig gegen Erosion und Kavitation sowie der Korrosionsbeständigkeit, die hauptsächlich vom metallischen Binder abhängig ist. Bei der Entwicklung vor rund 40 Jahren wurden wesentliche Fragen zu den notwendigen Mengen und der Art der Einbringung des Chromzusatzes sowie dessen Wirkung als Kornwachstumshemmer nicht berücksichtigt. Ebenfalls ungeklärt blieben die Folgen der Chromlegierung in Zusammenhang mit der Kohlenstoffverarmung des Spritzzusatzwerkstoffs im Beschichtungsprozess und die damit in Verbindung stehende Bildung von η -Phasen (z.B. $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$), welche die Schichteigenschaften in Bezug auf Duktilität und Korrosionsverhalten maßgeblich beeinflussen. Diese offenen Fragen zu einem der bedeutendsten Werkstoffsysteme des Thermischen Spritzens und deren breitgefächertem industriellen Einsatz gaben die entscheidenden Impulse für das durchgeführte Forschungsvorhaben.

2 Aufgabenstellung und Ziele

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Hartmetallzusammensetzung und eines darauf basierenden Beschichtungspulvers sowie seine Verarbeitung zu thermisch gespritzten Schichten, die sich durch eine unikale Kombination von Härte, Duktilität und Korrosionsbeständigkeit auszeichnen. Dies wurde durch einen auf thermodynamischen Berechnungen beruhenden werkstoffwissenschaftlichen Ansatz erreicht, indem eine geringe Karbidkorngröße durch den Einsatz von Cr_3C_2 als Kornwachstumshemmer erzielt wurde, wobei durch den Verbleib von Chrom in der Bindermatrix nach dem Sintern die Korrosionsbeständigkeit des Schichtwerkstoffes gesichert werden sollte, ohne gleichzeitig die Zähigkeit des Binders zu senken. Der Verarbeitungsprozess (HVOF) wurde auf die Herstellung dichter Schichten mit hohem Auftragswirkungsgrad hin optimiert. Dadurch ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten im Hochleistungsbereich für den Hartchromersatz (z.B. Flugzeugfahrwerke), in Wasserkraftturbinen, in der Papier-, chemischen und Stahlindustrie, in ermüdungsrelevanten Anwendungen und allgemein im Maschinen- und Fahrzeugbau.

Analyse des Standes der Technik

Um den Ist-Stand abbilden zu können, werden aktuell verwendete kommerzielle Pulver analysiert, die als Vergleich zu den neu entwickelten Pulverzusammensetzungen herangezogen wird.

Pulverentwicklung (Chromanteil – Karbidgröße)

Thermisch applizierte Beschichtungslösungen unterliegen beim industriellen Einsatz einer enormen tribologischen und korrosiven Belastung. Die Schäden, welche durch Abrasion, Erosion, Kavitation und Korrosion verursacht werden, führen zu Ausfällen und zu hohen Instandsetzungskosten von verschlissenen Bauteilgruppen. Dabei bestehen für WC-10Co4Cr Schichten veränderte Anforderungsprofile im Vergleich zum Zeitpunkt ihrer Entwicklung. Insbesondere besteht die Notwendigkeit einer Optimierung hinsichtlich der Erhöhung des Verschleißwiderstandes gegenüber Erosion und Kavitation durch eine angepasste WC-Korngröße bei gleichzeitig verbesserter Zähigkeit und hoher Korrosionsbeständigkeit, da wichtige Anwendungsgebiete im Bereich flüssigkeitsdurch- oder angeströmter hydraulischer Maschinenteile liegen. Die Unkenntnis über den notwendigen Anteil des Legierungselementes Chrom ist einer der Faktoren für die unbefriedigende Standzeit dieser Verschleißschutzschichten. Der gegenwärtig unausgewogene Chromanteil führt zudem zur Bildung spröder η -Phasen, die die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen. Effekte des Chromanteils zur Hemmung des Kornwachstums des WC blieben bisher ebenfalls unberücksichtigt. Das Gleiche gilt für die Art der Einbringung von Chrom (metallisch oder karbidisch) in das Beschichtungspulver. Ein weiterer und wichtiger Punkt ist die Ermittlung einer „optimalen“ Größe der Karbide, deren positive Effekte auf die mechanischen Eigenschaften und die Verschleißbeständigkeit nachgewiesen sind. Um diese Zielstellungen zu erreichen, erfolgt eine Legierungsentwicklung über thermodynamische Berechnungen in Kombination mit einer experimentellen Verifizierung über Sinterhartmetalle, auf deren Grundlage experimentelle Beschichtungspulver durch „Agglomerieren und Sintern“ hergestellt werden.

Problematisch ist weiterhin die mit geringer werdenden Karbidkorngrößen steigende Tendenz der Lösung des Karbids im geschmolzenen Binder und dem Kohlenstoffverlust im Beschichtungsprozess. Damit nimmt die Veränderung der chemischen und Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Karbid- und Partikelgröße einen wesentlichen Anteil der geplanten Untersuchungen ein.

Verarbeitung – Schichtapplikation (Parameteroptimierung)

An die Werkstoffentwicklung schließt sich die Verarbeitung im Beschichtungsprozess an. Im Forschungsvorhaben wird eine gesamtheitliche Betrachtung aller notwendigen Beschichtungsparameter durchgeführt. Bei den geplanten Spritzversuchen werden Systemparameter wie Temperatur und Druck (Stöchiometrie des Verbrennungsprozesses beim HVOF), Partikelgeschwindigkeit, Brennerbewegung (Manipulation), Auftragswirkungsgrad, Partikelkontamination u.v.m. an den neuen Beschichtungswerkstoff angepasst. Dabei liegt der Fokus der Betrachtungen auf der Erhaltung des Eigenschaftsprofils des optimierten Beschichtungspulvers während der thermisch-kinetischen Verarbeitung im Spritzprozess. Durch die messtechnische Analyse des Beschichtungsprozesses in all seinen erfassbaren Größen und der nachfolgenden wissenschaftlichen Analyse des Eigenschaftsprofils des Schichtsystems wird das Verständnis über Wirkzusammenhänge zwischen Beschichtungsprozess und applizierten Material vertieft. Die Parameteroptimierung des Beschichtungsprozesses folgt klar dem Eigenschaftsprofil der Schichten und deren Analyse. Ein Novum an dieser Stelle ist die

Etablierung eines „Mikro-Erosiv-Kavitations“ (ErKav) Versuchs an einer modifizierten Wasserstrahlanlage und dessen Analyse mittels Hochgeschwindigkeitsaufnahmen.

Schichtcharakterisierung (physikalisch-mechanisch-analytisch)

Die erzeugten Schichten werden hinsichtlich ihres Eigenschaftsprofils (mechanisch, physikalisch, morphologisch) analysiert und umfassend beschrieben. Dabei spielen Verschleißmechanismen, Festigkeiten und struktureller Aufbau eine wesentliche Rolle in den geplanten Untersuchungen. Auch hier erfolgt eine gesamtheitliche Betrachtung aller Systemgrößen, die im Forschungsvorhaben nicht als Einzelgrößen dargestellt werden, sondern immer in Korrelation miteinander. Diese Vorgehensweise ermöglicht ein grundlegendes Verständnis über Wechselwirkungen verschiedenster Wirkmechanismen für dieses komplexe Schichtsystem und seiner vorangegangenen Verarbeitung vom Pulver bis hin zur real belasteten (im Einsatz befindlichen) Schicht. Mit den gewonnenen Erkenntnissen des Vorhabens sollte ein Demonstratorbauteil einer Wasserkraftturbine beschichtet werden. Aufgrund der pandemischen Lage im Projektzeitraum war dieser Teil, der als Dienstleistung im Vorhaben geplant war nicht umsetzbar.

Die angestrebten Ziele des Vorhabens wurden bis auf die Fertigstellung des Demonstrators erreicht.

3 Stand von Wissenschaft und Technik

Herstellung (Werkstoff)

Hartmetalle sind Verbundwerkstoffe mit einer nahezu 100-jährigen erfolgreichen Geschichte [1, 2]. Sie bestehen aus Hartstoffen, zumeist Karbiden, die in einer metallischen Matrix eingebettet sind. Aufgrund der Kombination von hoher Härte und Zähigkeit ergeben sich einzigartige Materialeigenschaften, die für zahlreiche technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung sind. Alle wesentlichen Aspekte der Herstellung, den Strukturen und Eigenschaften, sowie der finalen Anwendungen wurden kürzlich in einem umfangreichen Nachschlagewerk zusammengefasst [3]. Die Herstellung von massiven Hartmetallen für Werkzeuganwendungen (Wendeschneidplatten, Bohrer, etc.) erfolgt durch pulvermetallurgische Verfahren [1, 3–5]. Um große Bauteiloberflächen mit Hartmetallen zu funktionalisieren, ist es notwendig eine Schicht mit Beschichtungsverfahren aus der Gruppe des Thermischen Spritzens nach DIN EN 657 aufzutragen (**Abb. 1**). Diese Verfahrensgruppe ist seit 70 Jahren Stand der Technik für Hartmetallschichten auf der Basis von WC und Cr_3C_2 [6]. Innerhalb dieser Verfahrensgruppe hat sich das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) als wichtigstes Verfahren zur Herstellung von Hartmetallschichten etabliert [6, 7]. Es bietet durch seine Kombination von Prozessgastemperaturen und erreichbaren Partikelgeschwindigkeiten nahezu optimale Bedingungen für die spritztechnische Verarbeitung dieser Werkstoffklasse (1). Durch die hohen Abkühlraten beim Spritzprozess befinden sich die Schichten in einem starken thermodynamischen Ungleichgewicht.



Abbildung 1: Prozessschritte (Pulver und Verarbeitung) bei der Herstellung thermisch gespritzter Schichten durch HVOF [6].

Sowohl für gesinterte Bauteile [5] als auch für thermisch gespritzte Schichten [6, 8–10] ist Wolframkarbid-Cobalt (WC-Co) das mit Abstand dominierende Hartmetall. Dies basiert neben den besonderen Eigenschaften des WC auf der nahezu idealen Wechselwirkung mit dem Bindermetall Cobalt [6]. Alle möglichen alternativen Bindersysteme für WC-Basis Hartmetalle zeigen demgegenüber entscheidende Mängel [11], deshalb ist eine Substitution des Cobalts mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Für die Verbesserung der Leistungsfähigkeit von gesinterten Hartmetallen wurden enorme Anstrengungen unternommen, um die WC-Korngrößen bis hin zu nanoskaligen Körnern zu verringern [5, 12, 13]. Die Klassifizierung entsprechend der Karbidkorngrößen unterscheidet zwischen konventionellen Hartmetallen ($> 1 \mu\text{m}$) über Feinstkorn- („submicron“, $0,5\text{--}1 \mu\text{m}$) und Ultrafeinkorn- ($0,1\text{--}0,5 \mu\text{m}$) bis hin zu den nanostrukturierten Hartmetallen ($< 0,1 \mu\text{m}$) [14]. Für Hartmetalle mit Karbidgrößen von rund 200 nm wird die Bezeichnung nanoähnlich („near-nano“) verwendet [15]. Für den Erhalt der geringen Karbidkorngrößen werden bis zu $0,5 \%$ Kornwachstumshemmer verwendet, von denen nach Vanadinkarbid (VC) Chromkarbid (Cr_3C_2) die höchste Effektivität aufweist [16–19]. Dabei sind die Wirkmechanismen von VC und Cr_3C_2 stark unterschiedlich. Da die Korrosionsbeständigkeit des Binders für die Gebrauchseigenschaften der Schichten entscheidend ist, ist Cr_3C_2 zu bevorzugen, da es im festen Bindermetall verbleibt [19]. Hohe Vanadinegehalte beeinflussen die Zähigkeit der Zusammensetzungen zudem negativ [19]. Prinzipiell besteht die Möglichkeit durch kombinierte Anwendung von VC, TaC und Cr_3C_2 die Effektivität der Kornwachstumshemmung zu steigern [19].

Die Struktur und die Eigenschaften (der Schichten werden durch die Zusammensetzung und die Herstellungsart des Beschichtungspulvers wesentlich beeinflusst. Zu den Standardzusammensetzungen gehören dabei WC-12% bzw. 17%Co sowie WC-10%Co-4%Cr. Im Fall der zuletzt genannten Zusammensetzung wird suggeriert, dass sich der Chromanteil ausschließlich in der Binderphase befindet, was jedoch nicht der Fall ist [20]. Während sich die chemischen Zusammensetzungen der Pulver im Laufe der Entwicklung nicht veränderten, wurden die Herstellungstechnologien entscheidend verbessert [6]. Als Folge dieser technologischen Fortschritte wurden Beschichtungspulver mit unregelmäßiger Morphologie weitestgehend durch Beschichtungspulver mit kugeligem Morphologie vom Markt verdrängt [6]. Neben dem Vorteil einer besseren Verarbeitbarkeit im Spritzprozess (Förderfähigkeit) entsteht

durch Anwendung der Standardtechnologie „Agglomerieren (Sprühtrocknen) und Sintern“ eine in der Regel poröse Hartmetallstruktur. Diese Technologie bietet durch die wesentlich geringeren Temperaturen bei der Wärmebehandlung gegenüber Technologien wie „Sintern und Brechen“ gleichzeitig deutlich bessere Voraussetzungen für den Erhalt feiner Carbide. Allerdings gibt es im Gegensatz zu den Sinterhartmetallen keine Klassifizierung entsprechend der Karbidkorngrößen, insbesondere der Begriff „nanostrukturiert“ wird unspezifisch verwendet [21–35]. In der Vergangenheit wurden nur wenige vergleichende Arbeiten zwischen gesinterten Hartmetallen und gespritzten Schichten durchgeführt [36–39], darunter auch für den Einsatz in Wasserkraftanlagen [37]. Das Potential der Verwendung von Sinterkörpern als Methode zur Vorentwicklung verbesserter Strukturen und Zusammensetzungen ist bis jetzt noch ungenutzt.

Einfluss des Chromkarbides auf WC-Basis-Zusammensetzungen

Während bei den Sinterhartmetallen Cr_3C_2 als Kornwachstumshemmer in WC-Co in Mengen $< 0,5\%$ angewendet wird, ist die Hauptintention des Cr-Einsatzes in den thermisch gespritzten Schichten die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Binders, da bei der Anwendung thermisch gespritzter Schichten neben den mechanischen Eigenschaften korrosive Belastungen eine wesentlich größere Rolle spielen als in Sinterhartmetallen und reines WC-Co sehr korrosionsempfindlich ist. Wie aus der Grundlagenforschung zum Hartmetall bekannt, verbleibt Cr nach dem Sintern zumindest partiell im Binder [19]. Deshalb kommt die seit Beginn der 1990-iger Jahre kommerziell verfügbare Standardzusammensetzung WC-10Co-4Cr immer stärker zum Einsatz (**Abb. 2**). Es existieren mehrere Patente zu den Zusammensetzungen im System WC-Co-Cr, welche aber WC-10Co-4Cr explizit ausschließen [40–42]. Diese wird in einem dieser Patente von 1983 als Stand der Technik bezeichnet [41]. Das Verhältnis Co:Cr im Volumen beträgt 2:1 [20], dies legt nahe, dass diese Zusammensetzung empirisch entwickelt wurde. Bis 1996 konnten nur wenige Arbeiten in der Literatur identifiziert werden, die sich mit dieser Thematik beschäftigten [43]. Seitdem ist die Anzahl der Veröffentlichungen zu Schichten mit dieser Zusammensetzung kontinuierlich stark angewachsen [44–56] und erfordert eine detaillierte Analyse.

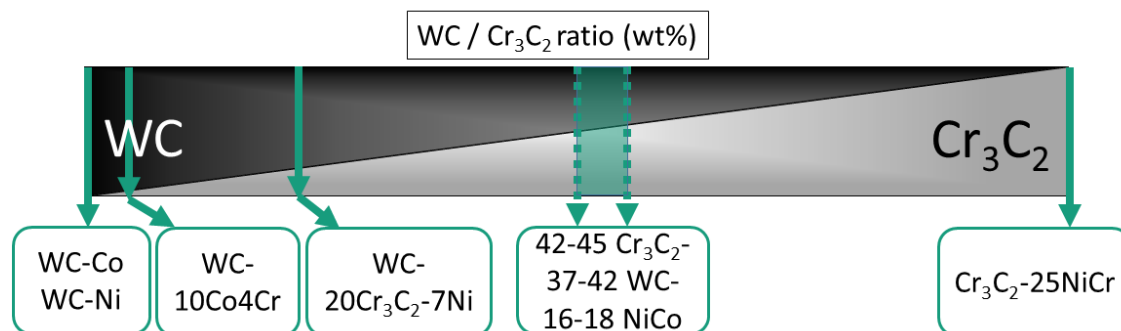
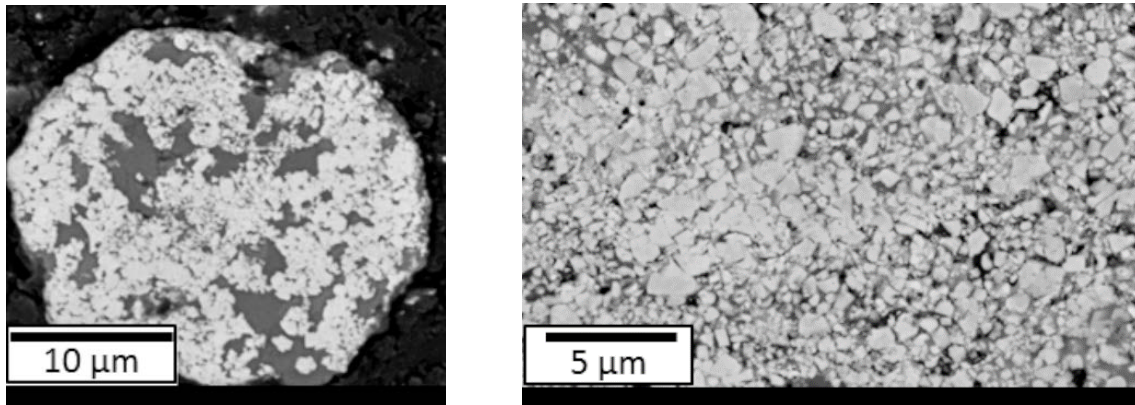


Abbildung 2: Zusammensetzungen kommerzieller Beschichtungspulver und in ihnen enthaltene Hartstoffphasen in Abhängigkeit vom Verhältnis von WC und Cr_3C_2 [57].

Wie in **Abbildung 2** dargestellt, ist die Wechselwirkung von WC und Cr_3C_2 komplex und zudem vom Verhältnis beider Carbide in den jeweils vorliegenden Zusammensetzungen abhängig [57]. Im Fall von WC-10%Co-4%Cr verteilt sich Chrom typischerweise zwischen Bindermetall (gelöst in der Matrix) und den Hartstoffphasen (η -Phasen), wobei dieser Mechanismus stark durch den Kohlenstoffhaushalt beeinflusst wird. Frühere Betrachtungen haben gezeigt, dass in der Standardzusammensetzung WC-10%Co-4%Cr wesentlich mehr Chrom enthalten ist als im Kobaltbinder gelöst werden kann und dies zur Bildung von η -Phasen führt [20].

Wie schon erwähnt, befindet sich im Fall von WC-10Co4Cr das Chrom nicht ausschließlich in der Binderphase [20]. In einer jüngeren Arbeit wurde festgestellt, dass in kommerziellen Pulvern zur Herstellung auch Cr_3C_2 verwendet wird [58]. Die groben Cr_3C_2 -Körner reagieren bei der Sinterung des Beschichtungspulvers zunächst zu $(\text{Cr,Co,W})_7\text{C}_3$, durch den Kohlenstoffverlust beim Spritzen lassen sich diese Körner in den Schichten aber nicht mehr nachweisen (**Abb. 3**). Der Einfluss von Cr_3C_2 auf das Korngrößenwachstum des WC wurde dagegen bei Beschichtungspulvern und den entsprechenden Schichten noch nie untersucht. Durch die Zugabe von VC als Kornwachstumshemmer zu einem WC-Co Pulver konnte eine feinere Karbidkorngröße sowohl im Pulver als auch in der resultierenden Schicht eingestellt werden [34].



(a)

(b)

Abbildung 3: Bildung von groben $(\text{Cr,Co,W})_7\text{C}_3$ -Körnern im WC-10Co4Cr Beschichtungspulver durch Verwendung von Cr_3C_2 und HVOF-gespritzte Schicht aus diesem Pulver [58].

Verarbeitung mittels TS

Für eine hohe Verschleißbeständigkeit der Schichten müssen nach dem Spritzprozess hohe WC-Anteile in den Schichten vorhanden sein. Obwohl sich durch die Entwicklung der Spritztechnik im Laufe der Zeit die Eigenschaften des Schichtwerkstoffs diesbezüglich verbessert haben, ist dieses Problem immer noch aktuell. Dementsprechend häufig wird die „Zersetzung“ des WC in der Literatur thematisiert, z.B. [59, 60, 24, 61–66]. Allerdings wird dieser Begriff in der Literatur vollkommen unspezifisch für einige der Natur nach sehr unterschiedlichen Vorgängen gebraucht. Die eigentliche peritektische Zersetzung des WC in W_2C ist an Prozesstemperaturen gekoppelt, die in modernen HVOF- und HVOF-Prozessen nicht erreicht werden. Auch die für das Funktionieren des Verbundwerkstoffes WC-Co wichtige partielle Lösung des WC im Binder wird fälschlicherweise häufig als Zersetzung beschrieben. Solange kein Verlust an Kohlenstoff auftritt, sind diese Vorgänge durch eine Wärmebehandlung der Schicht „reversibel“. Kohlenstoffverlust (Entkohlung, Dekarburierung) des Verbundes führt dagegen zu irreversiblen Veränderungen. Daher spielt bei den thermisch gespritzten Schichten wie beim Sinterwerkstoff die Kontrolle des Kohlenstoffhaushaltes eine entscheidende Rolle, wobei dieser in den Öfen beim Sintern wesentlich einfacher zu beherrschen ist als im Spritzprozess. Alle thermisch aktivierten Vorgänge während des Spritzprozesses, darunter Kohlenstoffverlust, werden mit der Verringerung der Karbidkorngrößen intensiviert. Ein Kohlenstoffmangel führt zur verstärkten Bildung von η -Phasen wie z.B. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$. Dadurch wird der Gehalt an Bindermetall verringert, was zu einer moderaten Steigerung der Härte, einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, aber einem Verlust an Zähigkeit führt. Es soll noch angemerkt werden, dass für Cr_3C_2 -NiCr Schichten ein partielles

Zurückprallen (Rebounding) von Cr_3C_2 -Körnern bei der Schichtbildung bekannt ist [67]. Dies wurde für WC-Basis-Schichten noch nicht beschrieben, ist aber für dieses Vorhaben von hohem Interesse. Die Anwendung gleicher Prozessparameter für feinkörnige wie für konventionelle Pulver führt zu einem geringeren WC-Anteil in den Schichten [48]. Dieser hängt auch von der Partikelgröße des Ausgangspulvers und vom Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis ab [28]. Ein hoher WC-Gehalt kann realisiert werden, wenn die Spritzpartikel größer sind und das Brennstoff/Sauerstoff-Verhältnis groß gewählt wird. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung kommt es zu einer Ausscheidung der im übersättigten Binder gelösten Anteile. Dadurch kann der WC-Gehalt in den Schichten, wenn für die Anwendung notwendig, wieder erhöht werden [49, 68–70]. In [8] werden neben dem HVOF-Prozess weitere thermische Spritzverfahren zur Verarbeitung von feinen Carbiden dargestellt. Durch die Verwendung des HVOF-Verfahrens (druckluftbetriebene Brenner) kann der WC-Anteil in den Schichten erhöht werden, da die adiabate Flammtemperatur geringer ist [71, 72]. Die Verarbeitung mittels Kaltgas- [32, 73–76] und Warmspritzen [77–79] mit noch niedrigeren Prozesstemperaturen ist als Prozessroute bisher nicht ausgereift.

Korrosions- und Verschleißbeständigkeit

Vielfach wird in technischen Anwendungen neben der Verschleißbeständigkeit auch eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit gefordert. Korrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass es zu einer selektiven Auflösung des Co-Bindemetalls kommt. Dieser Vorgang wird durch Kontaktkorrosion zwischen den WC-Partikeln und dem Co-Bindermetall beschleunigt. Als Folge liegen die Hartstoffpartikel mit fortschreitender Korrosion isoliert vor und können leicht herausgelöst werden. Durch chromhaltige Co-Binder lässt sich eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit erreichen. Deshalb ist die Korrosionsbeständigkeit von WC-10Co4Cr-Schichten mehrfach untersucht worden [50–52, 80–85]. Chrom führt zur Ausbildung einer passivierenden Schicht, welche die Auflösung des Bindemetalls hemmt [53, 54, 86, 87]. Grundsätzlich treten bei den Zusammensetzungen WC-Co und WC-Co-Cr die gleichen Korrosionsmechanismen auf, die Zugabe von Cr verringert die Korrosionsgeschwindigkeit jedoch erheblich [87]. Weiterhin wurde der Einfluss der Korngröße der Hartstoffpartikel auf das Korrosionsverhalten untersucht. Versuche an HVOF-gespritzten WC-Co Schichten haben gezeigt, dass durch feine Carbide eine höhere Korrosionsbeständigkeit erreicht werden kann. Hong stellte fest, dass eine HVOF-gespritzte WC-10Co-4Cr Schicht [88] im as-sprayed Zustand sogar eine bessere Korrosionsbeständigkeit in 3,5 Ma.-% NaCl-Lösung als Hartchrom zeigt [55]. Ursachen dafür sind eine homogenere Zusammensetzung des Bindermetalls, eine gleichmäßigere Mikrostruktur sowie eine stärkere Bindung zwischen den Spritzpartikeln [35]. Erfahrungsgemäß zeichnen sich mittels HVOF applizierte Hartmetallschichten durch eine sehr gute Beständigkeit gegenüber verschiedenen, teils überlagerten Verschleißbeanspruchungen aus. Die Verschleißbeständigkeit von WC-Co und WC-Co-Cr Schichten wurde unter anderem gegenüber Gleit-, Erosions- und Kavitationsverschleiß untersucht [21, 23, 25, 33, 35, 44, 47, 53, 56, 66, 89]. Einen wesentlichen Einfluss auf die Verschleißbeständigkeit hat dabei die Korngröße der Hartstoffpartikel. So konnten durch die Verwendung feiner Carbide Schichten mit niedrigerer Porosität und höherer Härte hergestellt werden [35, 90, 91]. Die Untersuchung der Kavitationsbeständigkeit mittels Ultraschallsonotrode (ASTM G32-98) hat gezeigt, dass die aus Pulvern mit feinen Carbiden hergestellten Schichten im Vergleich zu den konventionellen Hartmetallschichten eine höhere Beständigkeit aufweisen. Bei beiden Schichten läuft ein dreistufiger Prozess mit den gleichen Mechanismen ab [91]. Ähnliche Tendenzen konnten bei einer Gleitverschleißbeanspruchung nachgewiesen werden. Feinkörnige Schichten wiesen die

höchste Verschleißbeständigkeit auf [89]. Weiterhin wurde auch das Verhalten bei Wassertropfenerosion an gesinterten WC-Co Hartmetallen mit unterschiedlichen Karbidkorngrößen und Bindergehalten untersucht [37]. Bei allen untersuchten gesinterten Hartmetallen trat eine Inkubationsphase auf. Diese war am längsten für die Probe mit der kleinsten Karbidkorngröße und dem niedrigsten Bindergehalt. Im Gegensatz zu den gesinterten Hartmetallen wies die HVOF-gespritzte Schicht keine Inkubationsphase auf. Die thermischen Spritzschichten zeigen zudem eine erhöhte Erosionsrate, welche durch die Ausbildung von Rissen aufgrund einer niedrigeren Bruchzähigkeit verursacht wird [37]. Eine Abhängigkeit der Beständigkeit gegenüber „Wassertropfenerosion“ von der Bruchzähigkeit für HVOF- und HVOF-gespritzte WC-Co-Schichten wurde auch von F. Tarasi et al. bestätigt [71, 92]. Im Gegensatz dazu stellt die Schichthärte keinen geeigneten Indikator für die Erosionsbeständigkeit dar [71]. Die Bedeutung einer hohen Zähigkeit des Binders für eine hohe Kavitationsbeständigkeit der Schicht wird auch von Lima et al. hervorgehoben [93].

Industrielle Anwendungen

Die industriellen Anwendungen von WC-Co(Cr)-Schichten für den Verschleißschutz in der Industrie werden in der Literatur erwähnt. Eine besonders viel diskutierte Anwendung ist der Hartchromersatz [45, 47, 55, 58, 94, 95], z.B. für die Beschichtung von Hydraulikzylindern, darunter für Fahrwerke in der Luftfahrt [47, 95]. Weitere bedeutende Anwendungen sind Kalanders- und Umlenkwalzen in der Papierindustrie, Umlenkwalzen in der Stahlindustrie, Riffelwalzen für die Herstellung von Kartonagen, sowie Ausrüstungen in der Öl- und Gasförderung [52]. Auf den Einsatz in Wasserkraftanlagen ausgerichtete tribologische Untersuchungen an WC-10Co4Cr-Schichten wurden bereits in den 1990-iger Jahren durchgeführt [96]. In Wasserkraftanlagen, die vor allem durch erosiv wirkende Partikel mineralischer Art tribologisch beansprucht werden, bieten HVOF-gespritzte Schichten auf WC-Basis den besten Schutz gegen Erosionsverschleiß [50, 51, 53, 97]. Ein Überblick über den Einsatz HVOF-gespritzter WC-Co-Cr Schichten bei Wasserturbinen (Pelton-, Francis- und Kaplan-turbinen) wird in [98] gegeben. In der recht zahlreichen neueren Literatur zu Verschleißuntersuchungen in Wasserturbinen [99–103] werden HVOF-gespritzte WC-CoCr Schichten mit konventionellen Karbidgrößen berücksichtigt, wobei sich die Beschichtungen unter den jeweiligen Testbedingungen als Verbesserung herausstellten. In einer Patentschrift von 2008 wird speziell für Wasserkraftturbinenkomponenten der Einsatz nanostrukturierter und/oder submikroskopischer Wolframkarbidkörner eingebettet in einer Co-Cr Matrix als erosionsbeständige HVOF-Schicht angeregt [104].

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Strategischer Ansatz der Zusammensetzungsoptimierung (IKTS)

Die Entwicklung optimierter WC-CoCr-Zusammensetzungen mit verbesserter Zähigkeit und hoher Korrosionsbeständigkeit in diesem Projekt erfolgte durch ein Konzept über ein Vorentwicklung mit Sinterhartmetallen. Diese Vorentwicklung wurde durch umfangreiche thermodynamische Berechnungen begleitet. Zusätzlich wurden die auf dem Markt befindlichen WC-10Co-4Cr Pulver ausführlich charakterisiert. Auf dieser Basis erfolgte die Herstellung von experimentellen Beschichtungspulvern mit modifizierten Cr-Gehalten. Die kommerziellen und

experimentellen Pulver wurden vergleichend mit einer kerosinbetriebenen HVOF-Anlage verarbeitet und die Schichten charakterisiert.

4.2 Thermodynamische Betrachtungen (IKTS)

Phasengleichgewichte und Gleichgewichtsphasenanteile als Funktion der Temperatur wurden mit dem Paket FactSage (GTT Technologies, Deutschland & Thermfact, Kanada) [105] in der Version 8.0 auf der Grundlage der Datenbanken SGTE 2014 Reinsubstanzen und SGTE 2014 Legierungen sowie einer maßgeschneiderten Datenbank für das System Co-Cr-W-C berechnet.

Die thermochemischen Berechnungen wurden für die in Tabelle 2 aufgeführten Hartmetallzusammensetzungen mit WC-Nano- und WC-Mittelkorn durchgeführt. Für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wurden anstelle der theoretischen Kohlenstoffkonzentrationen der Ausgangszusammensetzungen die experimentell gemessenen Kohlenstoffgehalte der gesinterten Proben in den Berechnungen berücksichtigt. Zusätzlich wurden quantitative Informationen über die Gesamtzusammensetzung und die Zusammensetzung einzelner Phasen gewonnen, indem die vertikalen Schnitte des Co-Cr-W-C-Phasendiagramms bei 10 Ma.-% Co für Cr-Konzentrationen von 0,0, 0,43, 0,87, 1,30, 3,47 Ma.-% berechnet wurden.

4.3 Herstellung von Bulk-Hartmetall (IKTS)

Die Herstellung der Hartmetalle erfolgt über die klassische Pulvertechnologie, die sich zusammensetzt aus der lösungsbasierten Pulveraufbereitung, dem uniaxialen Trockenpress als Formgebungsverfahren und der zweistufigen Wärmebehandlung (Entbindern und Sintern) zusammensetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung der Hartmetalle.

Probename	WC	Cr ₃ C ₂	Co	WC	Cr ₃ C ₂	Co	x in WC-10Co-xCr
	(Ma.-%)	(Ma.-%)	(Ma.-%)	(vol%)	(vol%)	(vol%)	(Ma.-%)
WC-Nanokorn (N) / WC-Mittelkorn (M)							
N00 / M00	90.0	0	10	83.7	0	16.3	0
N05 / M05	89.5	0.5	10	82.7	1.1	16.2	0.4
N10 / M10	89.0	1.0	10	81.7	2.1	16.1	0.9
N15 / M15	88.5	1.5	10	80.8	3.2	16.0	1.3
N40 / M40	86.0	4.0	10	76.2	8.3	15.6	3.5

Für die Herstellung von Hartmetallproben wurden kommerzielle (mittelkörnige und ultrafeinkörnige) WC-Pulver verwendet. Es wurden Zusätze von 0, 0,5, 1, 1,5 und 4 Ma.-% Cr₃C₂ untersucht. Der Co-Gehalt wurde konstant bei 10 Ma.-% gehalten (Siehe **Tabelle 1**). Ausgewählte Eigenschaften der Ausgangspulver sind in **Tabelle 2** aufgeführt. Für jeden Cr₃C₂-

Gehalt wurden ein Ultrafeinkorn-WC (DN 2,5) und ein WC mittlerer Größe (DS 120) verwendet. Alle zehn Zusammensetzungen werden in **Tabelle 1** mit der beschichtungsspezifischen Nomenklatur WC-Co-xCr angegeben.

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Ausgangsstoffe

	Einheit	WC DN 2.5	WC DS 120	Co S80	Cr ₃ C ₂ 160
Hersteller		H.C. Starck	H.C. Starck	Freeport	H.C. Starck
C_{gesamt}	Masse-%	6.16	6.12	0.02	13.10
a_s (BET)	m²/g	2.5	0.8	1.3	2.0
d_{BET}	nm	150	480	520	450
d_{FSSS}	nm	450	1400	1150	1600

Die Hartmetallmischungen wurden durch Mahlen in einer horizontalen Kugelmühle für 24 h mit Hartmetallkugeln in Heptan hergestellt. Nach der Vakuumtrocknung wurden die Pulver gesiebt und einachsiger zu Probengeometrien von 6 x 6 x 45 mm³ mit einem Druck von 200 MPa gepresst. Das Entbindern und Sintern erfolgte in einem SinterHIP-Ofen (Typ FPW 280/600, FCT Anlagenbau, Deutschland) mit einer Entbinderungstemperatur von 400 °C unter Wasserstoff und einer Sintertemperatur von 1350 °C und einem Argon-Druck von 60 bar.

4.4 Kommerzielle Beschichtungspulver

Um die Auswirkung unterschiedlicher Partikelmorphologie und Phasenzusammensetzung auf die Schichtherstellung und -eigenschaften im System WC-Co(Cr) zu untersuchen, wurden Beschichtungspulver ausgewählt, die nominell die Zusammensetzung WC-10Co4Cr besitzen, jedoch sich in charakteristischen Merkmalen unterscheiden (Herstellungsmethode, Phasenzusammensetzung, C-Anteil). Es wurden insgesamt 23 kommerzielle Pulver untersucht, deren wichtigsten Ergebnisse in **Tabelle 4** zusammengefasst sind. Davon wurden sechs WC-10Co4Cr sowie ein WC-12Co Referenzpulver für die Schichtherstellung ausgewählt (siehe **Tabelle 3**). Ergänzend dazu sind vier Beschichtungspulver im IKTS mit der nominellen Zusammensetzung WC-10Co4Cr, WC-10Co1.7Cr und 2x WC-10Co0.9Cr (unterschiedliches WC-Korngröße) hergestellt wurden.

Tabelle 3: Auflistung der Beschichtungspulver für die Schichtherstellung.

Pulverbe- z. IKTS	Ursprung/ Hersteller	Herst. Bez.	Zusamm- n- setzung	Herstellung s- methode	WC- Korngrö- ße	Phasenzusamm- en-setzung (lt. XRD, FESEM/EDX)
WCCo23	GTV	80.71.0	W12Co	a&s	Mittel	WC, Co, η - Phase ⁻
WCCo11	GTV	80.76.03FC8	W10Co4Cr	a&s	Mittel	WC, Co, η - Phase ⁻ , M_7C_3 ⁻
WCCo18	Oerlikon	Woka 3652FC	W10Co4Cr	a&s	Mittel	WC, Co, η - Phase ⁻ , M_7C_3 ⁻
WCCo20	Oerlikon	Amdry 5843	W10Co4Cr	s&c	Mittel	WC, Co, η - Phase-
WCCo21	Höganäs	Amperit 557.074	W10Co4Cr	a&s	Mittel	WC, Co, M_7C_3
WCCo22	Höganäs	Amperit 507.074	W10Co4Cr	a&s	Ultrafeinko- rn	WC, Co, h- Phase-
M46ex	IKTS	-	W10Co4Cr	a&s	Mittel	WC, Co
M20ex	IKTS	-	W10Co1.7 Cr	a&s	Mittel	WC, Co
M10ex	IKTS	-	W10Co0.9 Cr	a&s	Mittel	WC, Co
N10ex	IKTS	-	W10Co0.9C r	a&s	Ultrafeinkor- n	WC, Co

Die Pfeile deuten auf einen (\uparrow) erhöhten bzw. (\downarrow) geringeren Anteil an der ausgewählten Phase im Vergleich zum Mittel hin.

Tabelle 4: Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der 23 kommerziellen Pulver.

