

Optische Oberflächencharakterisierung von plasmagespritzten stochastischen Strukturen

Optical characterization of the surface of plasma sprayed stochastic structures

C. Hübsch¹, M. Erne¹, K. Möhwald¹, Fr.-W. Bach¹, M. Bretschneider², M. Kästner², E. Reithmeier²

In diesem Beitrag wird die Erzeugung von Oberflächen mit stochastisch verteilten Mikrostrukturen durch thermisches Spritzen mit unterschiedlichen Prozessparametern beschrieben. Diese Oberflächen werden mit einem optischen Rauheitsmessgerät flächenhaft erfasst und weiterverarbeitet, so dass jede einzelne Struktur identifiziert wird. Aus diesen Daten werden Kenngrößen, wie die Fläche, das Volumen und die Tiefe der Strukturen, ebenso wie verschiedene Porositäten berechnet. Aus diesen Ergebnissen wird eine Korrelation von Spritzparametern und Oberflächenkennwerten erstellt. Außerdem werden tribologische Experimente mit den Oberflächen durchgeführt und der gemessene Reibwert mit der Fläche, der Tiefe und der mittleren Rauheit abseits der Strukturen korreliert.

Schlüsselwörter: Mikrostrukturierung / thermisches Spritzen / Tribologie / Rauheitsmessung / funktionelle Strukturkenngrößen

In this paper microstructures have been produced with a stochastic distribution by a thermal spraying process with different process parameters. An optical roughness measurement device has been used to measure these microstructures. Afterwards the measurement data is processed in order to identify each microstructure. Using this data several characteristics like the area, the volume and the depth of the microstructures as well as several porosities have been computed. These characteristics could be correlated to the process parameters. Furthermore, tribological experiments have been conducted with these surfaces and additional correlations between the friction value and the characteristics area, depth and the average roughness besides the structures have been performed.

Keywords: microstructuring / thermal spraying / tribology / roughness measurement / functional characteristics

1 Einleitung

Beschichtungsverfahren finden heutzutage ein breites Anwendungsgebiet. Der Schutz vor Verschleiß und Korrosion zählen dabei zu den wichtigsten Anwendungsfeldern und findet insbesondere dort Einsatz, wo hohe Leistung auf engem Raum erforderlich ist. Die thermische Spritztechnik bietet dafür eine breite Auswahl an Spritzwerkstoffen und Substraten. Für den Einsatz als Verschleißschutz sind die Zusammensetzung, die Oberflächentopografie und die Haftung auf dem Substrat entscheidend [1]. Zur Anwendung bei thermo-mechanisch hoch beanspruchten Oberflächen, wie z. B. in der Zylinderbohrung im Automobil-

motor, kann eine Oberfläche mit Kavitäten die Reibung zwischen Zylinder und Kolben verringern, da das eingesetzte Schmieröl in den Kavitäten (Näpfe) gespeichert wird und es zur Ausbildung eines hydrodynamischen Druckes beitragen kann, der die Gleitpartner voneinander trennt [2]. Eine ausführliche Charakterisierung der Oberfläche, wie die Ermittlung der Porosität, Rauheit und Tiefe der Strukturen, ist dabei von besonderer Bedeutung.

Im Rahmen der DFG-Forschergruppe 576 wird der Einfluss von Mikrostrukturen in Oberflächen auf tribologische Eigenschaften untersucht. In vorangegangenen Arbeiten sind bereits Untersuchungen zur optimalen Napf-Querschnittsgeometrie für deterministische Strukturen durchgeführt worden [3]. Die deterministischen Strukturen können über einen Mikrozerspanprozess definiert in die Oberfläche eingebracht werden. Bei durch thermisches Spritzen aufgebrachtene Porositätsstrukturen handelt es sich hingegen um stochastische Strukturen, deren Napf-Querschnittsgeometrie durch systematisches Variieren der Spritzparameter verändert werden soll [4]. Oftmals werden Porosität und andere beschreibende Oberflächenparameter mit Hilfe

¹ Leibniz Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde, Garbsen

² Leibniz Universität Hannover, Institut für Mess- und Regelungstechnik, Hannover

Korrespondenz Autor: C. Hübsch, Leibniz Universität Hannover, Institut für Werkstoffkunde, An der Universität 2, D-30823 Garbsen
E-Mail: huebsch@iw.uni-hannover.de

einer quantitativen Bildanalyse von metallografischen Schliffen oder rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt [5]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass unter anderem oxidierte Partikel als Poren erkannt werden, und durch den Querschliff nur ein kleiner Teil der gesamten Oberfläche überhaupt erfasst wird. Deshalb werden die Proben mit einem optischen Rauheitsmessgerät flächenhaft und die gesamten stochastischen Strukturen auf der Oberfläche erfasst. Die Messdaten werden mit einem Segmentierungsverfahren weiterverarbeitet, so dass die einzelnen Strukturen identifiziert und mit Kenngrößen charakterisiert werden können. Hauptziel dieser Untersuchung ist die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Spritzparameter auf die Oberflächenausbildung und deren Wirkung auf die tribologischen Eigenschaften.

1.1 Aufbringen stochastischer Strukturen mittels atmosphärischen Plasmaspritzens

Es wurden zwei unterschiedliche Eisenbasis-Spritzschichten untersucht. Je ein FeCr13- und FeMo50-Spritzzusatzwerkstoff wurden durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) auf X153CrMoV12-Rundproben (\varnothing 10 mm) aufgebracht. Die Beschichtung erfolgte mit einem F-4-Brenner (Sulzer Metco AG, Wohlen/Schweiz). Als Prozessgas wurde ein Argon/Wasserstoff-Gemisch und als Pulverfördergas Argon verwendet. Zur Kühlung wurde Druckluft (8 bar) aus 4 Düsen verwendet. Um jeweils eine unterschiedliche Porosität der Schicht zu erstellen, wurden die Parameter Spritzabstand, Stromstärke und Gasvolumenstrom systematisch variiert. Die einzelnen Parameter sind in *Tab. 1* aufgeführt. Das FeMo50-Pulver ist eine Pulvermischung aus 50% Eisen (Fe) und 50% Molybdän (Mo) in einer Pulverfraktion von $-45+15 \mu\text{m}$, das FeCr13-Pulver ist ein legierter Stahl mit 13% Chrom in einer Pulverfraktion von $-45+15 \mu\text{m}$.

Tabelle 1: Probenübersicht mit verwendeten Spritzparametern für FeCr13 und FeMo50

Table 1: FeCr13 and FeMo50 samples and used spraying parameters

Probe	Spritzabstand (mm)	Stromstärke (A)	Argon (NLPM)	Wasserstoff (NLPM)
01	90	400	30	8
02	90	500	35	10
03	90	600	40	12
04	120	400	35	12
05	120	500	40	8
06	120	600	30	10
07	150	400	40	10
08	150	500	30	12
09	150	600	35	8

1.2 Werkstoffkundliche Charakterisierung der Spritzschichten

Im Anschluss an den Spritzprozess wurden die Proben geschliffen und auf eine mittlere Rauheit von ca. $0,1 \mu\text{m}$ poliert und nachfolgend analytisch untersucht. Die verwendeten Analysemethoden sind in *Tabelle 2* aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Analytik

Table 2: Overview of used analytics

Analysemethode	Gerät
Rasterelektronenmikroskopie	Leo 1455VP, Fa. Zeiss, Oberkochen
Röntgendiffraktometrie	Philips PW1830/40 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung), Almelo, Niederlande
Elektronenstrahlmikroanalyse	JXA-8900R, Fa. Jeol, Eching b. München

Die tribologischen Untersuchungen wurden in Pin-on Disc-Anordnung mit einem Tribometer TRM 5000 (Wazau Mess- und Prüfsysteme GmbH, Berlin) bei Kräften von 100 N, 200 N, 300 N und 400 N bei 90°C und 120°C in synthetischem Motoröl 10 W/30 gegen einen Graugusskörper durchgeführt. Die verwendeten Kräfte entsprechen Flächenpressungen von 1,25 MPa, 2,5 MPa, 3,75 MPa und 5 MPa. Der Prüfkörper wies einen Durchmesser von 10 mm auf und wurde schwimmend gelagert gegen den Graugusskörper in einem Radius von 30 mm gepresst. Der Versuchsablauf entsprach einer Rampe mit einer Beschleunigung in 0,2 min auf 2546 U/min und einem sukzessiven Abbremsen auf 0 U/min in 7,0 min. Als Referenzmaterial wurde ein X153CrMoV12-Stahl verwendet, der auch als Substrat für die Spritzschichten verwendet wurde. Die mittlere Rauheit (R_a) der Referenzprobe nach dem Schleifen und Polieren wurde mittels eines konfokalen Lasermikroskops (VK 9710, Fa. Keyence, Neu-Isenburg) gemessen und betrug ca. $0,4 \mu\text{m}$.

