

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Lehrstuhl für Carbon Composites

Entwicklung und Bewertung lichtbogen- gespritzter Invar-Laminiervorrichtungen für die CFK Produktion

Dipl.-Ing. Maike Seeger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender:

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Leyens
Technische Universität Dresden

Die Dissertation wurde am 19.09.2012 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 20.12.2012
angenommen.

Meinen beiden Omas

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit bei EADS Innovation Works in Ottobrunn im Rahmen des Förderprojekts „Galvanoformen 21 - Nanomaterialien für anwendungsoptimierte Galvanoformen“ der Bayrischen Forschungsstiftung.

Nach Abschluss meiner Arbeit möchte ich hiermit allen herzlich danken, die mich bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit unterstützt haben:

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Drechsler, für die Überlassung des Themas und die Betreuung der Arbeit, für Hinweise und Anregungen.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens bin ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Christoph Leyens dankbar sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Gunther Reinhart für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Fichtner & Schicht GmbH möchte ich danken für die Bereitstellung von galvanisch beschichteten Proben, die ich für die Durchführung der Versuche benötigte, sowie für die Bereitstellung des Urmodells für den Demonstrator, welcher die Durchführbarkeit des Projekts bewies.

Vielen Dank an das Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen, insbesondere PD Dr.-Ing. Karsten Durst und Dipl.-Ing. Michaela Prell für die Durchführung von Wärmeausdehnungsmessungen.

Ebenso sei allen denen ein Dankeschön ausgesprochen, die nicht namentlich Erwähnung fanden, aber zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Der steigende Einsatz von Carbonfaserverstärkten Kunststoffen (CFK) im zivilen Flugzeugbau verstärkt die Forderung nach zuverlässigen Werkzeugen für deren Fertigung. Diese sogenannten Laminiervorrichtungen zeichnen sich idealerweise durch eine kurze und dabei kostengünstige Herstellung bei Erfüllung hoher Qualitätsanforderungen aus. Dazu gehören: Wärmebeständigkeit, Vakuumdichtheit und eine exzellente Oberflächenqualität bei einer niedrigen Wärmedehnung, die idealerweise der von CFK entspricht. Die Wahl des Werkzeugmaterials richtet sich dabei nach der Stückzahl, Qualitätsanforderungen oder der Taktzeit.

Die meisten Anforderungen für qualitativ hochwertige Strukturbauteile für die Luftfahrt werden derzeit durch das Material Invar erfüllt, eine Eisen-Nickel-Legierung mit einer niedrigen Wärmedehnung, die mit $ca. 2 \times 10^{-6} K^{-1}$ im Bereich von CFK liegt. Durch den Einsatz dieser Legierung können Verzüge und Verspannungen zwischen der Form und dem Bauteil aufgrund abweichender Wärmedehnung mit daraus resultierenden Beschädigungen vermieden werden. Allerdings zeichnet sich der Werkstoff durch hohe Materialpreise aus und ist zudem in großen Mengen auf dem Weltmarkt schwer erhältlich. Neben der schwierigen Bearbeitbarkeit weisen Invarwerkzeuge zudem aufgrund der Fertigung über Gießen oder spanende Bearbeitung aus Vollmaterial eine hohe thermische Masse auf.

Darüber hinaus können Formwerkzeuge zur Herstellung von CFK-Bauteilen durch kostenintensive und prozesstechnisch komplizierte Verfahren wie beispielsweise Galvanoformen hergestellt werden, bei dem über einen galvanischen Prozess Nickel auf ein sogenanntes Urmodell abgeschieden wird. Über die galvanische Herstellung sind in Abhängigkeit des Urmodells qualitativ hochwertige Oberflächen bei komplexen Geometrien möglich, wobei sich die langen Herstellzeiten jedoch als nachteilig erweisen.

Neben Invar- oder Nickelformen kommen in der CFK-Bauteil-Fertigung für Flugzeugstrukturen aus Kostengründen für weniger komplexe, kleinere Geometrien ebenso Formen aus Stahl oder Aluminium zum Einsatz, welche sich allerdings durch nachteilige mechanische und thermophysikalische Kennwerte auszeichnen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit thermisch gespritzte Form-

schalen aus Invar, unter Beibehaltung eines invargleichen Wärmedehnungsverhaltens, ein kostengünstiges, zeitsparendes sowie innovatives Fertigungsverfahren für Laminiervorrichtungen darstellen. Hierzu wird zunächst eine dünne Nickelschicht als Vakuummembran auf ein Kunststoff-Badmodell galvanisch abgeschieden, die anschließend durch den Auftrag einer lichtbogengespritzten Invarschicht verstärkt wird. Das Lichtbogenspritzen stellt aufgrund seiner potenziell hohen Auftragsraten sowie der geringen Vorabinvestitionen ein wirtschaftliches Fertigungsverfahren dar, bringt jedoch gleichzeitig prozessimmanente Einschränkungen mit sich. So kommt es beim Spritzen verglichen mit dem korrespondierenden Vollmaterial zu einer Veränderung der thermophysikalischen und mechanischen Materialeigenschaften sowie thermisch induzierten Verzügen.

Ziel der Arbeit ist daher die Untersuchung, Bewertung und Optimierung der thermisch gespritzten Invar-Schichteigenschaften sowie der Verbund-Eigenschaften aus galvanisch abgeschiedenem Nickel und Invar.

Die Schichteigenschaften wurden mittels Prozessparametrisierung hinsichtlich ihrer mechanischen und thermophysikalischen Kennwerte eingestellt und den gewichteten Zielbedingungen des Invarvollmaterials gegenübergestellt. Die Verbundeigenschaften wurden im Anschluss bezüglich des Verzugsverhaltens optimiert. Darüber hinaus wurden die Einsatzeigenschaften des Werkzeugs mit besonderem Fokus auf der Korrosionsbeständigkeit sowie der Vakuumdichtheit untersucht.

Die in den Laborversuchen gewonnenen Ergebnisse wurden im Rahmen einer Machbarkeitsstudie angewendet, die in der Fertigung eines Werkzeug-Demonstrators kulminierte. In Anlehnung an gängige Luftfahrtprozesse wurde mit Hilfe dieses Demonstrators die erfolgreiche Abformung eines Bauteils durchgeführt und die Einsatztauglichkeit bewiesen. Abschließend wurden die Fertigungskosten und -zeiten in einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung diskutiert und erörtert.

Abstract

The increasing application of carbon fiber reinforced plastics (CFRP) in civil aircraft manufacturing leads to an increasing demand of reliable tooling solutions. Ideally, tooling for CFRP production is fabricated in fast and cost efficient processes, fulfilling high quality requirements like heat-stability, vacuum-integrity and excellent surface quality with a coefficient of thermal expansion (CTE) as close as possible to the CTE of the CFRP. The choice of a suitable tooling material depends on production run size, quality of laminates, surface quality demands and cycle time.

Most demands are currently fulfilled by the low-expansion alloy Invar, a 36 % nickel containing iron-alloy. Invar is characterized by a particularly low CTE of approximately $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. By using Invar, damage on large and complex CFRP components resulting from a thermal mismatch between the tooling and the part can be avoided. However, Invar bulk material is relatively expensive and difficult to machine. In addition, due to its production via casting or milling the resulting tools have a relatively high thermal mass. Because of its high material and production costs it is only used for integral, high-quality components in aircraft production.

On the other hand, excellent surface qualities with a lower thermal mass can be achieved by electrodeposited nickel tooling at the cost of implementing a complex and time consuming process. Moulds made of electroformed nickel are deposited onto a master in a galvanic bath. Depending on the accuracy of the master model forming the female model of the CFRP component, very complex geometries with high surface qualities can be achieved. The resulting tool is ductile and relatively hard. Beside tooling made of Invar or nickel, moulds made out of steel or aluminum are very common in composite production for aircraft.

A fast and cost effective manufacturing process for moulds which are used to produce components of carbon fibre reinforced plastics (CFRP) is proposed. A wire arc spray process has been employed to reinforce a thin electroformed nickel shell by a several millimeter thick layer of thermally sprayed Invar, forming a vacuum tight mould system with a low CTE in a time saving and cost effective way. Here, the main challenge is the successful control of distortion which occurs due to the difference in thermal expansion of substrate and coating. It is also affected by the

type of coating material as well as the coating thickness. As the properties of a material change when thermally sprayed, the resulting thermally sprayed Invar has to be optimized by variation of the spray parameters in order to achieve the thermo-physical and mechanical properties needed. To show the suitability of this tooling, practical testing for corrosion and vacuum integrity were carried out yielding the fabrication of a demonstrator which was used to demonstrate that even large and complex pieces can be manufactured using this approach. In a comparison focusing on cost effectiveness key parameters such as time to market and associated costs were analysed.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Nomenklatur	vii
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	4
2.1 Werkzeuge für die CFK-Herstellung	4
2.1.1 Werkzeuge für ausgewählte Fertigungsverfahren	6
2.1.2 Werkzeugmaterialien	9
2.2 Thermisches Spritzen	15
2.2.1 Lichtbogenspritzen	17
2.2.2 Thermisches Spritzen im Werkzeugbau	19
2.3 Zielsetzung	22
3 Theoretische Grundlagen: Thermische Spritzschichten	24
3.1 Invareffekt	24
3.2 Thermisch gespritzte Schichten	25
3.2.1 Einfluss der Prozessparameter auf das Schichtergebnis	26
3.2.2 Schichteigenschaften	27
3.3 Eigenspannungen in thermischen Spritzschichten	33
3.3.1 Entstehung von Eigenspannungen	33
3.3.2 Abbau und Messung von Eigenspannungen	37
4 Die Materialeigenschaften der Invarschicht	40
4.1 Literaturlauswertung Materialeigenschaften	40
4.2 Probenherstellung und Versuchsdurchführung	46
4.3 Ergebnisse analytische Schichtuntersuchungen	57
4.4 Ergebnisse mechanische Eigenschaften	62
4.4.1 Härte	62
4.4.2 Statische Festigkeit	63

4.4.3	Schichthaftfestigkeit	67
4.5	Ergebnisse thermophysikalische Eigenschaften	71
4.5.1	Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient	71
4.5.2	Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität	73
4.6	Diskussion und Zusammenfassung	75
5	Verzüge und Eigenspannungen des Werkstoffverbunds	81
5.1	Literaturlauswertung Verzüge und Eigenspannungen	81
5.2	Probenherstellung und Versuchsdurchführung	84
5.3	Wärmemodell thermisch gespritzter Proben	92
5.4	Ermittlung der Verzüge	93
5.4.1	Verzüge in Abhängigkeit der Schichtdicke	93
5.4.2	Verzüge in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur	95
5.4.3	Verzüge in Abhängigkeit definierter Spritzparameter	98
5.4.4	Verzüge von Stickstoff-gespritzten Proben	101
5.4.5	Verzüge nach Spannungsarmglühen	102
5.5	Ermittlung der Eigenspannungen	103
5.5.1	Ergebnisse der analytischen Eigenspannungsermittlung	103
5.5.2	Mechanische Messung der Eigenspannungen	104
5.6	Numerische Simulation der Verzüge	105
5.7	Diskussion und Zusammenfassung	108
6	Bewertung der Einsatztauglichkeit als CFK-Werkzeug	114
6.1	Ermittlung der allgemeinen Praxistauglichkeit	114
6.1.1	Korrosionsbeständigkeit	115
6.1.2	Vakuumdichtheit	118
6.2	Fertigung des Demonstrators	119
6.3	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	122
6.4	Diskussion und Zusammenfassung	126
7	Zusammenfassung und Ausblick	129
	Literaturverzeichnis	134

Nomenklatur

Symbole

A	Fläche	[m ²]
a	Temperaturleitfähigkeit	[$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$]
C	thermische Masse	[$\frac{\text{J}}{\text{kg}}$]
c	Wärmekapazität	[$\frac{\text{J}}{\text{K}}$]
c_p	Spezifische Wärmekapazität	[$\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$]
d	Durchmesser	[mm]
E, E'	Elastizitätsmodul, eff. Elastizitätsmodul	[GPa]
H	Hub	[mm]
h	Wärmeübergangskoeffizient	[$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$]
I	Stromstärke	[A]
K	Kosten	[Euro]
l	Länge	[m]
m	Masse	[kg]
o	Overspray	[mm]
p	Druck	[kPa]
Q	Wärmemenge	[J]
R_m	Zugfestigkeit	[MPa]
S_f	Sicherheitsfaktor	[–]
s_{TS}	Beschichtungsdicke	[mm]
T	Temperatur	[°C]
t	Zeitdauer	[h]

t_c	Schichtdicke	[mm]
t_s	Substratdicke	[mm]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[m ³]
v	Geschwindigkeit	[$\frac{\text{m}}{\text{s}}$]
α	Wärmeausdehnungskoeffizient	[K ⁻¹]
ε	Emissionsgrad	[—]
η	Wirkungsgrad	[—]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[$\frac{\text{W}}{\text{mK}}$]
ν	Querkontraktionszahl	[—]
ρ	Dichte	[$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$]
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante	[$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$]
σ_p	Partikeleigenspannungen	[MPa]
σ_q	Erstarrungseigenspannungen, engl. <i>quenching</i>	[MPa]
σ_{th}	Abkühlleigenspannungen, engl. <i>thermal</i>	[MPa]

Indizes

A	Arbeit
c	Beschichtung, engl. <i>coating</i>
D	Draht
fl	Flüssigkeit
G	galvanisch abgeschieden
M	Vormodell
m	Schmelzen, engl. <i>melting</i>
N	Stickstoff
R	Riss
s	Substrat

TS	Thermisch gespritzt
U	Urmodell
VM	Vollmaterial

Abkürzungen

CAD	Computer Aided Design
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
CNC	Computerized Numerical Control
FEM	Finite Elemente Methode
FWW	Faserverbundwerkstoffe
GFK	Glasfaserverstärkter Kunststoff
HVOF	Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, engl. <i>High Velocity Oxygen-Fuel</i>
PUR	Polyurethan
RP	Rapid Prototyping
RT	Rapid Tooling
RTM	Resin Transfer Moulding
TS	thermisch gespritzt
VARI	Vacuum Assisted Resin Infusion
VARTM	Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding
VM	Vollmaterial
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie, engl. <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Kapitel 1

Einleitung

Steigende Treibstoffpreise und Forderungen nach einer höheren Ökoeffizienz in der Luftfahrt verlangen immer stärker nach niedrigen Flugzeugleermassen. Dies wiederum hat in den letzten Jahrzehnten einen steigenden Einsatz von CFK-Komponenten (Carbonfaserverstärkter Kunststoff) im Flugzeugbau begünstigt, welche sich durch gute gewichtsspezifische Festigkeiten sowie optimales Ermüdungs- und Korrosionsverhalten auszeichnen (siehe Abbildung 1.1). Da Flugzeughersteller wie Airbus zudem für die nächsten 15 Jahre eine Verdoppelung des Luftverkehrs voraussagen, ist der Bedarf an geeigneten Formwerkzeugen bei einem weiter ansteigenden oder gleich bleibenden Anteil an Verbundbauteilen größer denn je [1]. Einsatzgebiete sind neben der Luftfahrtindustrie auch mehr und mehr die Automobilindustrie oder der Maschinen- und Anlagenbau.