Pulverbez. IKTS	Hersteller- bezeichnung	Zusammen- setzung	Fraktion	d10/d50/d90	WC- Korn (FSSS)	Schütt- dichte	XRD	FESEM + EDX (Ö - vorhanden, x - nicht vorhanden, k.A. -				4πσ [μTm ³ /kg]
			[μm]	[μm]	[μm]	[g/cm ³]	Qualitativ	Allgemein	Cr-C Auss.	η- Phase	WC-Körner 1- grob, 5 fein	
WCCo1	DURMAT® 111.029 WC-Co 88 12	W12Co	-38+15	22/5 38/15 53/22	1,3	4,3 - 5,4	WC, Co	a&s, überw. Sph, Homogen, WC, Co+W	k.A.	k.A.	2, bimodal	24,1
WCCo2	DURMAT® 121.029 WC-Co 88 12	W12Co	-38+10	22/5 38/15 53/22	0,7	4,3 - 5,4	WC, Co	a&s, überw. Sph, Homogen, WC, Co+W	k.A.	k.A.	1(+3-4), bimodal	20,3
WCCo3	DURMAT® 115.029, WC-Co-Cr 86 10 4	W10Co4Cr	-30+10	22/5 38/15 53/22	1,3	4,3 - 5,4	WC, Co, η-Phase	a&s, , irreguläre kompakte Kugeln, WC, W+Co+Cr, Cr+Co+W,	√	√	2+5, bimodal	12,6
WCCo4	DURMAT® 135.029 WC-Co-Cr 86 10 4	W10Co4Cr	-38+15	22/5 38/15 53/22	0,4	4,3 - 5,4	WC, Co, η-Phase	a&s, überw. Sph., WC, W+Co+Cr, Cr+Co+W,	√	√	2+5, bimodal	10,3
WCCo5	GTV 80.76.0	W10Co4Cr	+15 -25				WC, Co	a&s, Sph. Partikel, homogen, feiner als 1-4 WC, W+Co+Cr, Cr+Co+W,	√	x	überw. 2 + 4	12,6
WCCo6	GTV 80.76.0B	W10Co4Cr	-25 + 5	6,92 / 10,65 / 17,8 D = 11,63	0,4		WC, Co, η-Phase	porös - Holzkugeln, sehr fein, inhomogen- Cr-reiche "Nester" WC, 25% Ti +W+Co+Cr+Co, Co mit -7% Cr in 11-64%	√	√	überw. 3- 4(+2)	12,9
WCCo7	GTV 80.76.00D	W10Co4Cr	-15 + 5				WC, Co, η-Phase	irregular, kompakt, sehr fein, WC, im Co ist Cr (Fe), Verunreinigungsstellen (Ti, V, Cr, Nb,Ta)	x	√	überw. 5+1	9,9
WCCo8	GTV 80.76.0FC2	W10Co4Cr	-25 + 5	8,3 / 13,6 / 21,8 D = 14,4	0,2	4,53	WC, Co, η-Phase	überw. Sph.; fein WC, Co mit -7% o. 55% Cr	√	√	überw. 5+3	11,6
WCCo9	GTV 80.76.00FC8	W10Co4Cr	-20 μm	5,5 / 9,6 / 15,95 D = 10,24	0,8		WC, Co, η-Phase	a&s, Sph. Partikel, extrem fein homogen WC, W+Co+Cr, Cr+Co+W,	√	√	3-4	9,2
WCCo10	GTV 80.76.0XFC (HVOF-Pulver)	W10Co4Cr	-25 + 5	9,16 / 15,54 / 24,19 D = 16,28			WC, Co, η-Phase	überw. Sph.; fein	√	√	4-5	8,0
WCCo11	GTV 80.76.03FC8	W10Co4Cr	-30 + 5	7,0 / 13,6 / 22,0 D = 14,2	0,8	5,62	WC, Co, η-Phase	Sph. Partikel	√	√	3-4	6,4
WCCo12	GTV 80.76.1	W10Co4Cr	-45 + 15	20,3 / 31,69 / 49,60 D = 33,51	2	4,51	WC, Co, η-Phase	Sph. Partikel, porös	√	√	1 (+3), bimodal	8,0
WCCo13	GTV 80.76.1B	W10Co4Cr	-45 + 15	25,9 / 35,8 / 51,8 D = 37,7	1,3		WC, Co, η-Phase	überwiegend porös, sehr wenige dichte Granalien, Inhomogen (Binderphase),	√	√	5	12,1
WCCo14	GTV 80.76.1PN	W10Co4Cr	-45 + 20	25,1 / 35,2 / 51,8 D = 36,77	0,8	5,1	WC, Co, W2C	Inhomogene Granalien (Hohlgranalien, dichte teils stark porös), Metallseparation, Festphasenausscheidung, keine Eta- Phase in der WC-Körner liegen zu erkennen	x	x	4	7,7
WCCo15	GTV 80.76.1WFC	W10Co4Cr	-45 + 20		0,8		WC, Co, η-Phase	überwiegend porös, wenige dichte Granalien, Homogene Verteilung von 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta- Phase, WC	√	√	5-4	8,7
WCCo16	Woka 3552	W10Co4Cr	-45 + 15		Medium	3,84	WC, NiCr, Cr2Ni3, W2C	überwiegend stark porös, sehr wenige dichte Granalien, Cr in Ni gelöst, Cr+(W?), WC	x	x	4-5	0,1
WCCo17	Woka 3652	W10Co4Cr	-45 + 15		Medium	4,83	WC, Co, η-Phase	überwiegend stark porös, wenige dichte Granalien, 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta-Phase, WC	√	√	4-5	7,9
WCCo18	Woka 3652 FC	W10Co4Cr	-45 + 15		Fine	5,16	WC, Co, η-Phase	überwiegend porös, wenige dichte Granalien, 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta-Phase, WC	√	√	5 (<1μm, -D 400 nm)	6,3
WCCo19	Metco 5163	W10Co4Cr	-45 + 15		Medium	3,81	WC, Co, η-Phase	stark porös, teils Co Ansammlung, 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta- Phase, WC	√	√	4-5	8,5
WCCo20	Amdry 5843	W10Co4Cr	-45 + 15			5,73	WC, Co, η-Phase	s&C dichte Granalien, Risse, 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta- Phase, WC	√	√	3-5 (inhomogen)	7,2
WCCo21	Amperit 557.074	W10Co4Cr	-45 + 15	16-20 / 27-35 / 47-57	Medium 2		WC, Co, η-Phase	überwiegend porös, sehr wenige dichte Granalien, Homogen, 4 Schattierungen: 2x Binder, 1x Eta-Phase(sehr selten), WC	√	√	4-5	13,7
WCCo22	Amperit 507.074	W10Co4Cr	-45 + 15	18-22 / 25-35 / 45-57	Nano (0,2)		WC, Co	überwiegend porös, sehr wenige dichte Granalien, Sehr feines Gefüge, Homogen, Nur EDX beweist Cr Existenz - keine Strukturelle Auffälligkeit	x	x	5 (<500 nm, -D 200 nm)	7,4
WCCo23	80.71.0	W12Co	-25+5				WC, Co		k.A.	k.A.		18,9

4.5 Experimentelle Beschichtungspulverherstellung (IKTS)

Die Entwicklung der Beschichtungspulver erfolgte durch Ablauf der Prozesskette Aufbereitung – Sprühtrocknung – Sintern mit abschließender Endkonfektionierung. Nach wässriger Aufbereitung der Rohstoffe und anschließender Sprühtrocknung wurde das Granulat gesintert, wobei die Verdichtung der Sinterkörper (Einzelgranalien) als auch die Einstellung der Mikrostruktur erfolgt. Danach wurde das gesinterte Produkt konfektioniert. Als Rohstoffe wurden Wolframcarbid in zwei verschiedenen Körnungen, Chromcarbid und Cobalt entsprechend **Tabelle 2** verwendet. Die Aufbereitung der Ansätze unter Einsatz von jeweils 20 kg Feststoff in der entsprechenden Zusammensetzung (siehe **Tabelle 5**) erfolgte in einem Attritor (RMK25, Tisoma) in Wasser unter Zugabe von Dispergierhilfsmitteln. Der Feststoffgehalt wurde im Bereich 57 - 78 m-% eingestellt. Nach den Mahlungen wurden den Suspensionen jeweils 1,5 Ma% PVA Mowiol 4-88 (bezogen auf den Feststoff) als Binder zugegeben. Die Sprühtrocknung der Suspensionen erfolgte in einem Laborsprühtrockner Minor HiTec 2 (NIRO A/S) mit Stickstoff als Heizgas im Gegenstrombetrieb. Bei der verwendeten Düse handelte es sich um eine Zweistoffdüse mit 1,5 mm Durchmesser. Danach wurden die Granulate unter Ar-Atmosphäre bei 1180 °C gesintert. Während des Sinterns erfolgten die metallurgischen Reaktionen zwischen den Komponenten, das Lösen der Hartstoffe im flüssigen Bindermetall und das Wiederausscheiden beim Abkühlen, sowie die teilweise Verdichtung der Granalien. Die Sintertemperaturen mussten deutlich unterhalb der für Bauteile üblichen Temperaturen gehalten werden, weil die Verdichtung oberhalb ca. 1200 °C zu einer Zerstörung der Granulatstrukturen führen würde (dichtes Gefüge). Das gesinterte Produkt wurde auf einem Grobsieb vorzerkleinert und durch Sieben auf einer Siebmaschine in den erforderlichen Granulatgrößenbereich von +20-45 µm fraktioniert.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Spritzpulver lt. eingesetzter Ausgangsstoffe.

Projekt- bezeichnung	Co		Cr ₃ C ₂		WC	
	Ma%	Vol%	Ma%	Vol%	Ma%	Vol%
M46ex	10.0	15.4	4.6	9.5	85.4	75.1
M20ex	10.0	15.9	2.0	4.2	88.0	79.8
M10ex	10.0	16.1	1.0	2.1	89.0	81.7
N10ex	10.0	16.1	1.0	2.1	89.0	81.7

4.6 Schichtapplikation (TUC)

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurden 10 verschiedene Beschichtungspulver (siehe **Tabelle 3**) mittels des thermischen Beschichtungsverfahrens HVOF zu Schichten weiterverarbeitet. Im ersten Versuchszyklus erfolgte eine Parameteroptimierung des mit Kerosin betriebenen Brenners K2 (Firma: GTV) an zwei kommerziell erhältlichen, pulverförmigen Ausgangswerkstoffen der Firma Höganäs. Für dieses Brennersystem standen zur Durchführung des Projektvorhabens zwei unterschiedliche Brennkammersysteme (Standard- & Hochdruckvariante) zur Verfügung (**Abb. 4**).



Abbildung 4: K2 Brennersystem der Firma GTV. Oben rechts sind die die beiden Brennkammertypen zu sehen, die sich im Wesentlichen durch Ihren Austrittsquerschnitt voneinander unterscheiden

Die Anlagen- und Prozessparameter sind nachfolgend in **Tabelle 6** aufgelistet. Die Schichten werden im Folgenden mit der Beschichtungspulverbezeichnung und -1 für P1 bzw. -2 für P2 bezeichnet (z. Bsp.: WCCo23 Spritzpulver wird mit Parametersatz P2 verarbeitet → WCCo23-2). Für die Generierung der Schichten kam ausschließlich eine von zwei vorhandenen Pulverförderstrecken zum Einsatz, da sich die injizierten Pulver homogener und zentrierter im expandierenden Brenngasgemisch verteilt und eine bessere Durchwärmung und Beschleunigung erfährt (**Abb. 4**). In der **Abbildung 5** sind qualitativ die Dicken der partikelbeladenen Brenngasfreistrahlen dargestellt. Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen einer Partikelförderstrecke (rot) und der Verwendung von zwei Pulverlinien (gelb). Die zusätzlich durchgeführten Hochgeschwindigkeitskameraanalysen der Freitrahlsysteme zeigen deutlich, dass die Trajektorien des Beschichtungswerkstoffes bei Verwendung einer Förderroute geradlinig, zentral und kollisionsfrei verlaufen.

Die Zielschichtdicke für alle verarbeiteten Werkstoffsystemen lag bei ca. 280 μm . Bei der im Kreuzgang durchgeführten Beschichtung der Stahlrundproben (40 mm x 10 mm) erfolgte eine Temperaturüberwachung der Substratoberflächen mittels Thermographie und Pyrometrie. Die durchschnittliche Oberflächentemperatur betrug für alle Proben rund 90°C.

Wie einleitend bereits erwähnt erfolgte eine „System- bzw. Prozesskalibrierung“ mit zwei Pulvern der Firma Höganäs (WCCo22 & WCCo21). Diese Pulver bieten die Möglichkeit bei gleicher Partikelgrößenfraktion (15-45 μm) zwischen einem „Ultrafeinkorn (200 nm)“ und mittleren Karbidkorn (2 μm -4 μm) auszuwählen.

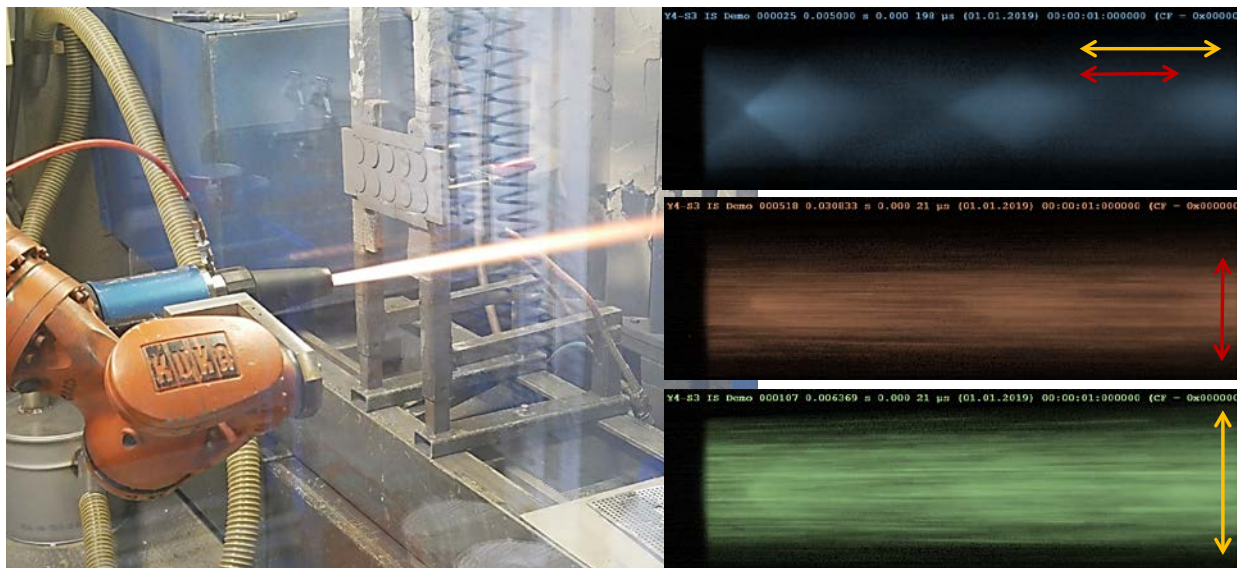


Abbildung 5: K2 Brennersystem der Firma GTV unter Verwendung von einer Pulverlinie (rot) und zwei Pulverlinien (gelb). Die im rechten Bildteil gezeigten Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zeigen qualitativ die Partikelverteilung des Beschichtungswerkstoffs im Brenngasfreistrah (oberes Bild ohne Partikelphase jedoch mit Prandtl-Meyer Expansion der Flamme)

Tabelle 6: Allgemeine Beschichtungs- und Betriebsparameter (P1 & P2)

Allgemeine Parameter:	Beschichtungsabstand (mm)	Versatz-Höhe (mm)	Verfahrensgeschwindigkeit (m/s)	Substrattemperatur nach 4L (°C)		Expansionsrohr
				ca. 60	150 mm - konisch	
	300	5	0,5	ca. 60	150 mm - konisch	-
Betriebsparameter des HVOF-Brenners K2 mit unterschiedlichen Brennkammertypen						
P1 (Standard) & P2 (Hochdruck)						
	\dot{V} O ₂ (l/min)	\dot{V} C ₁₀ H ₂₂ (l/min)	\dot{V} Ar (l/min)	P (bar)	\dot{m} Pulver (g/min)	
P1	950	22	7	8-10	ca. 70	
P2	750	22	7	16-17	ca. 70	

4.7 Parameteroptimierung (TUC)

Als Grundsubstrat für die Beschichtungen kamen hauptsächlich Standard-Stahl-Rundproben in den Größen 40 mm x 10 mm und 25 mm x 8-10mm in unterschiedlichen Werkstoffqualitäten (V4A und St37 - 2) zur Anwendung. Innerhalb dieser Voruntersuchungen erfolgte eine Beschichtung der Proben mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften bzw. Vorbehandlungen (**Abb. 6**). In **Abbildung 6** werden beispielhaft 40 mm Rundproben gezeigt. Die Probe 1 entspricht einer polierten Oberfläche. Die Proben 2-5 verfügen über eine mittels Drahtlichtbogenbeschichten applizierte Nickel-Aluminium-Korrosionsschutzschicht in einer Dicke von ca. 45 µm. Die Proben 6-10 wurden ausschließlich mit Korund gestrahlt und nachträglich ultraschallgereinigt. Zu den klassischen Rundproben, an denen im Projektverlauf eine Vielzahl grundlegender Untersuchungen durchgeführt wurden, kamen weiter Geometrien zur werkstoffmechanischen Charakterisierung und Abbildungsschärfe bei maskiertem Substrat zur Anwendung (**Abb. 7**).

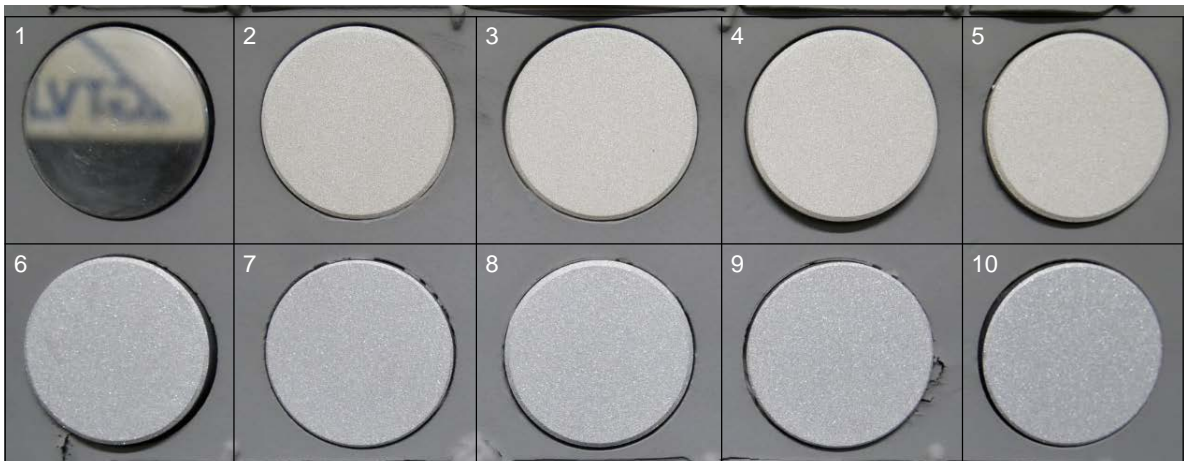


Abbildung 6: Probenvorbehandlungszustände (P1 poliert / P2-P5 Haftgrund bzw. Korrosionsschutz / P6-P10 Korundgestrahlt und gereinigt)

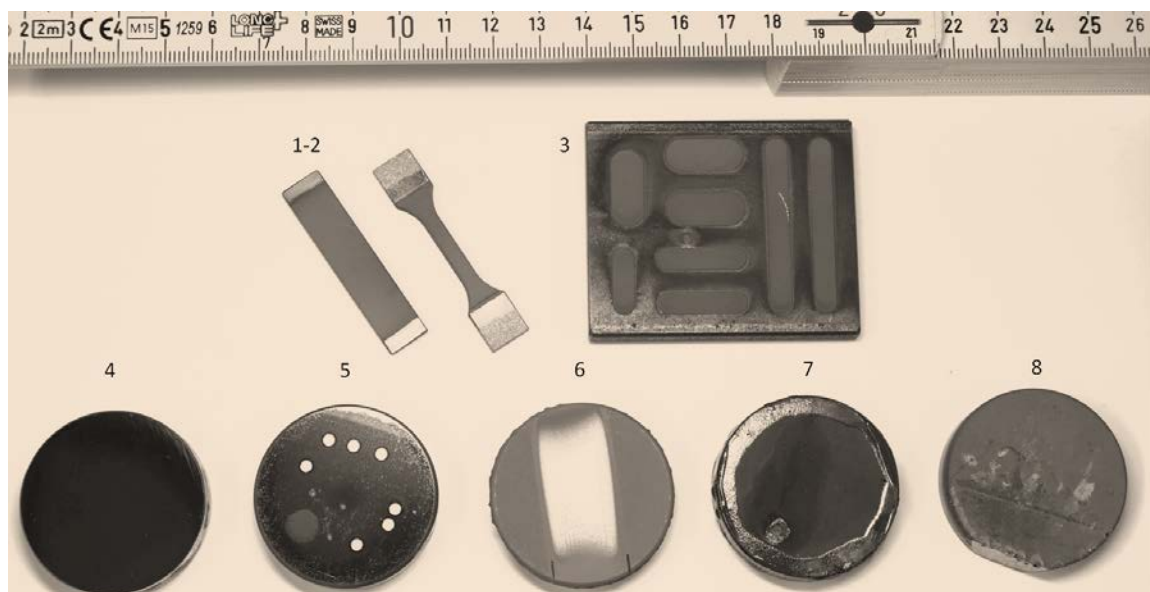


Abbildung 7: Probengeometrien – (1-2) Biege- und Zugprobe für REM-Modul; (3) Probe zur Analyse der Abbildungsschärfe; (4-8) Rundproben für allgemeine Untersuchungen

4.8 Untersuchungen zum Partikelbeladung innerhalb der Beschichtungskabine und Teilaspekten des Arbeitsschutzes - TUC

Innerhalb dieses Arbeitspaktes erfolgten Untersuchungen zur Partikelbeladung innerhalb der Beschichtungskabine mit den ausgewählten Pulvern WCCo21-WCCo22. Zur Detektion relevanter, frei beweglicher und durch die Absaugung nicht erfasster Partikel kamen REM taugliche Rundprobenhalter mit hoch haftenden Klebepads zum Einsatz. Die so präparierten Probenhalter wurden an verschiedenen Punkten innerhalb der Beschichtungskabine angebracht. Die durch die Absauganlage hervorgerufene erzwungen Konvektion der partikelbeladenen Strömung kontaminiert dabei während des Beschichtungsvorgans kontinuierlich die Kleboberfläche. Die Auffangversuche erfolgten in zeitlich gleichen Zyklen parallel zur Musterprobenbeschichtung (**Abb. 8**). Im direkten Anschluss des Beschichtungsvorgangs wurde eine rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der partikelbeladenen Klebepads durchgeführt.



Abbildung 8: REM tauglicher, mit Klebepad präparierter Probenhalter zum Auffangen frei zirkulierender Partikel der Luftströmung innerhalb der Beschichtungs-kabine

Eine weitere Maßnahme zur Arbeitssicherheit bestand in der Analyse der Atemschutzfilter einer aktiv getragenen Schutzmaske. Der Filtertyp 3M 2138 / AS / NZS 1716 P3 kam ausschließlich bei den Beschichtungsversuchen mit den genannten Referenzwerkstoffen zum Einsatz. Die gesamte Tragedauer belief sich auf 48 h, was einen Tagestragedurchschnitt von 4 h ergibt. An den Filterelementen erfolgte eine REM Untersuchungen und ICP OES Spurenelementanalysen (**Abb. 9**).



Abbildung 9: Atemschutzfilter (3M 2138 / AS / NZS 1716 P3) zur Analyse der Partikelkontamination bzw. Belastung des Versuchspersonals

Abschließend zu diesem Arbeitspunkt erfolgte im Zuge der arbeitsmedizinischen Vorsorgeuntersuchung eine Analyse nach Schwermetallen im Serum und Urin des Versuchsdurchführenden Mitarbeiters.

4.9 Wärmebehandlung der Schichten

As-sprayed Schichten wurde bei 600°C für 12 h in Argon ausgelagert um eine Phasenzusammensetzung näher am thermodynamischen Gleichgewicht, basierend auf der chemischen Zusammensetzung im Schichtzustand, zu erzeugen. Ausgelagerte Schichten erhalten das Kürzel „a“ (siehe **Tabelle 7**).

Tabelle 7: Wärmebehandelte Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

Pulverbezeichnung	Schichtbezeichnung	Schichtbezeichnung der wärmebehandelten Schicht
WCCo23	WCCo23-2 (WC-12Co)	WCCo23-2a (WC-12Co)
WCCo11	WCCo11-1	WCCo11-1a
WCCo18	WCCo18-2	WCCo18-2a
WCCo20	WCCo20-2	WCCo20-2a
WCCo21	WCCo21-1	WCCo21-1a
WCCo22	WCCo22-2	WCCo22-2a
M46ex	M46ex-2	M46ex-2a
M20ex	M20ex-2	M20ex-2a
M10ex	M10ex-2	M10ex-2a
N10ex	N10ex-2	N10ex-2a

5 Charakterisierungsmethoden

5.1 Charakterisierung der Bulk-Hartmetalle (IKTS)

5.1.1 Gefüge und Phasenzusammensetzung

Nach dem Sintern wurde die Archimedes-Dichte nach ISO 3369 gemessen und die relative Dichte mit Hilfe der Mischungsregel aus den Dichten von WC, Co und Cr_3C_2 berechnet. Der Kohlenstoffgehalt der gesinterten Proben wurde durch direkte Verbrennung (LECO WC600) bestimmt.

Zusätzlich wurde die Phasenzusammensetzung durch Röntgenbeugung (XRD) mit einem D8 Advance Diffraktometer (Bruker AXS, Billerica, MA, USA) mit einer Bragg-Brentano-Geometrie untersucht, das mit Cu K_α -Strahlung in einem Bereich von $2\Theta = 15 - 120^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und 3 s/Schritt arbeitet. Zur genauen Bestimmung der Gitterparameter ist ein Pawley-Fit-Algorithmus mit dem Programm TOPAS 6 [106, 107] verwendet worden.

Polierte Querschnitte wurden durch diamantbasiertes Polieren bis zu einer Diamantgröße von 1 μm hergestellt. Die hochauflösende Mikrostruktur und die lokale chemische Zusammensetzung repräsentativer Querschnitte in den Hartmetallen wurden mit einem FESEM Ultra (Zeiss, Jena, Deutschland), ausgestattet mit einem EDS-Detektor X-Max80 bestimmt. Für die Mikrostruktur- und EDS-Mappings wurde eine Vergrößerung von 10.000x verwendet. Eine quantitative Bestimmung des Kohlenstoffgehalts ist aufgrund des Sputterns der Proben mit Kohlenstoff und der Überlappung des C-Signals mit dem O-Signal nicht möglich.

Die Analyse des Kohlenstoffgehaltes erfolgte mit einem kommerziellen Messgerät (Leco WC600, Saint Joseph, USA). Für die Bestimmung wird die Probe durch eine Hochfrequenzheizung in einem Sauerstoffstrom verbrannt, dabei kann das Reaktionsprodukt - Kohlenstoffdioxid – im Gasstrom mittels Infrarotspektroskopie quantifiziert werden.

Für die EBSD-Untersuchung wurde ein Querschnitt ausgewählter Hartmetalle mit Hilfe einer Argon-Polierung präpariert.

5.1.2 Magnetische Messungen

Die magnetische Messung der Koerzitivfeldstärke H_c wurde nach ISO 3326 durchgeführt. Die magnetische Sättigungspolarisation $4\pi\sigma$ wurde mit einem Sigmameter gemessen und die relativen mS -Werte wurden mit und ohne Anpassung des Cr-Gehaltes berechnet, wie in beschrieben [108].

5.1.3 Korrosionseigenschaften

Die Korrosionsuntersuchungen an Sinterkörpern erfolgte in 1 N H_2SO_4 , 1N NaOH und 1N NaCl unter isothermen Bedingungen bei RT und 85 °C. Die Auslagerung dauerte bis zu 300 h. Der Reaktionsraum bestand aus Borosilikat, indem die Proben aufrecht von allen Seiten dem korrosiven Medium ausgesetzt waren. Der Masseverlust wird mit einer Analysenwaage mit 5 Dezimalstellen ermittelt. In 1N NaOH und 1N NaCl wurde das Borosilikat des Reaktionsraumes angegriffen und In Folge schied sich Silikat an der Probenoberfläche ab. Eine Auswertung bezüglich der Masseänderungen war somit nicht möglich. Die Ergebnisse und Erkenntnisse aus

den Bulk-Untersuchungen wurde für eine Anpassung des Versuchsplans der Schichten verwendet.

5.2 Beschichtungspulvercharakterisierung (IKTS und TUC)

Aufnahmen der Pulvermorphologie und der Pulverquerschliffe sowie die Bestimmung der Pulverphasenzusammensetzung mittels XRD erfolgt analog zu den Sinterkörpern.

Die Analyse des Kohlenstoffgehaltes erfolgte mit einem kommerziellen Messgerät (Leco WC600, Saint Joseph, USA). Für die Bestimmung wird die Probe durch eine Hochfrequenzheizung in einem Sauerstoffstrom verbrannt, dabei kann das Reaktionsprodukt - Kohlenstoffdioxid – im Gasstrom mittels Infrarotspektroskopie quantifiziert werden.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch Erhitzen des Materials in einem Graphittiegel unter Helium und der Quantifizierung des Kohlenstoffdioxidgehalts des Heliumgasstroms bei einem PA-Mitglied (GfE Fremat) durchgeführt.

5.3 Schichtcharakterisierung (IKTS und TUC)

5.3.1 Gefüge- und Phasenzusammensetzung

TU Chemnitz:

Zur Charakterisierung des Schichtgefüges wurden Querschliffe der Schichten nach metallografischen Standardmethoden präpariert. Dazu wurden die beschichteten Substrate zunächst mit einer ATM „Brillant 221“ zugeschnitten und im Vakuum kalteingebettet. Die Querschliffe wurden mit einem konfokalen Lasermikroskop „VK-9710“ von Keyence (Neu-Isenburg, Deutschland) und einem Rasterelektronenmikroskop Ultra 55 (Carl Zeiss NTS GmbH, Oberkochen, Deutschland) im RE-Kontrast aufgenommen. Anhand der Lasermikroskopie wurde die Porosität der Schichten bestimmt. Dazu wurden fünf Aufnahmen pro Schicht bei einer Vergrößerung von x50 mit Hilfe von ImageJ (Schneider, Rasband, and Eliceiri 2012) analysiert. Zu Vergleichszwecken wurde die Porositätsanalyse für die Förderratenvariation zusätzlich mit Bildern mit optischen Vergrößerung von x10 durchgeführt.

IKTS:

Die Phasenzusammensetzung der gespritzten Schichten im „as-sprayed“ und wärmebehandelten Zustand erfolgte mit einem ID 3003TT (Seifert) mit Cu-K α -Strahlung im Bragg-Brentano-Modus mit einem Messbereich von $2\Theta = 15-80^\circ$. Die Schrittweite betrug $0,03^\circ$ und die Messzeit $0,45$ s pro Schritt. Eine semiquantitative Analyse des W_2C -Masseanteils x_{W_2C} berechnet sich anhand der bestimmten Anteile von W_2C und WC über die Rietveld-Verfeinerung mit der Software Topas 6 und unter Verwendung der Gleichung (1). EBSD-Analysen an analog zu den Bulk-Proben-präparierten Schichtquerschnitten erfolgten ebenso. Die Kristallstrukturen der einzelnen Körner waren (ausgenommen WC-Körner) überwiegend stark verzerrt, so dass eine Zuordnung zu den Phasen in diesem Rahmen nicht möglich war.

Die Analyse des Kohlenstoff- und Sauerstoffanteils in den Schichten erfolgte analog zu den Beschichtungspulvern.

$$\dot{x}_{W_2C} = \frac{x_{W_2C}}{x_{W_2C} + x_{WC}} \quad (1)$$

5.3.2 Mechanische und tribologische Charakterisierung

TUC:

Die Kleinstlathärteprüfung erfolgte an den Querschliffen der generierten Schichtsysteme (Gerät: Wilson Tukon 1102). Die Prüflast von 4,90 N (HV0,5) wurde für eine Dauer von 30s an je 6 Einzelmessstellen pro Probe aufgebracht. Zur Beschreibung des tribologischen Verhaltens bzw. der Verschleißbeständigkeit der Schichten kamen mehrere Methoden zum Einsatz. Die Untersuchungen des Abrasionswiderstandes erfolgte durch den so genannten Rubber-Wheel-Test nach ASTM G 65. Als Abrasivstoff kam getrockneter Quarzsand (Korngröße 180 µm-300 µm) mit einer Durchflussrate von 250 g/min-300 g/min zur Anwendung. Als Prüfbedingung wurde die Methode A (**Tab. 8**) gewählt. Im Vorfeld des globalen Tests wurden die beiden Referenzwerkstoffe (WCCo21-2 und WCCo22-2) untersucht. Die Lauflänge (Verschleißweg) betrug in dieser ersten Analyse über 2000 m. Bei dieser Lauflänge konnte nach dem Erreichen des Einlaufverschleißes kein weiterer Massenverlust nachgewiesen werden. Aus diesen Grund wurden die Untersuchungen auf einen Verschleißweg von über 4000 m erweitert.

Tabelle 8: Parameter Rubber Wheel Test

Parameter	Rubber Wheel
Reibraddurchmesser in (mm)	229
Reibraddicke in (mm)	12,7
Reibraddrehzahl in (U/min)	200
Massefluss Abrasivstoff in (g/min)	250 – 300
Abrasivstoff (vorgewärmt – 1h 100-120°C)	Quarzsand (0,1 – 0,3 mm) - trocken
Probenmaterial – Abmaß in (mm)	Rundprobe – Stahl (40 mm)
Prüfbedingung nach ASTM G 65-94 (A)	F = 130 N / Dauer = 5 min / Weg über 2000-4000 m
Prüfung mit Einlaufverschleiß in (s)	30

Des Weiteren wurde das Verhalten unter rotierender Gleitbeanspruchung ermittelt. Hierfür kam der „Delta-Tester“ (Ball on Disk) zur Anwendung. Als Gegenkörper wurden 6 mm Kugeln aus Al₂O₃ (1500 HV) und TCC-6%Co (1800 HV) ausgewählt (**Tab. 9**).

Tabelle 9: Prüfbedingung Ball on Disk Test

Parameter	Rotation
Prüflast F_N in (N)	20 N
Prüftemperatur in ($^{\circ}$ C)	25 $^{\circ}$ C
Rotationen pro Weg	15916
Drehzahl in (U/min)	96 min^{-1}
Probenwirkradius in (mm)	5 mm

Die mechanische Schichtcharakterisierung erfolgte durch Biege- und Zugversuche an einseitig beschichteten (ungestrahlten) Flachproben (Anzahl 6 / Verfahren) am Beispiel der beiden bereits benannten Referenzpulver. Die Prüflänge der Flachzugproben betrug dabei 15 mm. Im „Mikro-Zugversuch“ wurde zur Detektierung einer kritischen Dehnung (Rissbildung) eine Grauwertanalyse mittels des Messsystems ARAMIS[®] durchgeführt. Die Biegeversuche dienen zur qualitativen Bewertung der Schichthaftung und Rissentstehung und wurden mittels eines Biegemoduls von Kammrath & Weis im REM durchgeführt. Der Prüfquerschnitt der Biegebalken betrug 30 mm².

Zur Analyse der werkstoffspezifischen Phasen und des verarbeitungsbedingten Eigenspannungsprofils kamen XRD-Messungen zur Anwendung.

Innerhalb des Forschungsvorhabens wurde eine neues Testverfahren (Erosions-Kavitationsversuch - ErKav) qualifiziert, dass es ermöglicht in kürzester Zeit eine Aussage über die tribologischen Eigenschaften der Schichten, unter Einwirkung eines hoch erosiven und kavitativen Verschleißregimes zu treffen. Für die Durchführung dieser Tests kam eine Wasserstrahlanlage der Professur Produktionssysteme und –prozesse zur Anwendung. Die ersten Tests wurden im Vorfeld auf beschichtungsrauen und spiegelnd polierten Oberflächen durchgeführt. Das Prinzip, dargestellt in **Abbildung 10**, besteht in der zeitlich (Prüfdauer 5 s) und örtlich (Dreiecksmatrix) definierten Beaufschlagung einer polierten (NAP-1 μm Suspension) Substratoberfläche mit einem Hochdruckwasserstrahl ohne Abrasiv- bzw. Schneidmittelzugabe. Die Prüfdauer und die genaue Positionierung der Düse werden über die Steuerung der Wasserstrahlanlage realisiert. Der Strahldruck betrug 3000 bar bei einem Säulendurchmesser von 800 μm . Infolge der sofort einsetzenden Erosion der Oberfläche kavitiert die Wassersäule an den freigelegten Kanten bzw. Unebenheiten. Die so entstandenen Löcher bzw. Mulden werden mittels Laserscanningmikroskopie bezüglich ihres Verschleißvolumens ausgewertet.

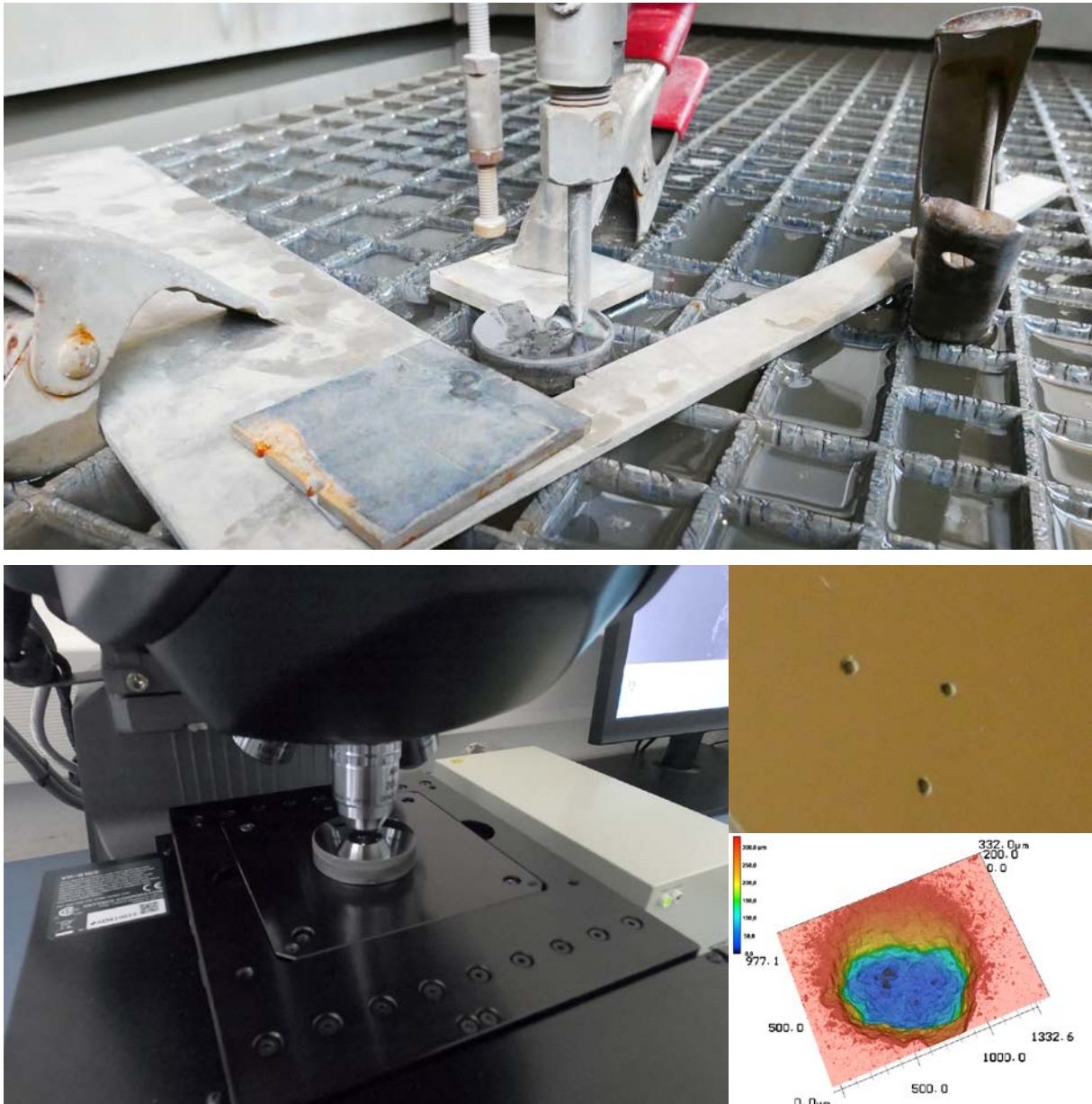


Abbildung 10: Oben: Wasserstrahlanlage mit Probe. Unten (links) - Laserscanningmikroskop; rechts oben - Kavitationsmulden und ausgewertetes Verschleißvolumen

IKTS:

Zusätzlich erfolgten am Querschliff von 500 μm-dicken as-sprayed und wärmebehandelten Schichten die Bestimmung der Vickershärte mit einer Last von 49 N (HV5), falls nicht anders angegeben (KB 30 S, KB Prüftechnik GmbH). Die an den Eindrücken entstandenen Risse wurden am Lichtmikroskop ausgemessen und der Rissausbreitungswiderstand *CPR* anhand der Gleichung (2) mit der Prüfkraft *P* und der Risslänge *c* vom Indenter-Mittelpunkt bis zum Rissende bestimmt (wie in [109] beschrieben).

$$CPR = \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2)$$

5.3.3 Untersuchungen zum Korrosionseigenschaften (TUC, IKTS)

Die Korrosionsstabilität der Schichten wurde anhand von Auslagerungsversuche in flüssigen Medien (IKTS) und dem Salzsprühnebeltest nach DIN EN ISO 9227 (TUC) untersucht (**Abb. 11**). Die Auslagerungskorrosionsuntersuchungen der Spritzschichten (as-sprayed, wärmebehandelt) wurden analog zu den Sinterkörpern in 1 N H₂SO₄, 1N NaOH, Werra-Wasser und Wasser unter isothermen Bedingungen bei 85°C bzw. 60°C für NaOH durchgeführt. Die Auslagerung dauerte bis zu 300 h. Aufgrund der der starken Korrosion in 1N H₂SO₄ der Bulk-Hartmetallen wurde auf eine Auslagerung in 1N H₂SO₄ der Schicht verzichtet. Der Reaktionsraum bestand aus Borosilikat sowie für NaOH aus HD-PE und die Probenhalter (siehe **Abbildung 12**) aus Teflon um ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Die speziellen Probenhalter ließen nur eine definierte Fläche der Proben mit dem Medium in Kontakt treten. Die Schichten wurden auf einen hochkorrosionsbeständigen Edelstahl 1.4462 (X2CrNiMoN22-5-3), der nachweislich unter den beschriebenen Auslagerungsbedingungen keinen messbaren Korrosionsangriff (Masseänderung) oder Farbänderung zeigte, mit einem Durchmesser von 25 mm und einer Höhe von 8 mm aufgetragen. Die Auswertung der Korrosionsbeständigkeit erfolgte gravimetrisch durch Bestimmung des Masseverlustes. Die Schichtdicken betragen ca. 220 µm.