2 Ergebnisse

2.1 Mikrostruktur

Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist zu erkennen, dass eine Variierung der Spritzparameter einen Einfluss auf die Mikrostruktur der Schichten hat. In *Bild 1a*) und *b*) sind Backscattered electron (BSE) REM-Aufnahmen von zwei unterschiedlichen FeCr13-Spritzschichten gezeigt. Es ist festzustellen, dass das Ändern der Spritzparameter zur unterschiedlichen Ausbildung von porösen Strukturen und Oxiden führt. Die Oxide lassen sich anhand der Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop durch den dunkleren Kontrast im Vergleich zur Matrix erkennen. Der Vergleich zwischen FeCr13-01 und FeCr13-08 hinsichtlich des Auftretens von Oxiden zeigt bei Probe FeCr13-08, die mit einem Spritzabstand von 120 mm und einem Argongasvolumenstrom von 35 NLPM gespritzt wurde, hohe Oxidanteile, *Bild 1*. Probe FeCr13-01 zeigt bei einem Spritzabstand von 90 mm einen deutlich geringeren Anteil an Oxiden. Die Analyse der Oberflächenstrukturen (Poren) erfolgte über Weißlichtinterferometrie an der Oberfläche.

Die BSE-Aufnahmen der FeMo50-Schichten zeigen, dass die Schicht aus zwei Phasen besteht, da deutliche Kontrastunterschiede vorliegen, *Bild 2*. Helle Phasen stellen aufgrund des höheren Atomgewichtes im Gegensatz zu Eisen das Molybdän dar. Die Aufnahmen der Sekundärelektronen (SE) zeigen unterschiedliche Reliefs der Phasen, die aus den unterschiedlichen Härten beim Polieren während der Schliffpräparation resultie-

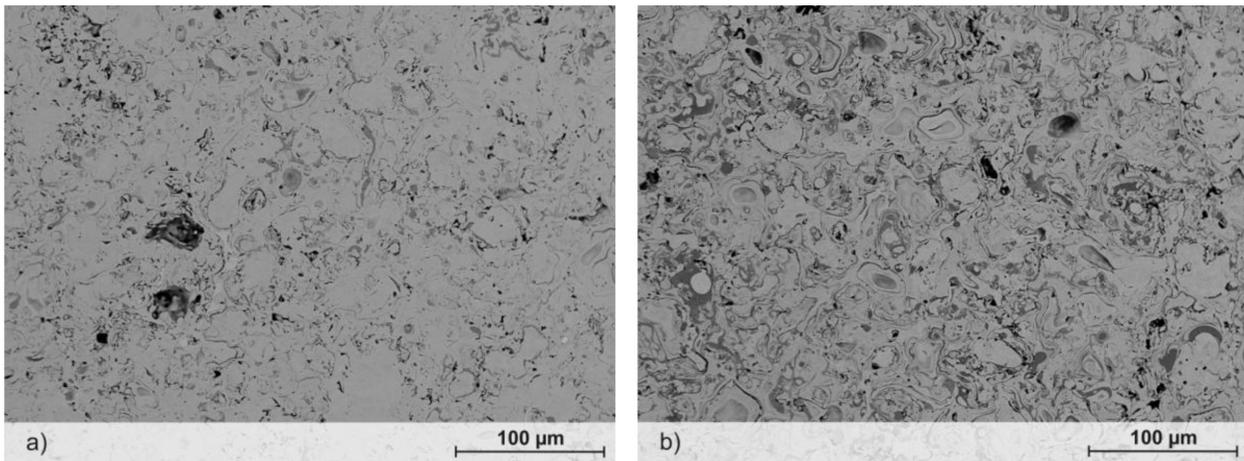


Bild 1. BSE-Aufnahmen von a) FeCr13-01 und b) FeCr13-08 Schliffen

Figure 1. BSE-images of a) FeCr13-01 and b) FeCr13-08 microsections

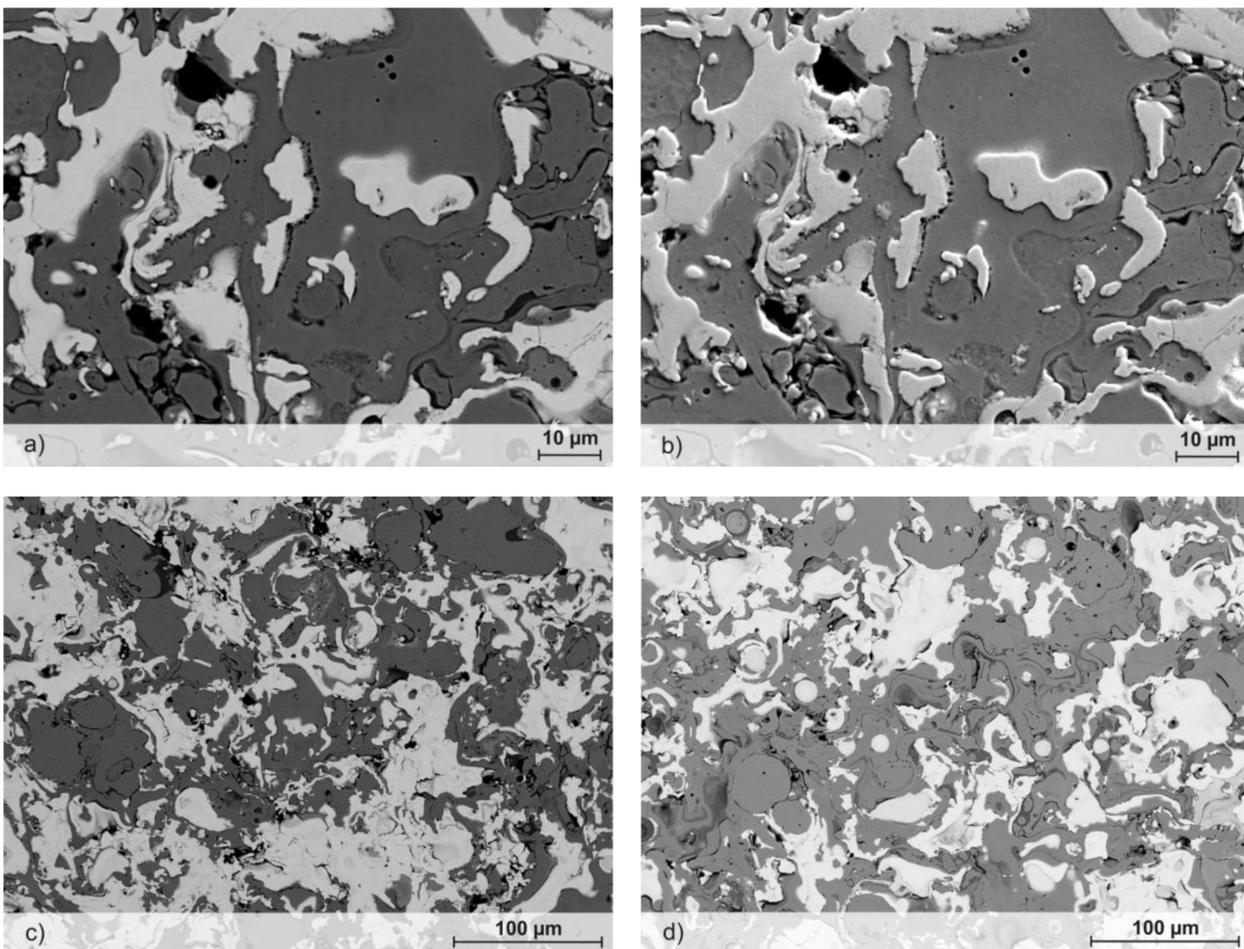


Bild 2. BSE-Aufnahmen von a) und c) FeMo50-01 und d) FeMo50-08 Schliffen. b) SE-Aufnahme von FeMo50-01 Schliff

Figure 2. BSE-images of a) and c) FeMo50-01 and d) FeMo50-08 microsections. b) SE-Aufnahme von FeMo50-01 microsection

ren. Das Eisen ist aufgrund der geringeren Härte weiter zurückgesetzt. Mit zunehmendem Spritzabstand treten in den Strukturen vermehrt nicht aufgeschmolzene Partikel auf, Bild 2d. Das vermehrte Auftreten von wiedererstarteten Molybdänpartikeln in

der Schicht bei zunehmendem Spritzabstand weist darauf hin, dass die Partikelgeschwindigkeit und Temperatur zu niedrig sind. Insbesondere die hohe Schmelztemperatur von Molybdän führt zu einer größeren Tendenz zum Wiedererstarren [6].