Dies führt zu einer verstärkten Nachfrage nach zuverlässigen Formenkonzepten, die schnell und kosteneffizient zu fertigen sind. Die Herstellung komplexer, integraler oder großflächiger CFK-Strukturen verlangt dabei nach Laminiervorrichtungen, welche eine hohe Lebensdauer, eine optimale Oberflächenqualität und Vakuumdichtheit bei einem geringen Unterschied des Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Werkzeug und Bauteil kombinieren.

Die Auswahl geeigneter Formmaterialien richtet sich dabei nach Faktoren wie Seriengröße, Qualitätsanforderungen oder Taktzeit. Die meisten Qualitätsmerkmale erfüllt derzeit am besten Invar, eine Eisen-Nickel-Legierung mit einem Nickelgehalt von 36 %, welche einen zu CFK konvergierenden Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist. Allerdings sind die Material- und Herstellungskosten dieser Formen relativ hoch, sodass sie derzeit nur für Kleinserien-Bauteile mit besonders hohen Qualitätsanforderungen, wie sie in der Luftfahrt gefordert sind, eingesetzt werden.

Neben Invar-Formen kommen in der Luftfahrt auch Stahlwerkzeuge, galvanisch abgeschiedene Nickelschalen oder CFK-Formen zum Einsatz.

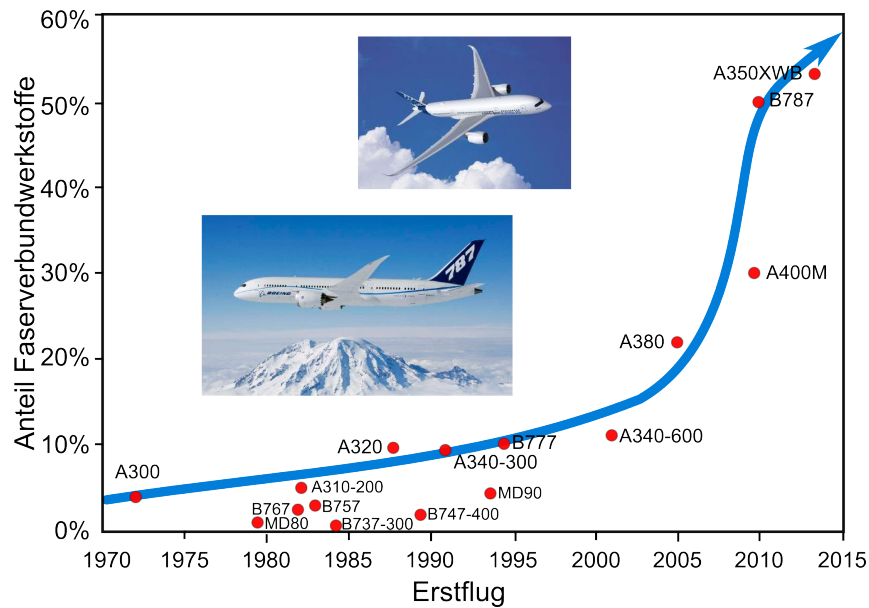


Abbildung 1.1: Anteil von Faserverbundwerkstoffen im Flugzeugbau [2]

Dabei ist bei Stahlwerkzeugen die hohe thermische Masse in Verbindung mit einem hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten als kritisch anzusehen. Die galvanische Abscheidung zur Herstellung komplexer Vorrichtungen (sogenannter Galvanoformen) ist ein Verfahren, welches die Herstellung äußerst komplexer Geometrien mit gleichzeitig extrem genauer Oberflächenabbildung erlaubt. Bedingt durch ihre lange Herstellungsdauer sind sie allerdings sehr kostspielig. Dem Einsatz von CFK-Werkzeugen wiederum steht ihre begrenzte Lebensdauer, resultierend aus ihrer Oberflächendegradation, entgegen.

Aufgrund der unterschiedlichen Beschränkungen der jeweiligen Werkstoffkonzepte, wurden im Laufe der letzten Jahre immer wieder Anstrengungen unternommen Alternativen zu etablieren. Das kosteneffiziente, direkt abformende Beschichtungsverfahren des thermischen Spritzens zur Herstellung von Laminiervorrichtungen kann dabei von großem Nutzen sein. Allerdings hat das Verfahren aufgrund der geringen Lebensdauer der eingesetzten niedrig schmelzenden Spritzlegierungen bisher nur im Bereich des Rapid Tooling (RT) Anwendung gefunden. Die Fertigung von Werkzeugen mit höher schmelzenden Materialien war stets mit massiver Verzugsbildung oder mangelnder Vakuumdichtheit verbunden. Eine rein thermisch gespritzte Form erreicht zudem aufgrund ihrer prozessbedingten Rauigkeit nicht die erforderliche Oberflächengüte.

Gegenstand der Arbeit war die Herstellung eines Werkzeugs unter Erfüllung der technischen Anforderungen wie Vakuumdichtheit, Oberflächengüte und passender Wärmeausdehnungskoeffizient. Dafür wurden die Prozesse der galvanischen Abscheidung und des thermischen Spritzens verbunden: Auf die Rückseite der dünnen galvanisch abgeschiedenen Nickelschicht, welche die vakuumdichte abformende Oberfläche dar-

stellt, wird eine dickere tragende Struktur aus Invar mittels Lichtbogenspritzens aufgetragen, welche eine niedrige Wärmeausdehnung bei einer schnellen und gleichzeitig kostengünstigen Fertigung erlauben soll. Das quasi-generative Verfahren des thermischen Spritzens sorgt durch die Vermeidung von Materialüberschuss im Gegensatz zu einer Fertigung durch Gießen oder Zerspanen zudem für eine geringe thermische Masse. Der so hergestellte Werkstoffverbund wurde auf seine Eignung als Laminiervorrichtung untersucht. Dabei wurde eruiert, inwieweit die an ein Werkzeug für die CFK-Produktion gestellten technischen Anforderungen erfüllt werden. Dafür wurden die Materialkennwerte der thermischen Invar-Spritzschicht ermittelt, sowie die Eigenschaften des Werkstoffverbunds, insbesondere in Hinsicht auf Verzüge oder Eigenspannungen. Die Einsatztauglichkeit wurde mit weiteren Praxistests, darunter auch die Fertigung eines Demonstrators, analysiert.

Kapitel 2

Stand der Technik

Im folgenden Kapitel werden die gängigen Verfahren zur Herstellung von CFK-Bauteilen in der Luftfahrtindustrie sowie die dafür genutzten Werkzeugkonzepte und Materialien vorgestellt. Das thermische Spritzverfahren, insbesondere das Lichtbogenspritzen sowie bisherige thermisch gespritzte Werkzeuganwendungen, werden erläutert. Das Kapitel schließt mit der Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

2.1 Werkzeuge für die CFK-Herstellung

In modernen Flugzeugen kommen immer mehr großflächige, komplexe und integrale Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen zum Einsatz, welche über Vakuum-, Autoklav- oder Injektionstechnologien hergestellt werden. Dies erfordert entsprechend ausgelegte Werkzeuge, die sowohl vakuumdicht sind als auch den Anforderungen der Temperatur- und Druckbelastungen im Autoklav standhalten müssen. Hierbei gehören Stahl, Nickel, Aluminium oder Carbonfaserverstärkter Kunststoff zu den gängigsten Formmaterialien, wobei sich die Auswahl des Werkzeugtypen nach Faktoren wie Seriengröße, Laminatqualität, Oberflächengüte oder Taktzeit richtet. Einfache Werkzeuge können auch aus Materialien wie Holz, Gips oder Glasfaserverstärktem Kunststoff (GFK) gefertigt werden. Diese Materialien sind vor allem für den Einsatz bei niedrigen Injektionsdrücken und einer Aushärtung bei Raumtemperatur geeignet und spielen bei der Fertigung von Luftfahrtbauteilen eine eher untergeordnete Rolle. [3]

Bei der Verarbeitung von Faserverbundwerkstoffen muss generell zwischen Duroplast- oder Thermoplastverarbeitung unterschieden werden. Hierbei besteht der größte Unterschied in der Temperaturführung und der sich einstellenden Viskosität der Polymere, welche im Falle eines Duroplasten deutlich niedriger ist als bei der Verwendung von Thermoplasten. Während die Temperatur einen Einfluss

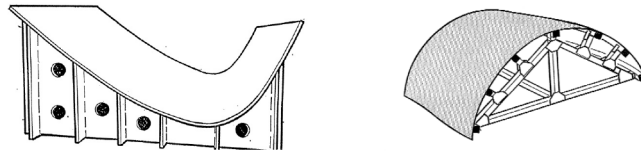


Abbildung 2.1: Hinterbaukonstruktionen: geschlossene Plattenkonstruktion und Fachwerk [4]

auf die Entscheidung zugunsten oder gegen einen bestimmten Werkstoff hat, spielt bei der Viskosität vor allem das gewählte Dichtungssystem eine Rolle. Außerdem beeinflussen wirtschaftliche Faktoren wie Material- und Herstellungskosten in Verbindung mit den geplanten Stückzahlen sowie der Energiebedarf beim Aufheizen die Wahl des Werkzeugmaterials.

Das Wärmedehnungsverhalten des Formenwerkstoffs sollte soweit wie möglich dem des Bauteils entsprechen, damit es nicht zu Verzügen und einem möglichen Verkeilen des Bauteils in der Form (engl. *spring-in*) während der Fertigung kommt. Zudem muss die Vorrichtungen konstruktiv so ausgelegt sein, dass im Autoklav die konvektive Wärmeübertragung ins Bauteil nicht behindert wird. Dies kann zum Beispiel durch eine geeignete Luftführung oder gezielte Isolation gewährleistet werden. Bei einer geschlossenen Plattenkonstruktion (siehe Abbildung 2.1 links) wäre die Luftzirkulation im Autoklav behindert und somit die gleichmäßige Wärmeverteilung beeinträchtigt; dies ist bei einer Fachwerk-Konstruktion (rechts), welche sich zudem noch durch eine geringere Masse auszeichnet, nicht der Fall. Idealerweise weisen die Laminatoberseite und Unterseite die gleiche Temperatur auf, da eine ungleichmäßige Temperaturverteilung zu Verzügen im Laminat oder einer ungenügenden Aushärtung führen kann. [4], [5], [6]

Um Temperaturverluste zu minimieren und für eine schnelle, gleichmäßige Verteilung der Wärme im Werkzeug zu sorgen, sollte das Werkzeug daher eine niedrige thermische Masse aufweisen. Diese verringert den Energieverbrauch beim Aufheizen des Werkzeugs, die Autoklavzeiten können reduziert und damit die Taktzeiten gesteigert werden.

Anforderungen an ein Serienwerkzeug sind demnach:

- Hohe Konturgenauigkeit
- Vakuumintegrität
- Temperaturbeständigkeit bis 180°C
- Niedrige Wärmeausdehnung (im Bereich von CFK)
- Geringe thermische Masse

- Ausreichende Lebensdauer (verschleißfeste Oberfläche)
- Chemische Beständigkeit gegenüber Reaktionsstoffen
- Korrosionsbeständigkeit
- Geringe Herstellungskosten bei kurzer Herstelldauer
- Geringe Materialkosten

2.1.1 Werkzeuge für ausgewählte Fertigungsverfahren

Die Auswahl an Werkzeugmaterialien ist ähnlich groß wie die Variation der existierenden Fertigungsverfahren für CFK-Bauteile. Für Prozesse, in denen unter hohen Temperaturen und unter hohem Druck gearbeitet wird (Injektionsverfahren, Pressverfahren oder Pultrusion), kommen geschlossene Werkzeuge zum Einsatz, die aus Stahlguss, Vergütungsstählen (1.2311 oder 1.2738) oder Aluminium bestehen können. Für einen verbesserten Verschleißschutz können die Oberflächen zusätzlich hartverchromt werden. [7] Da in der Luftfahrt vor allem qualitativ hochwertige und große Bauteile in Klein- oder Mittelserien in Autoklav- und Injektionsverfahren gefertigt werden, soll im Folgenden detaillierter auf diese Technologien eingegangen werden.

Werkzeuge für die Prepreg-Autoklav-Technik

Das Autoklavverfahren ist mit hohen Investitionskosten verbunden und damit vor allem für qualitativ hochwertige Bauteile geeignet, es hat daher seine Haupteinsatzgebiete in der Luft- und Raumfahrttechnik. Bei der Autoklavtechnik ist es die Aufgabe des Werkzeugs, die Geometrie des Bauteils über den Autoklavzyklus während des gesamten Aushärtprozesses in engen Grenzen beizubehalten. Das Bauteil und die Form befinden sich im Autoklav im Druckgleichgewicht, sodass die Formen lediglich eine ausreichende Festigkeit bei Vakuumdichtheit aufweisen müssen und einteilig ausgeführt sein können. [8] Um ein Bauteil für die Luftfahrt im Autoklav zu fertigen, wird ein Vakuumaufbau, wie er in Abbildung 2.2 skizziert ist, hergestellt. Durch den Einsatz von Überdruck und Temperatur und gegebenenfalls ein zusätzlich aufgebrachtes Vakuum wird eine optimale Entgasung und Konsolidierung des Laminats erreicht. Die Aushärtetemperaturen liegen im Bereich von 180 °C, übliche Verarbeitungsdrücke zwischen 2 und 25 bar.