Abbildung 11: Links: mit Boots-lack versiegelte Proben für die Korrosionsuntersuchungen im Salzsprühnebeltest (rechter Bildausschnitt)

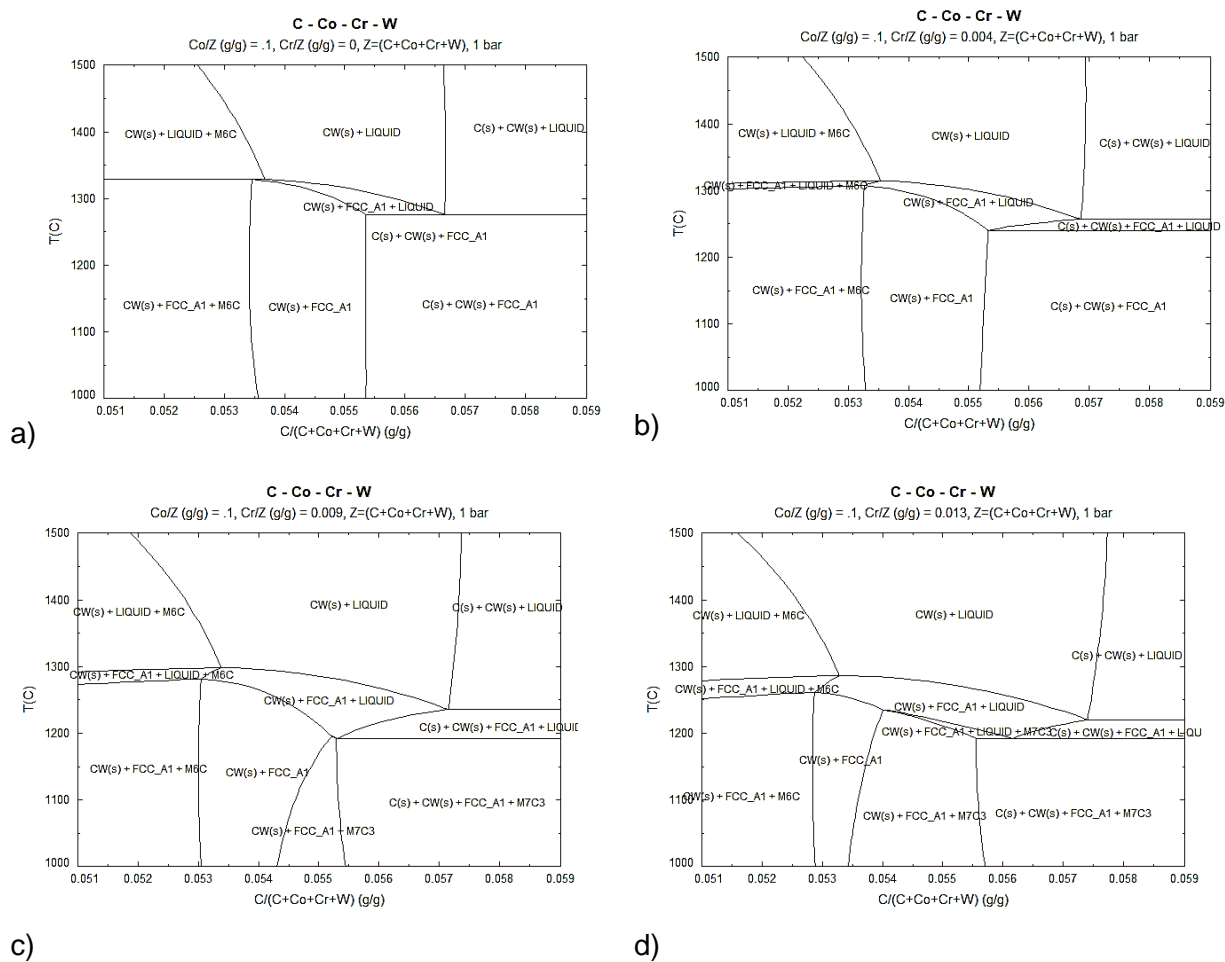


Abbildung 12: Probenhalter mit beschichtetem Substrat für die Langzeitauslagerung im flüssigen Medium.

6 Ergebnisse und Verwendung der Zuwendung

6.1 Thermodynamische Betrachtungen (IKTS)

Nach den berechneten vertikalen Schnitten des Co-Cr-W-C-Phasendiagramms in **Abbildung 13** liegen alle Zusammensetzungen mit den experimentell gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen, die mit Ausnahme der Probe M00 unter den theoretischen Werten liegen, im angestrebten "Kohlenstoff-Fenster", dem sogenannten Zwei-Phasengebiet. Neben WC, der kubischen Binderphase und der metallischen Flüssigphase bei hohen Temperaturen zeigen die Berechnungen die Bildung der Mischkristallphase M_7C_3 für Cr-Konzentrationen von 0,9 Ma.-% und höher (**Abbildung 13IKTS c-f**). Dies basiert auf der Verwendung von Cr_3C_2 an Stelle von metallischem Chrom für die Herstellung der Zusammensetzungen.



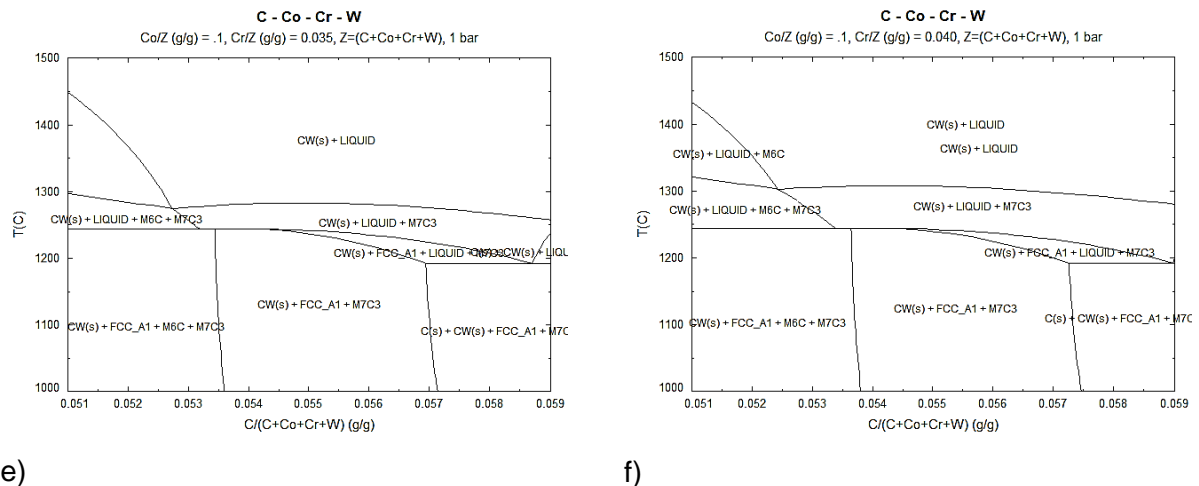


Abbildung 13: Berechnete Phasendiagramme von WC-10Co- xCr mit (a) $x=0$ (0 Ma.-% Cr_3C_2) (b) $x=0.4$ (0.5 Ma.-% Cr_3C_2), (c) $x=0.9$ (1.0 Ma.-% Cr_3C_2), (d) $x=1.3$ (1.5 Ma.-% Cr_3C_2), (e) $x=3.5$ (4.0 Ma.-% Cr_3C_2) und f) $x=4$ (4.6 Ma.-% Cr_3C_2), entsprechend der Standardzusammensetzung WC-10Co4Cr basierend auf der SGTE-Datenbank (2014). Legende: FCC_A1 = Co-reiche Legierungsphase, M_6C = η -Phase mit $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{W})_6\text{C}$, M_7C_3 = $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{W})_7\text{C}_3$.

Die Ergebnisse stimmen mit den berechneten Gleichgewichtsphasenanteilen als Funktion der Temperatur überein, wobei die stabilen Phasen im betrachteten Zusammensetzungsbereich WC, eine kubische Bindephase, die $(\text{Co}, \text{Cr}, \text{W})_7\text{C}_3$ -Phase und die flüssige Phase im Hochtemperaturbereich sind. Zusätzlich zeigt die chromfreie Zusammensetzung N00 die Bildung einer η - (M_6C)-Phase bei Temperaturen unter 892 °C für niedrige Kohlenstoffkonzentrationen .

Allgemeine Trends sowohl für WC-Nano- als auch für die WC-Mittelkornzusammensetzungen mit steigenden Chrom-Konzentrationen sind die Absenkung der Solidustemperaturen mit der ersten Schmelze von 1309°C auf 1196°C für die N-Proben und von 1283°C auf 1202°C für die M-Proben, mit Ausnahme der Zusammensetzung M40 (1215°C), die die höchste Differenz (0,21 Ma.-%) zwischen der gemessenen und der berechneten C-Konzentration aufweist (**Abbildung14**). In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen sinkt auch die Liquidustemperatur von 1322 °C (N00) auf 1226 °C (N40) bzw. 1312 °C (M00) und 1233 °C (M40). Die M_7C_3 -Mischkristallphase wird bei höheren Chrom-Konzentrationen stabilisiert, wodurch die obere Stabilitätsgrenze von 1133 °C (N10) auf 1275 °C (N40) bzw. von 937 °C (M05) auf 1278 °C (M40) steigt (**Abbildung14**). Für die höchsten Cr-Konzentrationen (N40, M40) liegt die obere Stabilitätsgrenze der M_7C_3 -Phase oberhalb der Schmelztemperatur der kubischen Binderphase von 1226 C für N40 bzw. 1233 °C für M40 (**Abbildung14**).

Um die Elementanteile in den jeweiligen Phasen und deren Abhängigkeit mit dem Cr-Anteil in den Hartmetallen nachzuvollziehen, wurden Phasenanteils- sowie Phasenzusammensetzungsberechnungen bei 1350 °C und 1000° C durchgeführt (siehe **Abbildung15** bis **Abbildung19**). Bei der gewählten Sintertemperatur von 1350 °C liegt ausschließlich WC und flüssige Phase vor, jedoch erhöhen sich die Anteile an flüssiger Phase mit Erhöhung des Cr-Anteils. Dies wird durch den konstanten Co-Anteil verursacht, der eine Verringerung des WC-Anteils bewirkt (siehe **Abbildung 15**). Bei zunehmender Temperatur erhöht sich der Anteil der flüssigen Phase, die bei Solidustemperaturen eine Co-reiche Zusammensetzung aufweist, der W-Gehalt auf Kosten des Co-Gehaltes, was einer

zunehmenden Löslichkeit der WC-Phase in der Schmelze zu höheren Temperaturen entspricht. Mit höheren Cr-Konzentrationen der Ausgangszusammensetzungen steigt die Cr-Konzentration in der flüssigen Phase.

Dies Trend spiegelt sich bei allen Zusammensetzungen sowohl bei 1350 °C (**Abbildung 16**) sowie bei 1000 °C (**Abbildung 17 bis Abbildung 19**) wider. Mit zunehmenden Cr-Anteil steigt der Anteil an M_7C_3 -Phase (**Abbildung 17**) ohne eine signifikante Änderung seiner Zusammensetzung (**Abbildung 18**), sowie der Binder-Phase mit Ausnahme des C-Anteils.

Der C-Anteil der Co-reiche kubische Binderphase steigt mit zunehmendem Cr-Anteil unabhängig vom Gesamtkohlenstoffanteil im System (**Abbildung 19**). Für die Co-reiche kubische Binderphase zeigen thermodynamische Berechnungen nur eine begrenzte Kohlenstofflöslichkeit und eine Absenkung der Co-Konzentrationen zu höheren Temperaturen bei gleichzeitiger Erhöhung der Wolfram- und Chromlöslichkeit.

Für die Cr-reiche M_7C_3 -Phase mit einem konstanten Kohlenstoffgehalt von etwa 8,5 Ma.-% und einer höheren Löslichkeit für Kobalt im Vergleich zu Wolfram wird ein geringer Anstieg der Co- und W-Konzentrationen auf Kosten des Ausgangschroms zu höheren Temperaturen beobachtet. Mit zunehmendem Cr-Anteil und folglich sinkendem WC-Anteil steigt der Cr-Anteil an.

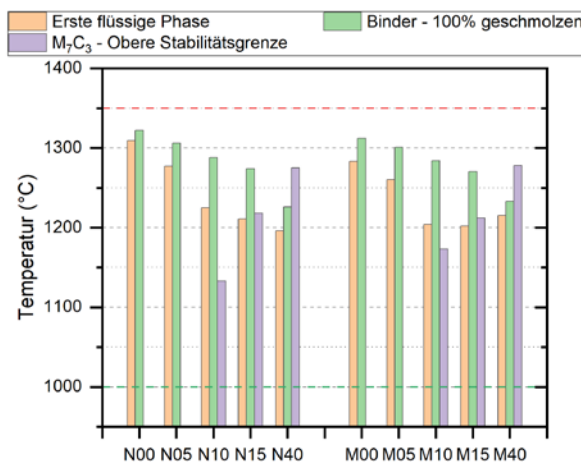


Abbildung 14: (Orange) Die Temperatur, bei der die erste flüssige Phase auftritt, (grün) 100 % Bindemittel geschmolzen und (violett) die obere Stabilitätsgrenze der M_7C_3 -Struktur. (rotgestrichelte Linie entspricht der max. Sintertemperatur).

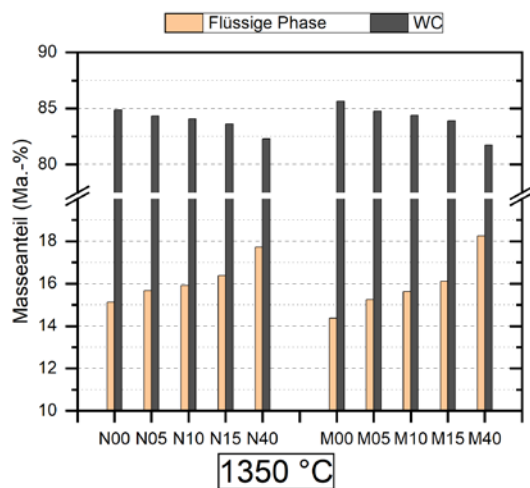


Abbildung 15: Allgemeine Phasenzusammensetzung bei 1350 °C.

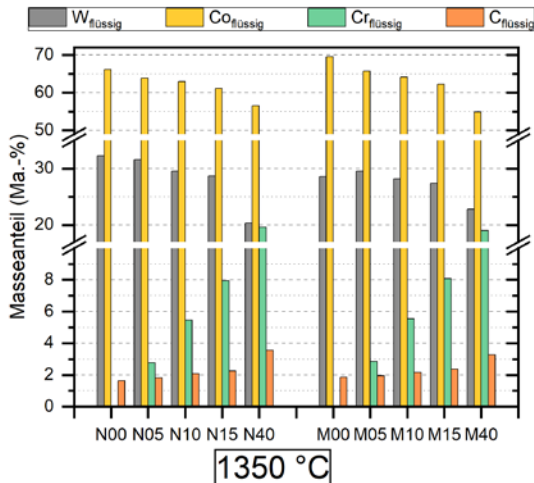


Abbildung 16: Zusammensetzung der flüssigen Phase bei 1350 °C.

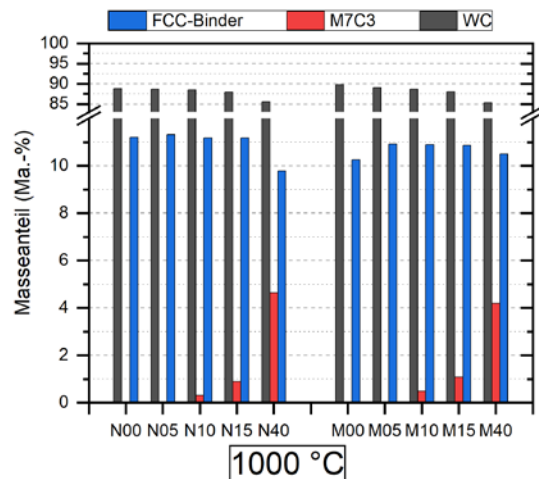


Abbildung 17: Allgemeine Phasenzusammensetzung bei 1000 °C.

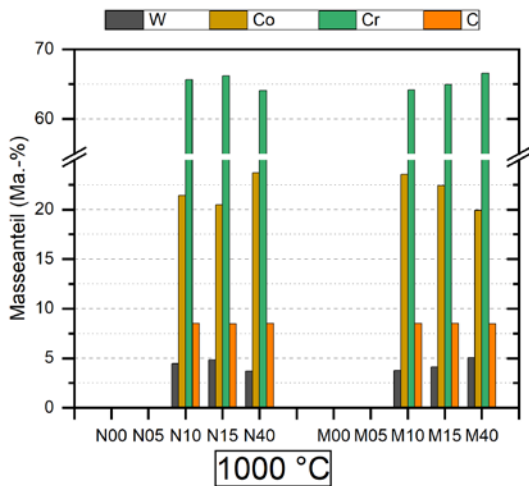


Abbildung 18: Zusammensetzung der M₇C₃-Phase bei 1000 °C.

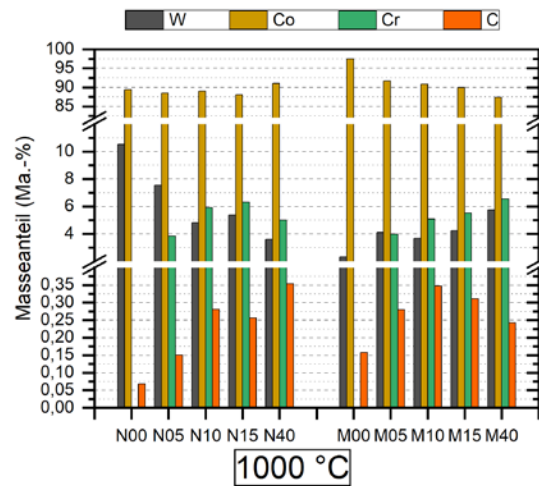


Abbildung 19: Zusammensetzung des Binders bei 1000 °C.

6.2 Vorentwicklung an Bulk-Hartmetall (IKTS)

Die Bulk-Hartmetalle wurden in der SinterHIP hinsichtlich einer optimalen Verdichtung, dies bedeutet eine Sinterdichte >99,8%, die Vermeidung von □-Phase und freiem Kohlenstoff, sowie eine hohe magnetische Sättigung, verdichtet. Die Dichten, C-Anteile und magnetischen Eigenschaften der durch eine optimierte Sinterung erhaltenen Proben sind in **Tabelle 7** und **Abbildung 20** gezeigt. Die Dichte aller Proben liegt über 100 % der theoretischen Dichte, was auf die Bildung von Phasen mit einer höheren Dichte im Vergleich zu den für die Berechnung verwendeten Ausgangspulvern Co, WC und Cr₃C₂ hinweist. Wie erwartet, steigt der experimentelle (gemessene) Kohlenstoffgehalt mit der Zugabe von Cr₃C₂ und ist tendenziell für mittelgroßes WC-Pulver höher. Vorversuche zeigten, dass N40 die Zugabe von Kohlenstoff

benötigt, um die η -Phasenbildung zu verhindern, daher entspricht der hier gemessene höhere Kohlenstoffgehalt der Zugabe von 0,05 Ma.-% Kohlenstoff. Alle Sinterhartmetalle weisen einen C-Anteil auf, der dem gewünschten 2-Phasengebiet WC-Co für $\leq 0,5$ Ma.-% Cr_3C_2 -Zugabe bzw. 3-Phasengebiet WC-Co- M_7C_3 für ≥ 1 Ma.-% Cr_3C_2 -Zugabe ohne weitere Phasen (freier Kohlenstoff oder η -Phase).

Abbildung 20 und **Tabelle 10** zeigen die Koerzitivfeldstärke H_c und die magnetische Sättigung $4\pi s$. Die Koerzitivfeldstärke der aus nanoskaligem WC-Pulver hergestellten Proben ist etwa doppelt so hoch, wie die der aus mittelgroßem WC hergestellten Proben. In beiden Fällen gibt es einen starken Anstieg zwischen 0 und 0,5 Ma.-% Cr_3C_2 , aber danach nur noch einen begrenzten Anstieg für die Proben bis zu 4 Ma.-% Cr_3C_2 .

Neben einem geringfügig niedrigeren magnetischen Sättigung für nanoskalige WC-Hartmetalle zeigen die Proben aus beiden WC-Pulvern einen fast linearen Abfall der magnetischen Sättigung bei steigendem Cr_3C_2 -Gehalt, ausgenommen N40. N40 weist vermutlich aufgrund des hohen C-Anteils einen geringen Anteil an η -Phasen auf, dies führt zu einen erhöhten Werte der magnetischen Sättigung für N40 im Vergleich zu M40.

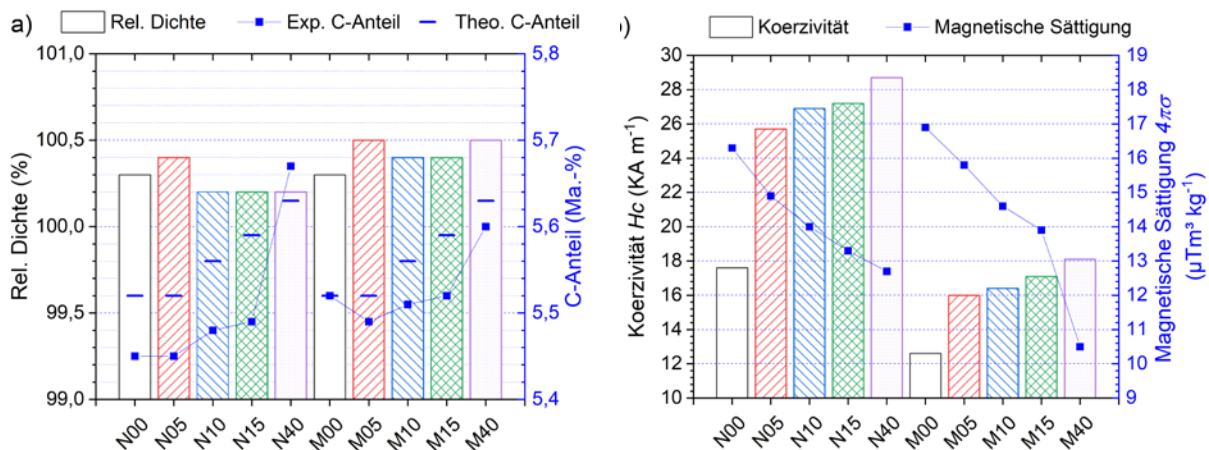
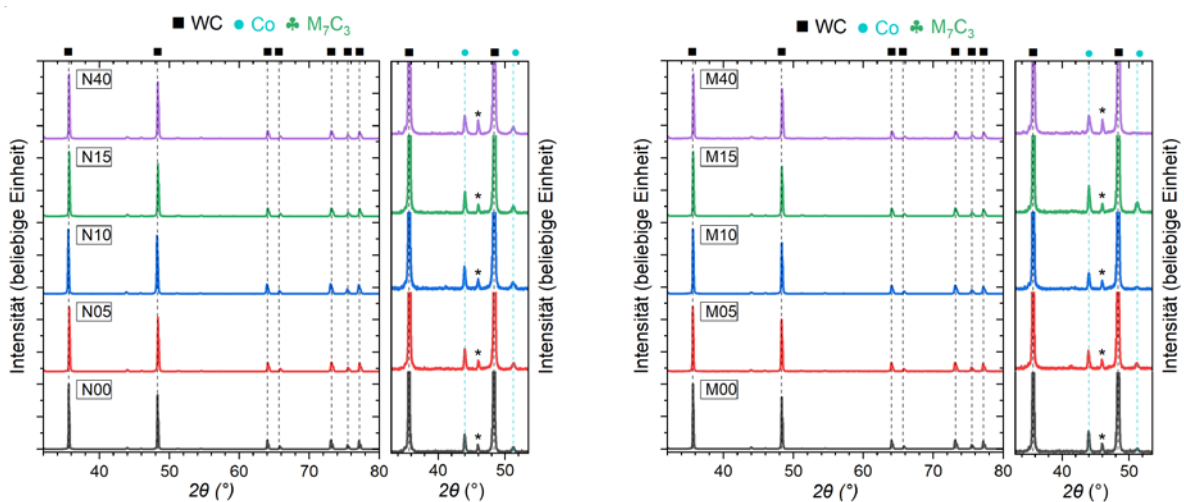


Abbildung 20: (a) Rel. Dichte und C-Anteil sowie (b) Koerzitivfeldstärke und rel. magnetische Sättigung von WC-10CoxCr Hartmetallen.

Tabelle 10: Cr₃C₂-Anteil, Dichte, Koerzitivfeldstärke, und magnetische Sättigung der untersuchten Hartmetalle.

Probenname	Dichte (g·cm ⁻³)	Rel. Dichte (%)	Koerzitivfeldstärke <i>H_c</i> (kA·m ⁻¹)	Magn. Sättigung <i>4πσ</i> (μTm ³ ·kg ⁻¹)	Rel. Magn. Sättigung <i>4πσ</i> (%)
WC-Ultrafeinkorn					
N00	14.60	100.3	17.6	16.3	81
N05	14.52	100.4	25.7	14.9	78
N10	14.40	100.2	26.9	14.0	76
N15	14.32	100.2	27.2	13.3	76
N40	13.89	100.2	28.7	12.7	-
WC-Mittelkorn					
M00	14.60	100.3	12.6	16.9	84
M05	14.54	100.5	16.0	15.8	82
M10	14.44	100.4	16.4	14.6	80
M15	14.35	100.4	17.1	13.9	80
M40	13.93	100.5	18.1	10.5	-

Die Diffraktogramme (siehe **Abbildung 21**) zeigen für Hartmetalle mit ≤ 1,5 Ma.-% Cr₃C₂ ausschließlich kubisches Co und hexagonales WC. Zusätzlich dazu weisen die Hartmetalle mit 4 Ma.-% Cr₃C₂ einen geringen Anteil an orthorhombischer M₇C₃-Struktur auf, wie aus den thermodynamischen Berechnungen zu erwarten war. Der aus den Diffraktogrammen berechnete Gitterparameter *a* des kubischen Co nimmt mit steigender Cr₃C₂-Zugabe ab. Die einzige Ausnahme ist hier die Probe N00, bei der der Co-Gitterparameter niedriger ist als bei der Probe N05.

**Abbildung 21:** XRD-Diffraktogramm von WC-10Co-xCr Hartmetallen hergestellt aus (links) WC-Nanokorn und (rechts) WC-Mittelkorn.

Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchungen sind in **Abbildung 22** und **Abbildung 23** für Proben mit WC-Ultrafeinkorn- und WC-Mittelkorn dargestellt. Im Allgemeinen weisen die WC-Körner eine kantige Form auf und bilden ein kontinuierliches Skelett, das von einer dunklen Binderphase umgeben ist. Es liegt kein freier Kohlenstoff oder η -Phase im Gefüge vor. Die WC-Korngröße nimmt mit der Zugabe von Cr_3C_2 für beide Ausgangs-WC-Korngrößen ab, wobei das WC in Nanogröße stärker betroffen ist. In allen Proben mit mittelgroßem WC sind die Körner überwiegend abgerundet. Dieser Effekt nimmt mit steigendem Cr_3C_2 -Gehalt zu. Im Gegensatz dazu zeigen die Hartmetalle mit WC-Mittelkorn nur ohne Cr_3C_2 (=M00) abgerundete WC-Körner. Die WC-Körner sind bei allen Cr-haltigen Proben homogen verteilt. Große Co-Binderbereiche werden für N00- und M00-Proben beobachtet. Bei höherer Vergrößerung ist bei den Proben N40 und M40 ein etwas dunklerer Elementkontrast, verbunden mit einem leichten topographischen Unterschied der Binderphase, sichtbar. Bei niedrigerem Cr_3C_2 -Gehalt (für die Proben N15 und M15) sind nur wenige solcher kleinen Bereiche zu finden.

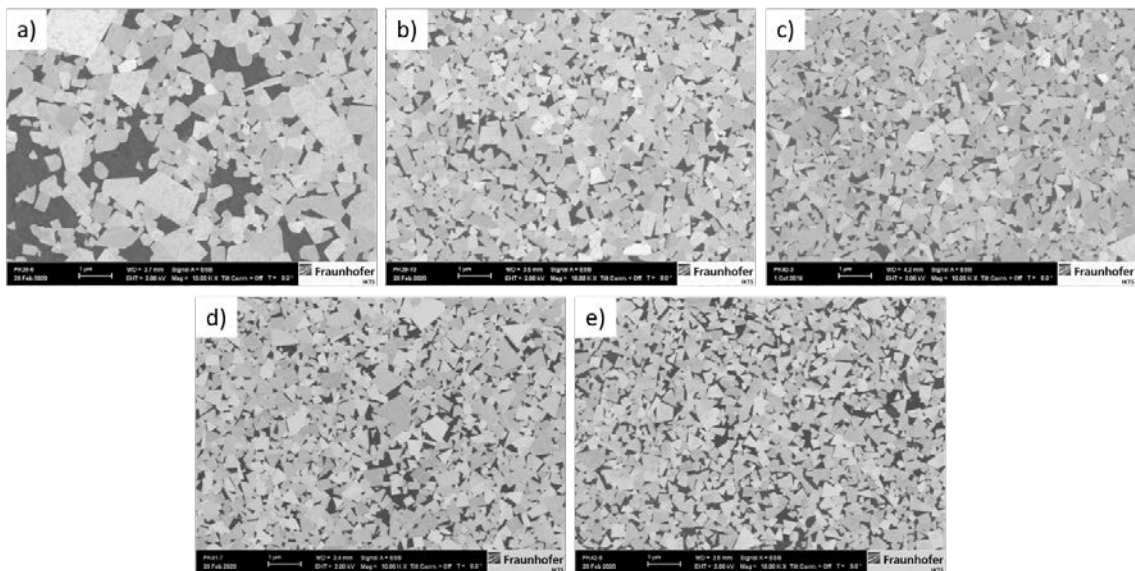


Abbildung 22: FESEM-Querschnittsaufnahmen (BSE Detektor) von WC-10Co-xCr hergestellt mit WC-Ultrafeinkorn: (a) N00, (b) N05, (c) N10, (d) N15 and (e) N40.

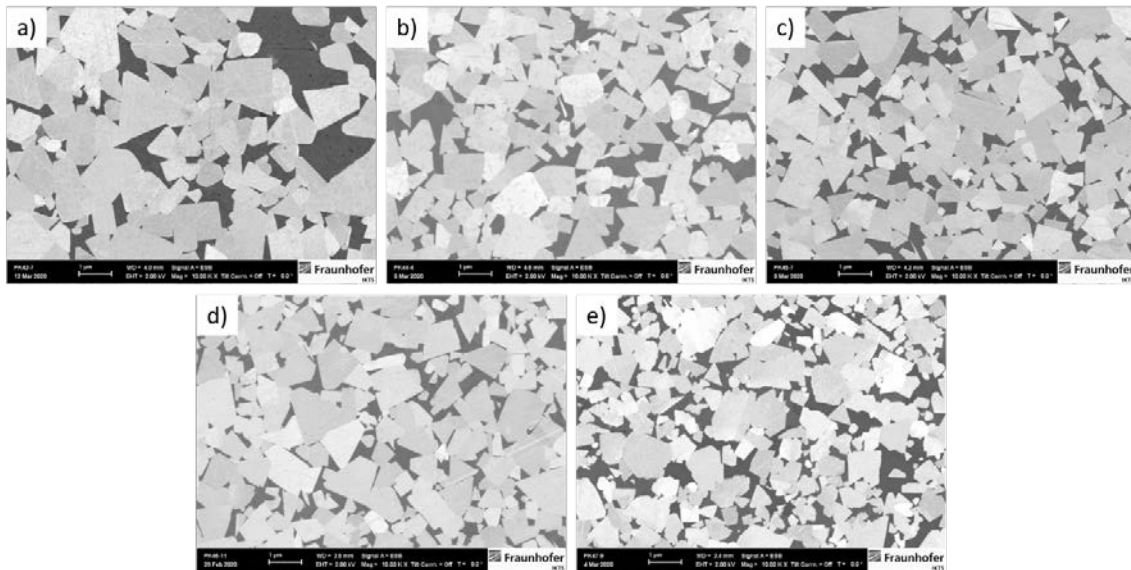


Abbildung 23: FESEM-Querschnittsaufnahmen (BSE Detektor) von WC-10Co-xCr hergestellt mit WC-Mittelkorn: (a) M00, (b) M05, (c) M10, (d) M15 und (e) M40.

Zur Bestimmung der Elementverteilung und zur Identifizierung von Phasensegregationen (dunkle Bereiche im Binder) wurden EDX-Mappings und EBSD-Untersuchungen durchgeführt; repräsentative Ergebnisse sind in den **Abbildung 24** bzw. **Abbildung 25** dargestellt. Die **Tabelle 11** fasst die nachweisbaren Phasen aus den verschiedenen angewandten Methoden zusammen. Im Gefüge der Probe M10 mit 1,0 Ma.-% Cr_3C_2 ist eine klare Zuordnung der einzelnen Elemente und damit der Phasen WC (rosa) und Co (gelb) möglich (siehe **Abbildung 24** oben, links). Chrom ist innerhalb der Bindephase als Cr-legiertes Co homogen verteilt (**Abbildung 24** c, d). Geringe Legierung der Binderphase mit W und C sind mit EDX nicht nachweisbar. Im Gegensatz dazu wird in der Probe M15, die 1,5 Ma.-% Cr_3C_2 enthält (siehe **Abbildung 24** oben, rechts), eine deutliche Entmischung von Cr-reichen Bereichen in den Bindephasen beobachtet, die nur aus den Metallen Cr und Co bestehen (**Abbildung 24** c,d). Diese Seigerungen existieren für beide WC-Korngrößen bei Zugabe von 1,5 Ma.-% Cr_3C_2 und mehr als dunklere Bereiche in der Binderphase. Eine bevorzugte Entmischung an der Grenze oder in der Mitte der Bindephase ist nicht zu beobachten. In der Probe N40 (**Abbildung 24** unten, Mitte) führt die Zugabe von 4 Ma.-% Cr_3C_2 zu einer verstärkten Bildung von großen Cr-reichen Co-haltigen Steigerungen in der Bindephase neben Cr-legiertem Co (**Abbildung 24** c,d). Für alle Proben ist mittels OLM- und REM-Untersuchungen kein freier Kohlenstoff oder η -Phase nachweisbar.

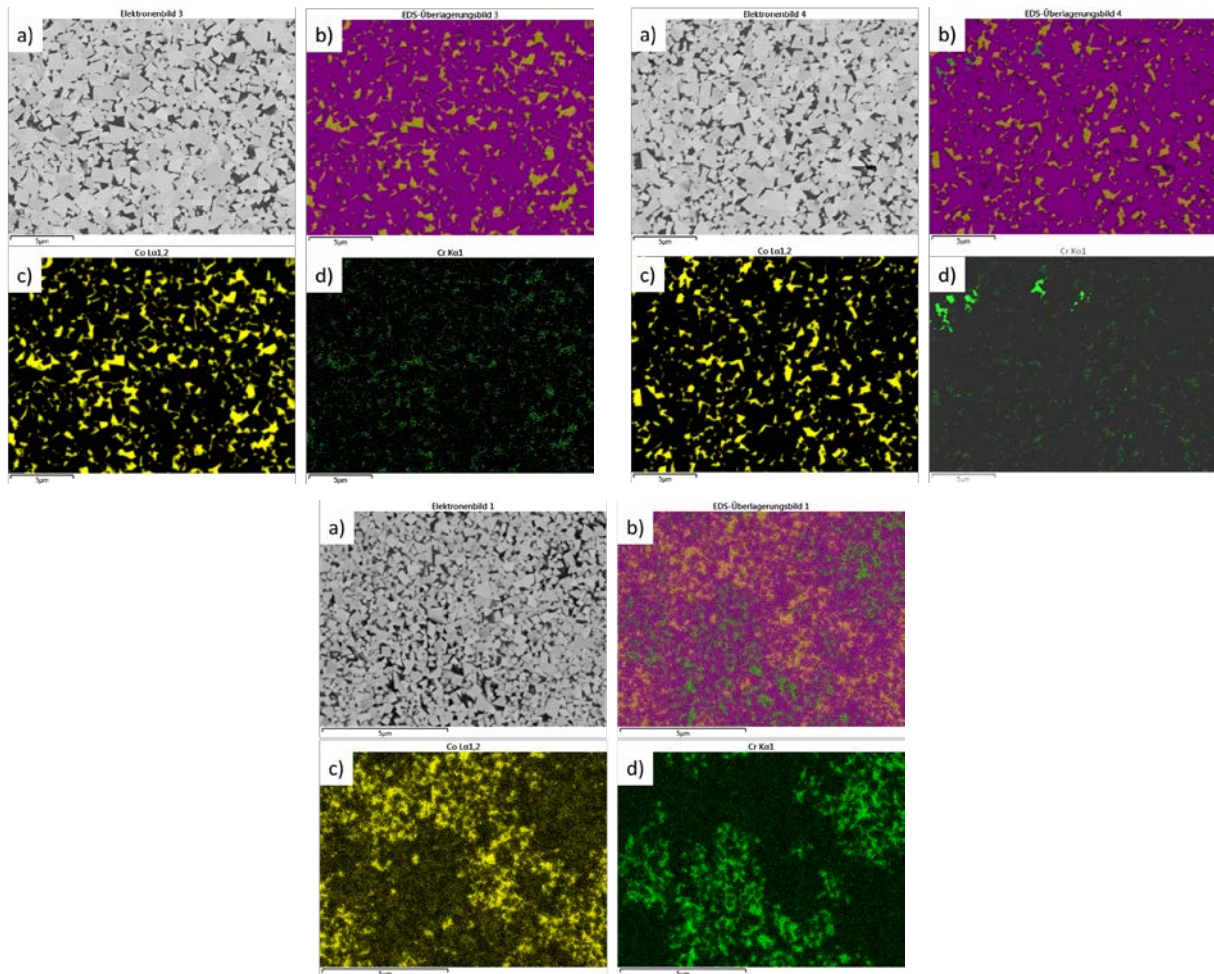


Abbildung 24: Elementverteilung von (oben,links) M10, (oben,rechts) M15 und (unten, Mitte) N40: (a) FESEM Aufnahme (BSE Detektor), EDX Mappings von (b) übereinander gelegten (pink) W, (gelb) Co und (grün) Cr, (c) Co und (d) Cr.