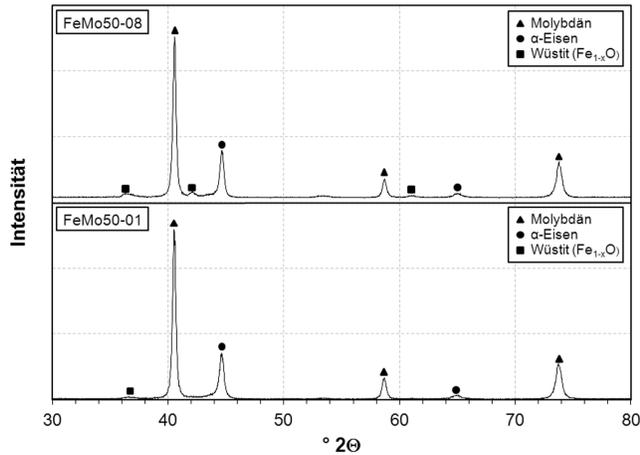


Bild 3. Röntgendiffraktogramme von FeMo50-01 und FeMo50-08

Figure 3. XRD profiles of FeMo50-01 and FeMo50-08

2.2 Phasenanalyse

Die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ergaben, dass es sich bei der Pseudolegierung FeMo50-Schicht um ein Phasengemisch handelt, das aus einzelnen Eisen- und Molybdän-Phasen zusammengesetzt ist. In *Bild 3* sind charakteristische Peaks von zwei FeMo50-Schichten für die reinen Phasen Eisen (45° und $65^\circ 2\theta$) und Molybdän (40° , 59° und $74^\circ 2\theta$) zu erkennen. Die XRD-Analysen wurden insbesondere hinsichtlich des Nachweises von Eisenoxiden durchgeführt, da vor allem das Wüstit (Fe_{1-x}O) als Festschmierstoff wirken kann [7-8]. Anhand der Untersuchungen an den FeMo50-Schichten konnte ein Auftreten von Wüstit (36° , 42° und $61^\circ 2\theta$) gezeigt werden. Im Vergleich der einzelnen Schichten ist zu erkennen, dass Schichten, die mit einem großen Spritzabstand gefertigt wurden, höhere Gehalte an Wüstit aufweisen. *Bild 3* zeigt den Vergleich der Diffraktogramme von FeMo50-01 und FeMo50-08. Die Peaks für Wüstit sind bei FeMo50-08 stärker ausgeprägt.

Die FeCr13-Schichten zeigen das Auftreten von Magnetit (Fe_3O_4). In *Bild 4* sind die Diffraktogramme von FeCr13-01 und FeCr13-08 gezeigt. Die Peaks von Magnetit finden sich bei 30° , 35° , 57° und $63^\circ 2\theta$. Vergleichbar mit den FeMo50-Proben zeigen die Proben mit hohem Spritzabstand höhere Gehalte an Eisenoxid.

2.3 Element-Mapping

Untersuchungen mit der ESMA bestätigen das Ergebnis der Phasenanalytik mittels XRD an FeMo50-Schichten. Das *Bild 5* zeigt ein Element-Mapping einer FeMo50-Probe. Die Bereiche in denen das untersuchte Element nicht vorliegt sind schwarz gekennzeichnet. Dadurch ist beim Vergleich des Eisen- und Molybdän-Mappings eine deutliche Separierung der beiden Phasen zu erkennen. Das Mapping von Sauerstoff dokumentiert, dass nur das Eisen teilweise oxidiert ist, *Bild 5d*.

Die ESMA-Messungen an FeCr13-Schichten zeigen eine homogene Verteilung von Eisen (Fe) und Chrom (Cr). Wie bei den FeMo50-Schichten ist das Eisen an der Oberfläche teilweise oxidiert.

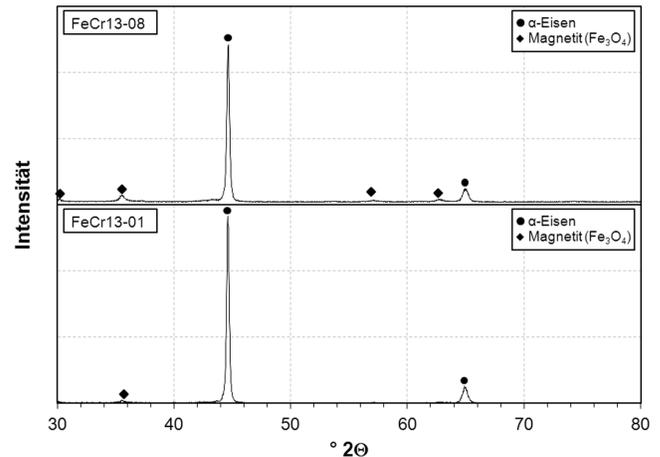


Bild 4. Röntgendiffraktogramme von FeCr13-01 und FeCr13-08

Figure 4. XRD profiles of FeCr13-01 and FeCr13-08

2.4 Tribologie

Die tribologischen Ergebnisse zeigen, dass die thermisch gespritzten Schichten im Vergleich zur Referenzprobe (X153CrMoV12) geringere Reibkräfte aufweisen. Sowohl der minimale Reibwert μ_{\min} als auch die Geschwindigkeit, bei der der minimale Reibwert μ_{\min} gemessen wird, sind niedriger als die Referenz. Das Reibwertverhalten der Schichten ist abhängig von Temperatur und Druck. *Bild 6a* und *b*) zeigen exemplarisch den Bereich der Stribeckkurven von FeCr13- und FeMo50-Schichten. Die Kurven der einzelnen Schichten liegen in einem begrenzten Intervall und sind hier als graues Band dargestellt.

3 Messen und Auswerten der Oberflächen mit optischer Rauheitsmesstechnik

3.1 Rauheitsmesstechnik

Um Erkenntnisse über den Einfluss der Mikrostrukturen, im Besonderen ihrer Geometrie, Größe und Anordnung, auf die tribologische Eigenschaften einer Oberfläche zu gewinnen, ist es erforderlich, die Mikrostrukturen dreidimensional zu messen, sowie anhand geeigneter Kenngrößen zu charakterisieren.

Hierfür werden die thermisch gespritzten Schichten mit optischen Rauheitsmessgeräten gemessen. Optische Rauheitsmessgeräte nutzen, je nach Typ, verschiedene Lichteigenschaften, wie die Interferenzfähigkeit, aus und messen im Gegensatz zu taktilen Rauheitsmessgeräten, wie Tastschnittgeräten, berührungslos. Die besonderen Vorteile sind der berührungslose Messvorgang sowie die kurze Messzeit, besonders wenn flächenhafte messende Messgeräte wie das Weißlichtinterferometer Wyco NT 1100 der Firma Veeco verwendet werden. Bei diesem Messgerät lassen sich durch unterschiedliche Objektive sowohl das Messfeld als auch die Auflösung an die Dimensionen des Messobjekts anpassen. Nach der Reinigung der Proben mit Reinigungsalkohol In diesem Fall ist mit der 20-fachen Vergrößerung gemessen worden, was einer Messfläche von $0,28 \text{ mm}^2$ pro Messung entspricht, *Bild 7* und *Bild 8*.

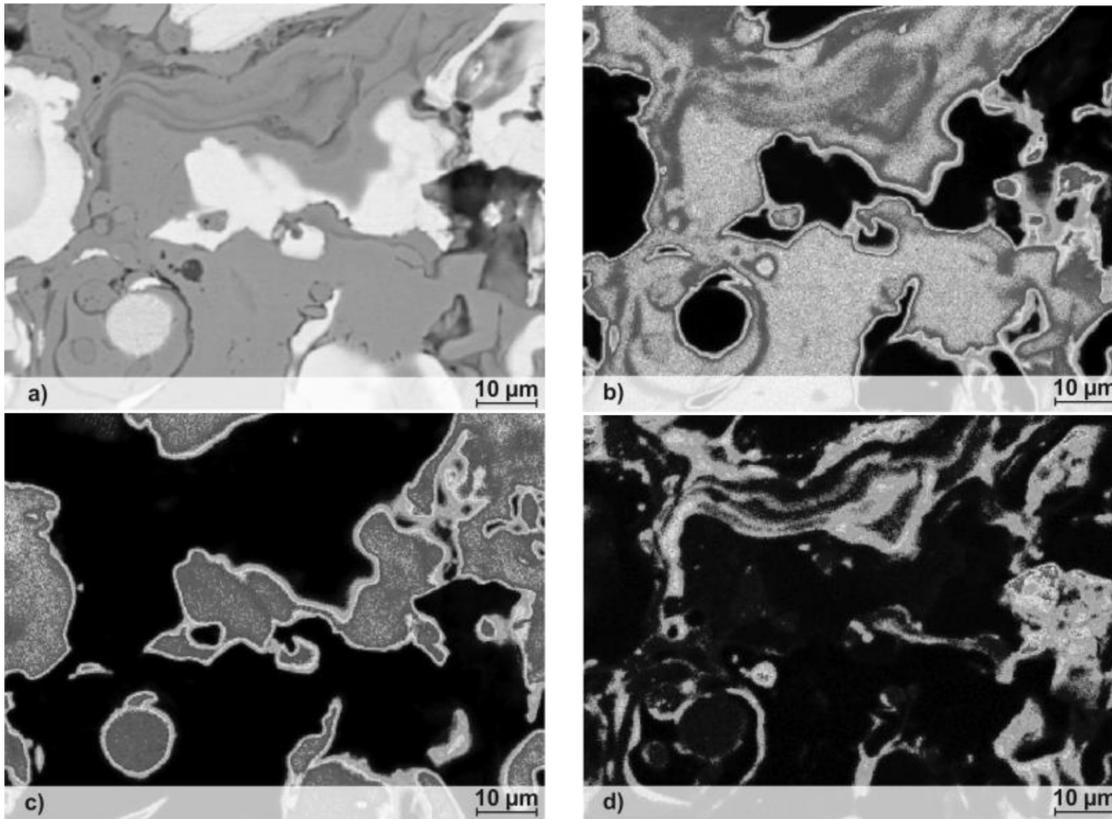


Bild 5. Elementmapping einer FeMo50-Schicht. a) BSE-Aufnahme von FeMo50 b) Eisen-Verteilung c) Molybdän-Verteilung d) Sauerstoff-Verteilung