Da beispielsweise vorimprägnierte Faserhalbzeuge (Prepreggelege, engl. *preimpregnated fibers*) vor dem Aushärten ein um bis zu 15 % größeres Volumen haben, besteht die Herausforderung darin, das Werkzeug derart zu gestalten, dass es weder zu

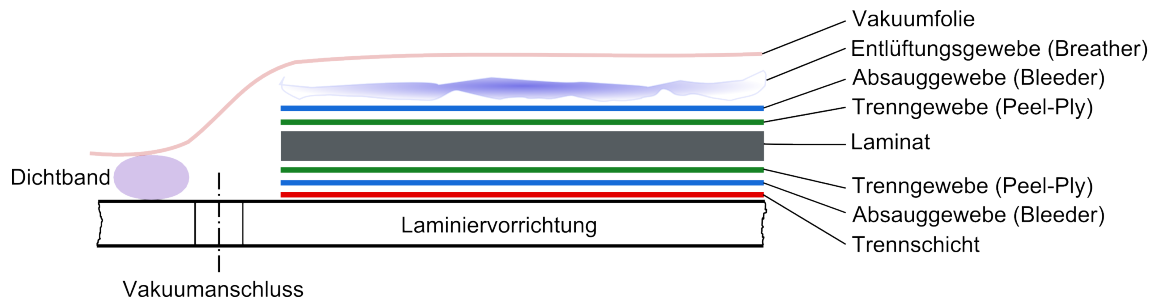


Abbildung 2.2: Laminataufbau in der Autoklavtechnik nach [4]

Luft einschlüssen noch zu Delaminationen im Bauteil während des Autoklavzyklus' kommt. In dem Werkzeug und damit auch im Laminat muss dafür eine einheitliche Temperaturverteilung vorherrschen, damit es zu einer gleichmäßigen Aushärtung des Harzes unter Vermeidung von Gaseinschlüssen, Lunkern o. ä. kommt. Hierbei wirkt es sich positiv aus, wenn die Wärmeleitfähigkeit des eingesetzten Werkzeugmaterials niedrig ist, sodass die Wärme langsamer vom Bauteil abgeleitet wird. [4]

In der Autoklav-Technik kommen vor allem zwei Werkzeugtechnologien zum Einsatz: die Weichkerntechnik und die Hartkerntechnik. [9], [10]

Die Weichkerntechnik ist vorwiegend für kleine Stückzahlen und große Prepreg-Bauteile geeignet, wie sie in der Luftfahrt üblich sind. Hierbei wird die Abdichtung des Laminats mit Hilfe einer temperaturfesten und gasdichten Matte auf der Laminiervorrichtung erzeugt. Dabei können Polyamid- oder Polyesterfolien zum Einsatz kommen, in der Serienproduktion auch wiederverwendbare Silikonhauben. Diese passen sich während der Aushärtung an die Kontur des Bauteils an und gewährleisten eine isostatische Druckabsetzung über sämtliche Laminatschichten. Für die Herstellung der Silikonhauben wird ein Urmodell benötigt, welches aus Materialien wie Aluminiumguss, Stahlguss, Blockmaterial aus Polyurethan (PUR), Holz oder Strukturschäumen bestehen kann. Aus diesem Urmodell, welches NC-gefräst ist und die Oberfläche des zu fertigenden Bauteils darstellt, wird auch die eigentliche Form abgenommen. Hier werden Materialien wie Nickel, Stahl, Invar, Aluminium oder bei Niedrigtemperaturanwendungen auch Faserverbundwerkstoffe, welche in der Nasslaminier- oder Prepregtechnik gefertigt werden, verwendet. [8], [9]

Die Hartkerntechnik ist für stark gekrümmte, integrale Bauteile geeignet. Das Verfahren bietet sich gerade im Flugzeugbau bei mit T-Stringern versteiften Rumpf- oder Flügelsegmenten an. [8] Es handelt sich um ein Modulsystem mit Metallformteilen, welche mit Prepregs belegt werden und dem erhöhten Autoklavdruck während des Aushärtprozesses standhalten. Verwendete Materialien sind daher Aluminium oder Stahl, welche ohne vorheriges Urmodell aus dem Vollen gefräst werden. Die Kerne, ebenfalls aus Aluminium, werden sukzessive in die Form eingelegt. Sie sorgen dabei über ihre hohe Wärmeausdehnung für einen zunehmenden Anpressdruck bei

steigenden Temperaturen. Die Herstellung des Bauteils erfolgt über Hautlagen und Bandagen; die Hautlagen werden in der Form abgelegt und die Bandagen oftmals in teilautomatisierten Prozessen um die Kerne gewickelt (siehe Abbildung 2.3). Vor dem Entformen müssen die Aluminiumkerne entfernt werden, weshalb diese teilbar ausgelegt sind. Neben metallischen Kernen können zum Beispiel auch Silikonkerne zum Einsatz kommen, welche eine geringere Lebensdauer haben und nicht die thermische Ausdehnung von Aluminiumkernen erfahren. [4], [8], [9]

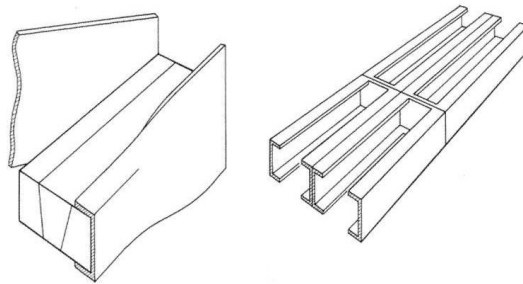


Abbildung 2.3: Prinzip der Hartkerntechnik [9]

Werkzeuge für die Harzinjektionstechnik

Die Bandbreite der in der Harzinjektionstechnik eingesetzten Werkzeugmaterialien reicht je nach Qualitätsanforderungen von einfachen Werkzeugen aus Gießharzen oder Verbundwerkstoffen, bis hin zu komplexen Stahlwerkzeugen mit entsprechend angepassten Oberflächen. Am gängigsten in der Luft- und Raumfahrtindustrie sind Formen aus Stahl oder Aluminium, welche durch eine optionale beheizbare Auslegung die Zykluszeiten durch ein Herabsetzen der Viskosität bei langen Fließwegen minimieren können. [10] Es eignen sich damit vor allem Materialien mit einer hohen Wärmeleitfähigkeit. Üblich sind auch galvanisch abgeschiedene Formmulden für kleine bis mittlere Seriengrößen oder Epoxidformen für die Fertigung von Prototypen. [8]

Bei der Harzinjektionstechnik wird das Verstärkungsmaterial in die Form gelegt und anschließend das Matrixharz unter Druck in die geschlossene Form injiziert (RTM, engl. *Resin Transfer Moulding*). Ein zusätzlich angelegtes Vakuum (VARTM, engl. *Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding*) unterstützt die vollständige Durchtränkung des Materials, da in der Kavität ein höheres Druckgefälle realisiert wird. Das Werkzeug besitzt meist zwei feste Formhälften. [10]

Diese ausschließlich feste Ausführung findet generell bei Verfahren, in denen das Harz unter großem Druck injiziert wird, Anwendung. Hierbei wird das Harz, nachdem das textile Halbzeug (Preform) in die Kavität eingelegt und das Werkzeug geschlossen wurde, volumenstrom- oder druckkonstant injiziert. Es durchströmt die

Fasern und tritt durch Steiger wieder aus. Das vollständig imprägnierte Bauteil härtet anschließend unter Druck aus. Aufgrund der hohen Drücke, vor allem bei hohen Faservolumengehalten, müssen große Kräfte vom Werkzeug aufgenommen werden. [7], [9]

Bei dem Vakuuminfusionsverfahren (VARI, engl. *Vacuum Assisted Resin Infusion*) hingegen können auch Formen mit flexibler oberer Formhälfte (dem sogenannten Vakuumsack) eingesetzt werden. Hierbei wird das geschlossene Werkzeug, in welchem sich das Faserhalbzeug befindet, mit Vakuum beaufschlagt, wodurch die Fasern kompaktiert und durch das eingesogene Harz imprägniert werden. Da die Fasern ausschließlich durch den Umgebungsdruck kompaktiert werden, haben diese Werkzeuge vor allem eine konturgebende Funktion und sind weniger komplex gestaltet. [11], [12]

Werkzeuge für die Harzinjektionstechnik sind generell konstruktiv sehr anspruchsvoll, da für eine sichere Entformung des Bauteils Gestaltungsregeln beachtet werden müssen, welche unter anderem Entformungsschrägen oder Tauchkanten beinhalten.

2.1.2 Werkzeugmaterialien

Die thermophysikalischen Kennwerte eines Werkzeugmaterials sind relevant für das Aufheiz- und Abkühlverhalten der Formen und beeinflussen damit den Energieaufwand des Autoklavs. Dabei werden folgende Kenngrößen charakterisiert: der Wärmeausdehnungskoeffizient α , die Wärmeleitfähigkeit λ , die spezifische Wärmekapazität c und die Dichte ρ .

Die Wärmeleitfähigkeit gibt dabei an, welcher Wärmestrom \dot{Q} durch einen Körper der Fläche A und der Länge l bei einer gegebenen Temperaturdifferenz ΔT fließt.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot \frac{A}{l} \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

Formelmäßig ergibt sich damit, dass für eine möglichst schnelle Erwärmung eines Körpers eine hohe Wärmeleitfähigkeit oder eine geringe Wandstärke nötig ist. Die Erwärmungszeit ist auch direkt abhängig von der Wärmekapazität, die angibt, welche Wärmemenge einem Stoff zugeführt werden muss, um ihn auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen. Bezieht man diesen Zusammenhang auf die Masse m , so ergibt sich die spezifische Wärmekapazität c .

$$c = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot m} \quad (2.2)$$

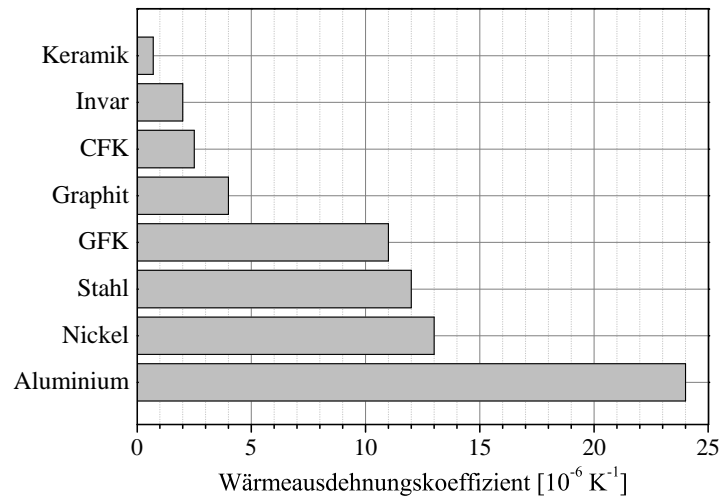


Abbildung 2.4: Wärmeausdehnungskoeffizient unterschiedlicher Formmaterialien

Die thermische Masse C ist ein weiterer Kennwert, der eine Aussage über das Aufheizvermögen eines Formwerkzeuges gibt. Sie wird durch die Dichte ρ , das Volumen V und die Wärmekapazität c des Materials definiert. Dabei zeigt sich, dass die thermische Masse mit abnehmender Dichte oder Volumen des Materials sinkt.

$$C = c \cdot m = c \cdot \rho \cdot V \quad (2.3)$$

Abbildung 2.4 zeigt die Wärmeausdehnungskoeffizienten gängiger Werkzeugmaterialien grafisch, während Tabelle 2.1 thermophysikalische Kennwerte wie Wärmeausdehnungskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärmekapazität und Dichte gegenüberstellt. [4], [9], [13], [14], [15], [16], [17]

Der folgende Abschnitt fasst die charakteristischen Eigenschaften in der Luftfahrt gängiger Werkzeugmaterialien zusammen.

Stahl

Stahl ist immer noch der am häufigsten verwendete Werkstoff im Kunststoffformenbau, da er durch eine entsprechende Wärmebehandlung oder Oberflächenbeschichtung einstellbare Eigenschaften aufweist und somit vielseitig einsetzbar ist. Verwendet wird zum Beispiel S255J2, ein kostengünstiger Baustahl, der in Form gefräst wird oder auch Warmarbeitsstähle wie 40CrMnMo7 (1.2311). Stahlformen werden zumeist aus Vollmaterial in Plattenform gefräst, um Trennstellen und da-

Tabelle 2.1: Thermophysikalische Kennwerte ausgewählter Werkzeugmaterialien

	Wärmeausdehnungs- koeffizient (0 bis 100 °C)	Wärmeleit- fähigkeit	Spezifische Wärme- kapazität	Dichte	Therm. Masse
	α [10^{-6} K^{-1}]	λ [W/m K]	c [J/kg K]	ρ [g/cm ³]	C [J/K]
Stahl	12	40...60	460	7,9	3630
Invar	0,7...2,5	10...15	515	8,1	4170
Nickel	13,3	60...70	440	8,8	3870
Alu- minium	24,5	200	900	2,7	2430
CFK, isotrop	2,5...3,6	3,5...6	1047	1,7	1780
GFK, isotrop	11...16	1,7...4,3	1256	1,9	2390

mit Schweißnähte zu vermeiden, welche die Vakuumintegrität negativ beeinflussen könnten. Dies sorgt für hohe Materialkosten und eine hohe thermische Masse der fertigen Form, was zudem mit einem hohen Energieverbrauch im Betrieb verbunden ist.

Gegossene Formen kommen ebenso zum Einsatz, allerdings können hier produktionsbedingt Lunker auftreten, was sich negativ auf die Formabdichtung auswirkt. Da Stahl einen deutlich abweichenden Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) gegenüber CFK (vgl. Tabelle 2.1) besitzt, müssen die Formen oftmals mehrteilig gefertigt werden, um der Problematik des Verkantens innerhalb der Form zu entgehen und die Entformung zu gewährleisten. Stähle sind außerdem im Allgemeinen nur beschränkt korrosionsbeständig. Die Herstelldauer eines durchschnittlichen Stahlwerkzeugs beträgt ca. 12 bis 14 Wochen und ist damit als eher kurz anzusehen, was sich wirtschaftlich positiv äußert.