Die EBSD-Untersuchungen der Proben M10, M25 und M40, dargestellt in **Abbildung 25**, mit repräsentativen Ausschnitten, erlauben es verschiedene Phasen zu identifizieren und zu lokalisieren. Die verschiedenen Phasen sind wie folgt dargestellt: rot für hexagonales WC, gelb für kubisches Co, blau für hexagonales Co und grün für M_7C_3 . M_3C_2 oder $M_{23}C_6$ wurden nicht gefunden. Für alle Cr-haltigen Zusammensetzungen existiert Cobalt in zwei allotropen Formen, der hexagonalen hcp-Form und der kubischen fcc-Form (**Abbildung 25** blau, gelb). Co liegt hauptsächlich in der fcc-Phase als große Co-Körner vor, die durch EBSD-Kornorientierungen zugeordnet werden (nicht abgebildet). Der Gehalt an hcp-Co-Körnern ist gering, sie sind deshalb mit XRD nicht zu detektieren. Sie erscheinen als kleine und texturierte Körner ohne bevorzugte Lokalisierung. Bei Proben mit 1,5 Gew.-% Cr_3C_2 oder höher findet sich eine M_7C_3 -Struktur in zunächst kleinen Bereichen, die sich mit steigendem Cr-Gehalt ausdehnen und miteinander verbunden sind. Diese M_7C_3 -Strukturen werden in REM- und EDX-Aufnahmen den dunkleren Cr-reichen Binderbereichen zugeordnet.

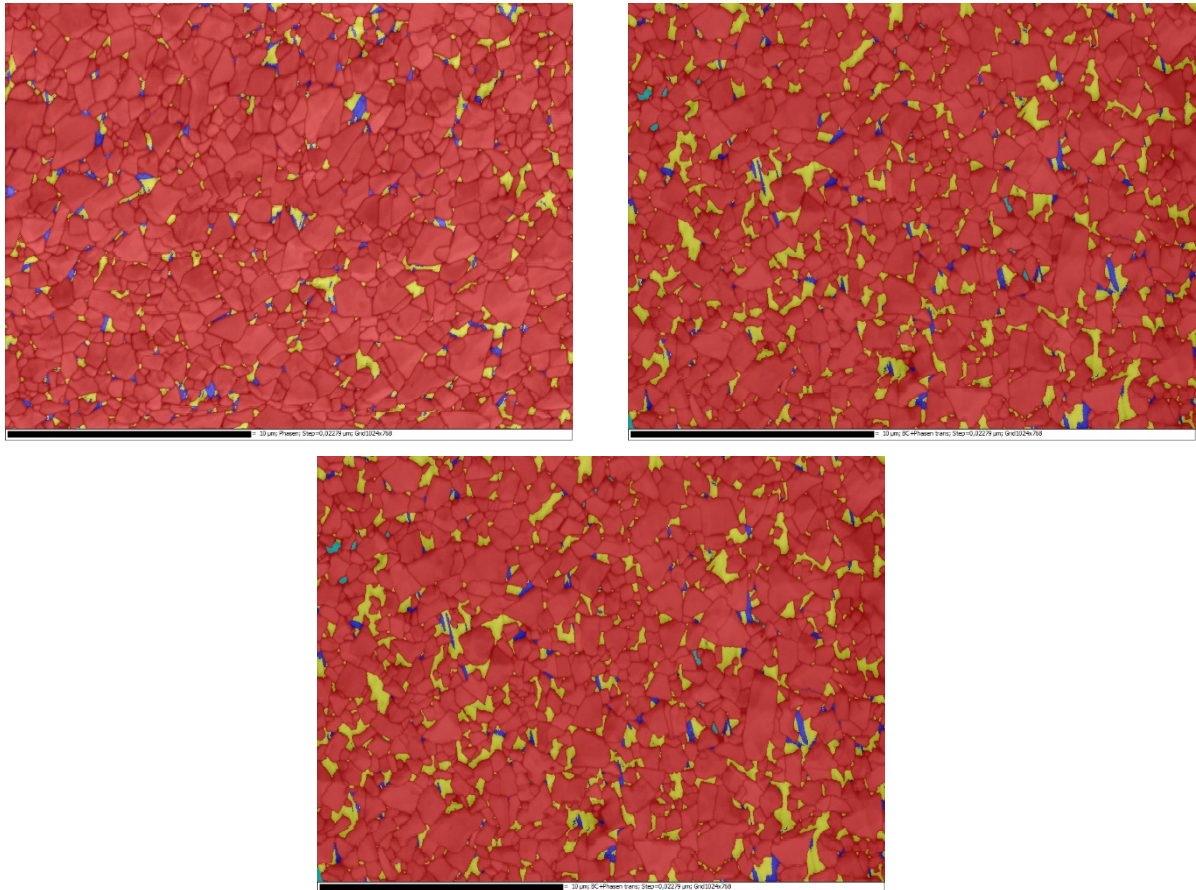


Abbildung 25: Phasenverteilung von (oben, links) M10, (oben, rechts) M15 und (unten) M40 mit eingefärbten Körnern mit den Phasen (rot) WC, (gelb) kubisches Co, (blau) hexagonales Co und (grün) M_7C_3 .

Tabelle 11: Kohlenstoffanteil und Phasen-/Element-Zusammensetzung der Bulk-Hartmetalle.

Proben- name	Theo. C _{total} (Ma.-%)	Exp. C _{total} (Ma.-%)	Phasen/Element-Zusammensetzung		
			XRD	EBSD	EDS
WC-Ultrafeinkorn					
N00	5.52	5.45		WC, kub. und hex. Co	
N05	5.52	5.45	hex. WC, kub Cr-legiertes Co	WC, kub. und hex. Co	Cr-legiertes Co
N10	5.56	5.48		k.A.	
N15	5.59	5.49		k.A.	Cr-legiertes Co, Cr-Co Ausscheidung
N40	5.63	5.67	hex. WC, M ₇ C ₃	k.A.	
WC-Mittelkorn					
M00	5.52	5.52		WC, kub. und hex. Co	
M05	5.52	5.49	hex. WC, kub Cr-legiertes Co	WC, kub. und hex. Co	Cr-legiertes Co
M10	5.56	5.51		WC, kub. und hex. Co	
M15	5.59	5.52		WC, kub. und hex. Co, M ₇ C ₃	Cr-legiertes Co, Cr-Co Ausscheidung
M40	5.63	5.6	hex. WC, M ₇ C ₃		

k.A. = kein Angaben, da keine Messung durchgeführt.

Die Härte, die Bruchzähigkeit und der E-Modul sind in **Abbildung 26** dargestellt. Wie zu erwarten war, steigt die Härte generell bei dem Hartmetall mit WC-Ultrafeinkorn sowie mit zunehmendem Anteil ein Kornwachstumshemmer einhergehende Gefügeverfeinerung. Die Bruchzähigkeit verhält sich gegensätzlich zur Härte. Dabei ist die Bruchzähigkeit für Hartmetalle aus WC-Ultrafeinkorn generell gering und nimmt mit zunehmendem Anteil an Kornwachstumshemmer ab. Dies ist begründet durch die geringe Rissablenkung an WC-Körnern bei sinkender Korngröße sowie dem damit einhergehenden geringen freien Weglänge des Co im Gefüge. Der E-Modul ist unabhängig von der eingesetzten WC-Korngröße und sinkt mit zunehmendem Cr₃C₂-Anteil. Aufgrund der geringen Änderung der WC-Korngröße von N05 bzw N10 zu N40 konvergiert die Härte zu ~ 17 GPa und die Bruchzähigkeit zu 9,6 MPam^{1/2}. Die ähnliche Mikrostruktur von N00 und M40 spiegelt sich in nahezu gleichen Härten und Bruchzähigkeiten wider.

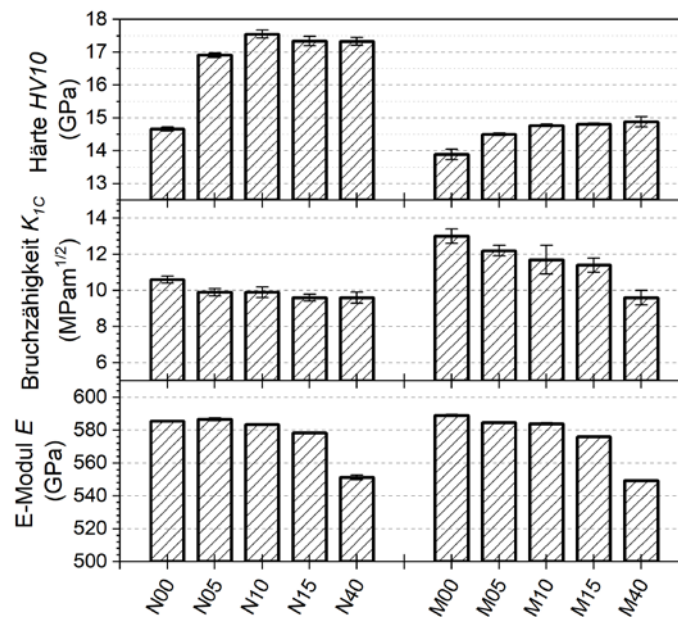


Abbildung 26: (oben) Härte, (mitte) Bruchzähigkeit, (unten) E-Modul von WC-10Co-xCr Hartmetallen hergestellt aus (links) WC-Ultrafeinkorn und (rechts) WC-Mittelkorn.

Die Biegefestigkeit ist als Box-Plot in **Abbildung 27** gezeigt. Bei dieser Darstellung wird deutlich, dass die Werte, gekennzeichnet durch die Box-Länge, stark streuen. Aufgrund der labortechnologischen Verarbeitung entstehen unterschiedliche Prüfkörper mit teils großen Gefügefehlern, die zu einem Versagen bei geringen Lasten führen. Um zu bewerten, welche Eigenschaftsverbesserung mit der Änderung der Zusammensetzung unter Verminderung der Wichtung von verarbeitungstechnologischen Inhomogenitäten möglich ist, eignet sich die Betrachtung der höchsten Werte (mehrere Proben) anstelle des Mittelwertes (**Abbildung 27**). In Abhängigkeit der WC-Korngröße ist die Streuung der Wert für WC-Ultrafeinkorn größer als für Mittelkorn. Dies ist begründet in der anspruchsvolleren Aufbereitung von Nanocarbiden und den damit verbundenen Inhomogenitäten durch Aggregation, unzureichender Vermischung der Einzelkomponenten, etc. Dies führt im Prozess zu größeren Gefügeinhomogenitäten, die als Gefügefehler zu einem frühzeitigen Versagen neigen. Für beide WC-Korngrößen, jedoch leicht höher für WC-Ultrafeinkorn, sind maximale Biegebruchfestigkeiten für 0,5 und 1 Ma.-% Cr_3C_2 zu beobachten. Chrom liegt in geringen Mengen als Legierungselement im Cobalt vor und erhöht die Bruchfestigkeit. Jedoch ist mit der weiteren Erhöhung der Cr-Anteils die Bildung von M_7C_3 -Strukturen verbunden, die als spröde Phase in unterschiedlichen Größen als Gefügeinhomogenität auftritt und die Bruchfestigkeit vermindert.

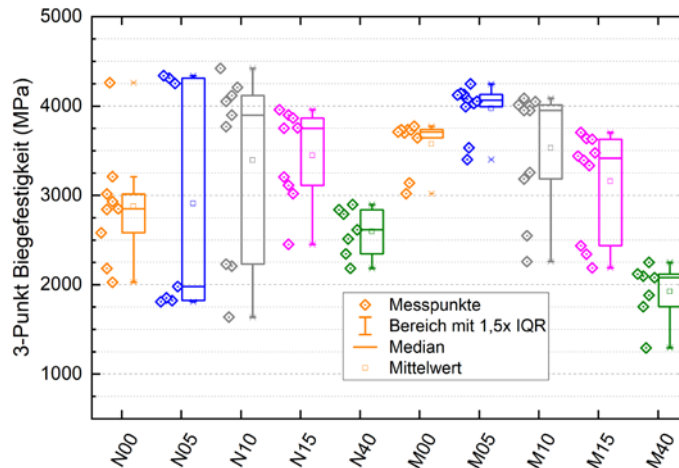


Abbildung 27: Box-Plot Diagramm der 3-Punkt Biegefestigkeit von WC-10Co-xCr Hartmetallen hergestellt aus (links) WC-Ultrafeinkorn und (rechts) WC-Mittelkorn.

Die in speziellen Anwendungen notwendigen Materialeigenschaften sind meist komplex. Das Auftragen der Härte über Biegefestigkeit (Mittelwert+Standardabweichung) bzw. Bruchzähigkeit (siehe **Abbildung 28**) kann dabei für die unterschiedlichen Wechselbeziehungen hilfreich sein. Folglich ist eine hohe Härte zwar mit einer hohen Biegefestigkeit, jedoch nicht mit einer hohen Bruchzähigkeit verbunden.

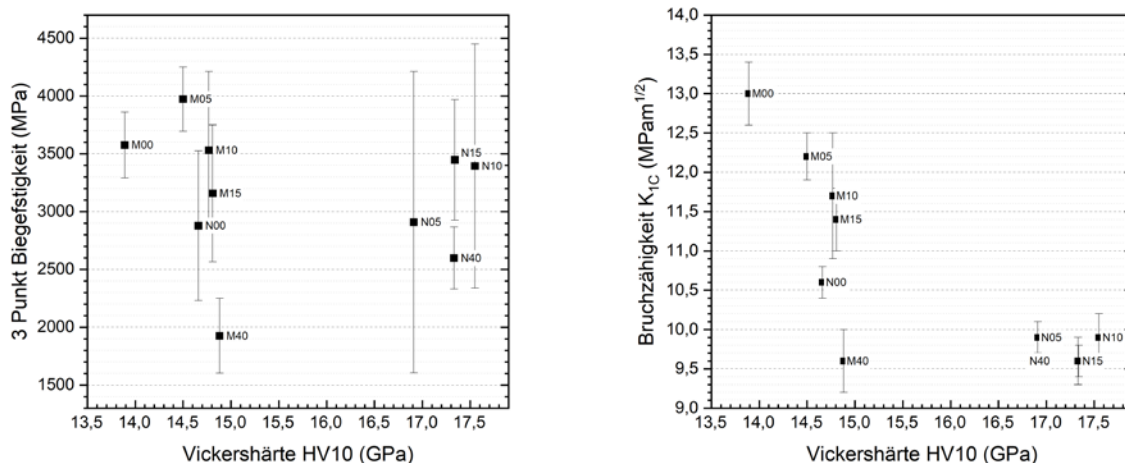


Abbildung 1: Vickershärte als Funktion (links) der 3-Punkt Biegefestigkeit (rechts) der Bruchzähigkeit von WC-10Co-xCr Hartmetallen hergestellt aus WC-Ultrafeinkorn und WC-Mittelkorn.

Die Ergebnisse des Masseverlustes nach Auslagerung der Hartmetalle in verschiedenen Medien für 300 h ist in **Abbildung 29** dargestellt. Die im Allgemeinen erwarteten Korrosionsreaktionen sind in **Tabelle 12** in Abhängigkeit von den Bedingungen (pH-Wert, Temperatur und NaCl) zusammengefasst. Hartmetalle, speziell der metallische Co-Binder sind in Schwefelsäure nicht stabil, wobei erwartungsgemäß mit erhöhter Temperatur eine verstärkte Reaktion verbunden ist. Eine gewisse Stabilität in 1N NaOH bzw. NaCl ist zu verzeichnen, da sich eine passivierende

Co(OH)_2 / Co_3O_4 / Co_2O_3 -Schicht ausbildet. Im Falle von NaCl kann nicht ausgeschlossen werden, dass eingelagertes festes NaCl die Masseänderung verfälscht. Mit zunehmendem Anteil an Chrom, signifikant ab $\geq 1 \text{ Ma\% C}_2\text{Cr}_3$, nimmt die Korrosionsstabilität zu, aufgrund der zusätzlichen Passivierung durch Cr_2O_3 über einen weiten pH-Bereich. Die WC-Korngröße hat scheinbar einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten, wobei die Interpretation der Ergebnisse schwierig ist. Hartmetalle aus WC-Ultrafeinkorn zeigen eine geringere Stabilität gegenüber 1N NaOH, jedoch höhere Stabilität gegenüber 1 N NaCl im Vergleich zum WC-Mittelkorn.

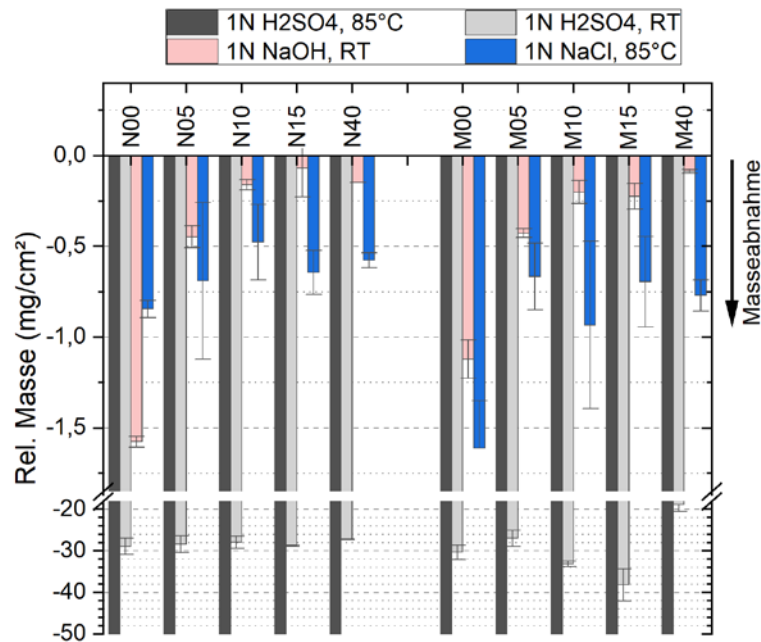


Abbildung 29: Korrosionsstabilität als Maß der Masseänderung von WC-10Co-xCr Hartmetallen hergestellt aus (links) WC-Ultrafeinkorn und (rechts) WC-Mittelkorn nach Auslagerungen von 300°C in verschiedenen Auslagerungsmedien und Temperaturen.

Tabelle 12: Korrosionsreaktionen von WC-CoCr unter verschiedenen Bedingungen.

Bedingung	W	Co	Cr
Im Sauren	WO ₃ -Passivierung	Selektive Binderauflösung	Auflösung < pH 2 Cr ₂ O ₃ -Passivierung > pH 2
	$W + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 6H^+ + 2e^-$	$Co \rightarrow Co^{2+} + 2e^-$	Auflösung: $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^-$ Passivierung $2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$
Im Alkalischen	Abtrag durch WO ₄ ²⁻	Co(OH) ₂ / Co ₃ O ₄ / Co ₂ O ₃ - Passivierung	Cr ₂ O ₃ -Passivierung
	$W + 4H_2O \rightarrow WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	$Co + 2H_2O \rightarrow CoO + 2H^+ + 2e^-$ $3CoO + H_2O \rightarrow Co_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$ $2Co_3O_4 + H_2O \rightarrow 3Co_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$ $Co + 2OH^- \rightarrow 3Co(OH)_2$	$2Cr + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$
Im Neutralen	W ist stabil, Reaktionen sind kinetisch gehemmt	Co(OH) ₂ / Co ₃ O ₄ / Co ₂ O ₃ - Passivierung	Cr ₂ O ₃ -Passivierung
Erhöhte Temperatur	Beschleunigung der Reaktionen	Beschleunigung der Reaktionen	Beschleunigung der Reaktionen, ggf. Verbesserung der Cr ₂ O ₃ Passivierung (besonders bei pH-Wert zwischen 3-7)
NaCl-Lösung	Reaktion zwischen WC-Co Grenzschicht Mittelkorn wird stärker angegriffen [110]	k.A.	k.A.

6.3 Beschichtungspulvercharakterisierung

In **Abbildung 30** und **Abbildung 31** sind kommerzielle und experimentelle Pulver im dargestellt. Die Pulver unterschieden sich weniger in der Partikelmorphologie, da sie ausgenommen von WCCo20 über Agglomerieren und Sintern hergestellt werden, als in ihrer Partikelgröße und inneren Struktur (WC-Korngröße, Porosität, Phasenzusammensetzung (siehe **Tabelle 3**, **Abbildung 30 bis Abbildung 33**). Der Binder ist in allen ausgewählten Beschichtungspulvern homogen verteilt. Für die experimentellen Beschichtungspulver ist einer Hohlkugelstruktur und eine hohe Porosität ist charakteristisch, ebenso für WCCo21. Kompakte Pulverpartikel werden über das Sintern und Brechen erhalten, wie **Abbildung 31** für WCCo20 verdeutlicht.

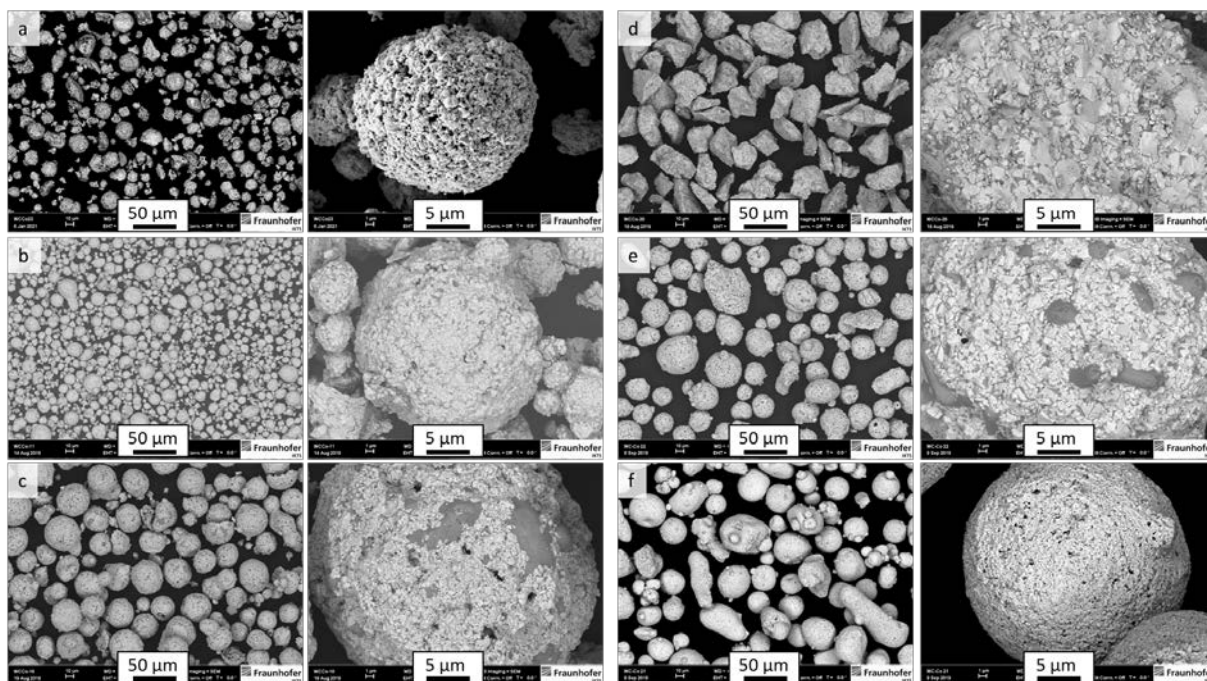


Abbildung 30: FESEM-Aufnahmen von kommerziellen Beschichtungspulvern: (a) WCCo23, (b) WCCo11, (c) WCCo18, (d) WCCo20, (e) WCCo21 und (f) WCCo22.

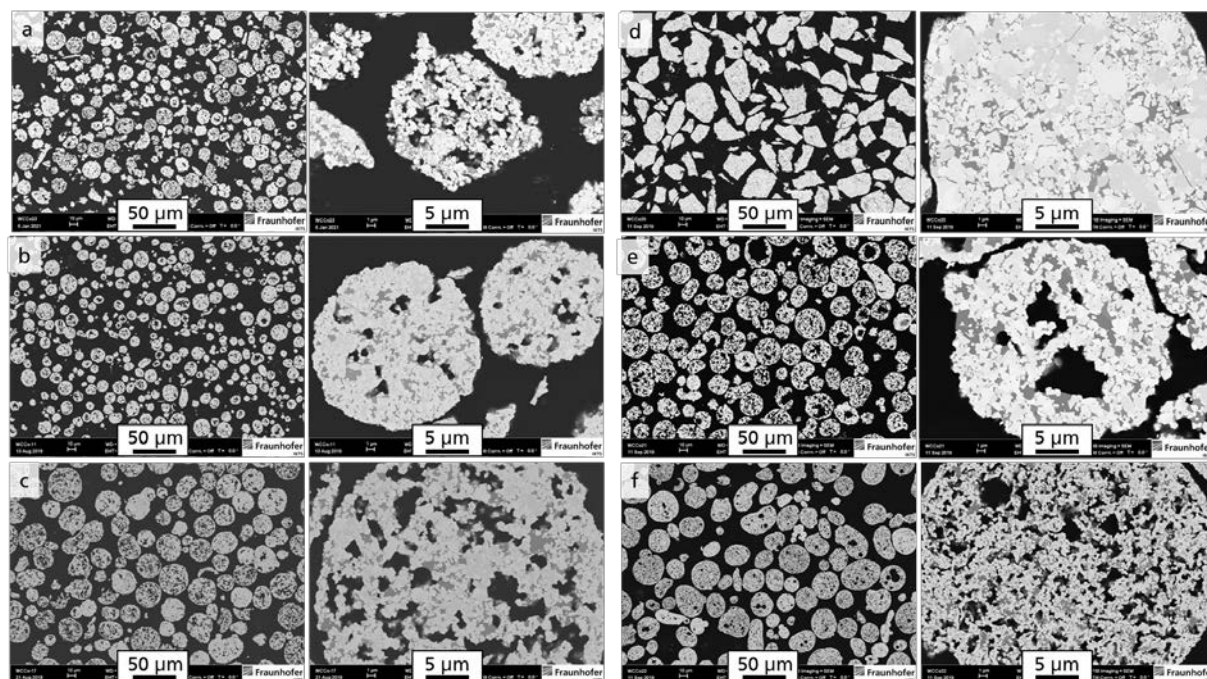


Abbildung 31: FESEM-Aufnahmen von kommerziellen Beschichtungspulvern im Querschnitt: (a) WCCo23, (b) WCCo11, (c) WCCo18, (d) WCCo20, (e) WCCo21 und (f) WCCo22.

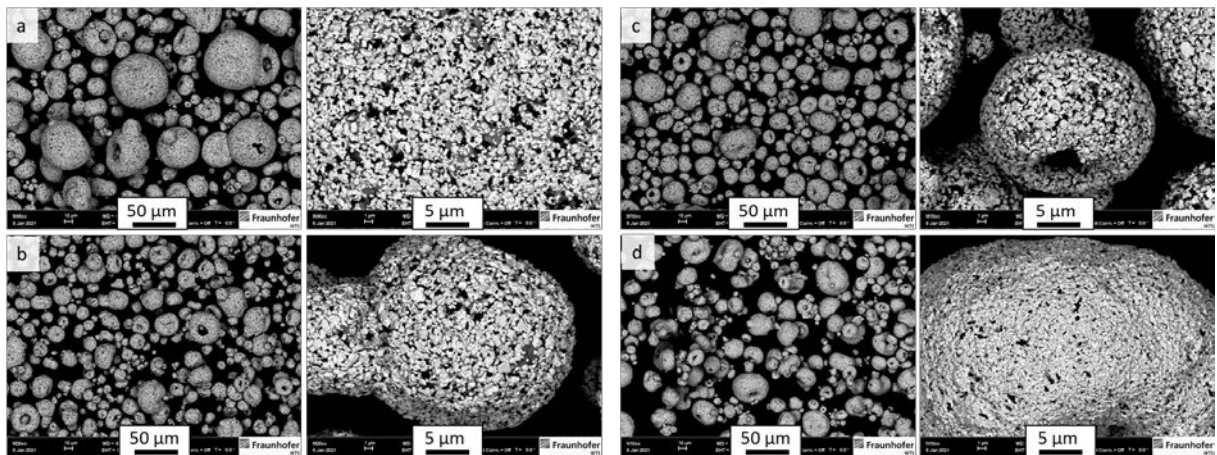


Abbildung 32: FESEM-Aufnahmen von experimentellen Beschichtungspulvern: (a) M46ex, (b) M20ex, (c) M10ex und (d) N10ex.

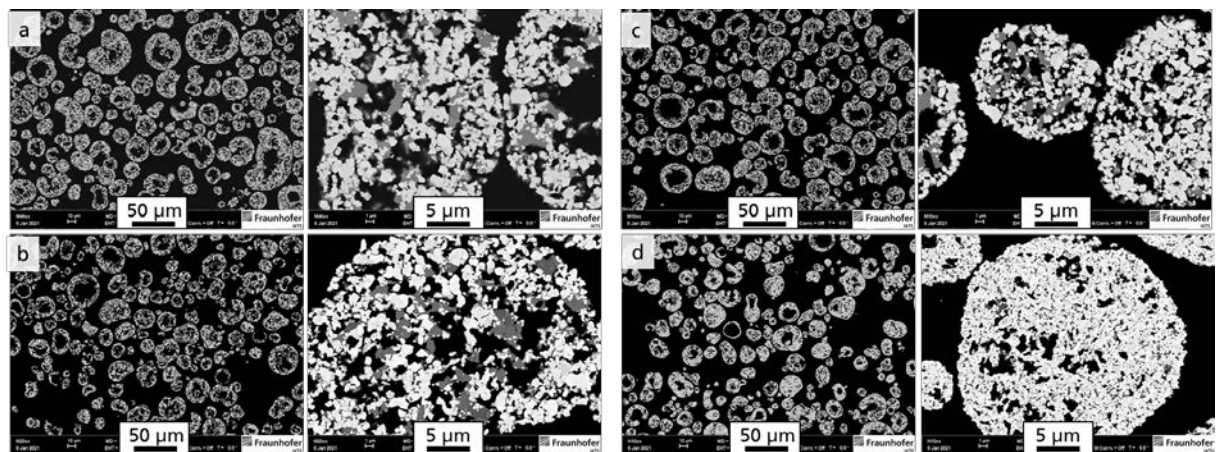


Abbildung 33: FESEM-Aufnahmen von experimentellen Beschichtungspulvern im Querschnitt: (a) M46ex, (b) M20ex, (c) M10ex und (d) N10ex.

Bei höheren Vergrößerungen werden die mikrostrukturellen Unterschiede deutlich (**Abb. 34**). η -Phase und Cr-reiche Bereiche, zugeordnet zur M_7C_3 Phase, liegen neben den WC-Körnern und dem Binder vor. Das gleichzeitige Auftreten von M_7C_3 und η -Phase wird wahrscheinlich von der Homogenität der Verteilung des Cr_3C_2 bestimmt. Die η -Phase liegt in WCCo23, WCCo11 und stark in WCCo20 vor. Cr-reiche Bereiche sind in WCCo11, WCCo18, WCCo20 und WCCo21 als dunkle Bereiche im Binder zu erkennen. Die vorliegenden WC-Körner unterschiedenen sich in ihrer Form. Abgerundet WC-Körner sind häufig zu finden, besonders umgeben von η -Phase, die bei höheren Temperaturen aus dem gelösten W und C im Binder aufgebaut und folglich die Rekristallisation von WC beim Abkühlen aus dem Binder vermindert. Ausgenommen davon sind WCCo21 und N10ex mit überwiegend eckigen WC-Körnern.

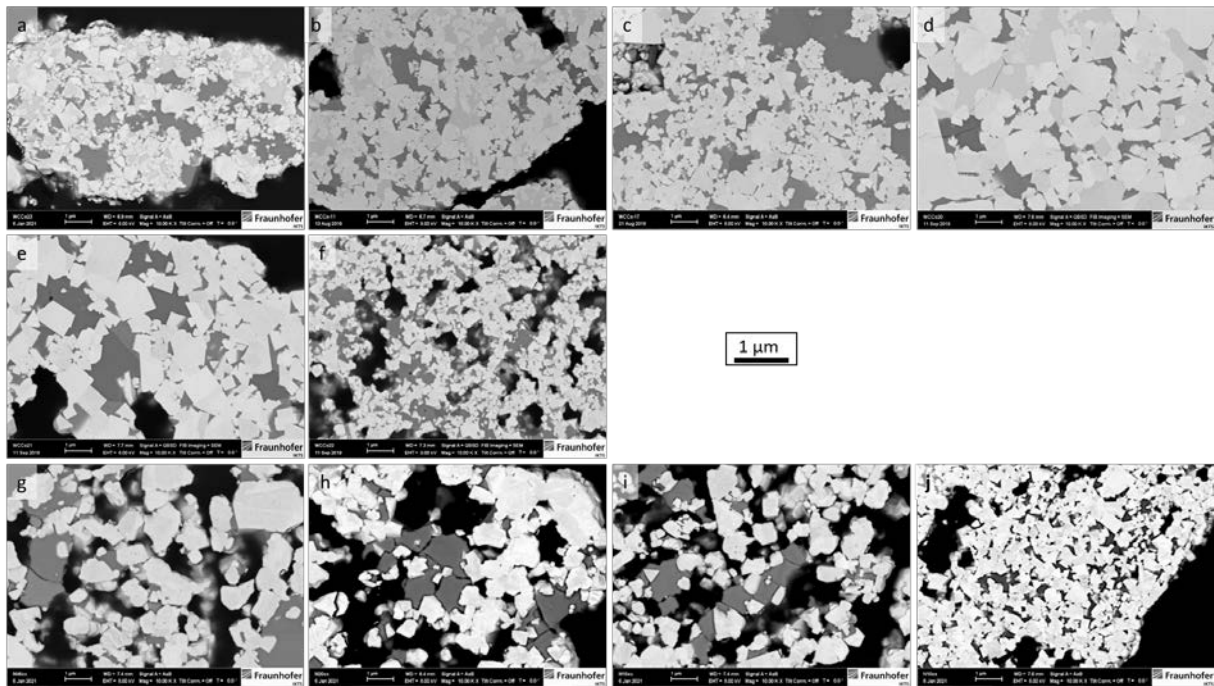


Abbildung 34: FESEM-Aufnahmen von (a-f) kommerziellen und (g-j) experimentellen Beschichtungspulvern im Querschnitt bei 10.000x Vergrößerung: (a) WCCo23, (b) WCCo11, (c) WCCo18, (d) WCCo20, (e) WCCo21, (f) WCCo22, (g) M46ex, (h) M20ex, (i) M10ex und (j) N10ex.

Die Diffraktogramme bzw. die Phasenzusammensetzung der Beschichtungspulver sind in **Abbildung 29** und **Abbildung 30** sowie in **Tabelle 10** dargestellt. Die Diffraktogramme der verschiedenen Beschichtungspulver zeigen deutliche WC-Reflexe und unterscheiden sich im Wesentlichen im Vorhandensein und der Ausprägung von Reflexen der η -Phase. Erstaunlicherweise zeigen alle kommerziellen Beschichtungspulver WCCo23, WCCo18, WCCo22, WCCo20 und WCCo11 in aufsteigender Reihenfolge, ausgenommen WCCo21-1, einen geringen Anteil an η -Phase. Dies korreliert mit einem geringen C-Anteil **Abbildung 28**. Zudem sind für WCCo20 auch sehr geringe Mengen von M_7C_3 -Phasen ($M=Co,Cr$) nachzuweisen (**Abbildung 29 d**).

Die Ergebnisse der RFA-Untersuchung zur Bestimmung der chemischen Analyse von Elementen mit einer Ordnungszahl ≥ 9 (Fluor) ergänzt mit den Ergebnissen aus der C-Elementanalyse sind in **Abbildung 35** bzw. **Tabelle 12** gezeigt. Für WC-10Co4Cr Beschichtungspulver weicht der Co und Cr-Anteil von 8,7 – 10,7 Ma.-% für Co und 3,1 – 4,1 Ma.-% für Cr vom theoretischen Wert ab. Damit verbunden sind starke Unterschiede im W-Anteil von 79,5 – 83,2 Ma.-%. Zu beachten ist, dass das Referenzmaterial WCCo23 (WC-12Co) in Summe $< 0,5$ Ma% an Ni, S, Ti, V, Nb und Mo-Verunreinigungen auch 0,5 Ma.-% Cr aufweist. Die ex-Beschichtungspulver weisen einen Cr-Anteil entsprechend den eingesetzten Materialien sowie einen gewissen Anteil an Al-Verunreinigungen auf.

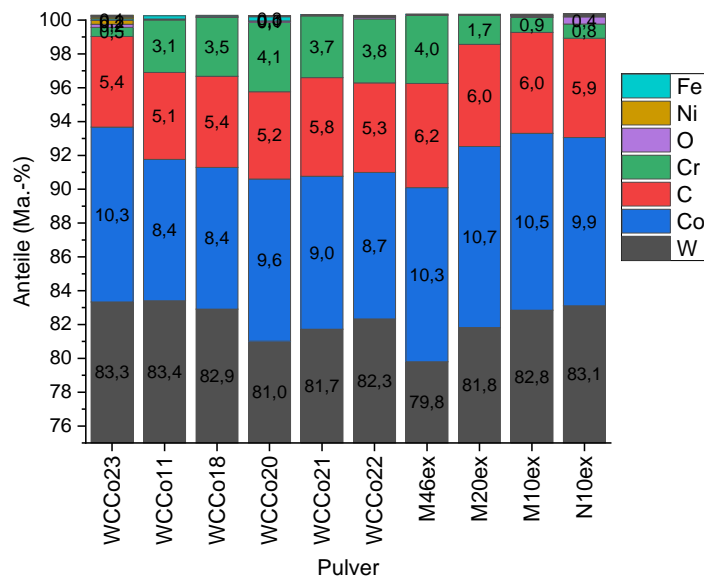


Abbildung 35: Elementzusammensetzung der Beschichtungspulver (RFA, C-Nichtmetallanalyse).