Figure 5. Element mapping of a FeMo50 deposit. a) BSE-image of FeMo50 b) iron distribution c) molybdenum distribution d) oxygen-distribution

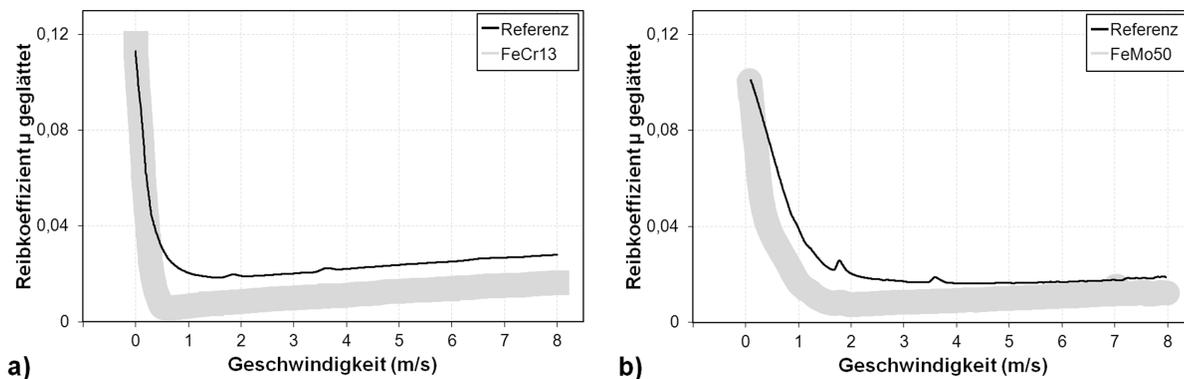


Bild 6. Stribeckkurven von a) FeCr13- und b) FeMo50-Schichten bei 90 °C und 300 N

Figure 6. Stribeck curve of a) FeCr13 and b) FeMo50 deposit at 90 °C and 300 N

3.2 Vorverarbeitung der Rauheitsmessdaten

Nach erfolgter Messung liegen die Höheninformationen digital vor. Vor der eigentlichen Auswertung ist es erforderlich, die Messdaten zunächst vorzuverarbeiten. Es können beispielsweise Fehlstellen vorhanden sein, an denen keine Höheninformation verfügbar ist. Eine Ursache hierfür ist beispielsweise eine zu geringe Lichtreflexion vom Messobjekt zum Messgerät. Diese

Fehlstellen werden durch angepasste Interpolationsverfahren mit Hilfe der umliegenden Messdaten berechnet.

Ein weiterer Vorverarbeitungsschritt ist die dreidimensionale Ausrichtung der Messdaten. Dieser Schritt ist erforderlich, da bei der Messung nur relative und keine absoluten Höheninformationen erfasst werden. Weil die Mikrostrukturen zunächst auf planen Flächen eingebracht werden, wird eine Ebenenein-

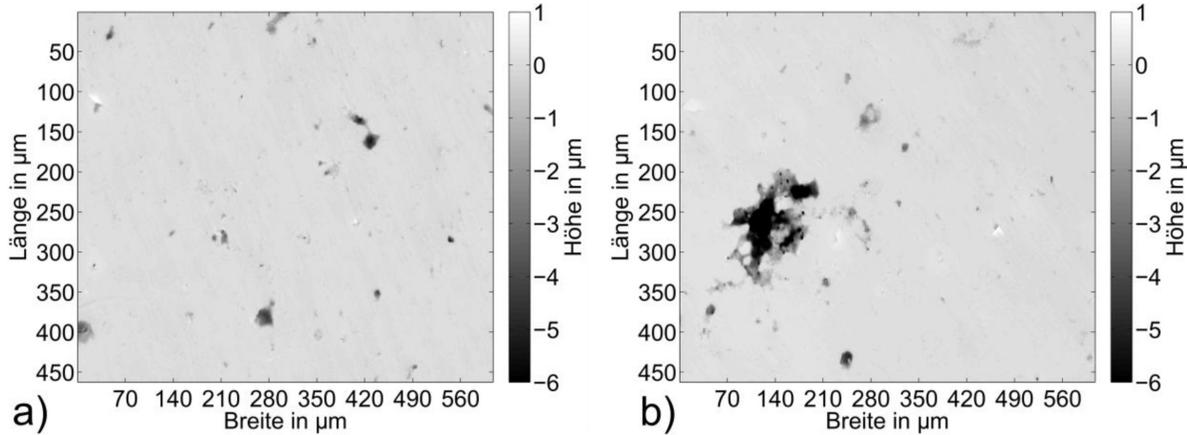


Bild 7. Rauheitsmessungen von FeCr13-Proben und Kennwerte für Porositäten: a) $A_v = 1,57\%$ und $V_{v,sp} = 2,81$; b) $A_v = 4,94\%$ und $V_{v,sp} = 15,36 \mu\text{m}$.

Figure 7. Roughness measurements of FeCr13 samples and porosity characteristics: a) $A_v = 1.57\%$ and $V_{v,sp} = 2.81$; B) $A_v = 4.94\%$ and $V_{v,sp} = 15.36 \mu\text{m}$.

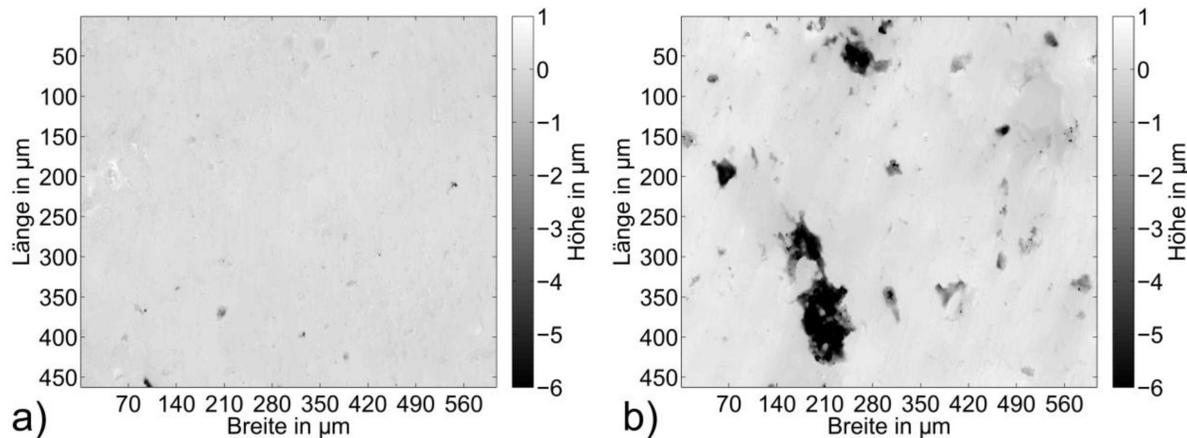


Bild 8. Rauheitsmessungen von FeMo50-Proben und Kennwerte für Porositäten: a) $A_v = 0,39\%$ und $V_{v,sp} = 0,5$; b) $A_v = 10,76\%$ und $V_{v,sp} = 28,31 \mu\text{m}$.

Figure 8. Roughness measurements of FeMo50 samples and porosity characteristics: a) $A_v = 0.39\%$ and $V_{v,sp} = 0.5$; b) $A_v = 10.76\%$ and $V_{v,sp} = 28.31 \mu\text{m}$.

passung durchgeführt und die unstrukturierte Fläche als sogenannte Bezugsebene definiert.