Invar

Streng genommen gehören Invarformen in den Bereich der Stahlformen, sollen aber aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften gesondert abgehandelt werden. Die nickelhaltige Eisenlegierung Invar (weitere Bezeichnungen Fe₆₄Ni₃₆, Ni₃₆, Werkstoffnummer 1.3912) weist einen Nickelgehalt von 36 % bei einem kubischflächenzentrierten Kristallgitter auf. Die Legierung ist aufgrund ihres niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\alpha \approx 0,7 \dots 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), welcher im Bereich von CFK liegt, ein geeigneter Werkstoff für die CFK-Produktion, da es beim Aufheizen und Abkühlen von Form und Bauteil nicht zu unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen kommt. Dies ist vor allem bei großen und komplexen Bauteilen von besonderer Wichtigkeit,

da so Verspannungen und Verkantungen zwischen Form und Bauteilen vermieden werden. Allerdings ist das Material aufgrund seines Status' als Sonderwerkstoff auf dem Markt schwer erhältlich und damit sehr hochpreisig.

Die Fertigung mittels Gießen oder Fräsen sorgt für eine hohe thermische Masse der Form. [18] Sollen großflächige Werkzeuge aus Invar gefertigt werden, welche durch Fügen verbunden werden müssen, so können sich beim Schweißen Risse oder Poren ergeben, die zu Undichtigkeiten in der Form führen können [19]. Die schwierige spanende Bearbeitbarkeit verhindert zusätzlich einen breiten Einsatz in der CFK-Produktion, weshalb der Werkstoff nur bei großen Bauteilen mit höchsten Anforderungen an Geometrie und Toleranzen eingesetzt wird.

Nickel

Für Nickel-Galvanoschalen wird ein so genanntes Badmodell (Urmodell) benötigt, auf welchem das Nickel in einem Sulfamatbad galvanisch abgeschieden wird. So können Schalen mit geringen Wandstärken bei exzellenter Oberflächenqualität ohne spanende Nachbearbeitung hergestellt werden. Galvanoschalen sind oftmals großflächig konstruiert, weshalb hohe Ansprüche an das Badmodell gestellt werden. Die Größe wird nur durch das maximale Volumen des galvanischen Bades begrenzt. So sind auch komplexe Geometrien möglich, da die Schalen durch die Galvanik passgenau urgeformt werden. Da diese Werkzeuge in einer konturgenauen Schalenbauweise mit stützendem Stahlrahmen gefertigt werden, sind sie vergleichsweise leicht, trotz der relativ hohen Dichte (Nickel $\rho = 8,8 \text{ g/cm}^3$) der Grundmaterialien.

Nickel eignet sich sehr gut für die Werkzeuganwendung, da es ein optimales Verschleißverhalten aufweist. Hochwertig gefertigte Nickelschichten zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenqualität aus, sind duktil und porenfrei, was eine leichtere Entformbarkeit gewährleistet. Der Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt im Bereich von Stahl.

Für die Herstellung des Urmodells wird ein gegossener PUR-Rohling auf einen Stahlrahmen montiert und direkt aus den CAD-Daten in Form gefräst. Sie können schon im Fertigungsverfahren mit Stahl-Einsätzen bestückt werden, welche die Montage auf einem als Hinterbau ausgelegten Stahlrahmen gewährleisten. [9]

Ein hervorzuhebender Nachteil der Nickel-Galvanoschalen ist ihre lange Herstellungsdauer: Um beispielsweise 6 mm Nickel galvanisch abzuscheiden, muss sich das Urmodell ca. 8 bis 10 Wochen in dem galvanischen Bad befinden. Zudem fallen viele Zwischenschritte an, welche dem ungleichmäßigen Materialaufbau in galvanischen Bädern geschuldet ist; das Badmodell muss daher von Zeit zu Zeit aus dem Bad entfernt werden und Bereiche, welche schon genügend aufgedickt sind, abgeklebt werden, sodass es dort nicht zu übermäßigen Materialanhäufungen kommt. Inklusi-

ve der Befestigung des Hinterbaus kann die Herstelldauer für große, komplexe Formen bis zu einem halben Jahr betragen, was sich negativ auf die Herstellungskosten auswirkt und zu einer geringen Flexibilität gegenüber Designänderungen führt.

Aluminium

Aluminium bietet sich vor allem aufgrund seiner geringen Dichte ($2,7 \text{ g/cm}^3$) als Formwerkstoff an. Es ist leicht zerspanbar, das heißt dieser Prozessschritt kann bei hohen Bearbeitungsgeschwindigkeiten erfolgen, was zu einer Zeitersparnis von 50 % gegenüber dem Einsatz von Stählen führen kann. [9] Außerdem zeigt Aluminium aufgrund seiner hohen Wärmeleitfähigkeit ein optimales Aufheizverhalten und ist relativ verschleißbeständig. Allerdings zeichnet sich das Material durch einen hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten ($\alpha = 24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) im Vergleich zu CFK aus, ein mögliches Verkanten des Bauteils in der Form muss daher immer berücksichtigt werden. Aus diesem Grund eignet sich Aluminium vor allem für einfache Geometrien. Der hohe Wärmeausdehnungskoeffizient äußert sich dagegen positiv beim Einsatz von Kernen, die das Laminat zusätzlich verdichten.

CFK

Werden Bauteile in CFK-Formen gefertigt, so stimmt der Wärmeausdehnungskoeffizient des Bauteils mit dem der Form überein, wodurch Probleme durch ein Verkanten des Bauteils vermieden werden. Dennoch gilt zu beachten, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient eines CFK-Bauteils keinen festen Wert darstellt, sondern sich anisotrop verhält, da er unter anderem abhängig vom Faservolumengehalt ist. Näherungsweise kann der Wärmeausdehnungskoeffizient zu $\alpha \approx 2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [20] angenommen werden.

CFK-Werkzeuge weisen zudem eine geringe Dichte ($1,7 \text{ g/cm}^3$) und damit eine geringe thermische Masse auf, da sie sehr dünnwandig konstruiert werden können. Allerdings sind die Formen nicht sehr langlebig, da ihre Oberfläche nach wenigen Entformungen zu degradieren beginnt, was sich durch Harzausbrüche äußert. Ihre begrenzte Temperaturbeständigkeit führt zu einem Einsatzbereich für Kleinserien mit geringen Stückzahlen. Ein weiterer Nachteil ist, dass zu ihrer Herstellung ein Positivkern benötigt wird, welcher in einem separaten Arbeitsschritt hergestellt werden muss. Diese Urmodelle werden ebenso aus Kunststoff-Blockmaterial gefräst.

Keramik

Endkonturnahe Keramikformen können beispielsweise über einen sogenannten Gefriergussprozess hergestellt werden. [21] Die Herstdauer ist deutlich reduziert gegenüber Stahlformen bei eher niedrigen Materialkosten. Diese Werkzeuge können zum Beispiel für das RTM- oder Autoklavverfahren genutzt werden. Allerdings ist die Größe der Formen durch die Gefrieranlage beschränkt und das Verfahren findet bisher wenig Verbreitung.

Graphit

Graphit bietet sich aufgrund seiner geringen Dichte ($2,3 \text{ g/cm}^3$) und niedrigen Wärmedehnung ($\alpha \approx 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) als Werkstoff für Formen an, findet allerdings noch geringe Verbreitung. Formen aus Graphit können zum Beispiel isostatisch gespresst oder extrudiert werden, auch Schäume sind verfahrenstechnisch möglich. Dafür werden Graphitschaumblöcke in Form gefräst und miteinander verklebt. Hierbei ist es wichtig, dass die Oberfläche versiegelt wird, damit bei der Aushärtung des Bauteils kein Harz in das poröse Material eindringen kann. Auch ein Verbleib in feuchter Umgebung sollte unterlassen werden, um das Eindringen von Wasser zu verhindern. [22] Neben Graphitschäumen sind auch Kohleschäume möglich, welche ein ähnliches Einsatzverhalten zeigen [23]. Die Oberfläche von solchen Schäumen kann außerdem mit einem CFK-Verbund belegt werden, um so eine optimale Oberfläche bereitzustellen, was allerdings einen zusätzlichen Arbeitsschritt darstellt [24].

Tabelle 2.2: Bewertungsmatrix gängiger Werkstoffmaterialien

	Wärmedehnung	Thermische Masse	Material-/Herstellungskosten	Herstellungsdauer	Standzeit
Stahl	o	o	+	o	+
Invar	+	o	-	o	+
Nickel	o	o	o	-	+
Aluminium	-	+	o	+	+
CFK	+	+	+/o	o	o
GFK	o	+	+	o	-
Keramik	+	o	+	o	o
Graphit	+	+	+/o	o	o

+ gut/ o mittel/ - schlecht

Eine Bewertungsmatrix gängiger in der CFK-Produktion üblicher Werkstoffe ist in Tabelle 2.2 zusammenfassend dargestellt. Hier werden sowohl thermophysikalische als auch wirtschaftliche Faktoren beurteilt. Insgesamt zeichnen sich die Verfahren zur Fertigung von CFK-Werkzeugen, welche optimale mechanische und thermophysikalische Kennwerte aufweisen, durch hohe Material- und/oder Produktionskosten aus. Werden kostengünstige Fertigungsverfahren gefunden, können die Werkzeuge oft aufgrund ihrer mechanischen Kennwerte nicht für Großserien genutzt werden. Aus diesem Grund soll im Folgenden die Technologie des thermischen Spritzens, welche in der vorliegenden Arbeit für eine schnellere und kostengünstigere Fertigung von Werkzeugen für die Luftfahrtindustrie untersucht wurde, vorgestellt werden.

2.2 Thermisches Spritzen

Nach DIN EN 657 [25] ist der Prozess des thermischen Spritzens wie folgt definiert: „Das thermische Spritzen umfasst Verfahren, bei denen Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und auf vorbereitete Oberflächen aufgeschleudert werden“. Die Oberflächen selbst werden dabei nicht aufgeschmolzen. Im Gegensatz zum Schweißen beruht der Haftmechanismus thermisch gespritzter Schichten im Wesentlichen auf einer mechanischen Verklammerung zwischen Schicht und Substrat.

Folgende **Vorteile** charakterisieren den thermischen Spritzprozess: Die zu beschichtenden Werkstücke werden nur geringfügig erwärmt, sodass unerwünschte Gefügeveränderungen des Grundwerkstoffs vermieden werden. Die Anwendung ist nicht abhängig von der Größe des Werkstücks oder Bauteils, auch geometrisch komplexe Werkstücke können beschichtet werden, dabei lässt sich nahezu jeder Werkstoff verspritzen sowie beschichten. Die Spritzanlagen benötigen nur einen relativ geringen Platzbedarf und können auch mobil genutzt werden, damit bieten sie sich gut für Reparatüreinsätze an. Der Auftrag großer Werkstoffmengen ist möglich, hohe Schichtdicken sind realisierbar.

Jedoch birgt das Verfahren auch **Nachteile**: Spritzschichten sind porös und die Festigkeit der Spritzschicht beträgt nur einen Teil der Festigkeit des Kompaktwerkstoffs. Die Haftfestigkeit kann aufgrund von Dehnungsunterschieden zwischen der Schicht und dem Grundwerkstoff reduziert werden, speziell bei hohen Betriebstemperaturen. Spritzschichten reagieren empfindlich gegen Kantenpressung, punkt- und linienförmige Belastungen und Schlagbeanspruchungen. Einschränkungen bezüglich der geometrischen Abmessungen bestehen z. B. bei Innenbeschichtungen von Bauteilen mit geringem Innendurchmesser. [26]

Thermische Spritzschichten entstehen durch den sukzessiven Aufbau von Schichtla-

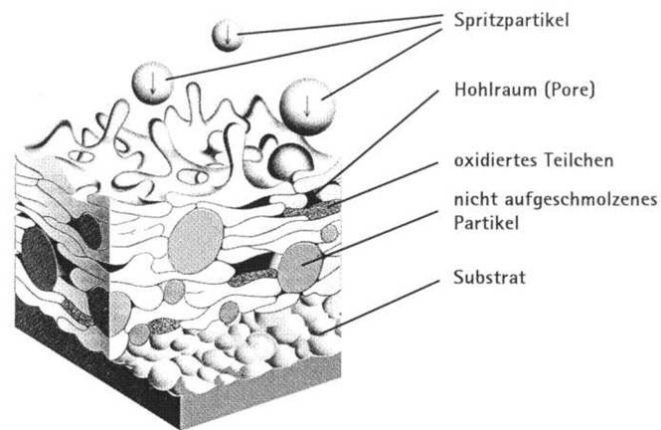


Abbildung 2.5: Morphologie einer thermisch gespritzten Schicht [27]

gen auf einem Substrat durch Partikel definierter Temperatur und Geschwindigkeit. Abbildung 2.5 zeigt den Aufbau einer derart gespritzten Schicht, welche neben den erstarrten Partikeln zudem Hohlräume sowie oxidierte und nicht aufgeschmolzene Teilchen enthält.