Tabelle 13: Elementzusammensetzung der Beschichtungspulver (RFA, Nichtmetallanalyse).

Bez.	W	Co	C	Cr	O	Ni	Fe	Al	Spuren >0,1%je Element
WCCo23	83.34	10.33	5.36	0.54	0.18	0.23	0.09	-	S, Ti, V, Nb, Mo
WCCo11	83.40	8.36	5.14	3.11	0.06	0.00	0.19	-	
WCCo18	82.91	8.38	5.39	3.48	0.07	0.00	0.06	-	
WCCo20	81.02	9.59	5.16	4.11	0.08	0.00	0.25	-	S
WCCo21	81.72	9.05	5.83	3.65	0.05	0.00	0.03	-	
WCCo22	82.33	8.67	5.29	3.79	0.09	0.00	0.05	-	S
M46ex	79.80	10.29	6.16	4.02	0.05	0.00	0.04	-	
M20ex	81.82	10.70	6.04	1.71	0.05	0.00	0.03	-	
M10ex	82.85	10.46	5.97	0.88	0.08	0.00	0.03	0.08	
N10ex	83.11	9.94	5.87	0.84	0.43	0.00	0.04	0.14	

In **Abbildung 36** ist die Partikelgrößenverteilung der ausgewählten Beschichtungspulver abgebildet. WCCo23 und WCCo11 weisen um 50% kleinere Partikel im Mittel zu den übrigen Beschichtungspulvern mit einem d_{50} -Wert von ~50-60 μm auf.

Die Werte der magnetischen Sättigung sind in **Abbildung 37** abgebildet. Sie werden maßgeblich durch Binderart und -anteil bestimmt. Die theoretische magnetische Sättigung $4\pi\sigma_{th}$ für WC-10Co beträgt $20.1 \mu Tm^3kg^{-1}$. Diese sinkt mit der Legierungsbildung von Co durch Lösen von W im Binder, entsprechend dem Löslichkeitsprodukt: $[W] \times [C] = konst.$, bei Unterkühlung bis auf $0.85 \cdot 4\pi\sigma_{th}$. Bei stärkerer Unterkühlung sinkt $4\pi\sigma$ weiter ab, da durch die Bildung von η -Phase der Binderphase ferromagnetisches Cobalt entzogen wird und gleichzeitig eine paramagnetische Phase (η -Phase) gebildet wird. Entsprechend vermindert die Ausbildung von M_7C_3 -Phasen ($M=Co,Cr$) die magn. Sättigung, die theoretisch bei der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von Cr im Co-Binder von 9 Ma% gebildet werden (siehe Phasendiagramme **Abbildung 13** c-f). Folglich korreliert bei den untersuchten Pulver ein hoher Kohlenstoffgehalt mit einer hohen Sättigung, wie es für WCCo23, WCCo21 und ex-Beschichtungspulvern der Fall ist. Der ggf. frei vorliegende Kohlenstoff kann mit den eingesetzten Analysen nicht vom gebundenen Kohlenstoff unterschieden werden. Der Sauerstoffanteil in den Beschichtungspulver liegt unter 0,1 Ma.-%, ausgenommen für WCCo23 mit 0,18 Ma.-%.

Dem Gegenüber ist eine niedrige magnetische Sättigung mit einem zu geringen Kohlenstoffanteil und folglich mit der Bildung von η -Phasen verbunden. Dies bestätigen auch die XRD-Ergebnisse von deutlich unter der Kohlenstoffgrenze liegenden WCCo11, WCCo20 und WCCo22, die η -Phasen-Reflexe aufweisen. Geringe Anteil an η -Phase kann für Beschichtungspulver im Bereich der unteren Kohlenstoffgrenze (WCCo23 und WCCo18) mittels FESEM/EDX bzw. XRD nachgewiesen werden.

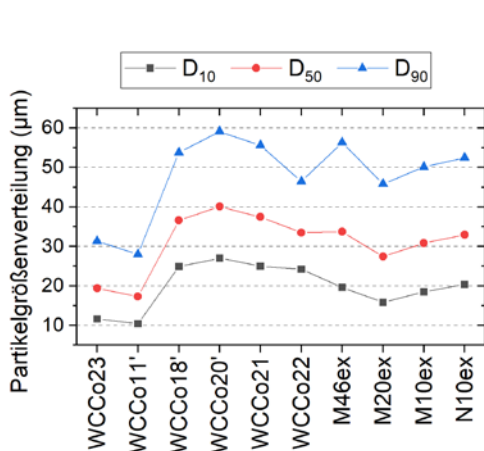


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung der ausgewählten Beschichtungspulver.

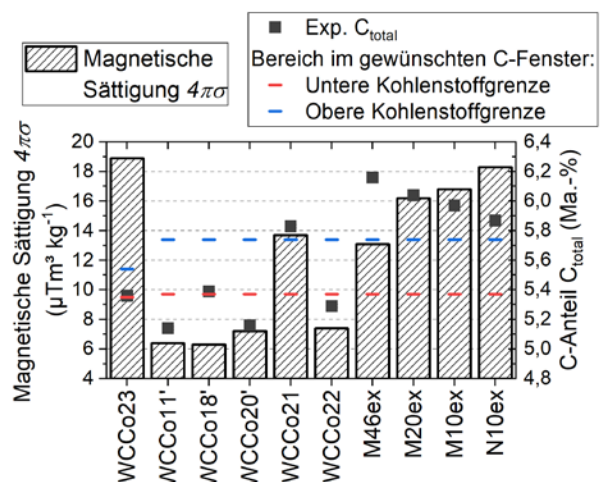


Abbildung 37: Magnetische Sättigung und Kohlenstoffanteil mit gewünschtem C-Fenster lt. thermodynamischen Berechnungen der ausgewählten Beschichtungspulver.

Morphologie der Pulver WCCo21 und WCCo22

Die agglomeriert gesinterten Pulver WCCo21 und WCCo22 bilden die Untersuchungsbasis für die im Projektverlauf verarbeiteten Werkstoffsysteme auf der Basis von WCCoCr (Abb. x). Innerhalb einer mikroskopischen Voruntersuchung der Ausgangspulver stellten sich bereits

optische Unterschiede in Form und Gestalt der Partikel heraus. So zeigt sich, dass WCCo22 zum Teil deutlich von der idealen sphärischen Form abweichen und eine längliche, stabförmige Gestalt aufweisen. Die Partikel des Pulvers WCCo21 zeigen über das gesamte Spektrum der angegebenen Partikelgrößenverteilung eine nahezu ideale Kugelform (**Abb. 38**).

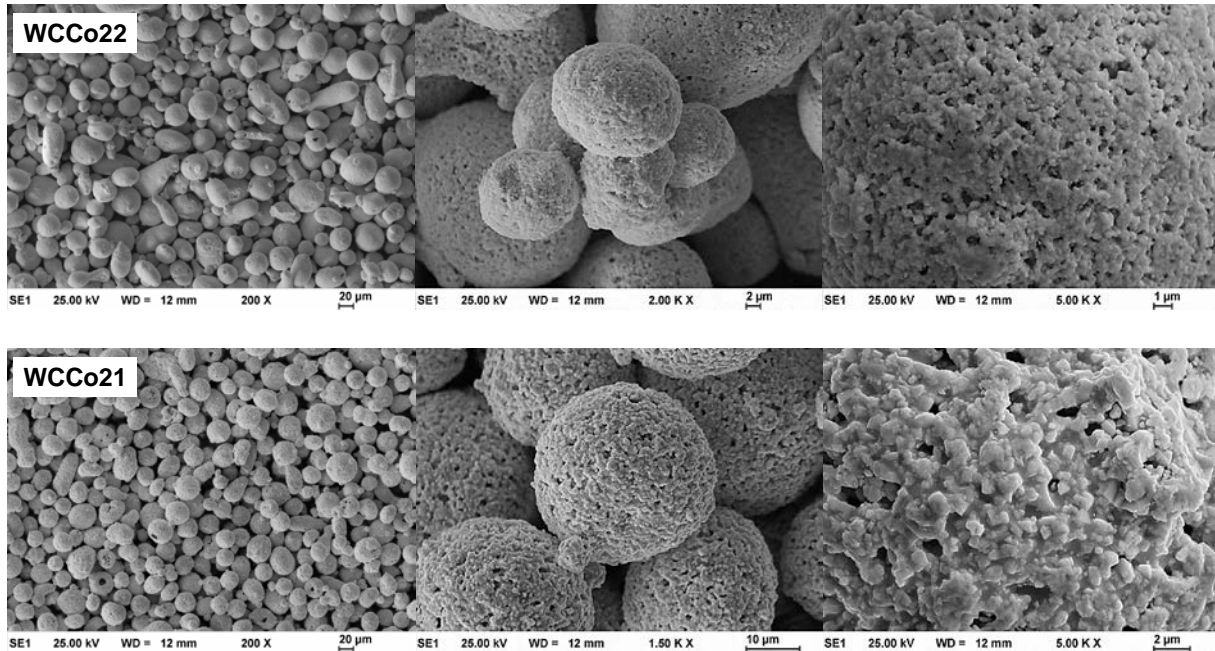


Abbildung 38: REM-Analyse der Referenzpulver (WCCo22 & WCCo21)

6.3.1 Element- und Phasenzusammensetzung

Die Diffraktogramme der Beschichtungspulver, as-sprayed Schicht und wärmebehandelten Schicht sind in **Abbildung 39a-f** und **Abbildung 40a-d** abgebildet und in **Tabelle 14** zusammengefasst. Allgemein verändert sich die Phasenzusammensetzung während des Spritzprozesse deutlich, da durch die hohen Partikeltemperaturen und -geschwindigkeiten in der kurzen Prozesszeit im thermodynamischen Ungleichgewicht Zusammensetzungen in der Schicht erhalten werden. Zudem vorliegende gestörte Phasen (fehlende Wiederholeinheit einer def. Kristallstruktur + starke Verzerrungen, amorphe Phase) führen nur zu geringen oder keinen Signalen. Nach dem Spritzprozess liegt bei allen Schichten WC, W₂C, Co und bei den meisten η-Phase, ausgenommen WCCo23 und WCCo11, vor. W₂C wird typischerweise bei HVOF-gespritzten WC-Co Schichten beobachtet [6]. Stichpunktartige EBSD-Mapping-Untersuchungen lassen schlussfolgern, dass in allen Schichten eine stark gestörte η-Phase vorliegt, die zu keiner Reflexbildung im XRD führt und keine Zuordnung zu einer Kristallstruktur im EBSD zulässt. Alle Schichten zeigen einen geringen η-Phasenanteil im Vergleich zum Pulver. Chrom wird vermutlich in röntgenamorphen Strukturen (überwiegender Binderanteil) sowie in einer W₂C-Struktur mit einem Cr-Gehalt von 80% [111] vorliegen.

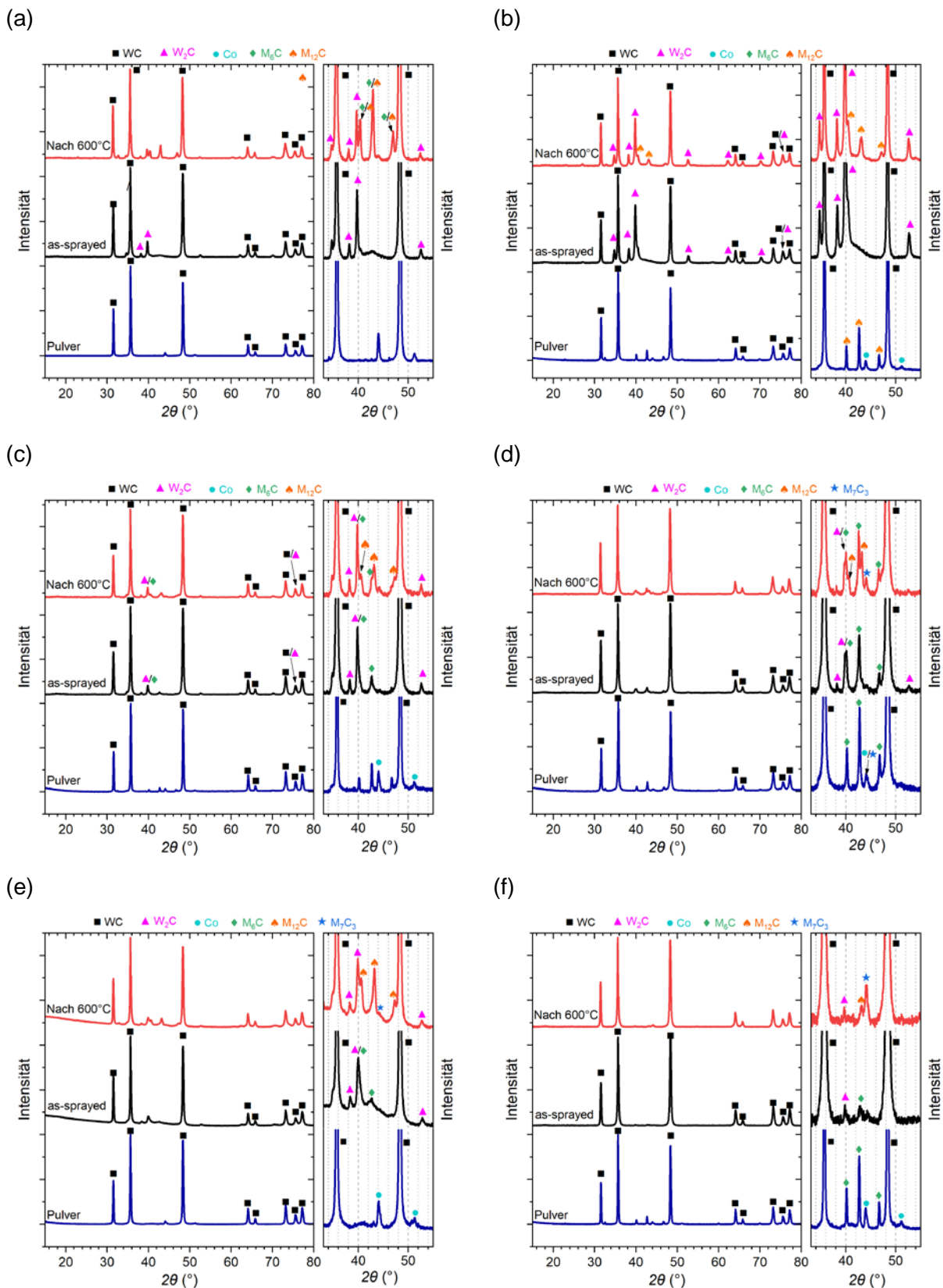


Abbildung 39: Diffraktogramme der kommerziellen Beschichtungspulver, und den daraus erhaltenen as-sprayed HVOF Schichten sowie wärmebehandelten Schichten: (a)WCCo23-2, (b) WCCo11-1, (c) WCCo18-2, (d) WCCo20-2, (e) WCCo21-1 und (f) WCCo22-2.

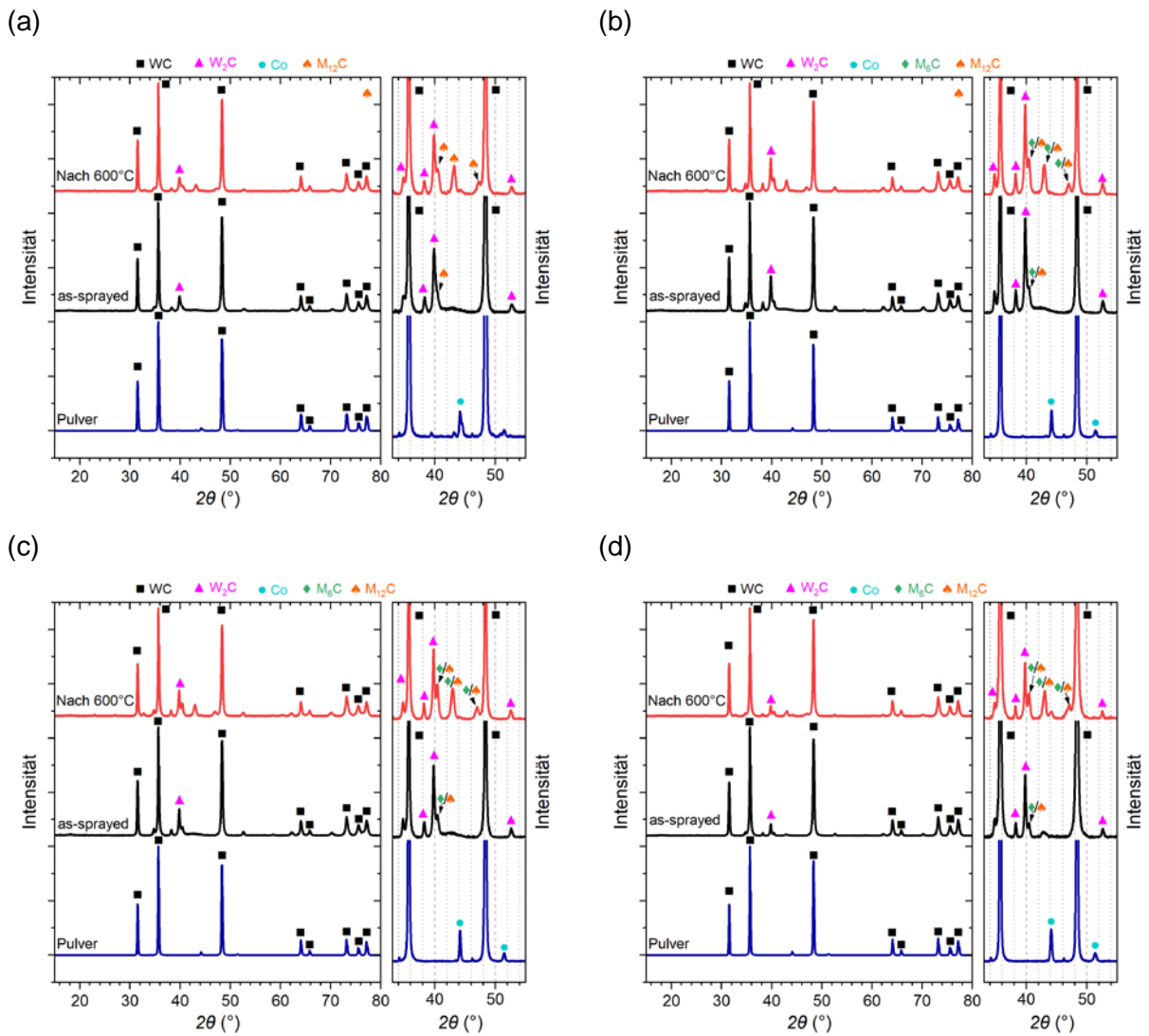


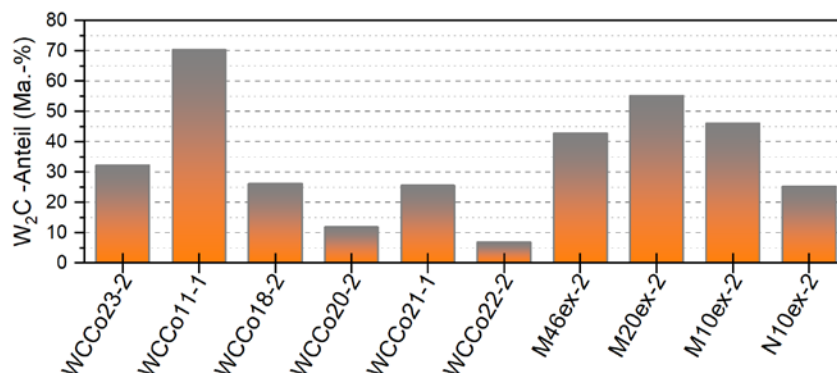
Abbildung 40: Diffraktogramme der experimentellen Beschichtungspulver, und den daraus erhaltenen as-sprayed HVOF Schichten sowie wärmebehandelten Schichten: (a)M46ex-2, (b) M20ex-2, (c) M10ex-2 und (d) N10ex-2.

Tabelle 14: Phasenzusammensetzung von Beschichtungspulver, as-sprayed Schicht und wärmebehandelter Schicht laut XRD- und FESEM-Untersuchungen.

Bezeichnung	Beschichtungspulver	Schicht	Nach 600°C/12h
WCCo23-2	WC, Co, η -Phase	WC, W_2C	WC, W_2C , η -Phase
WCCo11-1	WC, Co, η -Phase, M_7C_3	WC, W_2C	WC, W_2C , η -Phase
WCCo18-2	WC, Co, η -Phase, M_7C_3	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase
WCCo20-2	WC, Co, η -Phase	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase, M_7C_3
WCCo21-1	WC, Co, M_7C_3	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase, M_7C_3
WCCo22-2	WC, Co, η -Phase	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase, M_7C_3
M46ex	WC, Co	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase
M20ex	WC, Co	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase
M10ex	WC, Co	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase
N10ex	WC, Co	WC, W_2C , η -Phase	WC, W_2C , η -Phase

Die Pfeile deuten auf einen (\uparrow) erhöhten bzw. (\downarrow) geringeren Anteil an der ausgewählten Phase im Vergleich zum Mittel hin.

Um die Bildung von W_2C zu quantifizieren, wurde eine semiquantitative W_2C -Anteil aus der Rietveld-Verfeinerung-ermittelten Anteil von WC und W_2C anhand der Gleichung 1 bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 41** dargestellt. Die ex-Schichten, ausgenommen N10ex-2, mit 42 bis 55 % und WCCo11-1 mit 70% W_2C -Anteil verzeichnen sehr hohe W_2C -Anteile. Eine Quantifizierung des W_2C über die ganzen Schichtbestandteile war leider nicht möglich. Aussagen über den Anteil der amorphen Phasen, verursacht durch die harschen Bedingungen im Spritzprozess, und folglich der Quantifizierung des W_2C und WC-Anteils wären für die Interpretation der Einflüsse von bestimmten Phasen und deren Eigenschaften in Zukunft zu empfehlen.

**Abbildung 41:** Semiquantitativer W_2C -Anteil der as-sprayed HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

Bei Betrachtung der Kohlenstoffanteile von Beschichtungspulver und as-sprayed Schicht in **Abbildung 42** links fallen besonders die ex-Beschichtungspulver und WCCo11 durch die starke Entkohlung über den Spritzprozess auf. Die starke Entkohlung ist begründet mit der sehr feinen Fraktion für WCCo11 und hohen Porositäten (inkl. Hohlkugelstruktur) für ex-Beschichtungspulver. Die vorliegenden hohen Oberflächen bieten im Spritzprozess eine größere Reaktionsfläche für Oxidationsprozesse zwischen Carbid und umgebender Atmosphäre. Diese These wird von dem kompakten WCCo20 mit geringem W_2C -Anteil und C-Verlust im Spritzprozess bestätigt. Jedoch kann nicht der geringe W_2C -Anteil von WCCo22-2 damit erklärt werden. Ggf. vermindert ein hoher Anteil an η -Phase im Beschichtungspulver (WCCo22) die Entkohlung von WC und somit die Bildung von W_2C . Folglich korrelieren hohe Kohlenstoffanteile in den Schichten nicht zwangsweise mit geringen W_2C -Anteilen. Beachtlich ist die Konstanz des C-Anteil von WCCo18 und WCCo23 über den Spritzprozess. Der Sauerstoffanteil im Beschichtungspulver und in der Schicht ist in **Abbildung 42** rechts für die unterschiedlichen Beschichtungspulver dargestellt. Der Sauerstoffanteil der Schichten entsprechen den 5 bis 13-fachen des Spritzpulvers, ausgenommen WCCo23-2 und M10ex-2 mit einer 2 bzw. 4-fachen Zunahme. Dabei ist der bereits sehr hohe O-Anteil im Pulver für WCCo23 zu beachten. Der höchste Sauerstoffanteil mit 0,68% wird für WCCo21-1 nachgewiesen. Eine starke Entkohlung im Spritzprozess korreliert nicht einem höheren Sauerstoffanteil in der Schicht (siehe ex-Schichten). Dies ist begründet in der Bildung von flüchtigen W-Oxiden.

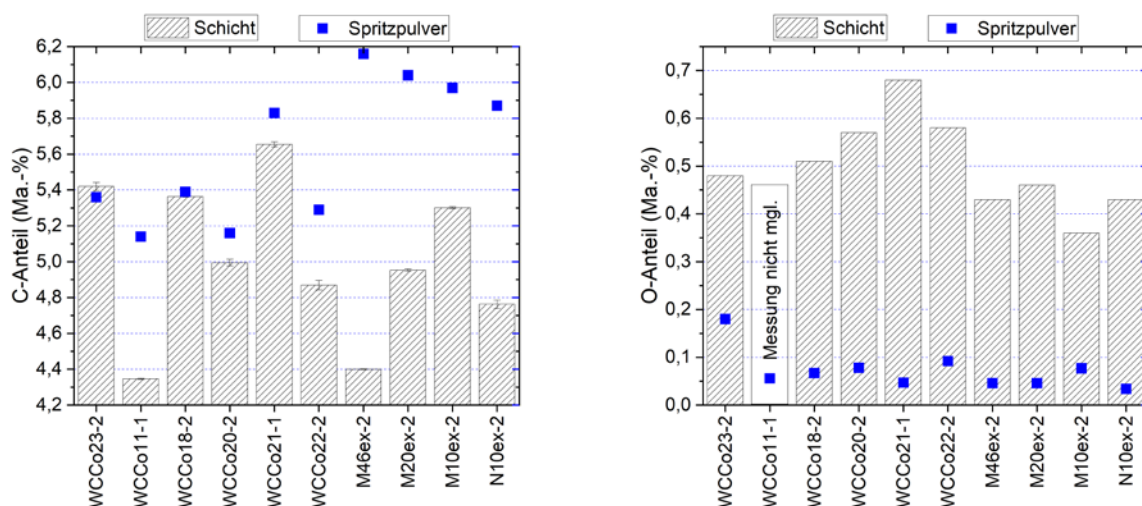


Abbildung 42: (links) Kohlenstoffanteile und (rechts) Sauerstoffanteile der Beschichtungspulver und der as-sprayed HVOF Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

Die Ergebnisse der RFA-Untersuchung zur Bestimmung der Elementzusammensetzung mit einer Ordnungszahl ≥ 9 (Fluor) ergänzt mit den Ergebnissen aus der Nichtmetallanalyse (C,O) sind in **Abbildung 43** links bzw. **Tabelle 14** gezeigt. Analog zu dem Ausgangspulver weicht der Co und Cr-Anteil von 9,8 – 11,9 Ma.-% für Co und 3,5 – 4,4 Ma.-% für Cr vom theoretischen Wert für WC-10Co4Cr ab. In **Abbildung 43** rechts sind die Änderungen der Elementanteile vom Spritzpulver zur Schicht dargestellt. Dabei wird deutlich, dass alle kommerziellen Pulver über den Spritzprozess W von 0,6 – 2,5 % verlieren, eine Möglichkeit ist das Rebounding von WC-Körnern. Im Vergleich dazu verschiebt sich bei den experimentellen Pulvern bzw. den daraus hergestellten Schichten die Zusammensetzung nur aufgrund des hohen C-Verlustes.

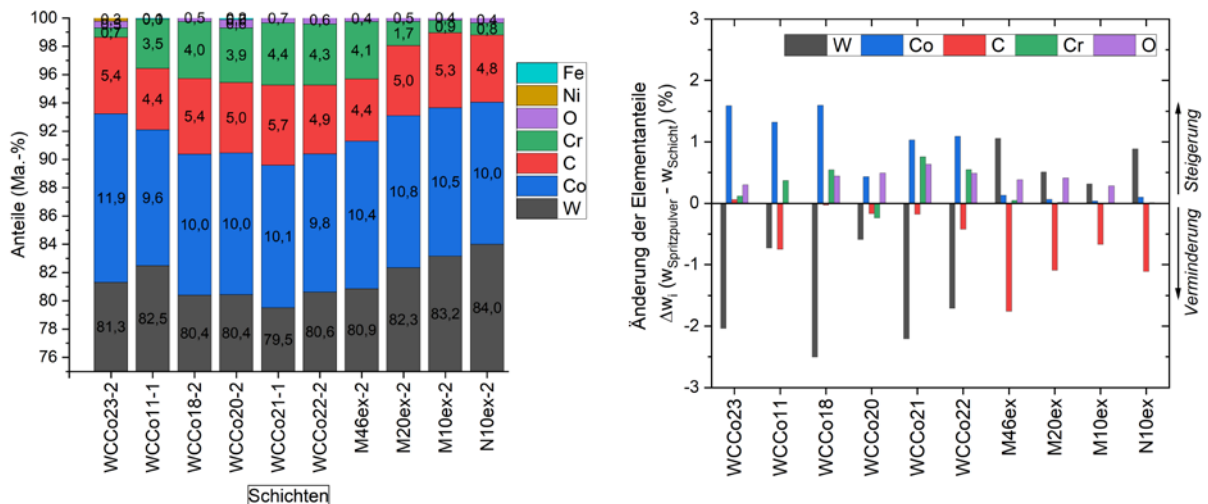


Abbildung 43: (links) Elementzusammensetzung der Schicht (RFA, Nichtmetallanalyse) und (rechts) die Änderung der Elementzusammensetzung (W, Co, C, Cr) über den Spritzprozess der HVOF-Schichten mit unterschiedlichen Ausgangspulvern. (Keine Angabe des Sauerstoffanteils für WCCo11-1, Messung war nicht möglich)

Um weitere Informationen über die Mikrostruktur der Schicht zu erhalten, wurden EDX und EBSD Untersuchungen durchgeführt. FESEM-EDX Untersuchungen wiesen in allen kommerziellen WC-10Co4Cr sowie in Schichten M46ex-2 und M20ex-2 Bereiche mit hohen Co und Cr Anteilen nach, die zu der M_7C_3 -Phase zugeordnet werden kann. Jedoch ist Teils der Anteil zu gering, um diesen im XRD nachzuweisen. Wie bereits erwähnt, war abgesehen von WC keine Analyse und Zuordnung der Kristallstrukturen über EBSD durch die im Ungleichgewicht-befindlichen und teils gestörten Phasen möglich.

EDX-Untersuchungen an der Grenzfläche Substrat-Schicht (siehe **Abbildung 44**) zeigen eine sehr gute Schichtenanbindung, jedoch keine Diffusion von Elementen aus der Schicht in das Substratmaterial, wobei mit dieser Methode die Diffusion im nm-Bereich nicht ausgeschlossen werden kann.

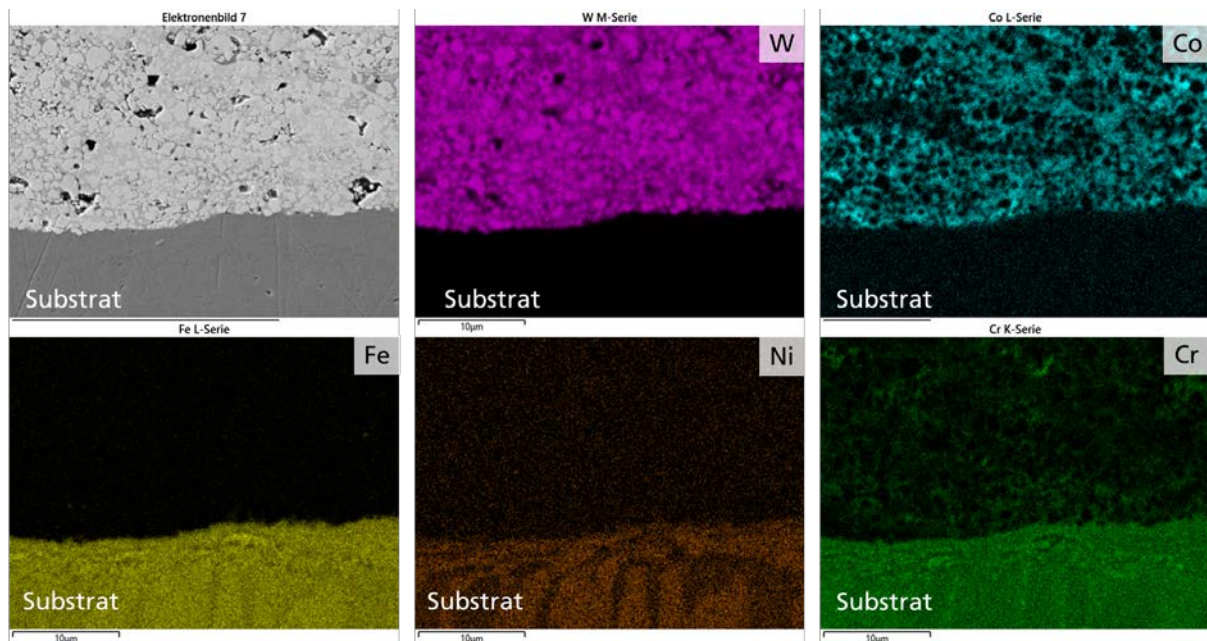


Abbildung 2: EDX-Mapping an der Grenzfläche Substrat-Schicht im Querschnitt.

6.4 Mikrostrukturelle Schichtcharakterisierung, mechanische und tribologische Eigenschaften

6.4.1 Bestimmung der Kleinstlasthärte, Porosität, Oberflächenrauheit und Schichtdicke (TUC)

Am Beispiel der ausgewählten Referenzwerkstoffe erfolgte eine detaillierte Analyse der auf poliertem Substrat abgeschiedenen Schichten (**Abb. 45 a-c**). Die **Abbildung 45a** zeigt im direktem Vergleich die unter identischen Bedingungen (Parametersatz P2) generierten Musterproben. In **Tabelle 15** sind die wesentlichen Messwerte aufgeführt. Die Schichten wurden mit der gleichen Lagenzahl (10 Einzelüberfahrten im Kreuzgang) hergestellt. Hierbei zeigt sich, dass der Beschichtungswerkstoff WCCo22 eine um ca. 16 µm dickere Schicht aufbaut, welche zudem eine höhere Porosität, Kleinlasthärte und Oberflächenrauheit (siehe Abb.45 a-c) im Vergleich zu WCCo21 aufweist. Die Oberfläche des WCCo21 wirkt optisch heller und unter mikroskopischer Betrachtung homogener. Auffällig für beide Pulver ist der geringe Verschmutzungsgrad der Beschichtungskabine, welcher zum Anlas genommen den Auftragwirkungsgrad auf Platte zu bestimmen. Aufgrund der geringe Menge an Beschichtungspulver konnte jeweils nur ein Versuch pro Werkstoffsystem durchgeführt werden. Der Auftragwirkungsgrad belief sich für beide Pulver auf über 80 %. Dieses Ergebnis sollte in weiterführenden Untersuchungen validiert werden.