3.3 Segmentieren der Rauheitsmessdaten

Nach der Messdatenvorverarbeitung können die Eigenschaften der Mikrostrukturen ausgewertet werden. Dazu müssen die einzelnen Strukturen zunächst durch ein Segmentierungsverfahren detektiert und von der restlichen Fläche abgegrenzt werden. Als Segmentierungsverfahren wird die Wasserscheidentransformation verwendet, die die Messdaten von der tiefsten Stelle an mit fiktivem Wasser flutet und stufenweise den Wasserstand erhöht [9–10]. Wenn die Strukturen komplett überflutet sind, treffen die Wasseransammlungen mehrerer Strukturen aufeinander. Hier werden nun Wasserscheiden zum Abgrenzen errichtet. Diese Wasserscheiden segmentieren die Messdaten und grenzen die Strukturen untereinander ab. In *Bild 9* sind die erkannten Strukturen dargestellt.

3.4 Berechnen von strukturorientierten Kenngrößen

Mit der Segmentierung liegen die Messdaten \mathbf{M} der einzelnen Strukturen \mathbf{R} vor. Für diese Strukturen werden die folgenden Kenngrößen bestimmt. Eine Übersicht über die Kenngrößen findet sich in *Tabelle 3*.

3.4.1 Fläche

Die projizierte Fläche A_p ist die Fläche der Struktur in der Draufsicht, *Bild 7* und *Bild 8*. Diese wird durch die Summe der Anzahl der Elemente der Struktur \mathbf{R} mit der Multiplikation der Größe der einzelnen Messpunkte in y - und x -Richtung bestimmt:

$$A_p = \sum_{x,y} |R_i| \cdot x_{\text{Auflösung}} \cdot y_{\text{Auflösung}} \quad (1)$$

3.4.2 Volumen

Das Volumen V berechnet sich aus den Höhenwerten M_{R_i} der zur Struktur zugehörigen Werte. Da die Höhenwerte der Struk-

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Kenngrößen zur Beschreibung der Strukturen

Table 3: Overview of the characteristics used for the structures

Abkürzung	Beschreibung
A_p	projizierte Fläche
t	Tiefe
R_a	mittlere Rauheit
A_v	flächenhafte Porosität
$V_{V,sp}$	volumenhafte spezifische Porosität

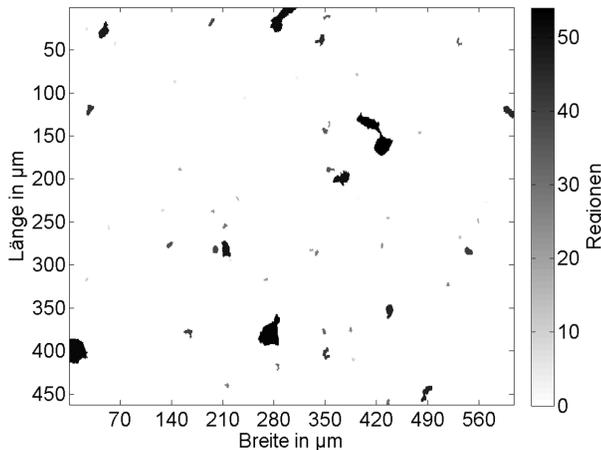


Bild 9. durch die Segmentierung erkannte Strukturen auf der Messung von Bild 7a)

Figure 9. The segmentation process finds the structures within the measurement of Figure 7a)

tur definitionsgemäß negativ sind, wird der Betrag der Höhenwerte gewählt:

$$V = \sum_{x,y} |M_{R_i}| \cdot x_{\text{Auflösung}} \cdot y_{\text{Auflösung}} \quad (2)$$

3.4.3 Tiefe

Die Tiefe t ist die tiefste Stelle der Struktur. Diese lässt sich folgendermaßen bestimmen.

$$f = \min(M_{R_i}) \quad (3)$$

3.4.4 Mittlere Rauheit

Da die stochastischen Strukturen nur einen kleinen Anteil an der Gesamtoberfläche haben (vergleiche die Porositäten im nächsten Abschnitt), kann die mittlere Rauheit R_a abseits der Strukturen eine Relevanz haben. Diese Fläche abseits der Strukturen ist die Lauffläche und kann je nach Produktionsparametern und Nachbearbeitung eine andere Beschaffenheit haben. Diese wird wie die mittlere Rauheit für alle Messdaten M berechnet, bei denen die Strukturen mit einer Regionen-Bitmaske mit 1-R ausgeblendet werden:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum^n M \cdot (1 - R) \quad (4)$$

3.4.5 Porositäten

Porositäten werden bei thermisch gespritzten Schichten häufig berechnet. In der Regel wird hierzu ein Querschliff durchgeführt und daraus die Porosität berechnet, was aber nur einen kleinen Anteil an der Gesamtoberfläche umfasst. In dieser Arbeit werden die Porositäten wie die anderen Kenngrößen aus den Rauheitsmessdaten gewonnen.

Die flächenhafte Porosität A_v setzt die von allen n Strukturen eingenommene Fläche in das Verhältnis zu der gesamten Messfläche:

$$A_v = \frac{\sum_{i=1..n} A_{P_i}}{x_{\text{Auflösung}} \cdot x_{\text{Anzahl}} \cdot y_{\text{Auflösung}} \cdot y_{\text{Anzahl}}} \quad (5)$$

Weiterhin wird die volumenhafte spezifische Porosität $V_{V,sp}$ bestimmt, die das Volumen aller Poren ins Verhältnis zur der Messfläche setzt. Diese Kenngröße ist im Gegensatz zu der flächenhaften Porosität A_v nicht einheitslos, sondern hat eine metrische Einheit:

$$V_{V,sp} = \frac{\sum_{i=1..n} V_i}{x_{\text{Auflösung}} \cdot x_{\text{Anzahl}} \cdot y_{\text{Auflösung}} \cdot y_{\text{Anzahl}}} \quad (6)$$

In Bild 7 und Bild 8 sind vier Messungen der Proben abgebildet. In der jeweiligen linken Abbildung ist eine Messung mit geringer Porosität und in der rechten mit großer Porosität zu sehen. Die flächenhafte Porosität A_v hat im Mittel 0,5%–2%, die volumenhafte spezifische Porosität hat Werte von $V_{V,sp} = 0,8$ – $3 \mu\text{m}$. In der folgenden Tabelle sind die Oberflächenkennwerte aller Proben beider Schichtmaterialien aufgelistet.

3.5 Einfluss der Messfeldgröße

Nach dem Durchführen der Bezugsebenenbestimmung und dem Bestimmen der Kennwerte für alle erkannten Strukturen, ist ersichtlich, dass es überwiegend kleine Strukturen gibt, was in den Histogrammen in Bild 10 zu sehen ist: Viele Strukturen haben eine Fläche von weit unter $100 \mu\text{m}^2$. Große Strukturen ab $100 \mu\text{m}^2$ sind selten. Außerdem fällt an dem Diagramm in Bild 10 a) auf, dass die Verteilung nicht sehr durchgängig ist, weil sich auf einer Messfläche einer Messung von nur $280 \mu\text{m}^2$ auch nur eine begrenzte Anzahl von Strukturen befinden können.

Aus diesem Grund müssen mehrere Messungen an einer Probe durchgeführt werden. In Bild 10 sind die Histogramme von einer unterschiedlichen Anzahl von Messungen dargestellt. Es ist hierbei ersichtlich, dass bei einer höheren Anzahl von Messungen der Verlauf des Histogramms gleichmäßiger wird, nur wachsen natürlich die Anzahl der Strukturen und die Anzahl der Strukturen mit unterschiedlich großer Fläche. So ist in Bild 10 c) erkennbar, dass eine geringe Anzahl an Strukturen mit einer Fläche von mehr als $200 \mu\text{m}^2$ gibt. Der qualitative Verlauf in Form einer exponentiellen Funktion bleibt weiterhin bestehen. Aus diesem Grund ist jede Probe mit den gleichen Produktionsparametern an zufällig gewählten Stellen 90-mal gemessen worden, was einer gesamten Messfläche von $25,25 \text{ mm}^2$ entspricht. Da die Mikrostrukturen stochastisch geformt und auch verteilt sind, ist die relative Position der Messfelder zueinander unwichtig und eine besondere Planung der Messpositionen wie [11] sie vorschlägt, nicht nötig.