Die thermischen Spritzprozesse werden in drei übergeordnete Klassen gegliedert, welche sich in der Art der Energiequellen zur Beschleunigung und Aufheizung der Spritzpartikel unterscheiden, wie in Tabelle 2.3 dargestellt. Eine weitere Differenzierung erfolgt nach der Form des verwendeten Spritzgutes (Draht oder Pulver), der Prozessatmosphäre (Vakuum, Inertgas oder Luft) oder des Partikelgeschwindigkeitsniveaus. [28]

Im Allgemeinen kann das thermische Spritzen in vier unterschiedliche Prozessphasen unterteilt werden:

1. Aufschmelzen des Spritzwerkstoffs
2. Zerstäubung und Beschleunigung des aufgeschmolzenen Spritzwerkstoffs
3. Flugphase der Spritzpartikel
4. Aufprall der Spritzpartikel auf das Substrat und Erstarrung

Die Partikel werden je nach Verfahren durch elektrische oder chemische Energie aufgeschmolzen, der Prozessgasstrom beschleunigt die Partikel auf hohe Geschwindigkeiten. Beim Auftreffen auf dem Substrat deformieren die in der Regel schmelzflüssigen Partikel durch die hohe kinetische Energie und haften auf dem Substrat bzw. auf der zuvor aufgetragenen Schichtlage. Durch den sukzessiven Auftrag von Lagen der Dicke von 10 – 20 μm erstarrter Partikel erfolgt der Aufbau der Schicht. [28], [29]

Um eine optimale Schichthaftung zu gewährleisten, muss das Substrat eine aufgeraute Oberfläche aufweisen, die eine mechanische Verklammerung der Spritzpartikel

Tabelle 2.3: Klassifikation der Spritzprozesse nach Art der Energieträger [25]

Energieträger	Prozesstyp
Elektrischer Lichtbogen oder Gasentladung	Lichtbogenspritzen Plasmaspritzen
Gasförmige oder flüssige Brennstoffe	Drahtflammspritzen Pulverflammspritzen Hochgeschwindigkeitsflammspritzen Detonationsspritzen
Expansion von komprimierten Gasen	Kaltgasspritzen

ermöglicht. Korundstrahlen ist bei metallischen Werkstoffen ein übliches Verfahren, mit welchem optimal aufgeraute und aktivierte metallische Oberflächen erreichbar sind. Die schmelzflüssigen Partikel dringen aufgrund ihrer hohen kinetischen Energie und mit Hilfe der Kapillarwirkung in die Unebenheiten und Hinterschneidungen der Oberfläche ein, wo sie erstarren und sich damit formschlüssig verankern. Beim Erstarren schrumpfen die Partikel zusammen, womit zusätzlich kraftschlüssige Verbindungen entstehen können. Poren, Oxide oder Kontaminationen durch verbleibendes Strahlgut an der Oberfläche können die Adhäsion zwischen Schicht und Substrat negativ beeinflussen. [28], [30]

Durch die beschriebenen Mechanismen entstehen metallische Spritzschichten mit amorphen Strukturen, welche durch einen lamellenartigen Schichtaufbau gekennzeichnet sind. Es schmelzen zudem oftmals nicht alle Partikel auf, sodass durch Einlagerung dieser Teilchen Porositäten in der Schicht entstehen können. Daneben bleibt ein Teil der unaufgeschmolzenen Teilchen nicht am Substrat haften und prallt wieder ab, was den Wirkungsgrad des Verfahrens verringert. [28], [31]

Für die optimale Beschichtung eines Bauteils müssen, wie bei anderen Fertigungsverfahren auch, Gestaltungshinweise eingehalten werden. [26] Hierbei gilt beispielsweise, dass scharfe Kanten zu vermeiden sind, da sie schwierig zu beschichten sind und aufgrund der Materialanhäufung die Spritzschicht hier nicht anhaften kann. Um die Haftung der Schicht zu optimieren, sollte die Schicht daher um abgerundete oder angefasste Kanten herumgespritzt werden. Außerdem sollten enge Radien vermieden werden, weil hier Verwirbelungen des Spritzstrahls auftreten können, was zu ungenügender Haftfestigkeit und Dichte der Schichten führen kann. [31], [32], [33], [34]

2.2.1 Lichtbogenspritzen

Das Lichtbogenspritzverfahren ist neben dem Flammspritzverfahren eines der ältesten und beruht noch auf der Grundidee von Max Schoop aus dem Jahre 1913 [35]. Es zeichnet sich durch seine hohe Wirtschaftlichkeit aus, sodass es sich neben ande-

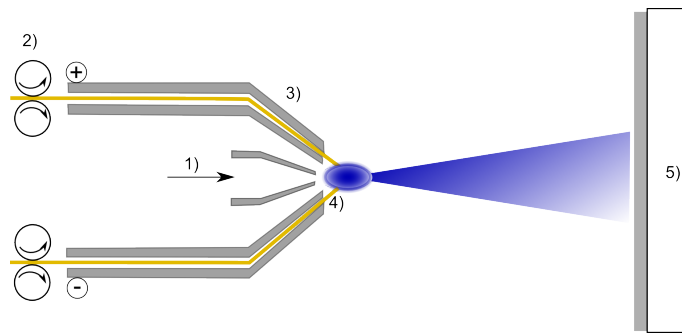
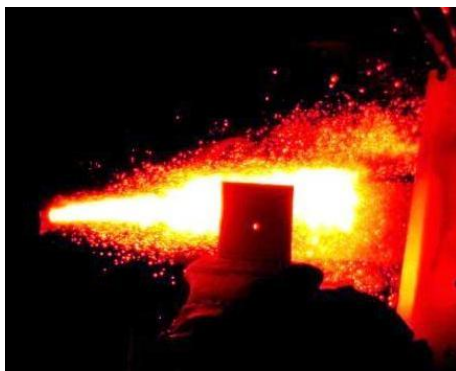


Abbildung 2.6: Prinzipskizze Lichtbogenspritzen: (1) Zerstäubergas (2) Drahtvorschub (3) Brennerkopf (4) elektrisch leitender Draht (5) Werkstück



(a) Thermografieaufnahme während des Lichtbogenspritzens



(b) Abbrand des Drahtes ($d = 1,6 \text{ mm}$) nach dem Lichtbogenspritzen

Abbildung 2.7: Details des Lichtbogenspritzprozesses

ren neu entwickelten Verfahren wie zum Beispiel Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) oder Plasmaspritzen weiterhin behaupten kann. Es ist flexibel einsetzbar und weist ein hohes Maß an Mobilität auf, wobei es vergleichsweise einfach handhabbar ist. In Abbildung 2.6 ist ein schematischer Aufbau des beschriebenen Verfahrens zu erkennen. Beim Lichtbogenspritzen wird zwischen zwei abschmelzbaren Spritzdrähten ein elektrisches Potenzial angelegt, welches durch kontaktgebende Drahtführungen übertragen wird. Die Drähte, welche sich dabei im sogenannten Kurzschlusspunkt berühren, werden über Rollen vorgeschoben und schmelzen aufgrund der hohen Stromdichte kontinuierlich ab. Durch einen Zerstäubergasstrom werden die abgeschmolzenen Partikel auf die Substratoberfläche geschleudert. Der Spritzprozess lässt sich durch die Parameter Spannung, Stromstärke, Vorschub der Drähte, Spritzabstand oder Druck des Zerstäubergases einstellen. [33]

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch eine hohe Auftragsleistung und einen preisgünstigen Energieträger (Elektrizität). Allerdings ist es auch verbunden mit Spritzverlusten, welche entstehen, indem nicht alle aufgeschmolzenen Partikel auf dem Bauteil haften bleiben; diese können die Haftung der darauffolgenden Partikel ver-

ringern. Negativ auf den Wirkungsgrad äußern sich auch ein unregelmäßiger Druckluftstrahl, an den Drahtenden anhaftende Tröpfchen oder elastische Vorgänge im Draht, da sie für einen ungleichmäßigen Partikelabbrand sorgen. [27], [33] Abbildung 2.7 (a) verbildlicht die Spritzverluste mittels einer Thermografieaufnahme. Es ist zu erkennen, dass nicht alle abgeschmolzenen Partikel auch auf dem Substrat auftreffen. Abbildung 2.7 (b) zeigt den unregelmäßigen Abschmelzvorgang an den Drahtenden, wobei es zu Tropfenansammlungen an einem Drahtende kommen kann. Mit dem Lichtbogenverfahren können naturgemäß nur leitfähige, metallische Werkstoffe, wie Stähle, Zn, Al, Mo oder Legierungen wie NiCr, NiAl oder NiCrAl verspritzt werden. Gängige Drahtdurchmesser liegen zwischen 1,6 und 5 mm. Das Verhalten der aufgeschmolzenen Teilchen ist abhängig von ihrer kinetischen Energie, die beim Aufprall in Deformationsenergie und thermische Energie umgewandelt wird. Die elektrische Leistung beträgt zwischen 5 – 10 kW, während die Lichtbogentemperatur bei einer Stromstärke von 280 A bis zu 6100 K erreichen kann. Die Lichtbogenspannung liegt üblicherweise im Bereich von 20 bis 40 V. Hierbei wurden Partikelgeschwindigkeiten von bis zu 150 m/s gemessen [36].

Das Beschichten mittels Lichtbogenspritzen wird generell mit dem Zerstäubergas Pressluft durchgeführt, allerdings ist auch die Verwendung von Inertgasen möglich. Die Porosität lichtbogengespritzter Schichten ist relativ hoch und kann im ungünstigsten Fall über 20 % betragen. [31]

Neben gezogenen Drähten ist es generell möglich, sogenannte Pseudolegierungen herzustellen, indem Fülldrähte gespritzt werden. Hierbei handelt es sich um eine Drahhülle eines Materials, welche mit dem Pulver eines zweiten gefüllt ist. Weiterhin können Pseudolegierungen hergestellt werden, indem für die beiden Spritzdrähte zwei unterschiedliche Materialien genutzt werden. Allerdings ist es bei dem zweiten Verfahren möglich, dass keine vollständige Durchmischung der beiden Drahtmaterialien während des Spritzens und damit auf dem Bauteil stattfindet.

2.2.2 Thermisches Spritzen im Werkzeugbau

Der folgende Absatz soll einen Einblick in den aktuellen Stand der thermischen Spritztechnologie im Bereich des Werkzeugbaus geben. Das Verfahren ist bislang nur wenig verbreitet und findet meist nur im Rapid Prototyping (RP) oder Rapid Tooling (RT) Anwendung. [37], [38], [39] Dafür wird meist eine dünne Schicht niedrigschmelzenden Metalls auf ein Urmodell gespritzt, welches vor dem Abformen durch einen Hinterbau verstärkt wird. [40], [41], [42], [43] Mit Metallen wie Zink oder Aluminium können Wandstärken von bis zu 3 mm erreicht werden. Die Auftragstemperatur ist dementsprechend niedrig und aus dem Produktionsprozess resultierende Eigenspannungen können über plastische Verformung ausgeglichen

werden. Einem Einsatz in der Serienproduktion steht allerdings die geringe Härte und Festigkeit der resultierenden Schicht entgegen. [44]

Einen Anwendungsfall thermisch gespritzter Formen stellen Kleinserienwerkzeuge in der Blechumformung dar. Hierfür untersuchten Aumüller et al. [45] thermisch gespritzte Werkzeuge aus drahtflamngespritzter Aluminiumbronze mit einer druckfesten Hinterfütterung. Dafür wird aus einem CAD-Datensatz ein Negativmodell des herzustellenden Werkzeugs gefertigt, welches aus einem leicht bearbeitbaren Material besteht. Die Positivkontur wird anschließend durch thermisches Spritzen gefertigt und mit einem druckfesten Material hinterfütert.

Wichmanowski et al. [46] haben ein Verfahren entwickelt, mit welchem Werkzeuge für die metallische Umformtechnik, Spritzgussanwendungen oder RTM-Anwendungen hergestellt werden. Dafür wird ein hitzebeständiges Urmodell gefertigt, auf das die thermische Spritzschicht (Stahl, Zink oder Pseudolegierungen) aufgetragen wird. Im Anschluss daran wird die Spritzschicht, welche eine Wandstärke von mehreren Millimetern aufweist, von dem Urmodell getrennt und die Spritzform wird mit einem Metall-Epoxid-Verbund hinterfütert. Dieser soll als versteifender Hinterbau dienen. Verzugsbedingten Problemen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten kann nur mittels komplizierter Prozesskontrolle und -steuerung begegnet werden.

Grant et al. [47] forschten an der Anwendung von thermisch gespritzten Schalen für Pressenwerkzeuge in der Automobilindustrie für die Umformung von Aluminium oder Stahlblechen. Thermisch gespritzte Werkzeuge sollten als Ersatz für CNC spanend bearbeitete Grauguss- oder Aluminiumwerkzeuge dienen. Die thermisch gespritzte Schicht wird mittels vier Lichtbogenspritzpistolen auf einem 6-achsigen Roboter auf einem gefriergegossenen Substrat erzeugt, nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke auf Maß getrimmt und mit einem stützenden Hinterbau versehen.

Fang et al. [43] untersuchten lichtbogengespritzte Stahlschichten auf ihre mechanische Eignung als Werkzeug, unternahmen allerdings keine Einsatzversuche.

Patentiert durch Aversenti et al. [48] ist ein Verfahren, in dem mittels thermischen Spritzens auf einen Schaumkern ein Werkzeug für die Kunststoffverarbeitung gefertigt werden soll. Das thermische Spritzverfahren oder die Beschaffenheit des Schaumkerns sind dabei nicht genau definiert.

Problematisch zeigte sich unter anderem bei Untersuchungen von Weiss [49] die geringe Verschleißfestigkeit und mangelnde Vakuumdichtigkeit bei thermisch gespritzten Werkzeugen, welche sich im Einsatz als Spritzgusswerkzeug für mit Glas und Mineralien gefüllte Kunststoffe befanden.

Bisher untersuchte thermisch gespritzte Stahlwerkzeuge für die Kunststoffver-

arbeitung zeigen also vor allem in den Bereichen Vakuumdichtheit und Verzüge Einschränkungen, was einem breiten Einsatz als Formwerkzeug bis dato im Wege stand. Aus diesem Grund wurde in der Vergangenheit in den meisten Fällen niedrigschmelzendes Zink verwendet, welches allerdings aufgrund seiner geringen Festigkeit nur eine kurze Lebensdauer aufweist. Bislang wurden durch das thermische Spritzen generell Werkstoffe hergestellt, die aufgrund ihres Aufbaus in ihren Eigenschaften deutlich von den korrespondierenden Vollmaterialien abweichen und damit die Anforderungen an ein Formwerkzeug nicht vollständig erfüllen können.

Thermisch gespritzte Invarwerkzeuge

Im allgemeinen sowie im Kunststoffwerkzeugbau findet Invar als Spritzmaterial bislang wenig Verbreitung:

Gibbons et al. [50] haben Untersuchungen hinsichtlich der generellen Eignung von thermisch gespritzten Invarschichten als Formwerkzeug in der CFK-Fertigung durchgeführt. Dabei wurde auf die beiden Verfahren Lichtbogenspritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen zurückgegriffen. Sie gingen auf die Unterschiede bezüglich Festigkeit, Härte und Wärmeausdehnungskoeffizient ein. Es zeigte sich, dass mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich von Invar Vollmaterial erreicht werden konnten. Jedoch ist das Verfahren mit deutlich höheren Investitions- und Betriebskosten verbunden. Die mit Lichtbogen hergestellten Proben waren insgesamt härter und wiesen einen höheren Oxidgehalt sowie eine höhere Porosität auf.