Tabelle 15: Eigenschaften der Schichten WCCo21 und WCCo22

Parameter	WCCo22 (507)	WCCo21 (557)
Schichtdicke in (μm)	270 (SD 8)	256 (SD 5)
Porosität in (%)	2,84 (SD 0,5)	0,95 (SD 0,15)
Kleinstlasthärte (HV 0,3)	1211 (SD 24)	1200 (SD 5)
Oberflächenrauheit Ra in (μm)	7	5

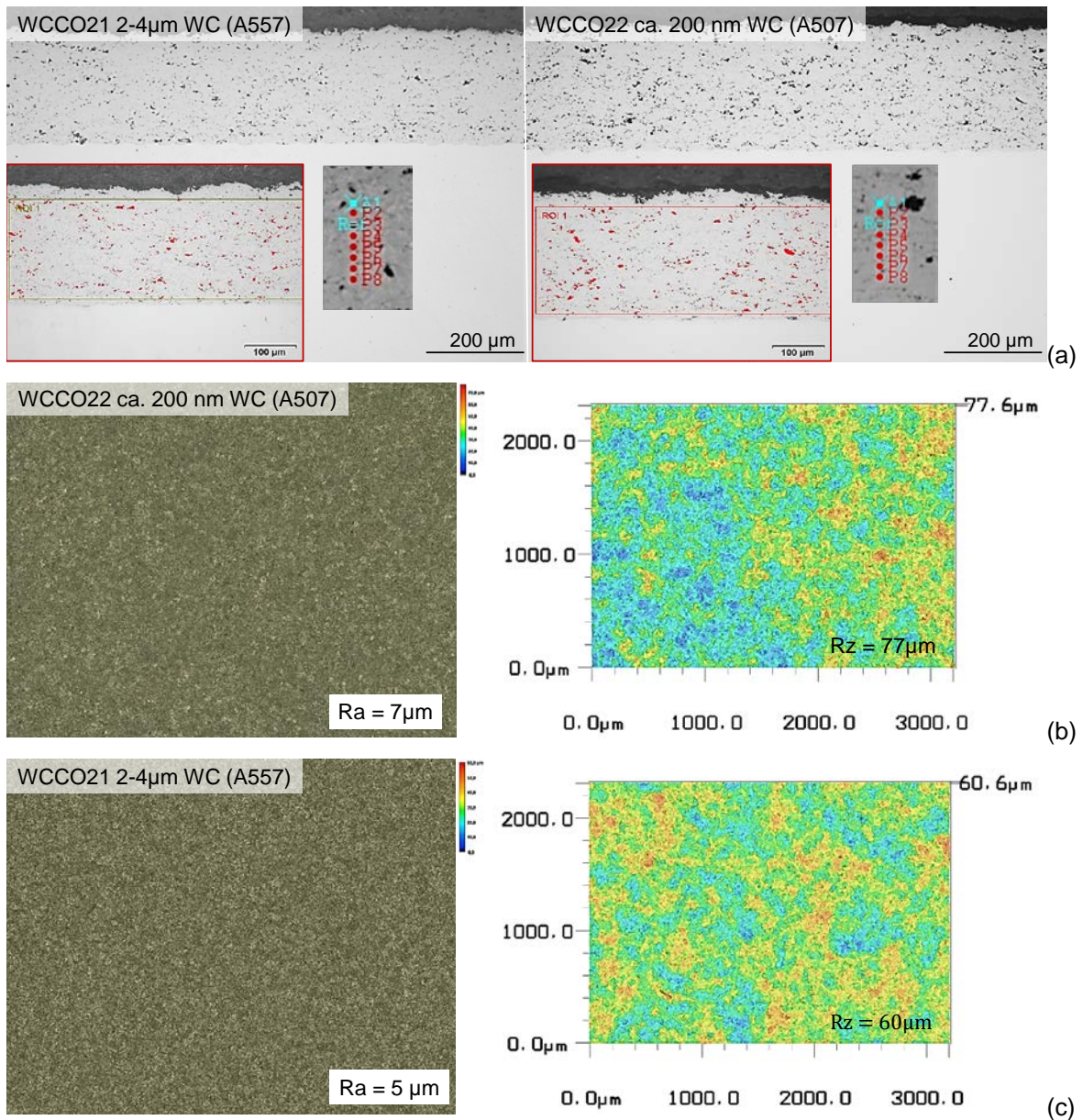


Abbildung 45 a-c: (a) Querschliff der Referenzschichten mit Schichtdicke, Porosität und Kleinstlasthärte; (b) beschichtungsraue (inhomogene) Oberfläche von WCCo22-1 (nano) mit Topographieaufnahme und Rauheitsmessung durch Laserscanning-Mikroskopie; (c) beschichtungsraue (homogene) Oberfläche von WCCo21-1

(Mittelkorn) mit Topographieaufnahme und Rauheitsmessung durch Laserscanning-Mikroskopie

6.4.2 Härte und Rissausbreitungswiderstand (CPR) (IKTS)

Für die Bestimmung des Rissausbreitungswiderstand wurde eine Last von HV5 gewählt um bei allen Proben ausreichende Risslängen zu erhalten. Die Härtewerte HV5 und Rissausbreitungswiderstände sind in **Abbildung 46** dargestellt. Auch hier ist bei der Diskussion der Ergebnisse zu berücksichtigen, dass alle Proben mit einem einheitlichen Parametersatz hergestellt wurden und im Falle einer Optimierung der Spritzbedingungen für einzelne Zusammensetzungen abweichende Ergebnisse erzielt werden könnten. Allgemein belaufen sich die Härten der HVOF Schichten im Bereich zwischen 1050 und 1150 HV5, ausgenommen die Schichten WCCo23-2, WCCo18-2, WCCo20-2 und N10ex-2 mit Härten ≤ 1000 vermutlich begründet in den geringen Anteilen an härterem W_2C (Härte W_2C von 3000HV [112], WC von 2400-2700 HV [113]) in den Schichten WCCo18-2 und WCCo20-2 (siehe **Abbildung 40**) und im geringen Anteil von Cr in WCCo23-2. Bei den ex-Spritzpulver mit variierendem Cr-Anteil zeigt sich einer geringen Steigerung der Härte mit abnehmenden Cr-Anteil. Wider Erwarten führen jedoch geringere WC-Korngrößen (Vergleich WCCo21-2 zu WCCo22-2 bzw. M10ex-2 zu N10ex-2) zu geringeren Härten, verursacht durch den geringen Anteil an W_2C in den Schichten mit WC-Ultrafeinkorn-Beschichtungspulver. Es sind gleiche Tendenzen bei unterschiedlichen Lasten zu beobachten, ausgenommen WCCo18. WCCo18 ist gekennzeichnet durch Bereich mit hohem Binderanteil, der statistisch bei hohen Lasten besser erfasst wird als bei Kleineren. Generell ist eine Härteverminderung (HV5) von bis zu 27% bei der Verwendung von Spritzparametersatz P2 im Vergleich zu 1 zu beobachten. Der Rissausbreitungswiderstand wird stark von dem vorliegenden Anteil duktiler Binderphase und amorpher Phase und gegensätzlich vom Anteil Co-haltiger spröder Phasen (η -Phase, M_7C_3) und dem W_2C -Anteil beeinflusst. Generell ist für geringer WC-Korngrößen eine höhere

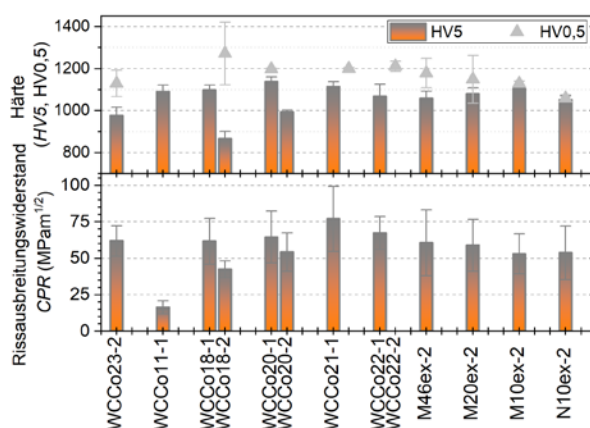


Abbildung 46: Härte und Rissausbreitungswiderstand der HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

6.4.3 Reib-/Gleitverschleiß (TUC)

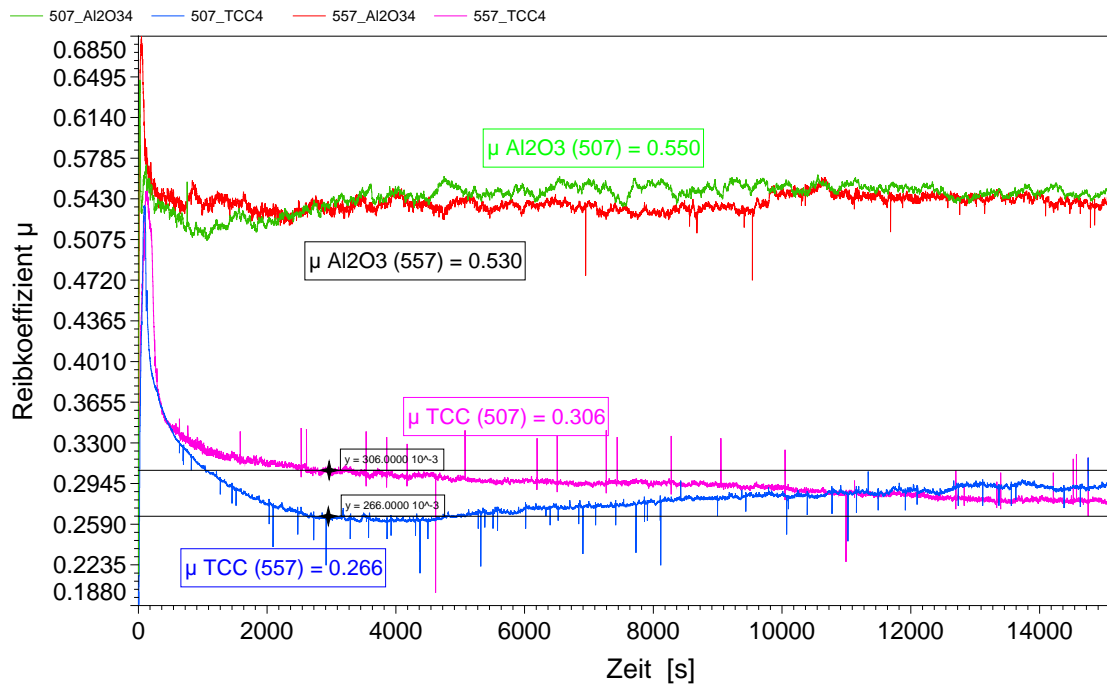


Abbildung 48: In FAMOS® ausgewertete Ball on Disc Datensätze der Verschleißproben (WCCo22-21). Die Reibkoeffizienten verlaufen nach ca. 10000 Zyklen für die Beiden Referenzwerkstoffe auf einem vergleichbaren Niveau.

6.4.4 Abrasionsverschleiß (TUC)

Die nachfolgende **Abbildung 49** zeigt die Rubber-Wheel getesteten Proben. Bei keinem der geprüften Schichtsysteme wurde der Grundwerkstoff erreicht.

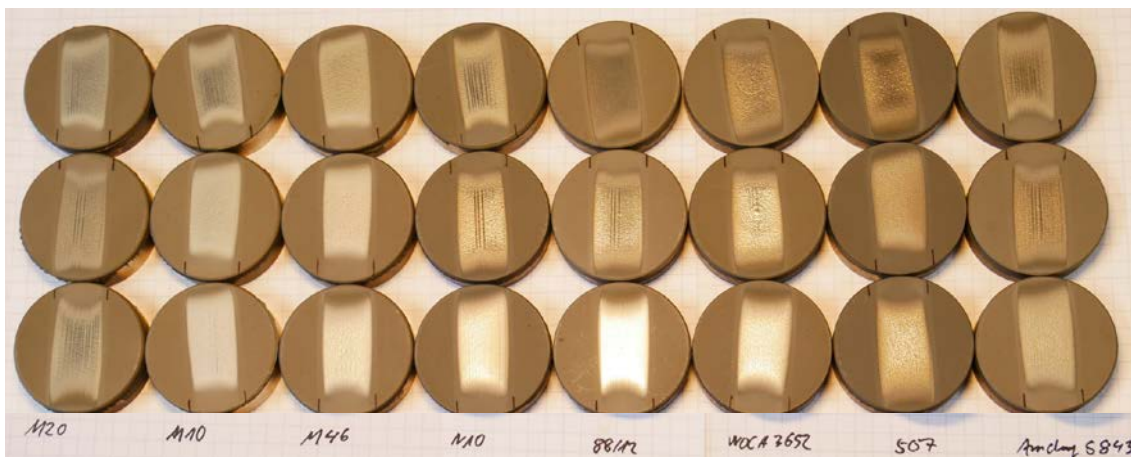


Abbildung 49: Rubber-Wheel Proben der untersuchten Schichtsysteme. Pro Werkstoffsystem erfolgen am Beispiel von je drei Einzelproben Untersuchungen für eine Verschleißweg von über 4000 m.

In der nachfolgenden **Tabelle 16** wird die Verschleißrate in Form des Masseverlustes wiedergegeben. Von allen untersuchten Schichtsystemen besitzt die WCCo21-2 -Schicht mit ca. 12 g (SD 2) den geringsten Masseverlust.

Tabelle 16: Messergebnisse in Form des Masseverlustes nach über 4000 m Verschleißstrecke für die ausgewählten Beschichtungswerkstoffe (Beschichtungsparameter P2 (-2))

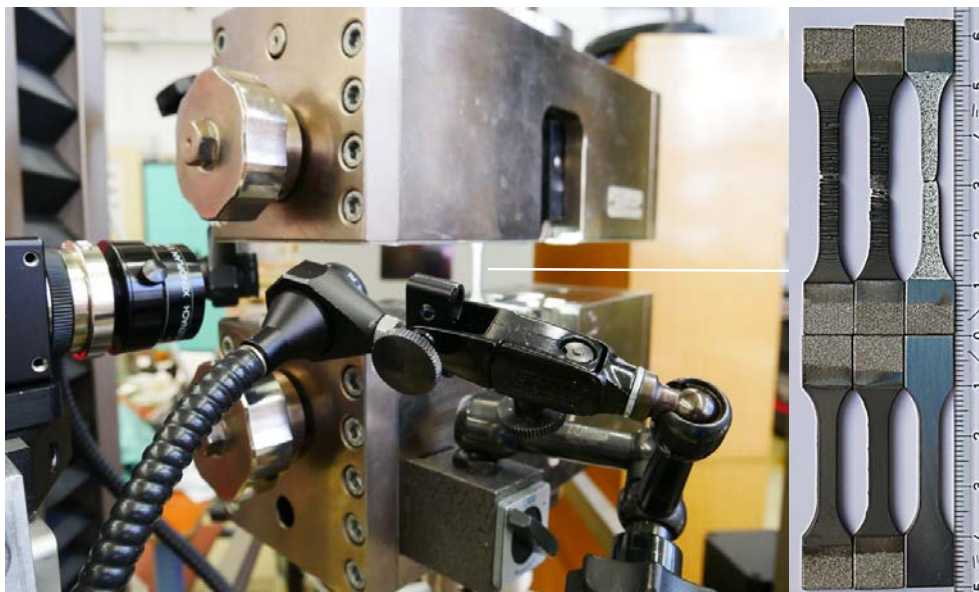
Werkst.	WC21	WC18	WC22	M20ex	M10ex	WC23	WC20	N10ex	M46ex
Masse in (mg)	12	17,66	19,66	22	22,33	22,6	24	30,6	36,8

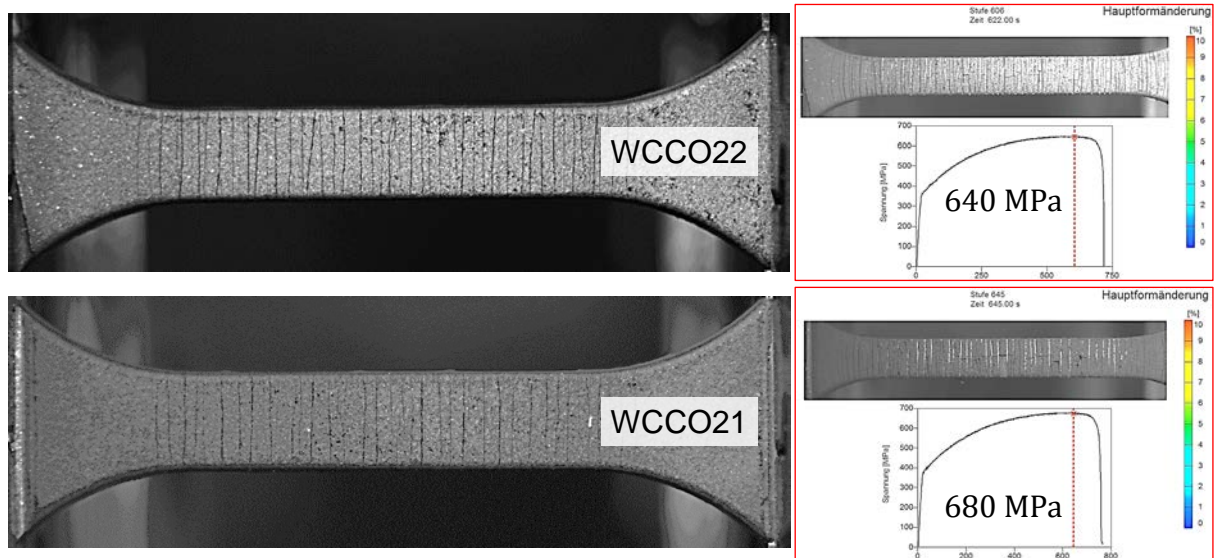
6.4.5 Mechanische und physikalische Schichtcharakterisierung (TUC)

In **Tabelle 17** enthält die Prüfparameter der mechanischen Werkstoffprüfung für den Zug- und Biegeversuch. Die durchgeführten Zugversuche dienen der Bewertung des Festigkeits- und Verformungsverhalten des Materialverbundes (**Abb. 50**). Hierbei ist unbedingt zu berücksichtigen, dass es sich um vornehmlich qualitative Versuche handelt, die aufgrund der Kombination des duktilen Substrats mit quasispröder Hartmetallschicht eine eindeutige Aussage zum Versagensverhalten ausschließen. Die Rissbildung setzte bei den Proben WCCo21 später ein. Die mit dem Pulver WCCo22-2 beschichteten Proben erreichten ihre Fließgrenze im Mittel bei 640 MPa, die WCCo21-2 -Zugproben liegen mit 680 MPa durchschnittlich um 40 MPa höher (**Abb.51a-b**).

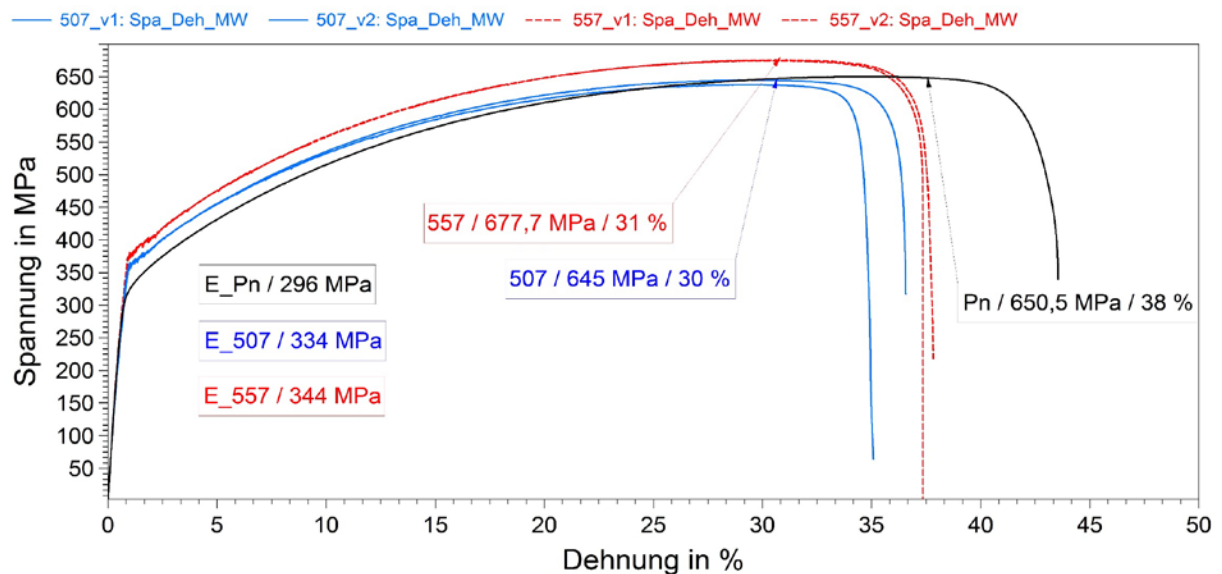
Tabelle 17: Prüfbedingungen für die Untersuchung unter Zug- und Druckbeaufschlagung

Parameter	Zugversuch (Zwick&Roell)	Biegeversuch (Kammrath &W)
Prüfgeschwindigkeit in (mm/min)	1	0,6
Vorkraft in (N)	10	2
Prüfquerschnitt in (mm ²)	12	30

**Abbildung 50:** Zugversuch an einseitig beschichteten Proben mit den Referenzwerkstoffen WCCo21-1 & WCCo22-1



(a)



(b)

Abbildung 51: (a) Zugproben für WCCo21-2 und WCCo22-2 – deutlich erkennbar ist die höhere Anzahl der Rissstrukturen der WCCo22-2 (nano) Proben. Die Schichtdicken sind mit 200µm nahezu identisch. (b) Grafische Darstellung des Spannungs- Dehnungsverlaufs der aus jeweils 6 Einzelproben gemittelten Werte

Die Biegeversuche erfolgten in einem REM tauglichen Biegemodul unter „Echtzeitbetrachtung“ der Rissentstehung an den ausgewählten Referenzwerkstoffen (**Abb. 52**). Bei diesem Versuch handelt es sich um einen Dreipunkt-Biege-Versuch. Bei Hartmetallen wird die Biegefestigkeit stark vom Kohlenstoffgehalt beeinflusst. Das bedeutet, dass mit zunehmenden Kohlenstoffverlust die Festigkeit gegenüber Biegung abnimmt. Entkohlungsmechanismen und die Bildung der unerwünschten η -Phase (z.B. $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$) könnten eine mögliche Ursache für die Reduzierung der Biegefestigkeit sein. Das Verhalten unter Biegung und der Einfluss der Binderzusammensetzung

bzw. des gesamten Hartmetalls wird in der Literatur teilweise kontrovers diskutiert und gilt als noch nicht vollständig geklärt. Die nachfolgenden Ergebnisse sind aus diesen Gründen eher als Tendenz zu verstehen, da viele Faktoren in diesen Untersuchungen unberücksichtigt bleiben müssen. Problematisch bei der Auswertung und rechnerischen Validierung ist zudem genannter ungekannter Werkstoffkenngrößen die Lage der neutralen Faser des Substrat-Schichtsystems, die Beeinflussung der Substrat-Schicht-Grenzfläche durch eventuelle Kerben und mögliche Präparationsartefakte, die durch das notwendige Polieren der mikroskopierten Bruchfläche entstehen könnten.

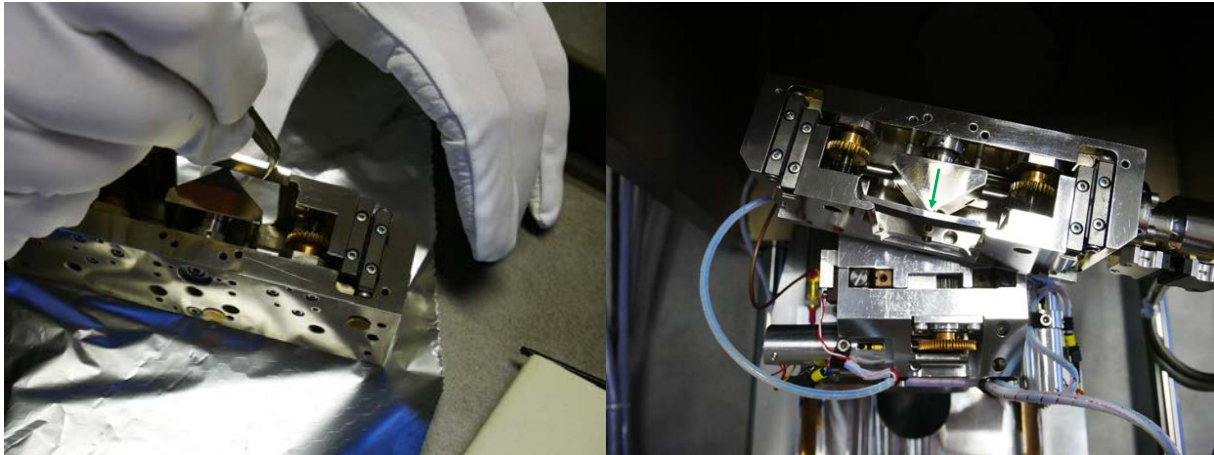


Abbildung 52: REM taugliches Biegemodul mit Prüfkörper zur Beobachtung der Rissentstehung an den getesteten Referenzwerkstoffen WCCo21 und WCCo22

Die Versuche wurden bis zum Einsetzen erster im Mikroskop sichtbarer Risse durchgeführt. Hierbei zeigte sich konform zu den Zugversuchen, dass die Proben mit den Standardkarbiden eine höhere Festigkeit aufweisen als die mit den nanokarbidischen Hartstoffen. Auffällig sind die Unterschiede im Bereich der Rissausbreitung. Die Risse im nanokarbidischen System (WCCo22) laufen an der Oberfläche des Substrates (Grenzflächenbereich) weiter und verursachen dadurch eine beginnende Delamination des Schichtsystems (Abb. 55 links). Die Risse der mit Standardkarbid beschichteten Proben stoppen ohne eine weitere Querausbreitung am Substrat (Abb. 55 rechts).

Die Phasenzusammensetzungen und der Eigenspannungsanteil wurden mittels XRD untersucht. Festzustellen ist, dass sich im nanokarbidischen Schichtsystem spröde η -Phasen nachweisen lassen. Diese entstehen vornehmlich bei Unterkühlung und wirken sich negativ auf das Festigkeitsverhalten aus. Signifikant sind zudem die Unterschiede im Eigenspannungszustand der Wolframkarbidphase (eine Messung der Eigenspannung des Kobaltbinders ist aufgrund des dominanten WC-Signals und der darunterliegenden Co-Peaks mit der vorhandenen Technologie nicht möglich). Die WCCo22-Nano Schichten bzw. die Eigenspannungen (Zug) des Karbides belaufen sich auf ca. 7 MPa. Die Karbide der WCCo21-Schicht besitzen Eigenspannungen (Zug) im Bereich von 70 MPa. Das Eigenspannungsverhalten des gesamten Schichtsystems bzw. Verbundwerkstoffs wird in der Literatur als Funktion der sich deutlich unterscheidenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten vom Wolfram-Cobalt-Chrom verstanden. So gilt es als wissenschaftlich gesichert, dass in der Wolframphase ausschließlich Druckeigenspannungen vorliegen und in der Binderphase Zugeigenspannungen dominieren. In der internationalen Literatur existiert eine Vielzahl an Publikationen, die eine Korrelation zwischen Eigenspannungen

und Festigkeitsverhalten dieser Werkstoffklasse beschreiben. So zeigte Jung et. al (99), dass überlagerte Druckeigenspannungen zu einer Verschleißminimierung führen und das Festigkeitsverhalten positiv beeinflusst wird.

Die durchgeführten Biegeversuche erfolgten an planparallelen V4A-Edelstahlproben (L 45 /B 9 /D 3). Nach dem Beschichtungsvorgang konnte bei allen Proben, eine Durchbiegung in Richtung des Schichtsystems beobachtet werden (**Abb.53**).

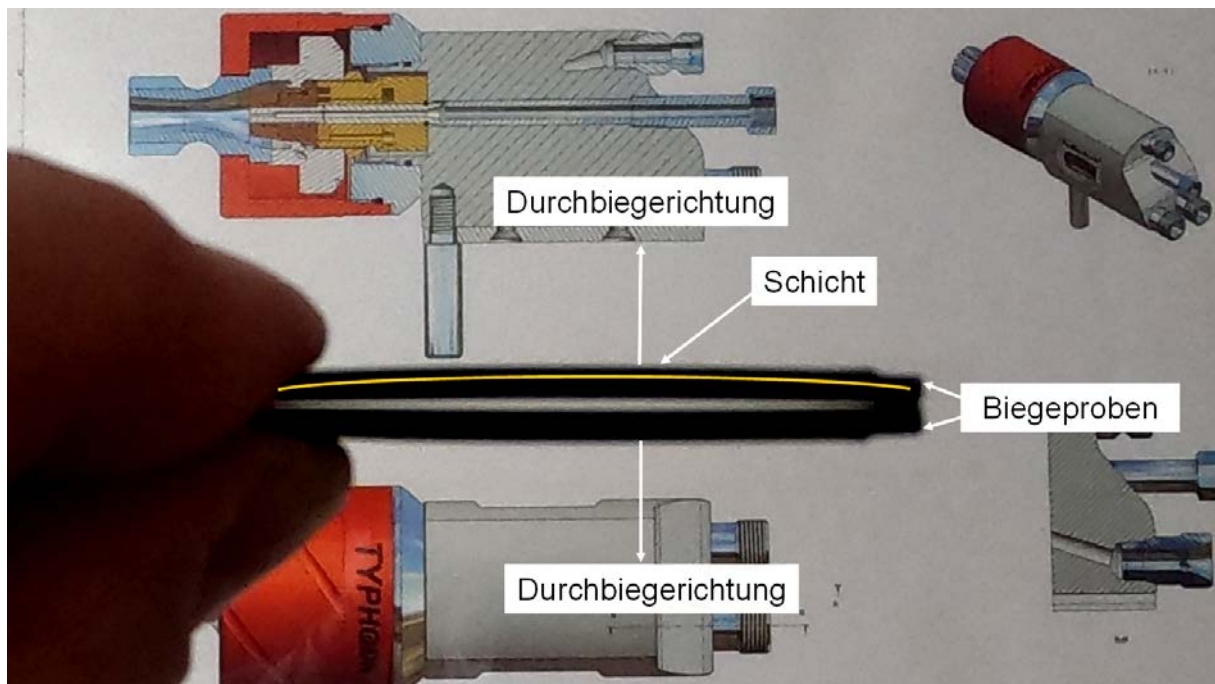


Abbildung 53: In Richtung Schichtsystem gebogenes Substrat (Druckeigenspannung)

Im Werkstoffsystem WCCo21-2 wurden wie bereits angeführt 7 MPa Zugeigenspannungen ermittelt. Da die Proben jedoch aus der Blickrichtung der Schicht nach oben gekrümmt sind, liegt der Schluss nahe, dass die dominierenden Eigenspannungen von der Matrix im Form von Druck in das Bauteil geleitet werden. Dies trifft qualitativ auch für das Werkstoffsystem WCCo22-2 zu bei dem die Eigenspannungen im WC-Korn um Faktor 10 erhöht sind. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den Annahmen der Eigenspannungsverteilung in vergleichbaren Sinterhartmetallen. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Kraft-Wegverlauf der mit den beiden Werkstoffen modifizierten Biegeproben. Untersucht wurden jeweils 6 Einzelproben mit nahezu identischer Schichtdicke. Deutlich erkennbar ist die höhere Biegespannung bzw. -kraft (ca. 357 N –SD 7) für die Proben mit WCCo21-2 als Beschichtungswerkstoff. Die Prüfkörper mit WCCo22-2 zeigen im Diagrammverlauf eine plateauförmige Rissbildung, die bereits bei einem Biegeweg von 300 μm einsetzt und mit gemittelten 317 N (SD 9) Biegekraft geringer ausfällt als WCCo22-2 (**Abb. 54**). Eine finale werkstoffwissenschaftliche Klärung dieser Unterschiede kann aufgrund fehlender weiterführender Untersuchungen nicht erbracht werden. Festzustellen ist, dass das Werkstoffsystem mit dem Ultrafeinkorn (WCCo22-2) im Biege- als auch im Zugversuch ein signifikant schlechteres Festigkeitsverhalten aufweist als die Mittelkornvariante des ansonsten artgleichen Beschichtungswerkstoffs.

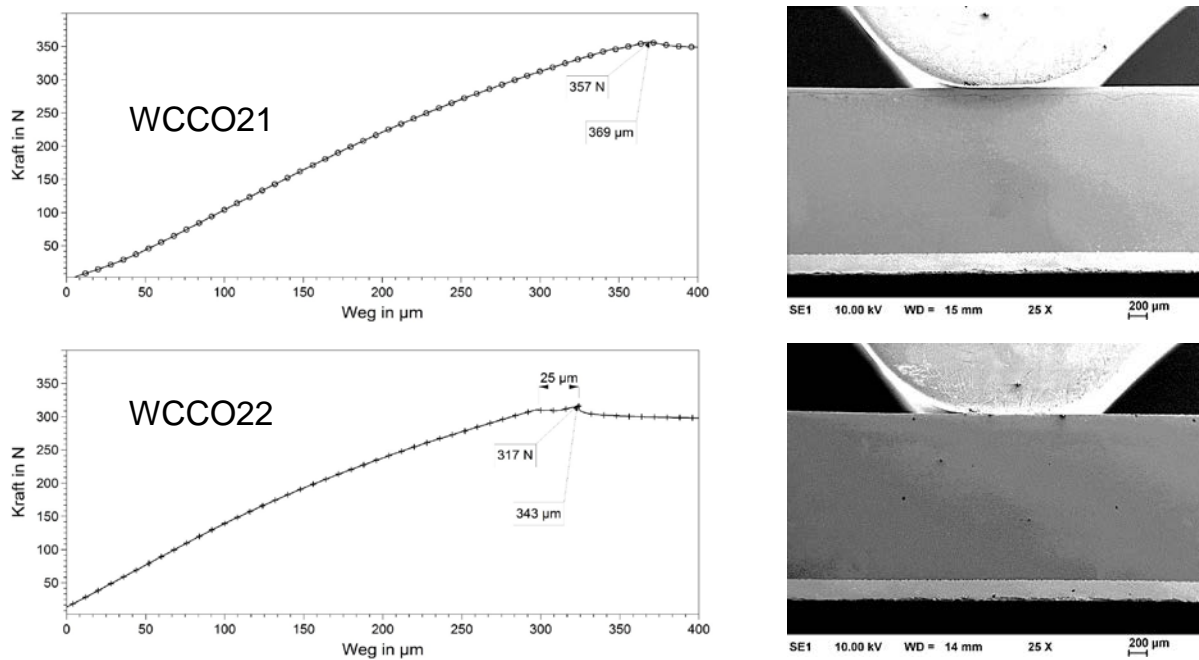


Abbildung 54: Kraft- Wegdiagramm der im Biegeversuch unter REM-Echtzeitbetachtung (P2)

Bei mikroskopischen Analyse der Rissstrukturen fällt auf, dass die Risse bei dem Ultrafeinkornhaltigen Pulver WCCo22-2 entlang der Kontaktzone Schicht-Substrat weiterführen und zu einer partiellen Delamination führen. Das Schichtsystem mit den sogenannten Mittelkorn zeigt keine Delaminationserscheinungen in Substratnähe. Jedoch bilden sich vielmehr schräg verlaufende Querrisse aus, die wiederum am Interface enden (**Abb.55**).

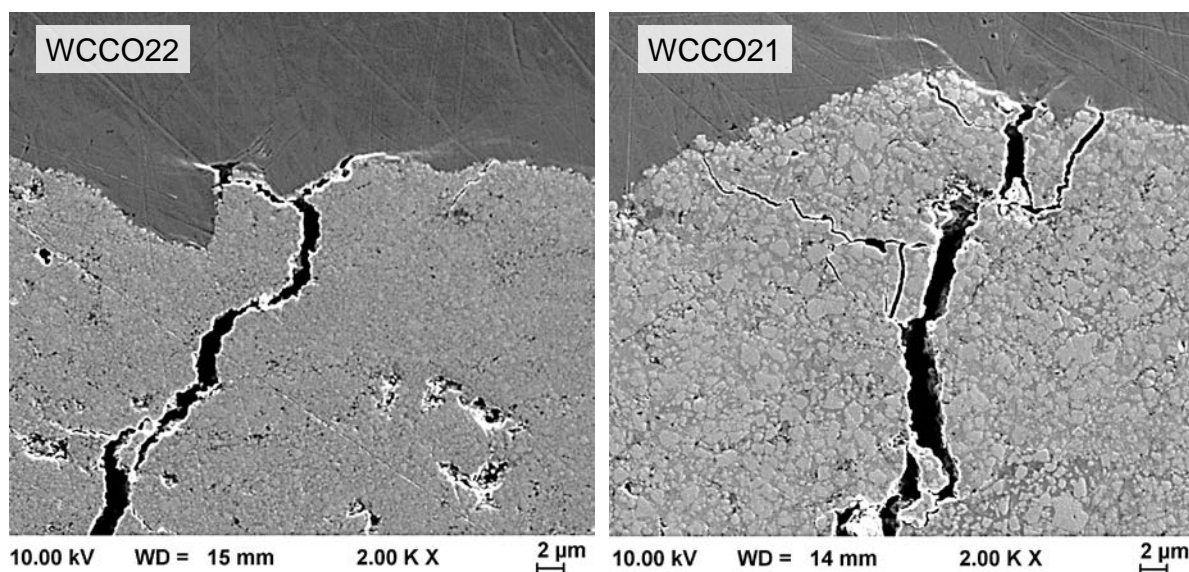


Abbildung 55: Rissstrukturen im Bereich der Schicht-Substratkontaktzone für die beiden Referenzwerkstoffe. (Links) WCCo22-2 (Nanokorn) mit Delaminationsneigung; (Rechts) WCCo21-2 (Mittelkorn) mit Rissverzweigung

6.4.6 Erosions-/Kavitationstest (TUC)

Die klassischen Verschleißprüfverfahren erweisen sich bei der tribologischen Charakterisierungen von WC-CoCr-Schichtsystemen als teilweise ungeeignet. Um diese Lücke zu schließen, wurde innerhalb des Forschungsvorhabens eine neue Methode qualifiziert um hoch verschleißfeste Werkstoffsysteme innerhalb kürzester Zeit prüfen zu können. Bei diesem Versuch handelt es sich um eine sogenannten Erosions-Kavitationsversuch (ErKav). Das Prinzip dieser extremen Werkstoffprüfmethode besteht in der Beaufschlagung einer polierten Substratoberfläche (NAP-1 μm Suspension) mit einem Hochdruckwasserstrahl ohne Abrasiv- bzw. Schneidmittelzugabe. Die zu untersuchende Probe wird dabei zeitlich (Prüfdauer 5 s) und örtlich (Dreiecksmatrix) definiert mit einem Wasserstrahl beaufschlagt. Infolge der sofort einsetzenden Erosion der Oberfläche, die durch Porenstrukturen des Schichtsystems begünstigt wird, kavitiert die Wassersäule. Infolge einer Überlagerung verschiedener Mechanismen wird das Wolframkarbid des Schichtsystems „ausgewaschen“ und indirekt als „Schneidmittel“ in den Prüfprozess eingetragen. Beobachtungen zeigen, dass die Schneid- bzw. Bohrwirkung mit voranschreitender Prüfzeit eine exponentielle Abhängigkeit aufweist. Die so entstandenen Löcher bzw. Mulden können nachträglich mittels Laserscanningmikroskopie bezüglich ihres Verschleißvolumens ausgewertet werden. Dieser Versuch wird innerhalb des DIN Normausschusses AGV7 als Norm ausgearbeitet. In der nachfolgenden **Tabelle 19** sind die wichtigsten Parameter für den Versuch aufgeführt.

Tabelle 19: Versuchsparameter des Erosions- Kavitationsversuchs (ErKav)

Parameter	ErKav
Druck Wasserstrahl ohne Schneidmittel in (bar)	3000
Strahldurchmesser in (μm)	800
Prüfzeit pro Mulde in (s)	5
Prüfmatrix	3-Mulden im Anstand von 5 mm (Dreieck Δ)

Die Wasserstrahlbeaufschlagung der Oberfläche erfolgte in Anlehnung an ballistischen Versuchen, in denen die Beschusssicherheit verschiedenster Materialien getestet wird. Hierbei wird Dreiecksmatrix festgelegt an dessen Eckpunkten die Wasserstrahlbeaufschlagung erfolgt (**Abb. 56**).

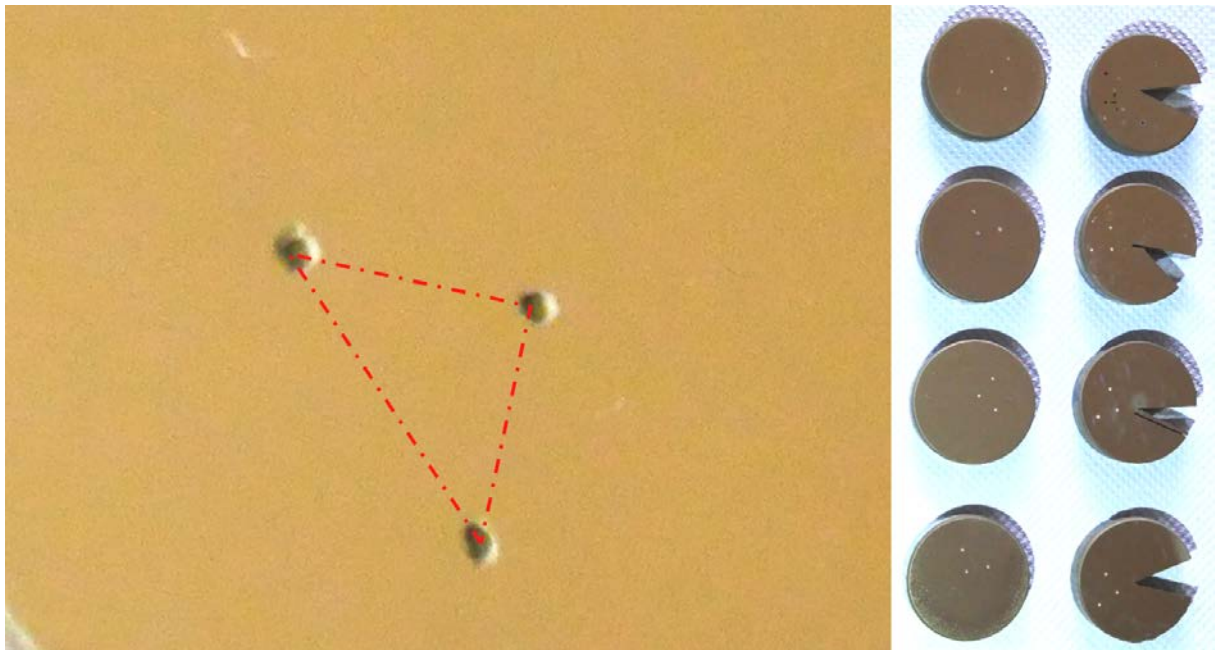


Abbildung 56: Prüfmatrix für den ErKav-Versuch (800 µm Strahldurchmesser / 5 s Benetzungszeit).

Dieser Versuch ist einer der schnellsten (Messzeit 15 s) und tribologisch aggressivsten Prüfverfahren für diese Werkstoffklasse. Die Muldenentstehung setzt quasi mit Aufprall des Wasserstrahls ein. REM-Aufnahmen zeigen das Auswaschverhalten der Schichtsysteme und geben einen ersten Eindruck in das komplexe Zusammenspiel zwischen dem Verbundwerkstoff WC-CoCr und dem erosiv und kavitativ wirkendem Wasserstrahl (**Abb. 57**).