Tabelle 4: Oberflächenkennwerte der Spritzschichten**Table 4:** Surface properties of sprayed coatings

	t (μm)	V (μm ³)	A _p (μm ²)	Av (%)	V _{v,SP} (μm)	R _a (μm)
FeCr13-01	19,55	111,93	66,50	1,22	0,02	0,01
FeCr13-02	19,20	82,21	58,65	0,82	0,01	0,01
FeCr13-03	19,55	102,16	77,07	0,93	0,01	0,01
FeCr13-04	19,38	99,75	68,75	1,07	0,02	0,01
FeCr13-05	17,90	66,32	61,73	0,69	0,01	0,01
FeCr13-06	20,28	89,07	68,18	1,06	0,01	0,01
FeCr13-07	19,15	63,08	50,30	0,63	0,01	0,01
FeCr13-08	21,73	153,02	97,41	1,59	0,02	0,02
FeCr13-09	20,26	88,70	60,56	1,20	0,02	0,01
FeMo50-01	22,94	94,04	64,38	1,92	0,03	0,02
FeMo50-02	21,28	97,72	74,22	1,98	0,03	0,02
FeMo50-03	19,01	80,15	64,83	1,19	0,01	0,01
FeMo50-04	21,18	126,77	94,98	1,55	0,02	0,02
FeMo50-05	21,45	72,70	55,52	1,35	0,02	0,01
FeMo50-06	19,68	106,74	87,99	1,66	0,02	0,02
FeMo50-07	18,89	78,82	72,23	1,97	0,02	0,02
FeMo50-08	20,59	162,33	112,60	3,42	0,05	0,04
FeMo50-09	20,68	100,23	80,03	2,06	0,03	0,02

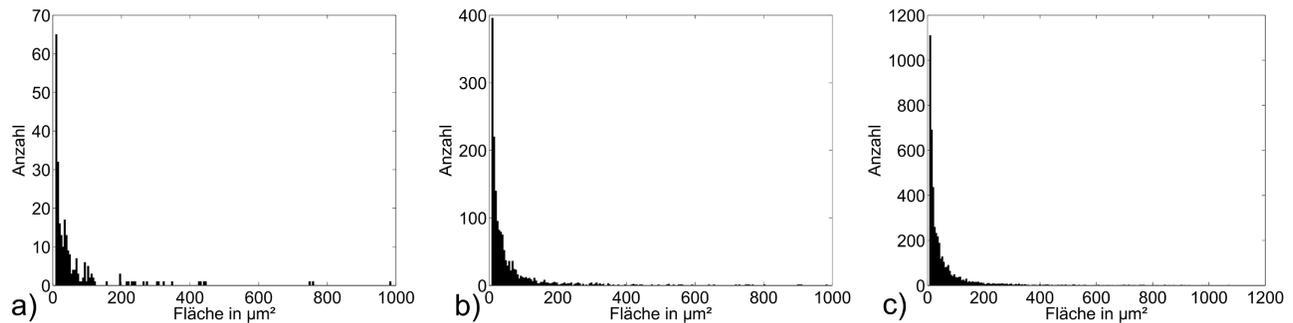


Bild 10. Histogramm des Kennwertes Fläche A_p einer FeCr13-Probe bei unterschiedlicher Anzahl von Messungen und somit akkumuliertem Messfeld: 5 Messungen und Messfeldgröße von 1,4 mm² (a)), 30 Messungen und Messfeldgröße von 8,42 mm² (b)) und 90 Messungen und Messfeldgröße von 25,25 mm² (c)).

Figure 10. Histogram of the characteristic area A_p of a FeCr13 sample with a different amount of measurements and accumulated measuring fields: 5 measurement and measurement field of 1.4 mm² (a)), 30 measurements and measuring field of 8.42 mm² (b)) and 90 measurements and measurement field of 25.25 mm² (c)).

Der erste Eindruck, dass die Verteilung eine Exponential-Funktion sei, hat sich durch eine Einpassung bestätigt: In Bild 10 c) kann eine Einpassung in der Form

$$f(x) = 2143 \cdot e^{-0,065 \cdot x} \quad (7)$$

durchgeführt werden.

3.6 Kenngrößen-Kenngrößen-Diagramme

Der vorherige Abschnitt hat gezeigt, dass vor allem kleine stochastische Strukturen mit kleiner Tiefe, kleiner Fläche und kleinem Volumen vorhanden sind. Allerdings kann mit den Histogrammen nicht ausgesagt werden, ob die Strukturen eher flach oder tief sind. Dafür können die Kenngrößen zueinander mit Kenngrößen-Kenngrößen-Diagrammen in Relation gesetzt werden.

In Bild 11 sind diese drei Kenngrößen in drei Diagrammen zueinander in Beziehung gesetzt: Jeder Punkt ist eine Kenngrö-

ßen-Kenngrößen-Kombination einer Struktur einer Probe mit einer bestimmten Produktions-Parameter-Kombination. Da diese Kenngrößen aus einer Vielzahl von Messungen mit entsprechend vielen Strukturen bestehen, befinden sich in jedem Diagramm mehrere tausend Punkte. Allerdings sind bei weitem nicht so viele Punkte zu erkennen, da viele Strukturen eine geringe Tiefe und Fläche sowie in geringes Volumen haben und sich somit viele Punkte überlagern. Der Großteil der Strukturen hat eine Tiefe unterhalb von 3 μm, eine Fläche unterhalb von 50 μm² und ein Volumen unterhalb vom 50 μm³. Die Verteilung dieser Punkte ist keilförmig und bei steigendem Wert der Kenngrößen nimmt die Punktdichte ab. Dabei ist die Verteilung dieser Punkte wie auch die Verteilung der Strukturen auf der Probenoberfläche stochastisch. An dem Flächen-Volumen-Diagramm ist ein linearer Zusammenhang von Fläche und Volumen zu sehen. Diese Eigenschaften finden sich bei allen hergestellten Proben.

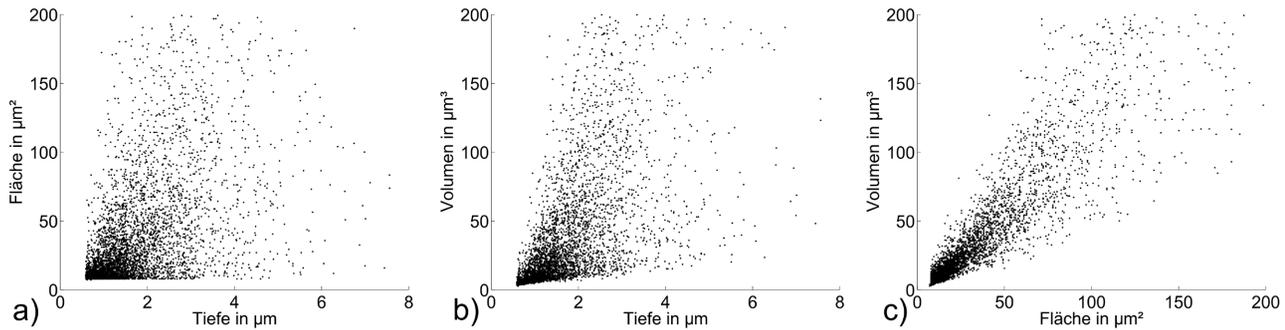


Bild 11. Vergleich von Kenngrößen-Kenngrößen-Diagrammen von allen Strukturen einer FeCr13-Probe

Figure 11. Several characteristic-characteristic-diagrams of all the structures of a FeCr13 sample

3.7 Abhängigkeit der Porosität von den Spritzparametern

Bei der Betrachtung der FeCr13- und FeMo50-Schichten mit der geringsten und höchsten Porosität ist zu erkennen, dass die Parameter Spritzabstand und Argongasvolumenstrom eine wesentliche Rolle spielen. Die Schichten die bei hohem Argongasvolumenstrom gespritzt wurden, weisen eine niedrige Porosität auf, während die Schichten, die mit hohem Spritzabstand und niedrigem Argongasvolumenstrom gespritzt wurden eine hohe Porosität aufweisen. Bei beiden Schichtmaterialien ist die Probe 08 die Schicht mit der höchsten Porosität, bei der ein großer Spritzabstand mit geringem Argongasvolumenstrom kombiniert ist. Die Proben mit der geringsten Porosität (FeCr13-07 und FeMo50-03) sind mit einem hohen Argongasvolumenstrom gespritzt worden.

3.8 Korrelation der Kennwerte mit Tribometerversuchen

In diesem Abschnitt werden die Zusammenhänge zwischen den Kenngrößen aus den Messdaten von strukturierten Proben und den Tribometerversuchen untersucht.

3.9 Kenngrößen-Reibwert-Diagramm

Aus einer üblichen Stribeckkurve wie *Bild 12 a)* ist es nicht mit einem Blick und objektiv möglich, einen Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Eigenschaften einer Probe und einer Verbesserung oder Verschlechterung des Reibwertes zu sehen. Deshalb wird zu den zwei Achsen der Stribeckkurve mit der Geschwindigkeit v und dem Reibwert μ eine weitere Achse mit der gemittelten Kenngröße wie die projizierte Fläche A_p hinzugefügt. *Bild 12 b)* zeigt diese zusätzliche Kenngrößenachse, wobei hierfür um die Ordinatenachse mit dem Reibwert μ gedreht wurde. Anhand dieser Darstellung fällt die Auswertung nicht leichter, deshalb wird nun weiter um die vertikale Achse gedreht und es werden nur diskrete Geschwindigkeiten betrachtet, *Bild 12 c)*. Die Reibwerte der dargestellten Geschwindigkeiten sind Mittelwerte eines kleinen Bereiches um die darzustellende Geschwindigkeit, um Ausreißer auszugleichen.