Wimpenny et al. [51] entwickelten ein Herstellverfahren für Werkzeuge aus einer dünnen thermisch gespritzten Schicht auf einem CFK-Modell. Um eine geringe Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten bei einer niedrigen Masse des resultierenden Verbunds zu erreichen, wurde zudem ein CFK-Hinterbau verwendet. Nachteilig an dieser Konstruktion sind die hohen Fertigungskosten. Zudem ist zur Herstellung des Modells wiederum ein zusätzliches Abformmodell nötig. Da die derart gespritzte Schale nicht vakuumdicht ist, sind diesbezüglich Nachbehandlungen nötig.

Covino et al. [52] haben ein Verfahren patentiert, in welchem Formwerkzeuge für die Kunststoffverarbeitung mittels Lichtbogenspritzen von Invar hergestellt werden. Dabei wird der metallische Werkstoff direkt auf ein Urmodell gespritzt. Allerdings sind diese Schichten derart porös, dass die Oberfläche in einem separaten Arbeitsschritt nach dem Ablösen des Urmodells versiegelt werden muss. Laut Firmenangaben [53] ist diese Anwendung für Rapid Prototyping und Rapid Tooling gedacht, eine Anwendung für Großserien scheint ungeeignet, da das Material sehr spröde und nicht vakuumdicht ist.

Somit ist erkennbar, dass bisher noch keine ganzheitliche Untersuchung von Invar als lichtbogengespritztes Material für Werkzeuganwendungen durchgeführt wurden. Daraus ergibt sich die folgende Zielsetzung.

2.3 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, der steigenden Produktion und Verbreitung von CFK-Bauteilen durch eine schnelle und kostengünstige Herstellung zuverlässiger Formwerkzeuge zu begegnen. Insbesondere bei der Herstellung großer und integraler CFK-Bauteile müssen dabei Werkzeugmaterialien mit einer niedrigen Wärmeausdehnung ($\alpha \leq 4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) eingesetzt werden, wobei die dafür derzeitige verwendete Eisen-Nickel-Sonderlegierung Invar allerdings hinsichtlich Beschaffung und Verfügbarkeit an ihre wirtschaftlichen und ressourcenbedingten Grenzen stößt und sich zudem durch ihre schwere mechanische Bearbeitbarkeit auszeichnet (siehe Kapitel 2.1.2). Die mechanischen oder wirtschaftlichen Grenzen anderer Formmaterialien sind bekannt, aber auch die potenziellen alternativen Materialien (insbesondere thermisch gespritzte Werkzeuge) sind weit vom Anforderungsprofil hinsichtlich Vakuumdichtheit, Oberflächengüte oder Bearbeitbarkeit entfernt (vgl. Kapitel 2.2.2).

Für die Untersuchung einer kostengünstigen alternativen Herstellung eines Formwerkzeugs werden im Rahmen dieser Arbeit sehr dünne galvanisch abgeschiedene Nickelschalen durch einen anschließenden Auftrag einer thermisch gespritzten Invarschicht verstärkt. So sollen sich die Vorzüge der beiden Materialien - die Oberflächengüte galvanisch abgeschiedenen Nickels und die niedrige Wärmeausdehnung thermisch gespritzten Invars - kombinieren lassen.

Um dabei den Anforderungen an Formwerkzeuge gerecht zu werden (vgl. Kapitel 2.1), ist eine Untersuchung und Optimierung der Schichteigenschaften des Invars im Hinblick auf seine mechanischen und thermophysikalischen Kennwerte nötig. Um zudem die beiden unterschiedlichen Materialien Nickel und Invar mit ihren voneinander abweichenden Herstellverfahren aufeinander abzustimmen, wird deren Materialverbund hinsichtlich Haftung oder Verzugsentwicklung geprüft und die Einsatzanforderungen an eine Laminiervorrichtung bezüglich Vakuumdichtheit und Korrosionsbeständigkeit bewertet. Die Umsetzbarkeit dieses Materialverbunds als Formwerkzeug wird an einem industriellen Demonstrator nachgewiesen und anhand der Bauteilgüte des darin hergestellten CFK bewertet.

Die vorliegende Arbeit soll einen gesamtheitlichen Überblick geben, inwieweit eine thermisch gespritzte Form die an sie gestellten technischen und wirtschaftlichen Anforderungen erfüllt. Welche Prozessschritte dabei für die Fertigstellung des Werkzeugs durchgeführt werden müssen, zeigt Abbildung 2.8 im Überblick.

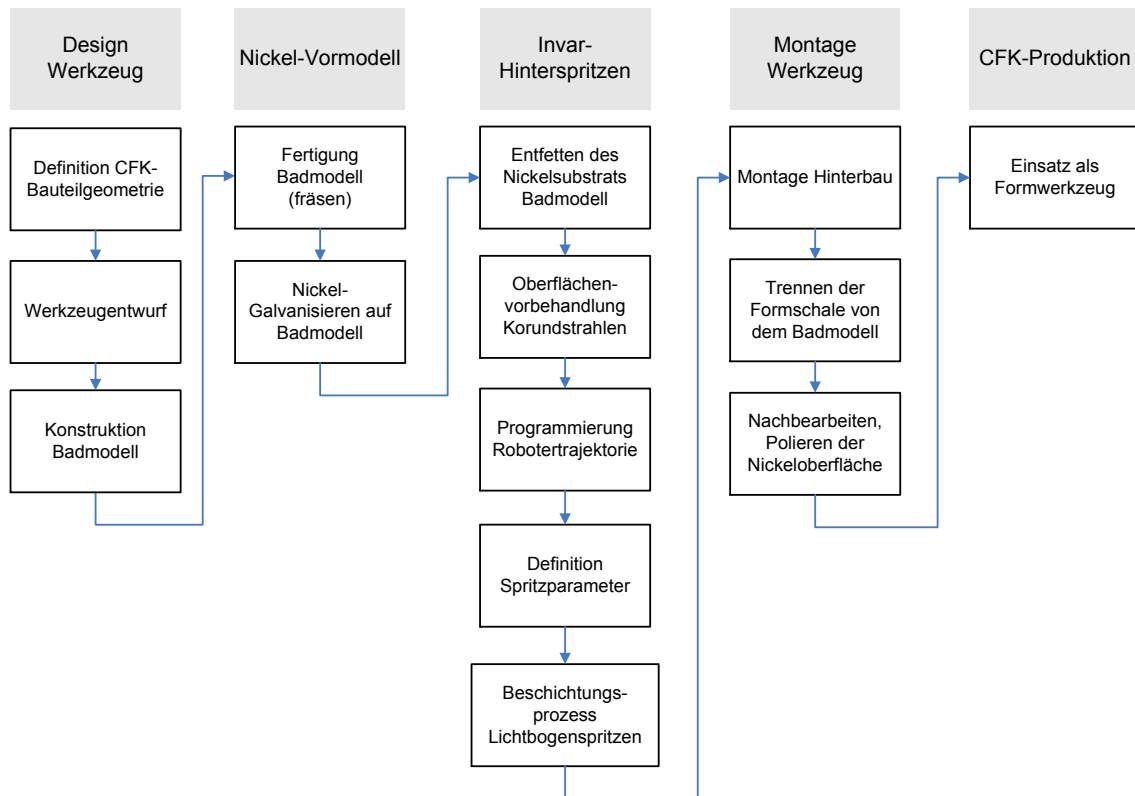


Abbildung 2.8: Ablaufschema der Werkzeugfertigung mittels Lichtbogenspritzen

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen: Thermische Spritzschichten

Im Folgenden wird auf die einzelnen Aspekte der eingesetzten Materialien und Verfahren sowie die Bildungsmechanismen thermisch gespritzter Schichten eingegangen. Des Weiteren werden die signifikanten Schichteigenschaften in Abhängigkeit ihrer Einflussparameter unter besonderer Berücksichtigung der prozessbedingten Eigenstressungen erläutert.

3.1 Invareffekt

Im Jahr 1897 entdeckte Charles Édouard Guillaume [54], dass kubisch-flächenzentrierte Legierungen aus Eisen und Nickel mit einem Nickelgehalt um 36 Atom-% eine anormal niedrige Wärmeausdehnung von $1...2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweisen. Dieser sogenannte Invar-Effekt, der seinen Namen aus der Invarianz gegenüber Temperaturänderungen erhielt, wurde seitdem noch in anderen Legierungen gefunden. [55] Diese Materialien werden vor allem für industrielle Anwendungen genutzt, in denen Längen- sowie Größenstabilität eine große Rolle spielt, zum Beispiel in der Uhrenindustrie, für Flüssiggastanks, Längenmaßstäbe oder Laminierwerkzeuge in der CFK-Fertigung.

Den Effekt konnten 1999 erstmals van Schilfhaarde et al. [56] schlüssig erklären. Schon einige Zeit vorher hatte sich die Erkenntnis durchgesetzt, dass der Invar-Effekt mit dem Magnetismus zusammenhängen muss, da eine Erhitzung auf Temperaturen oberhalb der Curie-Temperatur die anormale Wärmeausdehnung verschwinden lässt und der Invar-Effekt nur bei Legierungen mit magnetischem Phasenübergang zu finden ist. Bei abkühlenden paramagnetischen Eisen-Nickel-Austeniten ist die mit Gitterdehnung verbundene Volumenmagnetostraktion (d. h. die Deformation in-

folge eines angelegten Magnetfeldes) so groß, dass die thermische Kontraktion der Abkühlung vollständig kompensiert werden kann [57]. Ab der Curie-Temperatur verschwindet der Effekt zusammen mit den magnetischen Momenten und das Material zeigt typisches Wärmeausdehnungsverhalten.

Invar, der bekannteste Vertreter dieser Materialgruppe, zeichnet sich daher in einem Bereich bis 200 °C durch einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten um $1,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aus [20]. In Abbildung 3.1 ist der Wärmeausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit des Nickelgehaltes abzulesen; sehr deutlich ist das starke Absinken der Wärmedehnung bei einem Nickelgehalt von 36 % zu erkennen.

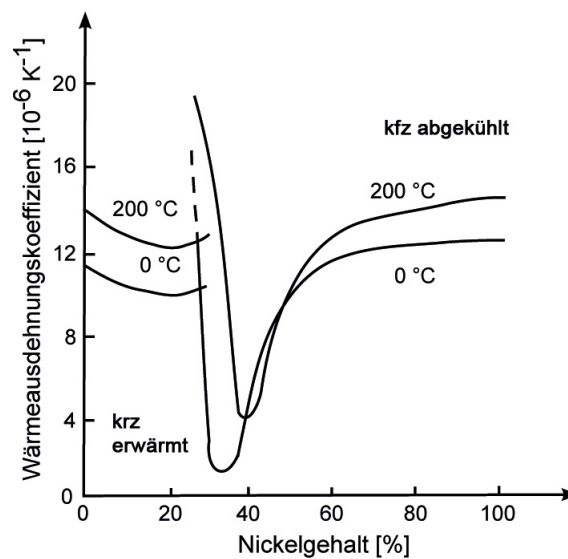


Abbildung 3.1: Thermisches Verhalten von Eisen-Nickel-Legierungen nach [57]

3.2 Thermisch gespritzte Schichten

Die Morphologie und Eigenschaften von thermisch gespritzten Schichten werden maßgeblich definiert durch die auftreffenden Partikel. Das Verhalten der Spritzpartikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche wiederum wird im Wesentlichen von ihrer Geschwindigkeit, Temperatur sowie Viskosität im aufgeschmolzenen Zustand bestimmt. Infolge ihrer hohen kinetischen Energie zerplatzen die flüssigen bis teigigen Teilchen beim Auftreffen auf das Substrat und breiten sich flächig auf der Oberfläche aus. Über Wärmeleitung an das Substrat und Wärmestrahlung an die Atmosphäre kühlen die Partikel schlagartig ab, wobei die Abkühlgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 10^4 – 10^6 K/s liegen. [58], [59], [60]

Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die Einflussgrößen, welche das Schichtergebnis sowie die Entstehung der resultierenden mechanischen und thermophysikalischen Schichteigenschaften bestimmen.

3.2.1 Einfluss der Prozessparameter auf das Schichtergebnis

Nach Wimpenny [51] bestimmen vor allem fünf Größen die Eigenschaften einer mittels Lichtbogen thermisch gespritzten Schicht: Spannung, Stromstärke, Zerstäubergas, Zerstäubergasdruck und die Position der Spritzpistole zum Substrat. Die Prozessparameter haben maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Partikel und damit auf die resultierende Schichtqualität. [34]

Die **Spannung** U wirkt sich auf die Wärmeeinbringung in die einzelnen Partikel aus. Eine Erhöhung der Spannung führt zu einer höheren Lichtbogentemperatur und damit einer erhöhten Temperatur der Partikel, wobei flüchtige Bestandteile des Spritzdrahts abgebrannt werden können und die Oxidationsneigung erhöht wird. Dies kann Einfluss auf die Partikelmorphologie und damit indirekt auf den Porengehalt oder die Schichthaftung nehmen. [42], [59]

Die **Stromstärke** I regelt die Partikelgröße und damit den Drahtvorschub und die Auftragsrate. So wird die Wärmeeinbringung in die Schicht während der Prozessführung beeinflusst. Je höher die Stromstärke ist, desto größer sind die abschmelzenden Partikel, was einen Anstieg des Wirkungsgrads pro Übergang der Spritzpistole über das Substrat zur Folge hat. Mit einer Vergrößerung der Teilchen ist jedoch auch eine Zunahme der Porengröße möglich, da es vermehrt zu Hinterschneidungen und Hohlräumen kommen kann. [42], [60], [61]

Über den **Zerstäubergasdruck** p wird der Zerstäubungsgrad und damit die Größe der auftreffenden Partikel gesteuert. Je höher der Druck ist, desto schneller und kleiner sind die Partikel. [34], [42], [61] Bei einem hohen Prozessgasdruck entstehen dichte Schichten mit geringer Porosität, allerdings kann der Oxidgehalt ansteigen aufgrund der höheren zur Verfügung stehenden Reaktionsfläche [60]. Dem entgegen steht allerdings die kürzere Verweildauer der Partikel im Luftstrom. Generell lässt sich sagen, dass bei einer Zunahme des Drucks die Prozesstemperaturen sinken, da für einen zusätzlichen Kühleffekt gesorgt wird. [62]

Üblicherweise wird aufgrund besserer Wirtschaftlichkeit und Verfügbarkeit Pressluft als Prozessgas verwendet, wobei relativ hohe Oxid- und Porengehalte in Kauf genommen werden müssen [63]. Des Weiteren ist die Prozess Temperatur aufgrund der exothermen Oxidationsreaktion bei der Verwendung von Pressluft relativ hoch [59]. Alternativen stellen zum Beispiel Stickstoff oder das wesentlich teurere Argon dar. Die **Position der Spritzpistole** kann über drei Einstellparameter Einfluss auf das Resultat nehmen: Spritzabstand, Spritzwinkel und die Verfahrensgeschwindigkeit der Pistole.