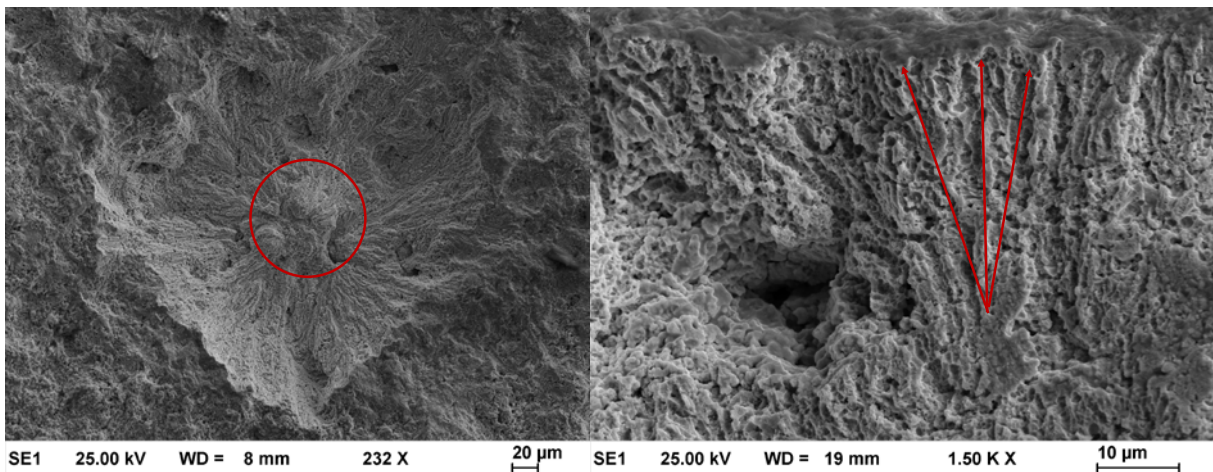


Abbildung 57: Verschleißmulde beim ErKav-Versuch. (Links) im rot gekennzeichneten Bereich erkennt man eine durch den Staupunkt des Wasserstrahls bedingte Materialerhöhung. (Rechts) Die Pfeile deuten beispielhaft auf die Abströmkanäle (Erosions-Kavitationsrillen) des Wasserstrahls an.

Nachfolgend werden die mittels Laserscanningmikroskopie ausgewerteten Kavitationsmulden der im Projektverlauf untersuchten Schichtsysteme aufgeführt (**Abb. 58 – 63**). Auch diese Versuche zeigen, dass die Werkstoffe mit dem sogenannten Mittelkorn (WC 2-4 µm) die geringste Eindringtiefen und kleinsten Verschleißvolumen aufweisen. Die WCCo21 Schicht zeigt sich wie

bei allen bisherigen Untersuchungen als widerstandsfähigsten. Es ist anzumerken, dass alle Schichten auf ca. 200 µm Dicke abgeschliffen und poliert wurden. Dies ist insofern von Bedeutung, dass bei Kavitationsmulden mit einer Tiefe von 200 µm das Substrat erreicht wird und somit ein direkter Zugang für korrosiv wirkende Medien besteht deren Auswirkungen hinlänglich bekannt sind.

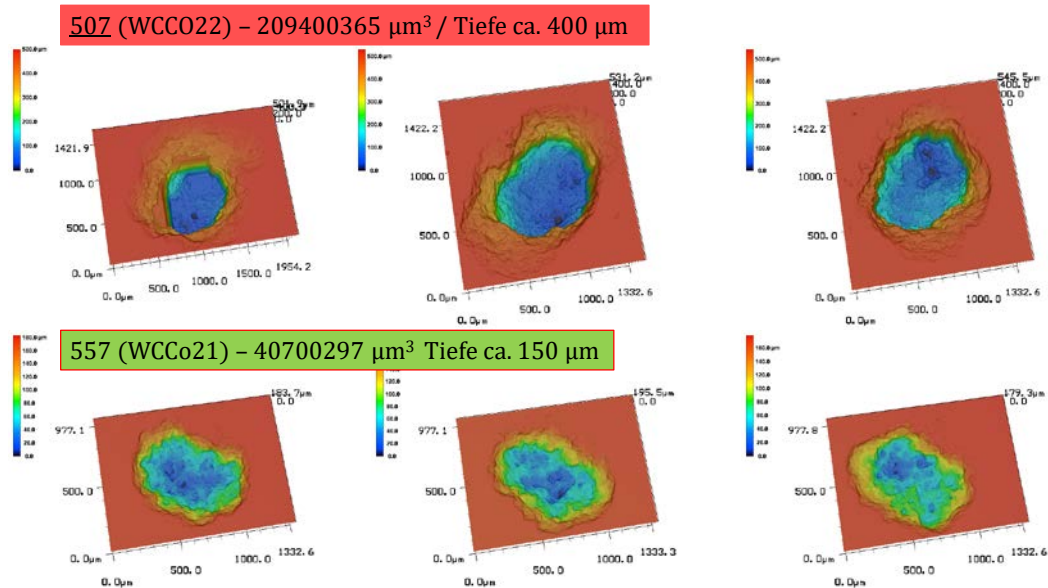


Abbildung 58: Verschleißmulden der Referenzwerkstoffe WCCo21-2 und WCCo22-2

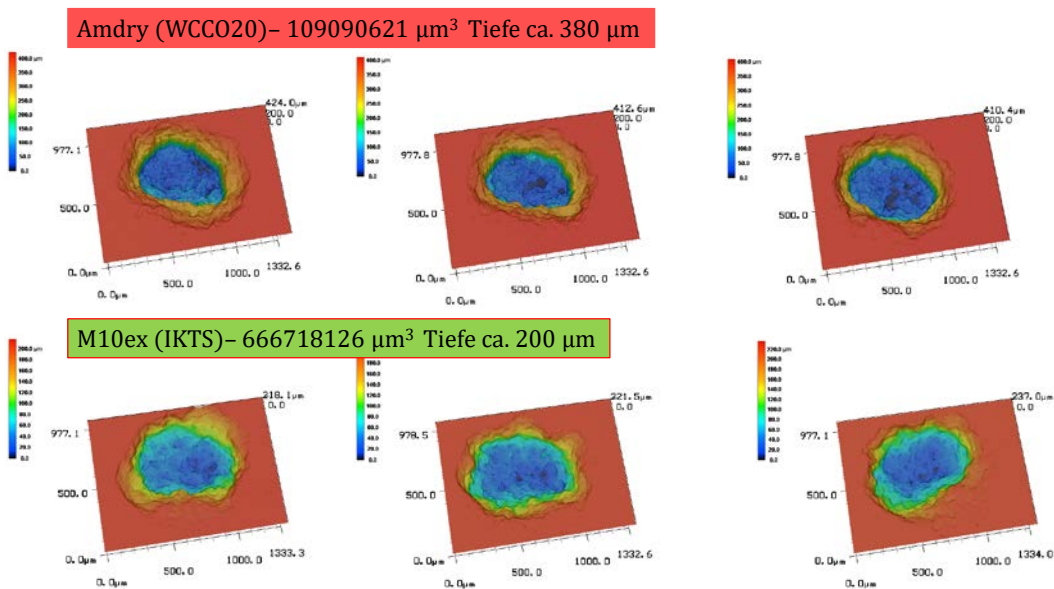
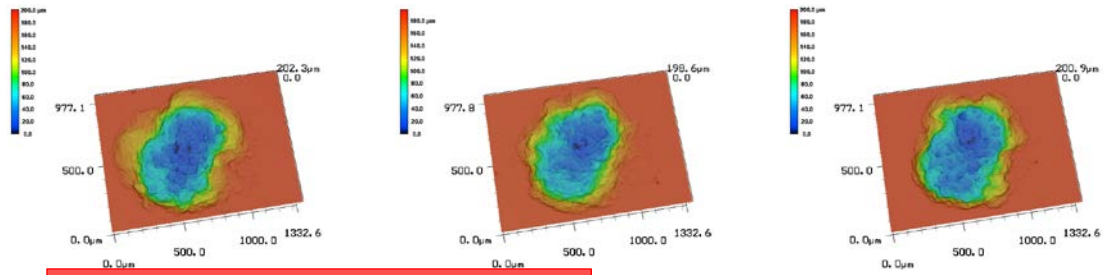


Abbildung 59: Verschleißmulden der Werkstoffe WCCo20-2-2 und M10ex

M20ex (IKTS)- 56417105 μm^3 Tiefe ca. 190 μm



M46 (IKTS)- 104512950 μm^3 Tiefe ca. 240 μm

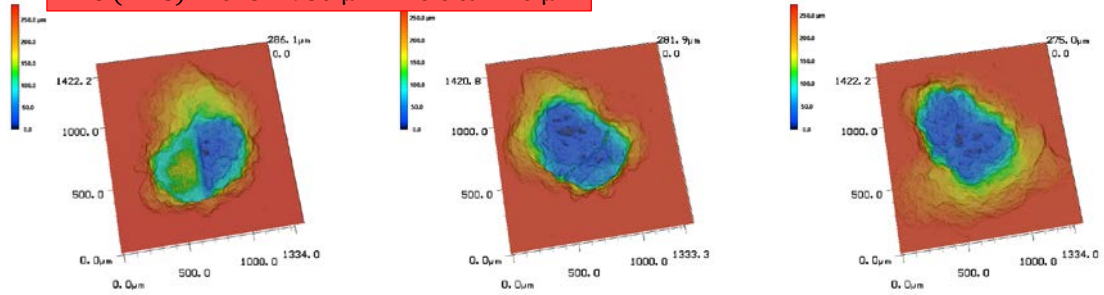
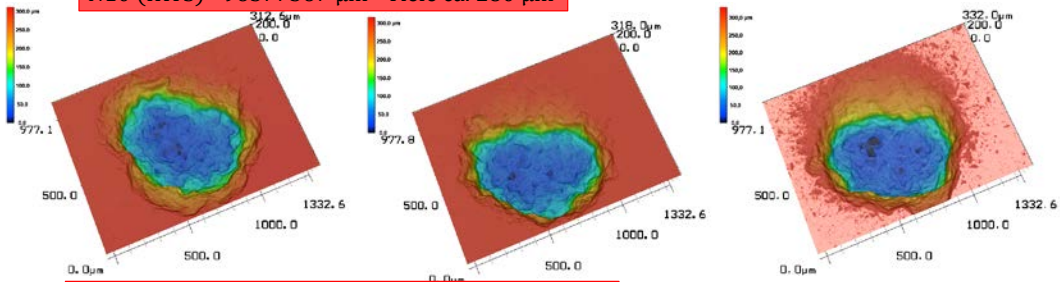


Abbildung 60: Verschleißmulden der Werkstoffe M20ex-2 und M46-2

N10 (IKTS)- 96577567 μm^3 Tiefe ca. 280 μm



88/12 (WCCo23)- 83368548 μm^3 Tiefe ca. 230 μm

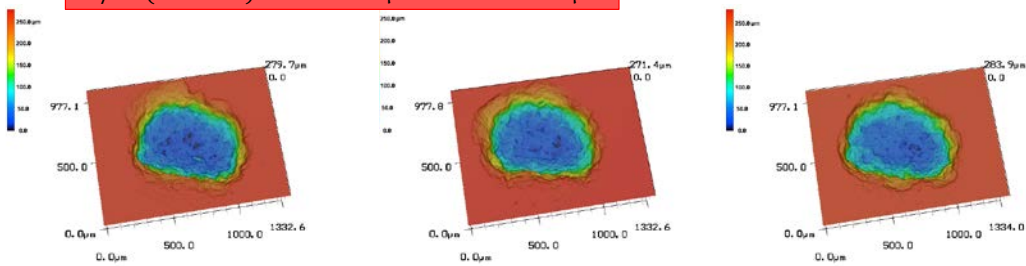


Abbildung 61: Verschleißmulden der Werkstoffe N10-2 und WCCo23-2

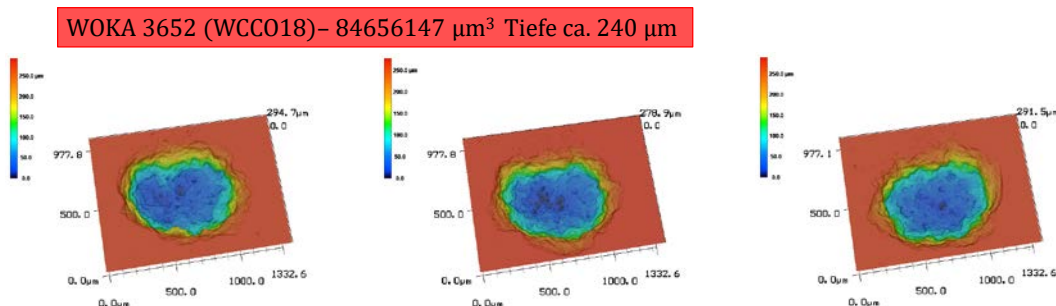


Abbildung 62: Verschleißmulden des Werkstoffs WCCo18-2

Die **Tabelle 18** fasst die Volumina und Tiefen der Verschleißmulden beginnend mit dem geringsten Verschleißmaß und endend mit dem größten zusammen. Der Unterschied im Erosions- Kavitationsverhalten zwischen Nanokorn und Mittelkorn haltigen WCCoCr-Schichtsystemen wird an den ausgewählten Referenzwerkstoffen (WCCo21-2 & WCCo22-2) besonders deutlich.

Tabelle 18: Ergebnisse des ErKav-Versuchs für die im Forschungsvorhaben untersuchten Werkstoffsysteme

Werkstoff	WCCo21	M20e X	WCCo23	M10e X	WCCo18	M46	N10	WCCo20	WCCo22
V- Volumen in (mm^3)	0,041	0,056	0,083	0,066	0,084	0,1	0,9	0,11	0,21
V-Tiefe in (μm)	150	190	200	210	240	240	280	380	400

Der zur Normierung vorgeschlagene „ErKav-Test“ eignet sich in hervorragender Art und Weise das Materialverhalten unter erosiver und kavitativer Beanspruchung innerhalb kürzester Zeit wiederzugeben. Darüber hinaus widerspiegelt dieser aus werkstoffmechanischer Sicht extreme Test eine allgemeine Aussage zur Schichtqualität und allgemeinen Güte. Die Möglichkeit der präzisen Auswertung des Verschleißvolumens gewährleistet eine hohe Vertrauenssicherheit der Analysedaten. Innerhalb der Normierung wird dieses neue Verfahren auch auf andere Schichtsysteme erweitert.

6.5 Arbeitsschutz (TUC)

Innerhalb des durchgeführten Forschungsprojektes wurden verschiedene Untersuchungen im Bereich des Arbeitsschutzes durchgeführt. Darunter befanden sich Filteranalysen einer während eines Beschichtungszyklus getragenen Atemschutzmaske, Analyse der Staubbelastung innerhalb einer aktiv abgesaugten Beschichtungskabine und eine arbeitsmedizinische Untersuchung des wissenschaftlichen Mitarbeiters, der die Beschichtungsversuche durchführte.

Der Atemschutzfilter vom Typ 3M 2138 /AS / NZS 1716 P3 wurde ca. 48 h im Verlauf der Beschichtungsversuche mit den WC-CoCr Werkstoffen getragen. Es wurden REM-Untersuchungen (**Abb. 63**) an unterschiedlichen Filterschichten und eine ICP Analyse separierter Filterbestandteile durchgeführt (**Tab. 19**). Innerhalb der mit Aktivkohle haltigen Filterschicht konnten mikroskopisch keine Fremdpartikel detektiert werden (**Abb. 64**). Das als Stützgewebe integrierte polymere weiße Garn enthielt eine Vielzahl an überwiegend kleinsten ($< 1 \mu\text{m}$) Partikelphasen, die aufgrund der hohen Beschleunigungsspannungen bei der EDX-Analyse und der damit verbunden thermischen Zersetzung des Fasergewebes nur bedingt nachweisbar sind. Eindeutig konnten Aluminiumpartikel nachgewiesen werden, die als feinsten Staub aus anderen Beschichtungsaufgaben innerhalb der Beschichtungsanlage rezirkulierend auftreten. Bedenklich ist, dass sich diese Stäube im direkten Atemluftweg zwischen Maske und Träger befinden. Die Arte des Eintragungsmechanismus bzw. Weges dieser Partikel ist schwierig zu reproduzieren. Es ist zwingend davon auszugehen, dass sich auch schwerere Elemente in diesem Filterbereich befinden.

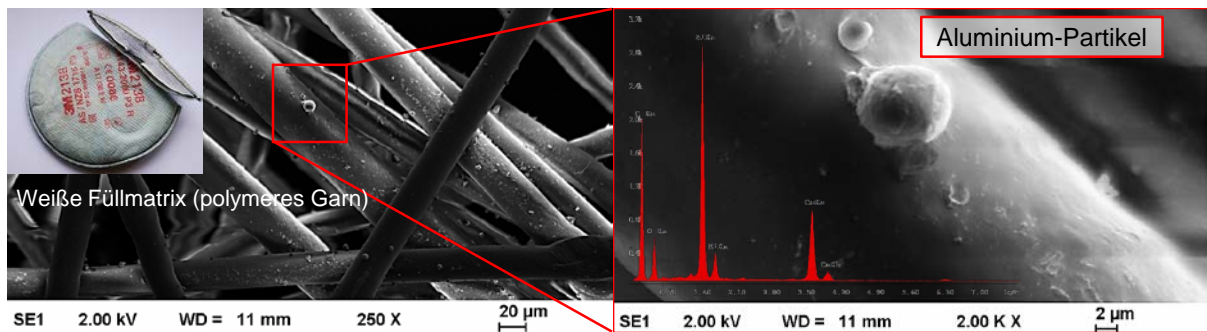


Abbildung 63: REM und EDX Untersuchung am weißen Stützgewebe eines Atemschutzfilters mit einer Vielzahl an lungengängigen Partikel

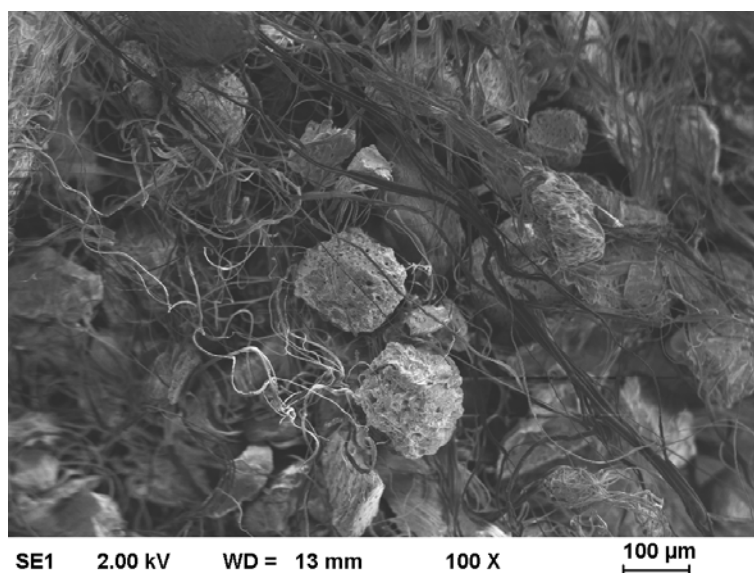


Abbildung 64: Partikelfreie Aktivkohlematrix des Atemschutzfilters

Die nachfolgende Tabelle listet die ICP OES Spektrometeruntersuchungen auf. Die Masse des in 50 ml Königswasser (Aufschlussmittel) aufgelösten Filterelementes betrug dabei 15 g. Es ist

zu beachten, dass es sich um je einen der beiden Filtertypen handelt und die Gesamtkonzentration mindestens mit Faktor 2 zu berechnen ist. Angesichts der durch die TGRS (technische Regel für Gefahrenstoffe) festgelegten Toleranz- und Akzeptanzkonzentrationen ist festzustellen, dass die Filterbelastung am Beispiel von Kobalt, Chrom und Wolfram deutlich erhöht ist. Die ermittelten Werte dürfen jedoch nicht direkt mit der Exposition des Mitarbeiters gleichgesetzt werden, da daraus nicht ermittelt werden kann wieviel Schadstoffmenge über die Atemwege ins Blut und Lymphsystem des Menschen gelangen. Geht man davon aus, dass eine erwachsene Person ca. 12 bis 15 mal pro Minute mit einem gemittelten Lungenvolumen von 600 ml atmet, so ergibt sich für die Tragedauer von 48 h eine Einatemmenge von ca. 24000 l bzw. 24 m³. Wird die TGRS für Kobalt berücksichtigt (TK 5 µg/m³) und eine linearer Bezug der Toleranzkonzentration zum Einatemvolumen vorausgesetzt enthält 1 m³ Atemluft ca. 2 mg Kobalt. Dies entspricht der 400fachen Menge (bezogen auf beide Atemfilterelemente) der Toleranzkonzentration der vom Ausschuss für Gefahrenstoffe (AGS) festgelegten Schadstoffgehalts für dieses Element.

Da das Personal zudem über unmittelbaren Hautkontakt mit diesen teilweise nanoskaligen Partikeln ausgesetzt ist, ist eine Absorption verschiedener Gefahrenstoffe über den kutanen Weg und der Schleimhaut des Auges mehr als wahrscheinlich.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass im Umgang mit WC-CoCr Beschichtungswerkstoffen über den Atemschutz hinweg eine Bedeckung aller Körperteile inklusive der Augen zwingend erforderlich ist. Konform zur schweißtechnischen Anwendungen sollte ein Gebläseatemschutzgerät mit ABE Gasfiltern und Partikelfiltern eingesetzt werden!

Tabelle 19: ICP Analyse separierter Filterbestandteile

Element	Al	Zn	Fe	Cu	Ni	Cr	Co	W
Massenanteil in (mg)	275	205	142	61	39	15	11	4
Massenanteil in (%)	34	25	17	7	5	2	1	9

6.6 Korrosionseigenschaften

6.6.1 Auslagerungstests (IKTS)

Das über die Masseänderung der Schicht ermittelte Verhalten in verschiedenen Medien (1 N NaOH, 1N NaCl, Wasser, Werra-Wasser) ist ausschließlich auf Vorgänge zwischen der Beschichtung und des flüssigen Mediums zurückzuführen. Eine Auslagerung der reinen Edelstahlsubstrate führen zu einer Masseänderung von maximal 0,5 mg/cm² unter den verschiedenen Bedingungen.

Die relativen Masseverluste der verschiedenen Schichten unter verschiedenen Bedingungen sind in **Abbildung 65** dargestellt. Allgemein sind die thermisch gespritzten WC-Co(Cr) Schichten in NaOH weniger stabil als in Wasser bzw. Werra-Wasser. Die Auslagerung in 1N NaCl-Lösung kann nicht zweifelsfrei ausgewertet werden, da möglicherweise noch anhaftendes NaCl in der

Schicht vorliegt und die Masseänderung verfälscht. Die Korrosionsreaktion verlaufen analog zu den Bulk-Hartmetallen, so dass die Hauptreaktionen folgende sind: Co wird in 1N NaOH gelöst, Co bzw. Cr-legiertes Co bildet eine $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ Passivierung in Wasser bzw. Werra-Wasser.

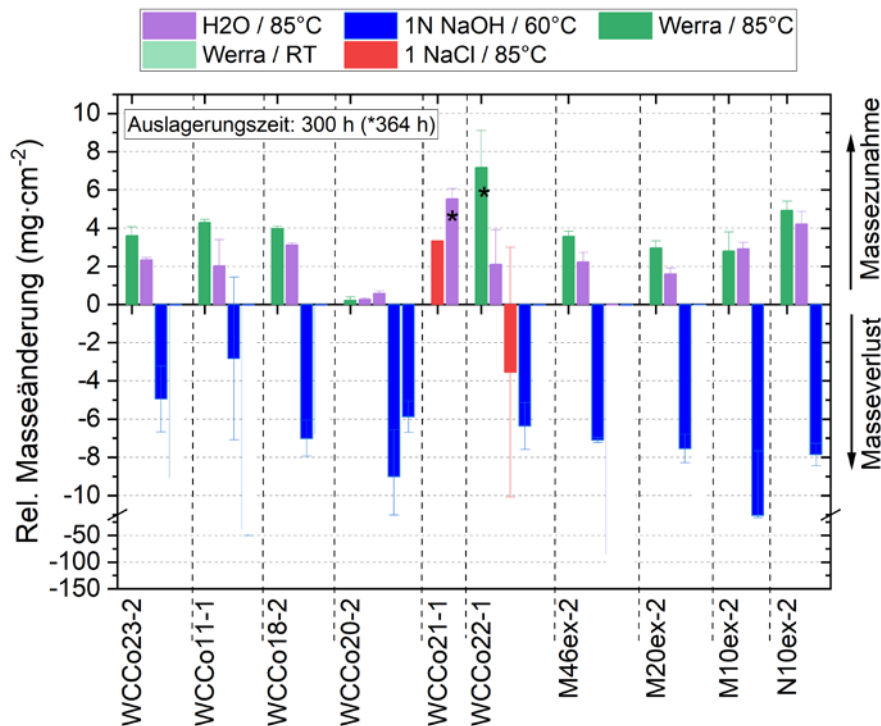


Abbildung 65: Darstellung des relativen Masseverlustes als Maß für die Korrosionsstabilität der HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern unter verschiedenen Bedingungen.

Beispielhaft ist in **Abbildung 66** die Schichtoberfläche einer WC-10Co4Cr Schicht (WCCo20-1) vor und nach Auslagerung in Wasser bei 85°C nach 300 h gezeigt. Nach der Auslagerung bildet sich auf allen Strukturen (Hartstoff, Binder) an der Schichtoberfläche eine scheinbar hochporöse und feinstrukturierte Schicht, die im EDX einen hohen Anteil an Cr und Co aufweist. Dies beweist die Bildung einer $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ Passivierung unter diesen Bedingungen. Der Abtrag der Schicht bei 1N NaOH konnte über Schichtoberfläche oder Schichtquerschnitte nicht beobachtet werden. Der Einsatz von polierten Schichten wäre hier für zukünftige Arbeiten ratsam.

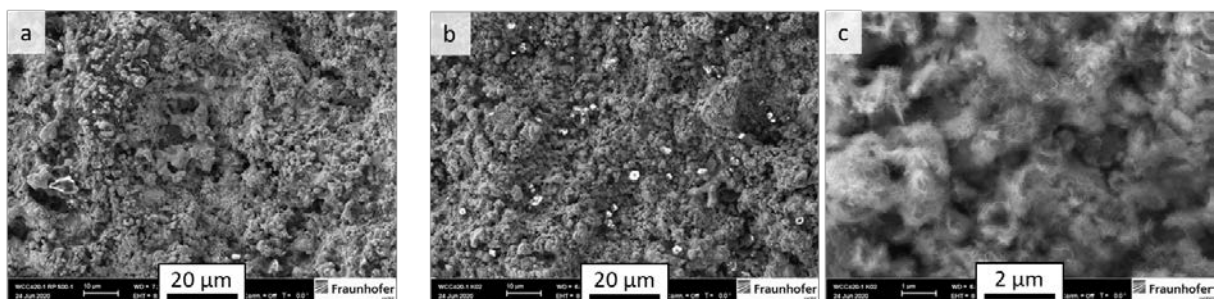


Abbildung 66: FESEM-Aufnahmen einer WC-Co4Cr Schichtoberfläche (WCCo20-1) (a) vor der Auslagerung und (b,c) nach der Auslagerung in Wasser bei 85 °C nach 300 h.

6.6.2 Salzsprühnebeltests (TUC)

Der Salzsprühnebeltest (DIN EN ISO 9227) wurde über einem Zeitraum von 484 h unter konstanter Temperatur und einer fein zerstäubten 5%igen Natriumchloridlösung durchgeführt. Die Prüfkörper wurden dafür dreifach mit Boots-lack versiegelt, sodass ausschließlich die WCCoCr-Fläche mit der Salzlösung in Kontakt treten konnten. Dieser Test dient hier dem Nachweis offener Poren bzw. Kavitäten der Schichtsysteme und nicht der allgemeinen Korrosionsfestigkeit des Werkstoffverbundes.

Aufgrund von sogenannter Hinterrostung der Proben, hervorgerufen durch Alterungserscheinungen, Quelneigung oder möglicher Fehlstellen des 1K-Boots-lacks wurde der Versuch nach 484 h abgebrochen. Lediglich 3 Werkstoffsysteme zeigten deutliche Rotrostbildung auf der WCCoCr Oberfläche (WCCo18 / WCCo20 / WCCo22) (**Abb. 68**). Bei alle anderen Beschichtungen konnte keine Durchdringung des Eisenoxides beobachtet werden.

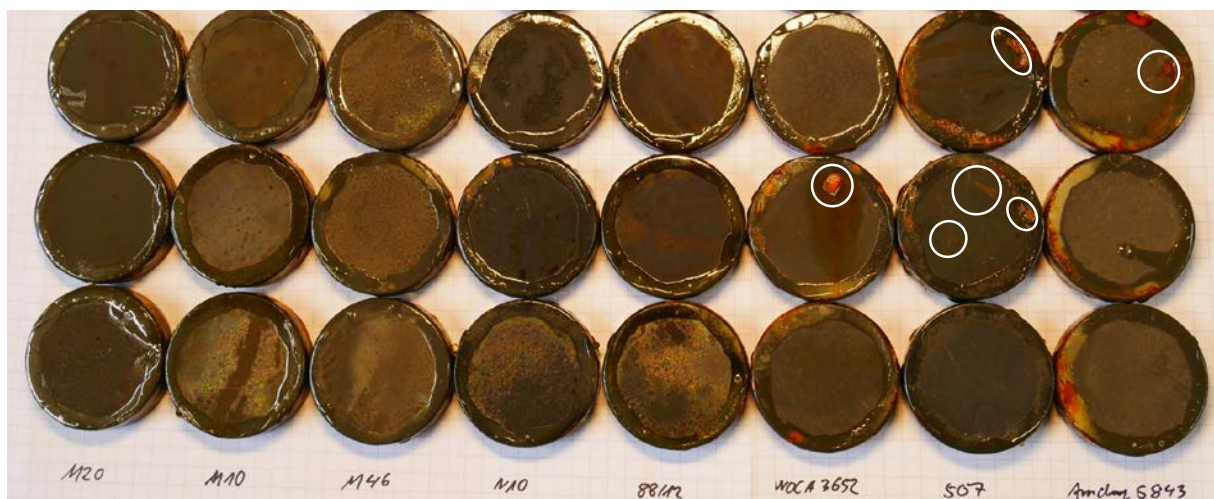


Abbildung 67: WCCoCr Proben nach 484 h Testzeit. Nur drei Proben zeigen deutliche Eisenoxidspuren auf der Schichtoberfläche (weise Markierung)

6.7 Wärmebehandlung der as-sprayed Schichten

Thermisch gespritzte as-sprayed WC-Co(Cr)-Schichten bilden aufgrund der der schnellen Aufheiz- und Abkühlraten verbunden mit der starken Deformation beim Auftreffen auf das Substrat amorphe bzw. thermodynamisch instabile Phasen. Eine nachträgliche Wärmebehandlung der Schicht bei Temperaturen von 600°C für 12 h, in der noch keine signifikante Interdiffusion zwischen Schicht und Substratmaterial stattfindet und Schichtdelaminationen auf Grund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten, soll die Schichtzusammensetzung in Richtung zum thermodynamischen Gleichgewicht hin verändern. Die Auswirkung auf Zähigkeit und Korrosionsstabilität soll dabei untersucht werden.

Nach der Wärmebehandlung sind an den Rändern der Schichten geringfügige Abplatzungen zu beobachten, dort sind die Spannungen innerhalb der Schicht besonders hoch. FESEM-Aufnahmen der Schichtquerschnitte zeigen bei geringen Vergrößerungen keine wesentlichen Änderung der Gefügestruktur. Bei sehr hohen Vergrößerungen werden für nahezu alle Pulver poröse Bereiche im Binder deutlich.

Wie die Diffraktogramme in bzw. die Zusammenstellung der Phasen zeigen, ändert sich die Phasenzusammensetzung geringfügig unter Bildung von η -Phase und teils M_7C_3 . Erstaunlicherweise weist WCCo22-2 nach der Wärmebehandlung keine W_2C -Phase mehr auf. Die Ergebnisse der semiquantitativen Auswertung des W_2C -Anteils von as-sprayed und wärmebehandelten Schichten ist in **Abbildung 68** dargestellt. Dabei wird deutlich, dass der W_2C -Anteil zu Gunsten von η - und M_7C_3 -Phasenbildung mit wenigen Ausnahmen sinkt.

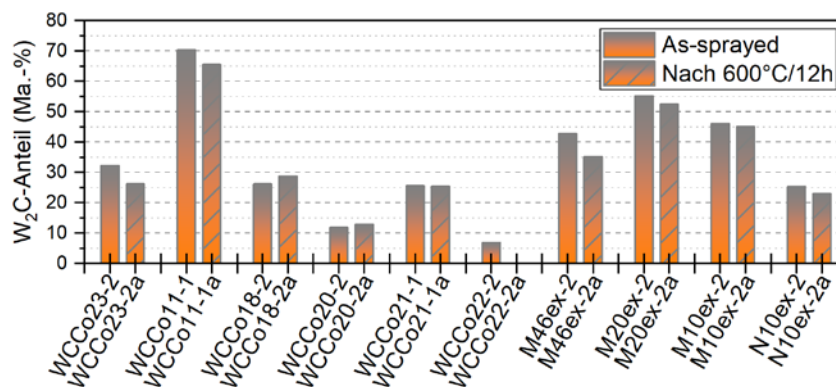


Abbildung 68: Semiquantitativer W_2C -Anteil der as-sprayed und wärmebehandelten HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

Die Härtewerte und Rissausbreitungswiderstände der as-sprayed und wärmebehandelten Schichten sind in **Abbildung 69** dargestellt. Allgemein steigen die Härtewert um 50 bis 150 HV5 (300 HV2) mit einer nachträglichen Wärmebehandlung. Scheinbar überwiegt die Bildung von η - bzw. M_7C_3 -Phase die Verringerung der härteren W_2C -Phase. Signifikant ist dieser Effekt für die Schichten WCCo11-1 und WCCo22-1. Eine Erklärung könnte die η - bzw. M_7C_3 -Phasenbildung aus röntgenamorphen und folglich „weicheren“ Strukturen sein.

Der Rissausbreitungswiderstand verhält sich gegenläufig und sinkt mit der Wärmebehandlung drastisch. Dies ist besonders für WCCo22-1 und die ex-Schichten zu beobachten. Allgemein sind η - bzw. M_7C_3 -Phase spröde und reduzieren aufgrund des Einbaus von Co in ihre Struktur das zähe Bindermaterial Co. Eine Versprödung des Hartmetalls ist die Folge.

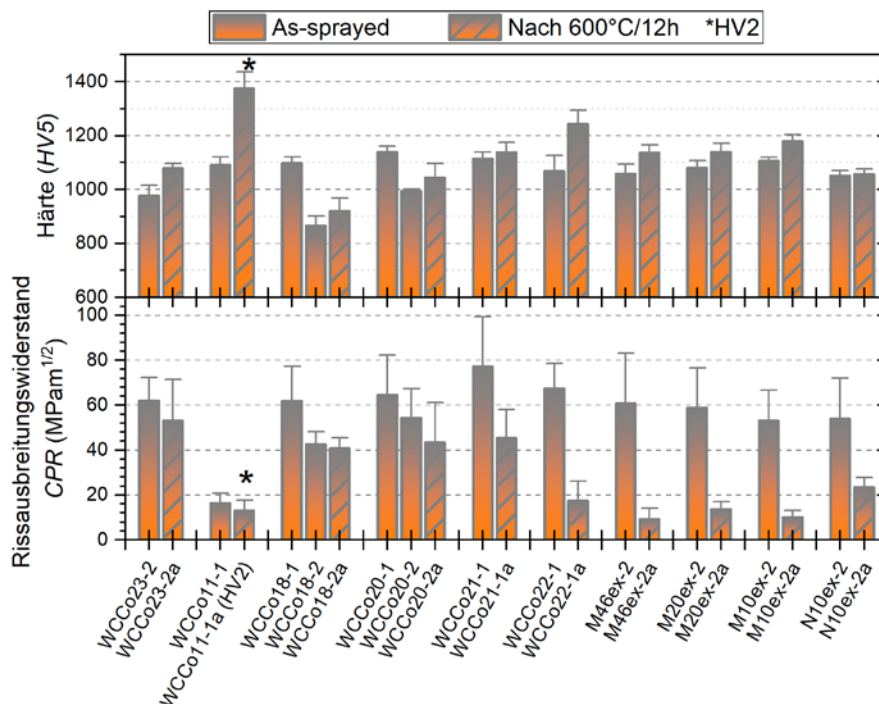


Abbildung 69: Härte und Rissausbreitungswiderstand der as-sprayed und wärmebehandelten HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern.

Die Korrosionsstabilität der wärmebehandelten Schichten wurde 1N NaOH bei 60 °C und zusätzlich für M46ex-2 in Wasser bei 85 °C untersucht (siehe **Abbildung 70**). Mit der Wärmebehandlung ist überwiegend eine Verminderung der Korrosionsstabilität zu verzeichnen. Diese ist damit zu begründen, dass mit der Bildung von W_2C , η - bzw. M_7C_3 -Phase verbundene Cr-Verarmung im Binder zu einer eingeschränkten Bildung der Cr_2O_3 -Passivierungsschicht im alkalischen Medium führt. Dieser Effekt überwiegt trotz der vermutlich höheren Korrosionsstabilität von η - bzw. M_7C_3 -Phase. Diese These bestätigen die unveränderte bzw. verbesserte Korrosionsstabilität in NaOH für die Schichten WCCo18-2a und M46ex-2a bzw. WCCo22-1a mit einem geringen Anteil an W_2C , η - bzw. M_7C_3 -Phase.

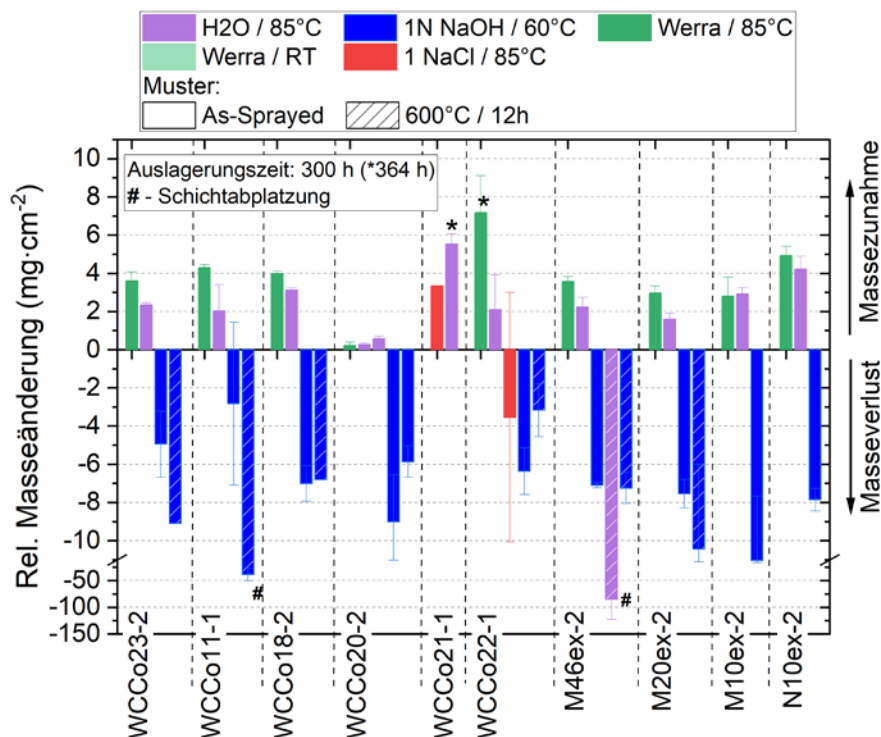


Abbildung 70: Darstellung des relativen Masseverlustes als Maß für die Korrosionsstabilität der as-sprayed und wärmebehandelten HVOF-Schichten aus unterschiedlichen Ausgangspulvern unter verschiedenen Bedingungen.