Werden nun die einzelnen Reibwerte bei gleicher Geschwindigkeit und unterschiedlichen Kenngrößen mit Linien verbunden, erhält man eine Darstellung, die den Zusammenhang zwi-

schen Kenngröße und Reibwert überhaupt erst sinnvoll ermöglicht. In *Bild 12 d)* ist die 3D-Darstellung von *Bild 12 c)* noch ein wenig weiter gedreht, so dass jetzt wieder eine 2D-Darstellung vorliegt. Die Geschwindigkeitsachse ist zu einem Punkt geworden und das Ergebnis ist das Kenngrößen-Reibwert-Diagramm.

An diesem Kenngrößen-Reibwert-Diagramm lassen sich nun im Folgenden Zusammenhänge zwischen Kenngrößen und dem Reibwert ablesen.

3.10 Zusammenhang zwischen Reibwert und Fläche

In *Bild 13* sind Kenngrößen-Reibwert-Diagramme mit der Strukturfläche A_p bei unterschiedlichen Schwellwerten von FeCr13-Proben dargestellt. In dem Diagramm ohne Schwellwert in *Bild 13 a)* ist kein Zusammenhang mit dem Reibwert μ erkennbar. Erst an den Diagrammen mit einem größeren Schwellwert von $A_p > 200 \mu\text{m}^2$ (*Bild 13 b)*) ist ein inverser Zusammenhang festzustellen. Das heißt, dass bei steigender Fläche A_p der Reibwert μ sinkt.

Dieser Effekt tritt bei beiden Temperaturen $T = 90^\circ\text{C}$, 120°C und bei allen Lasten $P = 1,25 \text{ MPa}$, $2,5 \text{ MPa}$, $3,75 \text{ MPa}$, 5 MPa auf. Da dieser Effekt erst bei großen Schwellwerten von $A_p > 200 \mu\text{m}^2$ auftritt, lässt das den Schluss zu, dass die Strukturen mit einer kleineren Fläche keinen signifikanten Einfluss auf den Reibwert haben. Dieser Zusammenhang geht bei deutlich höheren Schwellwerten wiederum verloren und ist ebenfalls bei den anderen FeMo50-Proben nicht eindeutig erkennbar.

Trotzdem zeigt dies, dass dieser Kennwert A_p einen funktionalen Zusammenhang mit dem Reibwert hat. Dieser Zusammenhang wird erst durch die Ausblendung der Strukturen kleiner als der Schwellwert sichtbar.

3.11 Zusammenhang zwischen Reibwert und mittlerer Rauheit

Auch anhand der mittleren Rauheit R_a abseits der Strukturen ist eine Tendenz zu erkennen: *Bild 14* zeigt, dass bei steigendem R_a der Reibwert μ steigt.

Dieser Zusammenhang ist bei den FeMo50-Proben ab einer Schmierstofftemperatur von $T = 90^\circ\text{C}$ ab einer Last von $P = 2,5 \text{ MPa}$ und bei FeCr13-Proben bei Lasten von $P < 2,5 \text{ MPa}$ und einer Schmierstofftemperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ gegeben. Eine

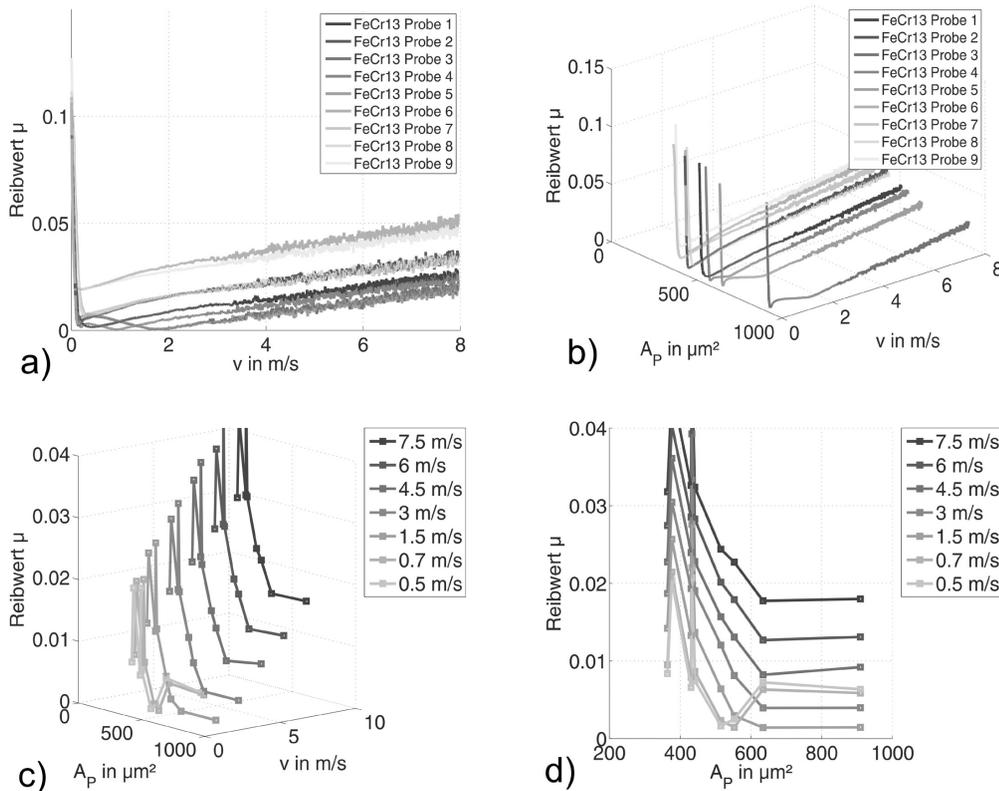


Bild 12. Erstellen eines Kenngrößen-Reibwert-Diagramms (d)) aus einer normalen Stribeckkurve (a)) durch Hinzufügen einer Kenngrößenachse (b)) und eine weitere Drehung um die Ordinatenachse (c)).

Figure 12. Generation of a characteristic-friction-value-diagram (d)) using the normal Stribeck diagram (a)) by adding an additional characteristic axis (b)) and a further rotation about the axis of ordinate (c))

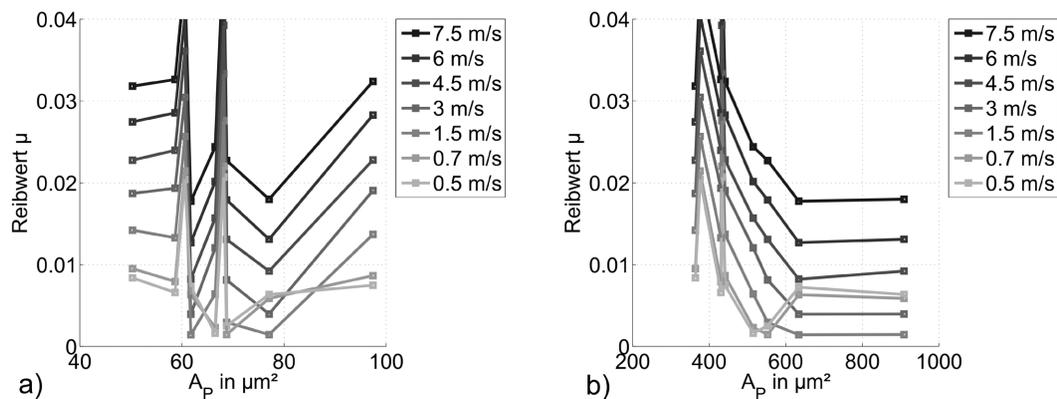


Bild 13. Kenngrößen-Reibwert-Diagramme der Kenngröße A_p ohne Schwellwert (a)) und mit Schwellwert $A_p > 200 \mu\text{m}^2$ (b)) bei $P = 1,25 \text{ MPa}$, $T = 90^\circ\text{C}$ der FeCr13-Proben

Figure 13. Characteristic-friction-value-diagram of the characteristic A_p without threshold (a)) and with threshold $A_p > 200 \mu\text{m}^2$ (b)) with $P = 1.25 \text{ MPa}$, $T = 90^\circ\text{C}$ of the FeCr13 samples

Erklärung hierfür sind die Rauheitsspitzen der Proben, die ineinander greifen und so die Reibung zwischen den Reibpartnern erhöhen.

Dieser Kennwert ändert sich bei unterschiedlichen Schwellwerten unwesentlich, weil die Berechnungsgrundlage die Messfläche abseits der Strukturen ist und diese Fläche im Vergleich zu den Strukturflächen groß ist.

3.12 Zusammenhang zwischen Reibwert und Strukturtiefe

Ein weiterer Zusammenhang lässt sich an der Strukturtiefe t ablesen. In *Bild 15* ist erkennbar, dass der Reibwert mit größerer Tiefe ansteigt. Dieser Zusammenhang tritt bei FeCr13- und FeMo50-Proben bei der Last $P = 1,25 \text{ MPa}$, bei der Schmiermitteltemperatur von $T = 120^\circ\text{C}$ und Schwellwerten $A_p < 500 \mu\text{m}^2$ auf.