Die Wahl eines geeigneten Spritzabstands beeinflusst die Wärmeeinbringung sowie den Oxidanteil einer thermischen Spritzschicht. [42], [62] Je kürzer der Spritzabstand ist, desto wärmer sind die auftreffenden Partikel und desto größer

ist die Wärmeeinbringung in das Substrat. [60] Dem entgegen steht, dass ein zu großer Spritzabstand für eine niedrigere Partikelgeschwindigkeit sorgt und damit Porenbildung fördert, da die Partikel zu langsam sind, um sich formschlüssig zu verankern. [64] Ein Anstieg des Spritzabstands sorgt zudem für eine längere Verweildauer der Partikel im Prozessgasstrahl und führt zu einer Begünstigung der Oxidation. [65]

Der Spritzwinkel nimmt direkten Einfluss auf die Porosität und den Oxidanteil in der resultierenden Schicht. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn der Spritzstrahl senkrecht zum Substrat auftrifft. Je steiler der Spritzwinkel ist, desto schlechter ist die Schichtanbindung bei gleichzeitigen Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau, außerdem kommt es durch Abschattungseffekte vermehrt zu Porenbildung sowie zu einem geringeren Wirkungsgrad. [34], [60]

Die Verfahrensgeschwindigkeit der Spritzpistole beeinflusst ebenso die Wärmeeinbringung in das Substrat: Je langsamer der Roboter verfährt, desto größer ist der Wärmeeintrag. [60], [62] Allerdings sorgt eine zu hohe Verfahrensgeschwindigkeit für Schichten, welche mit vielen Poren durchsetzt sind, da die Partikel sich nur ungenügend auf dem Substrat verankern können. [66]

3.2.2 Schichteigenschaften

Die Eigenschaften eines Materials sind generell abhängig von dessen Mikrostruktur. In der thermischen Spritztechnik sind quantitative Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur und den resultierenden Eigenschaften schwierig herzustellen, da Spritzschichten aus einem komplexen Netzwerk einzelner Partikel bestehen, welche aufgrund von Erstarrungsvorgängen oftmals amorphe Strukturen enthalten. [67]

Im Folgenden soll auf die Hauptmerkmale thermisch gespritzter Schichten und die daraus resultierenden Eigenschaften eingegangen werden.

Oxidanteil

Die Bildung von Oxiden in thermisch gespritzten Schichten ist auf die folgenden Mechanismen zurückzuführen [65], [68], [69], [70], [71]:

- Die Partikel oxidieren im Flug des Prozessgases durch das Prozessgas selbst oder an der Umgebung.
- Die Partikel oxidieren bei hohen Temperaturen im Lichtbogen im geschmolzenen Zustand und werden so in die Schicht gebracht.

- Die Partikel oxidieren nach ihrem Aufprall auf das Substrat an der Umgebung bevor die nächste Lage aufprallt.
- Sekundäre Partikel, welche beim Zerplatzen auf dem Substrat entstehen, oxidieren an der Umgebung.

Im Flug kann es zudem zur Bildung von intralamellarer Oxidation kommen. Eine Erklärung hierfür ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die durch den Prozessgasstrom wirkenden Kräfte sorgen für ein Abscheren der Oberfläche, was ein Eindringen von äußeren oxidierten Blasen des Partikels in den Kern ermöglicht.

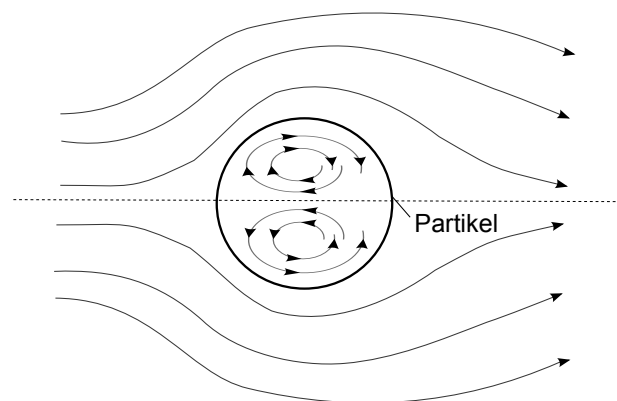


Abbildung 3.2: Entstehung intralamellarer Oxidation aufgrund von Scherkräften induziert durch das Prozessgas nach [71]

Sekundäre Partikel, welche die Oxidbildung begünstigen, entstehen beim Aufprall auf das Substrat [72]. Hierbei kann jedes aufprallende Teilchen bis zu 20 kleine abplatzende Teilchen generieren, was nicht nur die Oxidation begünstigt, sondern auch die Prozessausbeute verringern kann. Die Teilchen kühlen aufgrund ihres geringen Volumens schnell ab und oxidieren aufgrund ihres großen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses und ihrer geringen Geschwindigkeit. Da sich die Teilchen parallel zur Substratoberfläche bewegen, haften sie besonders gut an Unebenheiten, verursacht zum Beispiel durch andere abgeplatzte Partikel. So kommt es an diesen Stellen bevorzugt zu einem Aufbau von Oxidlagen, welche oftmals in einem Winkel von 45° säulenförmig in Richtung Schichtoberfläche verlaufen. Dieser Oxidmechanismus wird durch die Wahl eines Spritzwinkels kleiner als 90° zum Substrat noch begünstigt.

Oxide verringern die adhäsive Haftfestigkeit der Schicht auf dem Substrat sowie den kohäsiven Zusammenhalt innerhalb der Schicht und haben einen negativen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit.

Porosität

Aufgrund des partikelweisen Aufbaus einer thermisch gespritzten Schicht kann Porosität nicht vollständig vermieden werden. Poren stellen Defekte in der Spritzschicht dar, welche in der folgenden Form auftreten können [73]:

- Geschlossene Poren
- Offene Poren
- Mikrorisse
- Interlamellare Fehlstellen

Auf sehr vereinfachte Art lässt sich die Porosität P wie folgt über die Dichte ρ des gespritzten Materials (Index TS) und des Vollmaterials (Index VM) berechnen:

$$P = \left(1 - \frac{\rho_{TS}}{\rho_{VM}} \right) \times 100 \% \quad (3.1)$$

Die Porosität lichtbogengespritzter Schichten kann über 20 % betragen [31]. Dabei lassen sich Poren unterteilen hinsichtlich ihrer Lage innerhalb der Schicht: Bei offener Porosität handelt es sich um Poren, welche sich an der Oberfläche der Beschichtung befinden sowie um durchgehende Poren, welche sich vom Substrat bis an die Schichtoberfläche ziehen. Geschlossene Porosität befindet sich dementsprechend innerhalb der Schicht, zum Beispiel zwischen einzelnen Partikeln (interlamellar) oder innerhalb der Partikel (intralamellar). Porosität in thermisch gespritzten Schichten kann unterschiedliche Ursachen haben [74]:

- Gaseinschlüsse
- Unregelmäßiger Schichtaufbau
- Schrumpfung der Partikel bei der Erstarrung

Poren üben maßgeblichen Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften aus, da sie den Schichtverbund schwächen. Die Morphologie der Schicht und damit der Porengehalt ist direkt von dem Aufprall- und Erstarrungsverhalten der einzelnen Partikel abhängig. [75], [76], [77] Beeinflusst wird dies durch die Oberflächentemperatur des Substrats sowie die Geschwindigkeit und Temperatur der Partikel beim Auftreffen. Hierbei wird zwischen der zerplatzten sogenannten „Blumenform“ und der lentikularen „Fladenform“ unterschieden. Die Fladenform ist ihrem Namen entsprechend eher von gleichmäßiger Kontur, während die Blumenform am Rand ausgefranst ist und üblicherweise etliche sekundäre Tropfen ausbildet. Die Fladenform wird im Gegensatz zur Blumenform durch Partikel mit einer niedrigen thermischen oder kinetischen Energie erreicht. Die unterschiedlichen

Partikelformen in Abhängigkeit der kinetischen und thermischen Energie sind in Abbildung 3.3 zusammengefasst.

Porenmessungen sind mittels unterschiedlicher Verfahren möglich. Die gängigsten sind dabei die Dichtemessung nach dem Prinzip von Archimedes, optische Verfahren an Schlifffbildern oder das Quecksilber-Eindring-Verfahren. Problematisch bei der Anwendung optischer Verfahren an thermisch gespritzten Schichten ist die Tatsache, dass winzige Poren im Sub-Mikrometerbereich nur schwer erfasst werden. [67] Um geschlossene von offener Porosität zu unterscheiden, können neue Untersuchungsmethoden zum Einsatz kommen, die mit Hilfe von galvanischer Technik die offene Porosität hervorheben. Dabei dringt die galvanische Lösung in die offenen Poren ein und wird so in metallografischen Schliffen sichtbar gemacht. [78] Nachteilig an den meisten vorgestellten Methoden zur Porenermittlung ist die damit einhergehende Zerstörung der Probe.

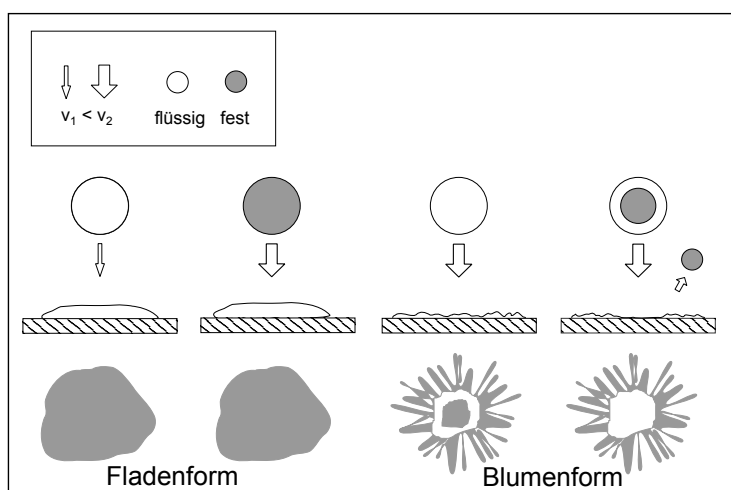


Abbildung 3.3: Partikelmorphologie in Abhängigkeit von kinetischer und thermischer Energie nach [28]

Sowohl Poren als auch Oxide sind Teil der Morphologie lichtbogengespritzter Schichten und üben großen Einfluss auf die im Folgenden beschriebenen mechanischen und thermophysikalischen Kennwerte der thermisch gespritzten Schichten aus.

Statische Festigkeit

Thermische Spritzschichten weisen aufgrund ihrer unregelmäßigen Schichtmorphologie mit den darin enthaltenen Oxiden und Poren eine deutlich reduzierte statische Festigkeit gegenüber Vollmaterialien auf. Diese kann bei metallischen Werkstoffen nur noch ein Drittel im Vergleich zum korrespondierenden Vollmaterial betragen. [79], [80], [81], [82] Der hohe Porenanteil ist maßgeblich verantwortlich für

diesen Effekt. Daher gilt unter Berücksichtigung des Porenanteils einer thermisch gespritzten Schicht für den Elastizitätsmodul E_{TS} näherungsweise [83]:

$$E_{TS} = \frac{E_{VM}(1 - P)}{1 + 2\pi\rho_R} \quad (3.2)$$

mit E_{VM} als Elastizitätsmodul des Vollmaterials, P als Porosität des thermisch gespritzten Materials und ρ_R als Rissdichte, wobei letztere nur mit großem messtechnischen Aufwand oder unter großen Ungenauigkeiten zu ermitteln ist.

Unter Zugbelastung zeigen thermische Spritzschichten eher ein sprödes Verhalten, was auf die inhomogene Mikrostruktur zurückzuführen ist. Die Zugfestigkeit und der Elastizitätsmodul werden dabei durch die Oberflächenrauigkeit, Mikrorisse, Poren, Oxide oder die schlechte Anbindung zwischen einzelnen Partikeln herabgesetzt. [84], [85]

Des Weiteren sorgt die Anisotropie der Spritzschicht für signifikante Differenzen zwischen parallel (\parallel) oder senkrecht (\perp) zur Schicht aufgenommenen Kennwerten. Laut Tani [86] kann dieser Zusammenhang näherungsweise wie folgt beschrieben werden:

$$E_{\parallel} = 2E_{\perp} \quad (3.3)$$

Aufgrund der schwierigen Präparation der spröden Proben hat sich zur Ermittlung der statischen Festigkeit der Biegeversuch gegenüber dem Zugversuch durchgesetzt [84]. Problematisch beim Vergleich mit Literaturwerten ist die Tatsache, dass bei der Nutzung von Zugversuchen oftmals nicht die freistehende Schicht, sondern der Verbund aus Schicht und Substrat getestet wird. Dies ist insofern von geringerer Aussagekraft, als die Interaktion zwischen Schicht und Substrat hierbei vernachlässigt wird. [87]

Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit ist grundlegend für alle weiteren mechanischen Schichteigenschaften, da die Haftung der Partikel untereinander die Steifigkeit und Festigkeit der Schicht bzw. des Schichtverbunds definiert. Eine optimale Haftung zwischen den Partikeln und dem Substrat ist für den späteren Einsatz zwingend erforderlich. Die Haftfestigkeit hängt sowohl von der Adhäsion der Schicht zum Substrat als auch der Mikrostruktur der Schicht und damit ihrer Kohäsion ab. Diese wiederum sind maßgeblich von der Größe, Form und Zustand der Partikel abhängig, welche sowohl schmelzflüssig, teilflüssig, aber auch fest auf das Substrat auftreffen können. Die thermische und kinetische Energie der auftreffenden Partikel spielen somit eine große Rolle, da die beschriebene Fladenform aufgrund ihrer regelmäßigeren Morpho-

logie bessere Adhäsionseigenschaften aufweist.