6.8 Demonstratorfertigung und -tests

Als Demonstratoren waren verschiedene Turbinenschaufelssysteme aus den Anwendungsgebiet der Wasserkraft vorgesehen. Aufgrund der bestehenden pandemischen Lage, die weite Bereiche der Industrie und universitären Forschung stark einschränkt, konnte die Übertragung der Forschungsergebnisse auf diese Bauteilstrukturen nicht erfolgen. Als Alternativlösung wurden der TU Chemnitz abgetrennte Teilsegmente von Rechengittern (Anlandeschutz zum Schutz von Wasserkraftturbinen) durch die Firma Metallbau-Wasserkraft Onnen Krieger GmbH und Co. KG zur Verfügung gestellt. Diese Bauteile liegen der Forschungsstelle vor, konnten aber aufgrund des Projektendes nicht vollständig beschichte und im Realversuch getestet werden.

7 Zusammenfassung der Projektergebnisse

Im durchgeführten Forschungsvorhaben wurde das Konzept verfolgt, die WC-Korngröße und die Cr₃C₂-Gehalte für WC-CoCr mit Hilfe von Sinterkörpern zu optimieren und die Bildung einer zweiten Hartstoffphase zu vermeiden. Die erhöhte Porosität der auf dieser Grundlage hergestellten experimentellen Beschichtungspulver überlagerte jedoch die Effekte der veränderten Zusammensetzungen und erfordert eine Optimierung. Alle mit HVOF hergestellten Schichten wiesen dichte Mikrostrukturen, einen geringen Kohlenstoffverlust, eine hohe

Hafffestigkeit auf glatten (ungestrahnten) Oberflächen und eine hohe Verschleißbeständigkeit auf. Die Existenz einer zweiten Hartstoffphase, wie in Schichten aus einem kommerziellen WC-10Co4Cr Pulver mit Normalkorn-WC, könnte bei einigen Verschleißmechanismen Vorteile bringen. Allerdings sind Vorteile durch die Verwendung von Ultrafeinkorn-WC nicht zu erkennen. Es wurde ein neuer Verschleißtest (ErKaV) entwickelt, der eine schnelle Beurteilung der tribologischen Widerstandfähigkeit der Schichten unter Einwirkung eines hoch erosiv und kavitativ wirkenden Wasserstrahls ermöglicht. Die Versuche dienen als Grundlage für ein nationales Normungsvorhaben.

8 Ausblick

Der Werkstoff WCCoCr besitzt nach wie vor ein hohes Anwendungspotential und stellt gleichsam die Referenz im Bereich Verschleißschutz bei niedrigen Einsatztemperaturen dar. Die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse zur Pulverherstellung und Applikationsmethoden bilden eine ideale Basis für weiterführende Schichtsystem- und Prozessoptimierungen. Für die im Projekt verwendeten Zusammensetzungen ist eine Optimierung der Sprühtrocknungs- und Sinterbedingungen notwendig, um deren Porosität zu senken und so das Potential vollständig umzusetzen. Offene Fragen bezüglich der Wirkzusammenhänge im Bereich des Verschleißverhaltens sind die Triggerpunkte für neue Forschungsansätze und Projektideen. Insbesondere die Entwicklung des neuen Verschleißtests ErKaV und dessen geplante Normierung generiert ein tieferes Verständnis über das tribologische Verhalten solcher Schichtsysteme gegenüber Erosions- und Kavitationsverschleiß. Im Zuge einer weiterführenden werkstoffwissenschaftlichen Betrachtung sollen auf Basis der im Projekt gewonnenen Erkenntnisse vertiefte Untersuchungen hinsichtlich einer stoffschlüssigen Anbindung der WCCoCr-Schicht auf verschiedene metallische, hochpolierte Substrate durchgeführt werden.

Die Untersuchungen im Bereich des Arbeitsschutzes, die zwingend durch weiterführende Arbeiten validiert werden müssen deuten auf einen sensibleren Umgang mit diesem Verbundpulver hin.

9 Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Die Ziele (gemäß Antrag) und die erreichten Ergebnisse sind in der **Tabelle 22** gegenübergestellt. Alle genannten Teilziele wurden erreicht. Durch die Hilfestellung des PA konnte das Versuchsprogramm auf industrierelevante Rahmenbedingungen angepasst und fokussiert werden.

Tabelle 22: Gegenüberstellung der im Antrag genannten Ziele der Einzelpakete (blau) und der erreichten Ergebnisse (grün)

	TU Chemnitz	IKTS
AP1		Pulverauswahl und -charakterisierung
	Erfolgreich durchgeführt!	
AP2		Vorentwicklung geeigneter Pulverzusammensetzungen über Sinterkörper
	Erfolgreich durchgeführt!	
AP3		Herstellung experimenteller Beschichtungspulver
	Erfolgreich durchgeführt!	
AP4	Schichtapplikation, Parameteroptimierung und Arbeitsschutz	
	Erfolgreich durchgeführt! Alle ausgewählten Pulver konnten auf polierte Stahlsubstrate unter Anwendung eines optimierten Parametersatzes (P2) aufgebracht werden	
AP5		Schichtcharakterisierung
	Erfolgreich durchgeführt!	
AP6	Untersuchungen zum Verschleißverhalten	
	Erfolgreich durchgeführt! Im Zuge dieses Arbeitspunktes wurde ein neuer Verschleißtest entwickelt und zur Normierung vorgeschlagen.	
AP7	Erarbeitung von Beschichtungsrichtlinien und Herstellung von Demonstratoren	
	Nur teilweise erfüllt! Aufgrund der komplizierten pandemischen Lage und der damit Verbundenen Einschränkung von Laborzeiten, Reisetätigkeiten erfolgte keine Beschichtung von Turbinenelementen. Alternativ wurden Rechengittersysteme beschichtet, die der Forschungsstelle ¹ vorliegen aber aufgrund der abgelaufenen Projektzeit nicht fertiggestellt werden konnten. Eine direkte Beschichtungsrichtlinie konnten aufgrund sich überlagernder Prozesseigenschaften und dem jeweiligen individuellen Anwendungsfall nicht entworfen werden.	
AP8		Ergebnistransfer und Schlussbericht
	Erfolgreich durchgeführt!	

Durch die oben dargestellten Arbeiten innerhalb des Projekts wurden die im Antrag formulierten übergeordneten Projektziele im Wesentlichen erreicht.

10 Verwendung der Zuwendung

TU Chemnitz -WOT

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
TUC: A1 23 MM (HPA A)
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):Nicht vorgesehen
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):Nicht vorgesehen

Fraunhofer IKTS

- wissenschaftlich-technisches Personal (Einzelansatz A.1 des Finanzierungsplans):
IKTS: A1: 25,81 MM (HPA A: 20,88 MM; HPA B: 4,93 MM)
- Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans):Nicht vorgesehen
- Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans):Nicht vorgesehen

11 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Arbeiten waren notwendig, um die im Versuchsplan gemeinsam mit dem PA festgelegten Untersuchungen und Analysen durchzuführen. Das Projekt hat dazu beigetragen, eine breite Wissensbasis für das Werkstoffsystem WCCoCr bezüglich einer definierten Chromzugabe bei der Herstellung geeigneter Beschichtungspulver zu schaffen. Zudem gelang es, ein ganzheitliches Prozessverständnis über die Verarbeitung und Applikation dieser Werkstoffklasse zu entwickeln. Die Ergebnisse zu den neu entwickelten Verschleißprüfverfahrens fließen zudem in die Normungsarbeit der AGV7 ein.

Die geleistete Arbeit entspricht unter Berücksichtigung der oben genannten Aspekte dem begutachteten und bewilligten Antrag und war für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

12 Wissenschaftlich-technischer und wirtschaftlicher Nutzen der Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten

Die Erkenntnisse aus dem Forschungsvorhaben sind für KMU im Bereich der Bauteilherstellung, -oberflächenveredlung und allgemeinen Anwendung im Sektor Verschleißschutz von hoher Bedeutung. Es konnte nachgewiesen werden, dass durch eine Verringerung des Chromanteils in der Zusammensetzung und dem bevorzugten Einsatz von Chromcarbid zur Legierung, die Standardzusammensetzung WC-10Co4Cr modifiziert werden kann. Auf Basis der Betrachtung zu den verschiedenen Schichtwerkstoffen und der Applikation dieser Schichten auf polierten bzw. nicht aufgerauten Substratoberflächen unter Anwendung nur einer Pulverstrecke konnte die Schichthaftung signifikant erhöht werden, so dass diese durch klassische Testverfahren (Haftabzugversuch) nicht abbildbar ist. Nicht validierte Untersuchungen zum Auftragwirkungsgrad weisen zudem darauf hin, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen und Parametern dieser signifikant steigt. Allein diese Ergebnisse verweisen auf ein enormes Kostensenkungspotenzial durch Ressourceneffizienz mit dem teuren Beschichtungswerkstoff WCCoCr. Durch Senkung des zum Erreichen der benötigten Schichtdicke eingesetzten pulverförmigen Ausgangsmaterials reduziert sich gleichsam die freie Partikellast im Bereich der Beschichtungskabine, welche sich direkt auf den Gesundheitsschutz des Bearbeiters auswirkt. Die Erkenntnis, dass der Einsatz ultrafeiner WC-Körner keine nachweisbaren Vorteile im Bereich des Verschleißschutzes bietet, wirkt sich positiv auf die arbeitsmedizinischen Aspekte und dem herstellungsbedingten Kostenprofil des Beschichtungswerkstoffs aus. Die Entwicklung des neuen Verschleißtests zur schnellen Beschreibung des Werkstoffverhaltens unter extremen erosiven und kavitativen Bedingungen erweitert nicht nur das Portfolio effizienter Prüfverfahren im Sektor der Werkstoffkunde, sondern bietet für die KMU durch die bevorstehende Normung weitere Vorteile im internationalen Wettbewerb.

13 Geplante Publikationen

Paczkowski, G.; Lampke, T.; Conze, S.; Pötschke, J.; Berger, L.-M., Optimierung der Karbidkorngröße in WC-Co(Cr)-Schichten zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes bei gleichzeitiger korrosiver Beanspruchung, Thermal Spray Bulletin, Manuskript eingereicht.

Paczkowski, G.; Rupperecht C.; *Bonding mechanism of WCCoCr-layers on polished metallic surfaces*. Acta Materialia.

Conze, S.; Berger, L.-M.; Pötschke, J.; Mayer, M.; Kaiser, A.; *Influence of Cr-additions to ultra-fine und medium-sized WC-Co hardmetals - Part 1: Study of phase composition and microstructure* Int. J. Refract. Hard Met.

Conze, S.; Berger, L.-M.; Pötschke, J.; Mayer, M.; Kaiser, A.; *Influence of Cr-additions to ultra-fine und medium-sized WC-Co hardmetals - Part 2: Study of mechanical und corrosive properties* Int. J. Refract. Hard Met.

14 Fortschreibung des Plans zum Ergebnistransfer und Einschätzung der Realisierbarkeit des Transferkonzeptes

Die durchgeführten Transfermaßnahmen sind in **Tabelle 23** zusammengestellt. Auch über die Laufzeit des Projektes hinaus sind noch weitere Maßnahmen zum Transfer des erarbeiteten Wissens vorgesehen. Dies betrifft insbesondere noch weitere Publikationen und Vortragsaktivitäten (s. Kapitel 13). Weiterhin existiert ein kontinuierlicher Austausch mit den im PA beteiligten Firmen über die Anwendung der Projektergebnisse. Neben dem Transfer in den Beschichtungsbereich werden auch Transfermaßnahmen in den Bereich der Hartmetall-Industrie weiter verfolgt.

Die Realisierbarkeit des in **Tabelle 24** dargestellten Transferkonzeptes ist mit gut einzuschätzen, und in vielen Fällen durch die aktive Mitarbeit der Projektleiter in den entsprechenden Gremien (FA2 der FV des DVS, Normenausschuss, GTS, DKG) gegeben. Andere Aktivitäten (Tagungsteilnahmen) sind mit Aktivitäten aus anderen Projekten gekoppelt. In Einzelfällen muss eine Finanzierung aus Drittmitteln geklärt werden.

Tabelle 23: Durchgeführte Transfermaßnahmen.

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Anzahl bzw. Zeitraum
Berichterstattung im FA2 der Forschungsvereinigung des DVS	Arbeitsfortschrittkontrolle und Diskussionsforum mit Industrievertretern	FA2 Thermisches Spritzen und Autogentechnik	10.10.2019 17.03.2020 04.11.2020 18.03.2021
PA-Sitzungen	Arbeitsfortschrittkontrolle und Diskussionsforum mit Industrievertretern	PA (Webmeetings)	10.10.2019 05.05.2020 19.11.2020 31.05.2021
Vortrag auf internationalen Konferenzen	Information des internationalen Fachpublikums aus Industrie und Forschung	wegen Covid-Pandemie nicht möglich	

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Anzahl bzw. Zeitraum
Berichterstattung im FA2 der Forschungsvereinigung des DVS	Arbeitsfortschrittkontrolle und Diskussionsforum mit Industrievertretern	FA2 Thermisches Spritzen und Autogentechnik	10.10.2019 17.03.2020 04.11.2020 18.03.2021
PA-Sitzungen	Arbeitsfortschrittkontrolle und Diskussionsforum mit Industrievertretern	PA (Webmeetings)	10.10.2019 05.05.2020 19.11.2020 31.05.2021
Vortrag auf internationalen Konferenzen	Information des internationalen Fachpublikums aus Industrie und Forschung	wegen Covid-Pandemie nicht möglich	

Tabelle 24: Weitere Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit.

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Anzahl bzw. Zeitraum
Berichterstattung im FA2 der Forschungsvereinigung des DVS	Arbeitsfortschrittkontrolle und Diskussionsforum mit Industrievertretern	Transfertag Herbst 2021 ausgefallen	
Vorträge (inkl. Publikation in Tagungsbänden) auf nationalen Konferenzen	Information eines breiten Fachpublikums aus Industrie und Forschung Interdisziplinäre Verbreitung der Projektergebnisse	Werkstofftechnisches Kolloquium (WTK), 2023, Chemnitz	
Vorträge (inkl. Publikation in Tagungsbänden) auf internationalen Konferenzen	Information des internationalen Fachpublikums aus Industrie und Forschung Interdisziplinäre Verbreitung der Projektergebnisse	2023 EuroPM	
Publikation in internationalen Fachzeitschriften verschiedener Fachgebiete	Information eines breiten Fachpublikums; Interdisziplinäre Verbreitung der Projektergebnisse	2 Beiträge, Int J Refract Hard Met, Surface-der Ingenieurin	
Information der Mitglieder der Gemeinschaft Thermisches Spritzen (GTS)	Vorstellung der Ergebnisse für interessierte Firmen	Direktkontakt mit Firmen	Fortlaufend

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Anzahl bzw. Zeitraum
Information Internet	im Bereitstellung von Informationen über das Projekt und seine Ergebnisse	Internetseiten des IKTS	Ab 2022
Abschließende zweisprachige Publikation Ergebnisse	der Informations- bzw. Ergebnistransfer an die wissenschaftliche Öffentlichkeit sowie interessierte regionale + nationale Unternehmen	Thermal Spray Bulletin, 2022	
Verwendung der Ergebnisse in der universitären Lehre	der Verbreitung der Ergebnisse an den industriellen und akademischen Nachwuchs	Verwendung der Projektergebnisse in Vorlesungen und Seminaren	Ab 2022
Übernahme der Ergebnisse in Technische Regelwerke und Normen	Langfristige Verwendung der Projektergebnisse – Überarbeitung des DVS-Merkblattes 2318 „Ausgewählte technologische Eigenschaften und Merkmale von thermisch gespritzten Schichten“ Erkav-Norm	DIN/DVS Gemeinschaftsausschuss AA14/AGV7	Mit der nächsten Überarbeitung des Merkblattes bzw der Norm

15 Danksagung

TUC:

Wir danken allen am Projekt beteiligten Personen.

IKTS:

Susan Conze (Projektmanagement,-bearbeitung und-organisation; Auswertung der Daten), Markus Mayer und Daniel Reichenbach (Versatzherstellung, Keramografie, OLM und Magnetische Eigenschaftsbestimmung an Bulk-Hartmetallen; C-Bestimmung), Mareike Herrmann, Maria Berger und Ines Graf (Keramografie, FESEM/EDX-Aufnahmen), Sören Höhn und Björn Matthey (Ionenstrahlpräparation und EBSD-Untersuchungen), Ines Thiel (E-Modulbestimmung), Uta Körber (Messung von Härte und Biegefestigkeit), Uwe Schindler (Auslagerungsversuche), Ines Graf und Sabine Henschke (XRD-Messungen), Anja Meyer (RFA-Messungen), Sven Thiele (Beschichtungspulverherstellung)

Förderhinweis:

Das IGF-Vorhaben Nr.: 20.588 BR / DVS-Nr.: 02.3179 der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS, Aachener Str. 172, 40223 Düsseldorf, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Sonstiges:

DURUM Verschleiss-Schutz GmbH (Bereitstellung von Spritzpulver), GTV Verschleißschutz GmbH (Bereitstellung von Spritzpulver), Oerlikon Metco (Bereitstellung von Spritzpulver), AMG TITANIUM ALLOYS & COATINGS GfE Fremat GmbH (O-Analyse), Metallbau-Wasserkraft Onnen Krieger GmbH & Co. KG für die Bereitstellung von Rechengitterelementen

Literatur:

- [1] Ettmayer P, Kolaska H, Ortner HM. History of Hardmetals. In: Comprehensive Hard Materials; 2014, 3–27.
- [2] Konyashin I, Klyachko LI. History of cemented carbides in the Soviet Union. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2015;49(1):9–26.
- [3] Sarin VK. Comprehensive Hard Materials; 2014.
- [4] Schatt W, Wieters K-P, Kieback B. Pulvermetallurgie: Springer Berlin Heidelberg; 2007.
- [5] Prakash L. Fundamentals and General Applications of Hardmetals. In: Comprehensive Hard Materials; 2014, 29–90.
- [6] Berger L-M. Coatings by Thermal Spray. In: Comprehensive Hard Materials; 2014, 471–506.
- [7] Bach F-W, Möhwald K, Laarmann A. Moderne Beschichtungsverfahren, 2. Auflage: John Wiley & Sons; 2004.
- [8] Li C-J, Yang G-J. Relationships between feedstock structure, particle parameter, coating deposition, microstructure and properties for thermally sprayed conventional and nanostructured WC-Co. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2013;39:2–17.
- [9] Villiers Lovelock HL de. Powder/Processing/Structure Relationships in WC-Co Thermal Spray Coatings: A Review of the Published Literature. Journal of Thermal Spray Technology 1998;7(3):357–73.
- [10] Wood R. Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2010;28(1):82–94.
- [11] Schubert WD, Fugger M, Wittmann B, Useldinger R. Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders. Int. J. Refract. Met. H. 2015;49:110–23.
- [12] Fang ZZ, Wang X, Ryu T, Hwang KS, Sohn HY. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2009;27(2):288–99.

- [13] Konyashin I, Ries B, Hlawatschek D, Zhuk Y, Mazilkin A, Straumal B et al. Wear-resistance and hardness: Are they directly related for nanostructured hard materials? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2015;49(1):203–11.
- [14] Sailer T. Ultrafeinkörnige Hartmetalle mit Co-Binder und alternativen Bindersystemen - Korrelation von Mikrostruktur und mechanischem Verhalten unter monoton ansteigender und zyklisch wechselnder Beanspruchung. Dissertation; 2002.
- [15] Konyashin I, Ries B, Lachmann F. Near-nano WC–Co hardmetals: Will they substitute conventional coarse-grained mining grades? *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2010;28(4):489–97.
- [16] Peng Y, Buchegger C, Lengauer W, Du Y, Zhou P. Solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2016;61:121–7.
- [17] Lauter L, Hochenauer R, Buchegger C, Bohn M, Lengauer W. Solid-state solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co and WC-MC-Co hardmetals. *J. Alloy. Compd.* 2016;675:407–15.
- [18] Wang H, Webb T, Bitler JW. Different effects of Cr₃C₂ and VC on the sintering behavior of WC–Co materials. Special Issue on the 2014 International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials 2015;53:117–22.
- [19] Schubert WD. Kornwachstum und Kornwachstumshemmung in Hartmetallen - Eine ganzheitliche Betrachtung. In: Pulvermetallurgie: Simulation - Gefüge - Bauteileigenschaften: Vorträge des Hagerer Symposiums am 9. und 10. Dezember 2004 in Hagen. Hagen: ISL-Verl; 2004.
- [20] Berger L-M, Ettmayer P, Vuoristo P, Mäntylä T, Kunert W. Microstructure and properties of WC-10%Co-4% Cr spray powders and coatings: Part 1. Powder characterization. *Journal of Thermal Spray Technology* 2001;10(2):311–25.
- [21] Guilemany JM, Dosta S, Miguel JR. The enhancement of the properties of WC-Co HVOF coatings through the use of nanostructured and microstructured feedstock powders. *Surface and Coatings Technology* 2006;201(3-4):1180–90.
- [22] Guilemany JM, Dosta S, Nin J, Miguel JR. Study of the properties of WC-Co nanostructured coatings sprayed by high-velocity oxyfuel. *Journal of Thermal Spray Technology* 2005;14(3):405–13.
- [23] Stewart DA, Shipway PH, McCartney DG. Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Wear* 1999;225-229(PART II):789–98.
- [24] Stewart DA, Shipway PH, McCartney DG. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders. *Acta Materialia* 2000;48(7):1593–604.
- [25] Shipway PH, McCartney DG, Sudaprasert T. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings. *Wear* 2005;259(7-12):820–7.
- [26] Baik KH, Kim JH, Seong BG. Improvements in hardness and wear resistance of thermally sprayed WC-Co nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering A* 2007;448-451:846–9.
- [27] He J, Liu Y, Qiao Y, Fischer TE, Lavernia EJ. Near-nanostructured WC-18 Pct Co coatings with low amounts of non-WC carbide phase: Part I. Synthesis and characterization. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 2002;33(1):145–57.

- [28] He J, Schoenung JM. A review on nanostructured WC–Co coatings. *Surface and Coatings Technology* 2002;157(1):72–9.
- [29] Liu Y, Qiao Y, He J, Lavernia EJ, Fischer TE. Near-nanostructured WC-18 pct Co coatings with low amounts of non-WC carbide phase: Part II. Hardness and resistance to sliding and abrasive wear. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 2002;33(1):159–64.
- [30] Jia K, Fischer TE, Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites. *Nanostructured Materials* 1998;10(5):875–91.
- [31] Qiao Y, Fischer TE, Dent A. The effects of fuel chemistry and feedstock powder structure on the mechanical and tribological properties of HVOF thermal-sprayed WC-Co coatings with very fine structures. *Surface and Coatings Technology* 2003;172(1):24–41.
- [32] Lima RS, Karthikeyan J, Kay CM, Lindemann J, Berndt CC. Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings. *Thin Solid Films* 2002;416(1-2):129–35.
- [33] Marple BR, Lima RS. Process temperature/velocity-hardness-wear relationships for high-velocity oxyfuel sprayed nanostructured and conventional cermet coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2005;14(1):67–76.
- [34] Wang H, Song X, Wang X, Liu X, Wang X. Fabrication of nanostructured WC–Co coating with low decarburization. *Special Issue on the 2014 International Conference on Tungsten, Refractory & Hardmaterials* 2015;53, Part B:92–7.
- [35] Lekatou A, Sioulas D, Karantzalis AE, Grimanelis D. A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC–Co powders HVOF-sprayed on Al7075. *Surface and Coatings Technology* 2015;276:539–56.
- [36] Shipway PH, Howell L. Microscale abrasion - Corrosion behaviour of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings. *Wear* 2005;258(1-4 SPEC. ISS):303–12.
- [37] Shipway PH, Gupta K. The potential of WC-Co hardmetals and HVOF sprayed coatings to combat water-droplet erosion. *18th International Conference on Wear of Materials* 2011;271(9–10):1418–25.
- [38] Usmani S, Sampath S, Houck DL, Lee D. Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-Co coatings. *Tribology Transactions* 1997;40(3):470–8.
- [39] Wayne SF, Sampath S. Structure/property relationships in sintered and thermally sprayed WC-Co. *Journal of Thermal Spray Technology* 1992;1(4):307–15.
- [40] Jackson JE, Adler TA, Quets JM. Wear and corrosion resistant coatings and method for producing the same(US 4,626,477).
- [41] Jackson JE, Adler TA, Quets JM, Tucker RC JR. High strength, wear and corrosion resistant coatings applied and method for producing the same(US 4,519,840); 1983.
- [42] Londry CH, Adler TA. Wear and corrosion resistant coatings applied at high deposition rates(US 4,626,476); 1986.
- [43] Berger L.-M., Vuoristo P., Mäntylä T., Kunert W., Lengauer W., Ettmayer P. Microstructure and Properties of WC-Co-Cr Coatings. In: *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, Proc. 9th National Thermal Spray Conference, 7-11 October 1996, Cincinnati, Ohio, USA, C.C.Berndt (ed.), Materials Park, Ohio, ASM International, 1996, 97–106.

- [44] Picas JA, Punset M, Baile MT, Martín E, Forn A. Effect of oxygen/fuel ratio on the in-flight particle parameters and properties of HVOF WC-CoCr coatings. *Surface and Coatings Technology* 2011;205(SUPPL. 2).
- [45] Wank A, Wielage B, Pokhmurska H, Friesen E, Reisel G. Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions. *Surface and Coatings Technology* 2006;201(5):1975–80.
- [46] Ghabchi A, Sampath S, Holmberg K, Varis T. Damage mechanisms and cracking behavior of thermal sprayed WC-CoCr coating under scratch testing. *Wear* 2014;313(1-2):97–105.
- [47] Legoux J-G, Arsenault B, Leblanc L, Bouyer V, Moreau C. Evaluation of four high velocity thermal spray guns using WC-10% CO-4% Cr cermets. *Journal of Thermal Spray Technology* 2002;11(1):86–94.
- [48] Thakur L, Arora N. A study of processing and slurry erosion behaviour of multi-walled carbon nanotubes modified HVOF sprayed nano-WC-10Co-4Cr coating. *Surface and Coatings Technology* 2016.
- [49] Schwetzke R, Kreye H. Microstructure and properties of tungsten carbide coatings sprayed with various high-velocity oxygen fuel spray systems. *Journal of Thermal Spray Technology* 1999;8(3):433–9.
- [50] Souza V, Neville A. Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments. *Journal of Thermal Spray Technology* 2006;15(1):106–17.
- [51] Souza V, Neville A. Aspects of microstructure on the synergy and overall material loss of thermal spray coatings in erosion-corrosion environments. *Wear* 2007;263(1-6 SPEC. ISS):339–46.
- [52] Perry JM, Neville A, Wilson VA, Hodgkiess T. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments. *Surface and Coatings Technology* 2001;137(1):43–51.
- [53] Berget J, Rogne T, Bardal E. Erosion–corrosion properties of different WC–Co–Cr coatings deposited by the HVOF process—influence of metallic matrix composition and spray powder size distribution. *Surface and Coatings Technology* 2007;201(18):7619–25.
- [54] Wang Q, Zhang S, Cheng Y, Xiang J, Zhao X, Yang G. Wear and corrosion performance of WC-10Co4Cr coatings deposited by different HVOF and HVOF spraying processes. *Surface and Coatings Technology* 2013;218:127–36.
- [55] Hong S, Wu Y, Zheng Y, Wang B, Gao W, Lin J. Microstructure and electrochemical properties of nanostructured WC–10Co–4Cr coating prepared by HVOF spraying. *Surface and Coatings Technology* 2013;235:582–8.
- [56] Hong S, Wu Y, Wang B, Zhang J, Zheng Y, Qiao L. The effect of temperature on the dry sliding wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings. *Ceramics International* 2017;43(1):458–62.
- [57] Berger L-M. Binary WC- and Cr₃C₂-containing hardmetal compositions for thermally sprayed coatings. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016;118:1–8.

- [58] Bolelli G, Berger L-M, Börner T, Koivuluoto H, Lusvarghi L, Lyphout C et al. Tribology of HVOF- and HVAF-sprayed WC–10Co4Cr hardmetal coatings: A comparative assessment. *Surface and Coatings Technology* 2015;265:125–44.
- [59] Chivavibul P, Watanabe M, Kuroda S, Shinoda K. Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology* 2007;202(3):509–21.
- [60] Guilemany JM, Paco JM de, Nutting J, Miguel JR. Characterization of the W 2C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC + 12 pct Co powder. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 1999;30(8):1913–21.
- [61] Karimi A, Verdon C. Hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxyfuel thermally sprayed WC-M coatings. *Surface and Coatings Technology* 1993;62(1-3):493–8.
- [62] Karimi A, Verdon C, Barbezat G. Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WCCo(Cr) coatings. *Surface and Coatings Technology* 1993;57(1):81–9.
- [63] Verdon C, Karimi A, Martin J-L. A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures. *Materials Science and Engineering A* 1998;246(1-2):11–24.
- [64] Yuan J, Zhan Q, Huang J, Ding S, Li H. Decarburization mechanisms of WC–Co during thermal spraying: Insights from controlled carbon loss and microstructure characterization. *Materials Chemistry and Physics* 2013;142(1):165–71.
- [65] Li C-J, Ohmori A, Harada Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings. *Journal of Materials Science* 1996;31(3):785–94.
- [66] Qiao Y, Liu Y, Fischer TE. Sliding and abrasive wear resistance of thermal-sprayed WC-CO coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2001;10(1):118–25.
- [67] Li C-J, Ji G-C, Wang Y-Y, Sonoya K. Dominant effect of carbide rebounding on the carbon loss during high velocity oxy-fuel spraying of Cr₃C₂-NiCr. *Thin Solid Films* 2002;419(1-2):137–43.
- [68] Kim JH, Baik KH, Seong BG, Hwang SY. Effects of post-spraying heat treatment on wear resistance of WC–Co nanocomposite coatings. *Proceedings of the 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials* 2007;449–451:876–9.
- [69] Stewart DA, Shipway PH, McCartney DG. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology* 1998;105(1-2):13–24.
- [70] Kim JH, Baik KH, Seong BG, Hwang SY. Effects of post-spraying heat treatment on wear resistance of WC-Co nanocomposite coatings. *Materials Science and Engineering A* 2007;448-451:876–9.
- [71] Tarasi F, Mahdipoor MS, Dolatabadi A, Medraj M, Moreau C. HVOF and HVAF Coatings of Agglomerated Tungsten Carbide-Cobalt Powders for Water Droplet Erosion Application. *J Therm Spray Tech* 2016;25(8):1711–23.
- [72] Deng C, Liu M, Wu C, Zhou K, Song J. Impingement resistance of HVAF WC-based coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2007;16(5-6):604–9.
- [73] Kim H-J, Lee C-H, Hwang S-Y. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition. *Surface and Coatings Technology* 2005;191(2-3):335–40.
- [74] Couto M, Dosta S, Torrell M, Fernández J, Guilemany JM. Cold spray deposition of WC-17 and 12Co cermets onto aluminum. *Surface and Coatings Technology* 2013;235:54–61.

- [75] Dosta S, Couto M, Guilemany JM. Cold spray deposition of a WC-25Co cermet onto Al7075-T6 and carbon steel substrates. *Acta Materialia* 2013;61(2):643–52.
- [76] Dosta S, Bolelli G, Candeli A, Lusvardi L, Cano IG, Guilemany JM. Plastic deformation phenomena during cold spray impact of WC-Co particles onto metal substrates. *Acta Materialia* 2017;124:173–81.
- [77] Chivavibul P, Watanabe M, Kuroda S, Kawakita J, Komatsu M, Sato K et al. Effects of particle strength of feedstock powders on properties of warm-sprayed WC-Co coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2011;20(5):1098–109.
- [78] Chivavibul P, Watanabe M, Kuroda S, Kawakita J, Komatsu M, Sato K et al. Effect of powder characteristics on properties of warm-sprayed WC-Co coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2010;19(1-2):81–8.
- [79] Chivavibul P, Watanabe M, Kuroda S, Kawakita J, Komatsu M, Sato K et al. Development of WC-Co coatings deposited by warm spray process. *Journal of Thermal Spray Technology* 2008;17(5-6):750–6.
- [80] Picas JA, Rupérez E, Punset M, Forn A. Influence of HVOF spraying parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment. *Surface and Coatings Technology* 2013;225:47–57.
- [81] Godoy C, Lima MM, Castro M, Avelar-Batista JC. Structural changes in high-velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co coatings for improved corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology* 2004;188-189(1-3 SPEC.ISS):1–6.
- [82] Lekatou A, Regoutas E, Karantzalis AE. Corrosion behaviour of cermet-based coatings with a bond coat in 0.5 M H₂SO₄. *Corrosion Science* 2008;50(12):3389–400.
- [83] Lekatou A, Zois D, Grimanelis D. Corrosion properties of HVOF cermet coatings with bond coats in an aqueous chloride environment. *Thin Solid Films* 2008;516(16):5700–5.
- [84] Souza V, Neville A. Linking electrochemical corrosion behaviour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC-CrNi and WC/CrC-CoCr). *Materials Science and Engineering A* 2003;352(1-2):202–11.
- [85] Souza V, Neville A. Corrosion and synergy in a WC-Co-Cr HVOF thermal spray coating - Understanding their role in erosion-corrosion degradation. *Wear* 2005;259(1-6):171–80.
- [86] Kellner F. Korrosionsverhalten und –mechanismen von Hartmetallen mit unterschiedlicher mikrostruktureller Längenskala;2010.
- [87] Wang L-J, Qiu P-X, Liu Y, Zhou W-X, Gou G-Q, Chen H. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings containing metallic binders in saline environment. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2013;23(9):2611–7.
- [88] Basak AK, Celis J-P, Ponthiaux P, Wenger F, Vardavoulias M, Matteazzi P. Effect of nanostructuring and Al alloying on corrosion behaviour of thermal sprayed WC-Co coatings. *Materials Science and Engineering: A* 2012;558:377–85.
- [89] Tillmann W, Baumann I, Hollingsworth PS, Hagen L. Sliding and Rolling Wear Behavior of HVOF-Sprayed Coatings Derived from Conventional, Fine and Nanostructured WC-12Co Powders. *Journal of Thermal Spray Technology* 2014;23(1):262–80.

- [90] Wu X, Guo Z-M, Wang H-B, Song X-Y. Mechanical properties of WC–Co coatings with different decarburization levels. *Rare Metals* 2014;33(3):313–7.
- [91] Thakur L, Arora N. A study on erosive wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings. *Journal of Mechanical Science and Technology* 2013;27(5):1461–7.
- [92] Mahdipoor MS, Tarasi F, Moreau C, Dolatabadi A, Medraj M. HVOF sprayed coatings of nano-agglomerated tungsten-carbide/cobalt powders for water droplet erosion application. *Wear* 2015;330-331:338–47.
- [93] Lima MM, Godoy C, Modenesi PJ, Avelar-Batista JC, Davison A, Matthews A. Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC-Co thermally sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology* 2004;177-178:489–96.
- [94] Murugan K, Ragupathy A, Balasubramanian V, Sridhar K. Optimizing HVOF spray process parameters to attain minimum porosity and maximum hardness in WC–10Co–4Cr coatings. *Surface and Coatings Technology* 2014;247:90–102.
- [95] Gong T, Yao P, Zuo X, Zhang Z, Xiao Y, Zhao L et al. Influence of WC carbide particle size on the microstructure and abrasive wear behavior of WC–10Co–4Cr coatings for aircraft landing gear. *Wear* 2016;362-363:135–45.
- [96] Karimi A, Verdon C, Martin JL, Schmid RK. Slurry erosion behaviour of thermally sprayed WC-M coatings. *Wear* 1995;186-187(PART 2):480–6.
- [97] Chitrakar S, Neopane HP, Dahlhaug OG. Study of the simultaneous effects of secondary flow and sediment erosion in Francis turbines. *Renewable Energy* 2016;97:881–91.
- [98] Höhle H-M, Nestler MC. Surfaces for longer life and higher energy efficiency: The benefits of thermal-sprayed coatings in water turbines. *Sulzer Technical Review* 2011(3).
- [99] Mann BS, Arya V. Abrasive and erosive wear characteristics of plasma nitriding and HVOF coatings: their application in hydro turbines. *Wear* 2001;249:354–60.
- [100] Kumar Goyal D, Singh H, Kumar H, Sahni V. Slurry erosion behaviour of HVOF sprayed WC–10Co–4Cr and Al₂O₃+13TiO₂ coatings on a turbine steel. *Wear* 2012;289:46–57.
- [101] Taillon G, Pougoum F, Lavigne S, Ton-That L, Schulz R, Bousser E et al. Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings. *Wear* 2016;364-365:201–10.
- [102] Morales B AM, Pachón IF, Loboguerrero U J, Medina JA, Escobar G JA. Development of a test rig to evaluate abrasive wear on Pelton turbine nozzles. A case study of Chivor Hydropower. *Wear* 2017;372-373:208–15.
- [103] Kumar RK, Kamaraj M, Seetharamu S, Pramod T, Sampathkumaran P. Effect of Spray Particle Velocity on Cavitation Erosion Resistance Characteristics of HVOF and HVOF Processed 86WC-10Co4Cr Hydro Turbine Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology* 2016;25(6):1217–30.
- [104] Gray DM, Anand K, Nelson WA, Anuemo H, Demers A, Rommetveit O. US000007431566X620090331(U.S. Pat. No. 7,141,110); 2008 (accessed January 16, 2017).
- [105] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Deckerov SA, Eriksson G, Gheribi AE et al. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad* 2016;54:35–53.

- [106] Cheary RW, Coelho AA, Cline JP. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 2004;109(1):1–25.
- [107] Pawley GS. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J Appl Crystallogr* 1981;14(6):357–61.
- [108] Pötschke J, Säuberlich T, Vornberger A, Meese-Marktscheffel JA. Solid state sintered nanoscaled hardmetals and their properties. *Int. J. Refract. Met. H.* 2018;72:45–50.
- [109] Quinn GD. Fracture Toughness of Ceramics by the Vickers Indentation Crack Length Method: A Critical Review. In: Zhu D, Lara-Curzio E, Salem JA, editors. *Mechanical properties and performance of engineering ceramics and composites III: A collection of papers presented at the 31st International Conference on Advanced Ceramics and Composites, January 21-26, 2007, Daytona Beach, Florida.* Hoboken, N.J: Wiley-Interscience; 2008, 45–62.
- [110] Fargas G, Müller CM, Sosa D, Tarragó J, Tarrés E, Fair J et al. Influence of the microstructure on corrosion induced damage of WC-Co cemented carbides. *Powder Metallurgy* 2020;63(3):174–9.
- [111] Stecher P, Benesovsky F, Nowotny H. Untersuchungen im System Chrom-Wolfram-Kohlenstoff. *Planseeberichte für Pulvermetallurgie* 1964(12):89–95.
- [112] Kieffer R, Schwarzkopf P. *Hartstoffe und Hartmetalle.* Vienna, s.l.: Springer Vienna; 1953.
- [113] Pötschke J, Michaelis A. *Gefügeausbildung und Eigenschaften von nanoskaligen binderfreien Hartmetallen.* Dissertation.