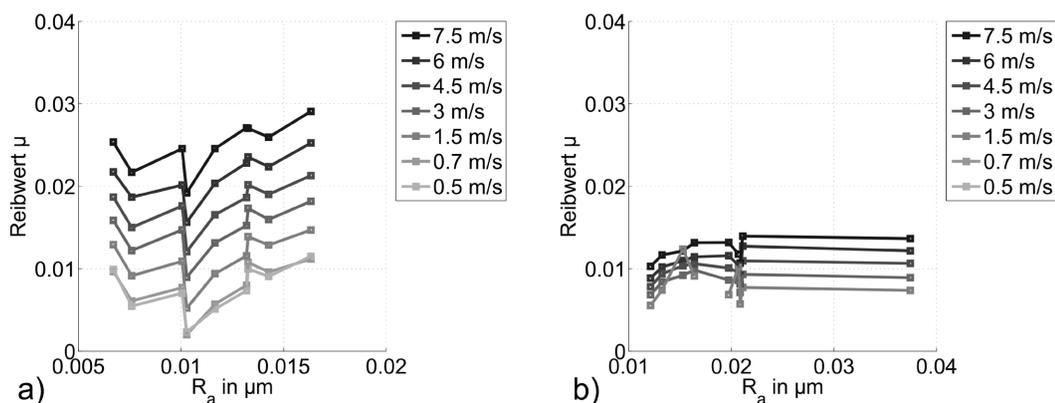


Bild 14. Kenngrößen-Reibwert-Diagramme der Kenngröße R_a bei unterschiedlichen Proben: FeCr13-Proben, $P = 1,25$ MPa, $T = 120$ °C (a); FeMo50-Proben, $P = 3,75$ MPa, $T = 90$ °C (b))

Figure 14. Characteristic-friction-value-diagram of the characteristic R_a of several samples: FeCr13 samples, $P=1.25$ MPa, $T = 120$ °C (a); FeMo50 samples, $P = 3.75$ MPa, $T = 90$ °C (b)

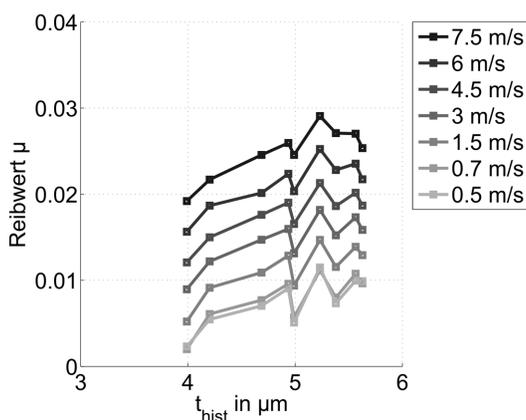


Bild 15. Kenngrößen-Reibwert-Diagramme der Kenngröße t der FeCr13-Proben bei $P = 1,25$ MPa und $T = 120$ °C

Figure 15. Characteristic-friction-value-diagram of the characteristic t of FeCr13 samples with $P = 1.25$ MPa and $T = 120$ °C

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Untersuchung war eine Reduktion des Reibwertes durch das Erzeugen verschiedener stochastischer Strukturen in thermischen Spritzschichten. Das Variieren der Spritzparameter führte zu unterschiedlich ausgeprägten Oberflächen. Insbesondere das Ändern des Spritzabstandes und des Argongasvolumenstromes beeinflussen die Porenfläche und Strukturtiefe, die einen Einfluss auf die Reibeigenschaften zeigen. Dieser Zusammenhang zeigt sich erst bei einer Ausblendung von Strukturen, die eine Porenfläche kleiner als $200 \mu\text{m}^2$ aufweisen. Bei den Proben mit erhöhter Porenfläche ist anzunehmen, dass mehr Schmieröl bei den tribologischen Versuchen in den Poren gehalten werden konnte, so dass die Reibung vermindert werden konnte. Sowohl die Erhöhung des Spritzabstandes, als auch die Verringerung des Argongasvolumenstromes haben zur Folge, dass die Partikelgeschwindigkeiten und temperaturen reduziert werden und somit die Spritzpartikel einem erhöhten Luftzufluss ausgesetzt sind. Die längere Verweilzeit im Luftstrom führt zu

einem vermehrten Auftreten von oxidischen Phasen. Die beiden Oxide Magnetit und Wüstit können als Festschmierstoff wirken und durch ihre hohe Härte die tribologischen Eigenschaften verbessern. Die Bildung von Hämatit (Fe_2O_3) hingegen führt zu erhöhter Abrasion. Die FeMo50-Schichten weisen geringe Anteile an Wüstit auf, die sich positiv auf die Reibeigenschaften auswirken. Bei den FeCr13-Schichten wurde Magnetit nachgewiesen, das ebenfalls die Reibeigenschaften im Vergleich zu einer ungespritzten Referenzprobe verbessert. Anhand der Phasenanalyse und den Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop sind höhere Oxidanteile bei den Proben mit niedrigem Gasvolumenstrom und hohem Spritzabstand zu erkennen (Probe 08, Bild 1b). Der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche konnte qualitativ mittels Elektronenstrahlmikrosondenanalyse nachgewiesen. In weiteren Versuchen soll quantitativ der Sauerstoffgehalt der einzelnen Proben gemessen und mit den Reibwerten verglichen werden. Die FeMo50-Beschichtungen zeigen insgesamt eine höhere Porosität als die FeCr13-Schichten, was durch die höhere Tendenz zum Wiedererstarren während der Flugphase des Molybdäns begründet ist und dadurch der Schichtaufbau nicht so kompakt wie bei FeCr13 erfolgen kann. Allerdings erhöhen die Poren sowie das Auftreten von unlegierten Eisen die Korrosionsanfälligkeit der Schicht.

Wie in der Einleitung erwähnt, soll die vorliegende Arbeit dazu dienen, die Lebensdauer von Bauteilen, die thermo-mechanisch hoch beansprucht sind, zu verlängern. Am Beispiel der Zylinderlauffläche im Automotor soll eine Beschichtung mit stochastisch verteilten Oberflächenstrukturen die Reibung zwischen Kolben und Zylinder verringern und somit längeren Standzeiten und einen geringeren Energieverbrauch ermöglichen. In zukünftigen Arbeiten sollen daher die Ergebnisse aus dieser Arbeit auf einen Innenbeschichtungsprozess übertragen werden. Dazu müssen die Parameter durch die Begrenzung des Zylinders angepasst werden, in dem bei geringerem Spritzabstand mit geringerem Energieeintrag gespritzt wird. Es soll gezielt versucht werden, eine hohe Porenfläche mit geringer Strukturtiefe durch einen thermischen Spritzprozess zu erzeugen, um den Reibwert zu vermindern.

Danksagung

Die hier vorgestellten Arbeiten werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der DFG-Forschergruppe 576 „Mikrostrukturierung thermomechanisch hoch beanspruchter Oberflächen“ gefördert. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung.

5 Literatur

- [1] F.-W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz (Hrsg.), *Moderne Beschichtungsverfahren*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [2] G. Barbezat, J. Schmid, *MTZ Motortechnische Zeitschrift* 2001, 62, 314.
- [3] B. Denkena, G. Knoll, F.-W. Bach, E. Reithmeier, J. Kästner, S. Brandt, B. Dröbner, M. Bretschneider, *wt Werkstatttechnik online Jahrgang* 2008, 6, 486.
- [4] F.-W. Bach, K. Möhwald, B. Dröbner, *Proceedings of the 6th International Conference „THE Coatings 2007“*, Hannover, Germany, October 25–26, 2007 10, 317.
- [5] S. Deshpande, A. Kulkarni, S. Sampath, H. Herman, *Surface and Coatings Technology* 2004, 187, 6.
- [6] S. Flor, Dissertation, Universität Dortmund, *Deutschland*, 2003.
- [7] G. Barbezat, *International Journal of Automotive Technology* 2001, 2, 47.
- [8] A. Vencl, M. Mrdak, M. Banjac, *Metallurgical and Materials Transactions A* 2009, 40A, 398.
- [9] S. Wegner, Dissertation, Technische Universität Berlin, *Deutschland*, 1999.
- [10] M. Bretschneider, M. Kästner, E. Reithmeier, 12th International Conference on Metrology and Properties of Engineering Surfaces, Rzeszow, Poland, July 8–10, 2009, 317–321.
- [11] C. Lukianowicz, R. Tomkowski, 12th International Conference on Metrology and Properties of Engineering Surfaces, Rzeszow, Poland, July 8–10, 2009, 63–67.

Eingegangen in endgültiger Form: 04.03.2011

T 717