Generell lässt sich feststellen, dass die Anbindung der Lamellen untereinander niemals ideal ist. Eine Schicht besteht demnach aus Regionen mit perfekter Anbindung sowie Bereichen mit Fehlstellen. Diese sind auch darauf zurückzuführen, dass auftreffende schmelzflüssige Partikel aufgrund ihrer hohen Oberflächenspannung nicht alle tiefer liegenden Hohlräume ausfüllen. Je ungenügender die Anbindung der Partikel untereinander ist, desto geringer fällt naturgemäß die kohäsive Haftfestigkeit aus. [88] Diese tatsächliche Kontaktfläche mit idealer Haftung zwischen Substrat und Schicht sowie zwischen den einzelnen Partikeln wird nach Steffens [89] als „aktiver Bereich“ bezeichnet. [30], [31], [90]

Neben den Partikeleigenschaften bestimmt auch die Vorbehandlung des Substrats die Qualität der Schichthftung. Nur eine gereinigte, genügend aufgeraute Oberfläche ermöglicht das Anhaften der schmelzflüssig auftreffenden Partikel. Dabei ist außerdem wichtig, dass die Beschichtung innerhalb weniger Stunden auf den Strahlprozess folgt, um die Schichthftung durch Oxidation oder Kontamination der Substratoberfläche nicht negativ zu beeinflussen. [91], [92]

Thermophysikalische Eigenschaften

Die thermophysikalischen Eigenschaften einer thermisch gespritzten Formschale sind von großer Wichtigkeit, da sie das Aufheiz- und Abkühlverhalten während des Produktionsprozesses beeinflussen. Maßgeblich sind hierbei die Wärmeleitfähigkeit und der Wärmeausdehnungskoeffizient. Aber auch schon während des Spritzprozesses spielen diese Kennwerte eine Rolle. Die Wärmeleitfähigkeit beeinflusst dabei die Wärmeabführung vom Substrat während des Spritzvorgangs, welche Einfluss auf die resultierenden Verzüge nimmt, wie später gezeigt wird. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe des Fourier'schen Gesetzes verdeutlicht werden. Danach ist die Temperatur des Substrats T_s , welches von den schmelzflüssigen Partikeln der Temperatur T_m aufgeheizt wird, abhängig von dem Wärmefluss \dot{Q} , der Schichtdicke t_c , der beschichteten Fläche A und der Wärmeleitfähigkeit λ .

$$T_s = T_m - \frac{\dot{Q} \cdot t_c}{\lambda \cdot A} \quad (3.4)$$

Die Wärmeleitfähigkeit weist bei thermisch gespritzten Schichten geringere Werte gegenüber den korrespondierenden Vollmaterialien auf, was auf Poren und mangelnde Schichtanbindung der einzelnen Lamellen zurückzuführen ist. [93]

Die Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit lässt sich auf stark vereinfachte Art nach dem Modell von Loeb [94] auf die Porosität P zurückführen mit λ_{VM} und λ_{TS} als

Wärmeleitfähigkeit der Spritzschicht beziehungsweise Wärmeleitfähigkeit des Vollmaterials:

$$\frac{\lambda_{TS}}{\lambda_{VM}} = 1 - P. \quad (3.5)$$

Der Wärmeausdehnungskoeffizient hängt vor allem vom Gefüge ab und kann in longitudinaler Richtung von dem in transversaler Richtung abweichen. Dies hängt vorrangig mit der lamellaren Mikrostruktur der Schicht zusammen. [95]

Auch Oxide, welche die Anbindung der Lamellen untereinander herabsetzen, können für eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit sorgen. [31]

Das einzigartige Wärmeausdehnungsverhalten von Invar kann beim thermischen Spritzen des Materials nicht uneingeschränkt beibehalten werden. Dies resultiert aus dem Einschluss von Oxiden in der Schicht, welche für eine Erhöhung des Wärmeausdehnungskoeffizienten gegenüber Invar Vollmaterial sorgen. Dabei bilden sich aufgrund der höheren Oxidationsneigung von Eisen gegenüber Nickel vor allem Eisenoxide wie beispielsweise Fe_2O_3 oder Fe_3O_4 , welches einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von ca. $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in einem Temperaturbereich bis 200°C aufweist und damit für einen höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten sorgt [96].

3.3 Eigenspannungen in thermischen Spritzschichten

3.3.1 Entstehung von Eigenspannungen

Eigenspannungen sind definiert als Spannungsfelder, die in einem Bauteil vorherrschen, ohne dass äußere Lasten anliegen [97]. Die Entstehungsmechanismen sind vielfältig. Nach Macherauch [98] werden Eigenspannungen entsprechend ihrer Verteilung im Makro- bzw. Mikrobereich eines Bauteils in Eigenspannungen I., II. und III. Art unterteilt:

- I. Art: Eigenspannungen sind über größere Werkstoffbereiche homogen verteilt (Makroeigenspannungen) und über mehrere Körner nahezu homogen. Bei Eingriffen in das Gleichgewichtssystem treten makroskopische Maßänderungen auf. Eigenspannungen I. Art sind entscheidend für das globale Bauteilverhalten.
- II. Art: Eigenspannungen sind über kleinere Werkstoffbereiche auf Kristallebene homogen verteilt (Mikroeigenspannung).

- III. Art: Eigenspannungen sind über kleinste Werkstoffbereiche im atomaren Bereich homogen verteilt (Nanoeigenspannungen).

Thermisch gespritzte Schichten, insbesondere Werkstoffverbunde aus Materialien mit unterschiedlichen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften, sind grundsätzlich mit Eigenspannungen behaftet. Je nach Werkstoffkombination und Herstellprozessbedingungen werden in die Beschichtung Druck- oder Zugspannungen eingebracht, welche zu Rissbildung oder einer Delamination der Schicht führen können. Kuroda und Clyne [79] fassen folgende Mechanismen für die Entstehung von Eigenspannungen bei thermisch gespritzten Schichten zusammen:

- Erstarrungsspannungen σ_q (engl. *quenching stresses*) entstehen durch die Kontraktion der schlagartig erstarrenden Partikel auf dem Substrat. Sie sind aufgrund der Volumenreduktion der Partikel immer als Zugspannungen ausgeprägt.
- Abkühlspannungen σ_{th} (engl. *thermal stresses*) bilden sich beim Abkühlen des Schichtverbunds durch unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat aus. Diese sind in Abhängigkeit der jeweiligen Wärmeausdehnungskoeffizienten Zug- oder Druckspannungen.
- Partikelspannungen σ_p werden durch Volumenänderung aufgrund von Phasentransformationen hervorgerufen, was zu Gitterverzerrungen führt.

Für thermische Spritzschichten gilt, dass die resultierenden Eigenspannungen eine Summe der unterschiedlichen Mechanismen während des gesamten Spritzprozesses samt Vorbehandlung sind. Diese sind in chronologischer Reihenfolge:

1. Durch die Vorbehandlung (i. Allg. Korundstrahlen) werden in die Oberfläche des Substrats Druckspannungen durch lokale, nichthomogene, plastische Verformungen eingebracht. Dies ist von den Strahlparametern (Strahldauer, Abstand, Geschwindigkeit des Strahlguts, eingesetztes Strahlmaterial) und dem Substrat nebst seinen mechanischen Eigenschaften abhängig.
2. Während des thermischen Spritzens sorgt der Aufprall der vollständig oder teilweise geschmolzenen Partikel für weitere Druckspannungen in Abhängigkeit von der Partikelgeschwindigkeit, der Auftragsrate und ihren thermophysikalischen Eigenschaften. [99] Dieser Effekt ist im Falle des Lichtbogenspritzens gegenüber anderen Verfahren wie Hochgeschwindigkeitsflammspritzen jedoch zu vernachlässigen, da die Partikel eher langsam sind [100].
3. Durch die Kontraktion und Abkühlung der Partikel entstehen die oben beschriebenen Zug- oder Druckspannungen ($\sigma_q, \sigma_{th}, \sigma_p$).

4. Nachbearbeiten durch Schleifen, Drehen oder Fräsen sorgt für einen weiteren Eintrag von Eigenspannungen.

Da sich diese Einzeleffekte oft überlagern, ist eine genaue analytische Beschreibung des Eigenspannungszustands nur unzureichend möglich. Zudem muss bei analytischen Betrachtungen von idealisierten Ausgangsbedingungen ausgegangen werden. Abweichend von der Realität wird mit temperaturinvarianten Materialkennwerten sowie einer idealen Anbindung zwischen Schicht und Substrat gerechnet. Es ist außerdem zu beachten, dass die mechanischen Kennwerte einer thermisch gespritzten Schicht von denen des korrespondierenden Grundmaterials abweichen können. Für eine genaue Beschreibung müssen die Materialkennwerte daher in separaten Versuchen ermittelt werden.

Im Folgenden soll auf gängige analytische Modelle zur Eigenspannungsberechnung, unterteilt nach den oben beschriebenen Eigenspannungsmechanismen, eingegangen werden:

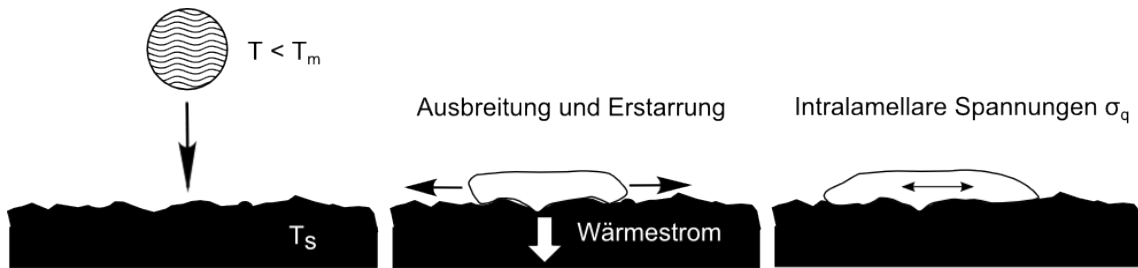


Abbildung 3.4: Entstehungsprinzip der Erstarrensstressungen nach [82]

Erstarrensstressungen σ_q (siehe Abbildung 3.4) entstehen, wenn die Partikel auf das Substrat auftreffen, sich dabei verformen, schlagartig abkühlen und schließlich erstarren. Das Erstarren der Partikel sorgt für eine Kontraktion, welche durch die Adhäsion an das Substratmaterial behindert wird. Dies führt zu Zugspannungen in den Partikeln. Durch die Temperaturunterschiede in der Schicht (die heißen Partikel treffen auf das kalte Substrat bzw. inzwischen abgekühlte Partikel), dehnt sich das Substrat bzw. die darunter liegende Schicht aus, während sich die auftreffenden Partikel beim Abkühlen zusammenziehen. Dies sorgt für weitere Zugspannungen. Diese lassen sich näherungsweise durch Gleichung 3.6 beschreiben [31]

$$\sigma_q = E_c \alpha_c (T_m - T_s) \quad (3.6)$$

mit dem Elastizitätsmodul der Schicht E_c , dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Schicht α_c , der Schmelztemperatur der Partikel T_m und der Substrattemperatur T_s . Hierbei werden unterschiedliche Schichtdicken oder mehrachsige Spannungszustände der Beschichtung und des Substrats nicht berücksichtigt. Dies ist bei dem folgenden

Ansatz in Gleichung 3.7 gegeben, wobei der zweiachsige Spannungszustand über die Querkontraktionszahl ν in dem effektiven Elastizitätsmodul E'_c der Schicht Beachtung findet [79]. Allerdings geht die Dicke der Beschichtung formelmäßig nicht mit ein, obwohl diese durchaus einen Einfluss auf die resultierenden Eigenspannungen hat. [101], [102]

$$\sigma_q = E'_c \alpha_c (T_m - T_s) \quad (3.7)$$

mit

$$E'_c = \frac{E_c}{1 - \nu} \quad (3.8)$$

Die **Abkühlspannungen** σ_{th} sind das Resultat des eingebrachten Wärmestroms, der in Abhängigkeit der Materialparameter Wärmeausdehnungskoeffizient und Wärmeleitfähigkeit unterschiedliche Wärmedehnungen innerhalb der Beschichtung verursacht. Hierfür ist das Temperaturprofil des Schichtverbunds maßgeblich, welches wie folgt beschrieben werden kann: Am Lichtbogen wird der Draht aufgeschmolzen und befindet sich kurzzeitig über seiner Schmelztemperatur. Die Tröpfchen kühlen im durch das Prozessgas beschleunigten Flug ab und treffen auf das Substrat, wo sie schlagartig auf Substrattemperatur abkühlen und erstarren. Die Teilchen, welche jetzt in die Schicht eingebettet sind, werden mit dem Auftreffen und Abkühlen weiterer Partikel wiederholt aufgeheizt und abgekühlt, wobei dieser Effekt mit zunehmender Entfernung von der aufbauenden Oberfläche abnimmt. Insgesamt bleibt das Temperaturniveau der Schicht allerdings bis zum Ende des Spritzvorgangs erhöht; danach kühlt der Schichtverbund auf Raumtemperatur ab. [103] Hierbei entstehen weitere Spannungen, ausgelöst durch die unterschiedlichen thermophysikalischen Eigenschaften von Substrat und Schicht. Dies führt zu Zugspannungen, wenn der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht größer ist als der des Substrats und zu Druckspannungen, wenn der Wärmeausdehnungskoeffizient der Schicht kleiner ist als der des Substrats. Vereinfachte Modelle zur Beschreibung dieser Abkühlspannungen stammen zum Beispiel von Kuroda und Clyne [79]

$$\sigma_{th} = E_c (\alpha_c - \alpha_s) (T_s - T_0) \quad (3.9)$$

mit T_s als Substrattemperatur und T_0 als Raumtemperatur. Allerdings gehen die Autoren vereinfachend von einer konstanten Temperatur in Substrat und Beschichtung aus. Des Weiteren gelten die Gleichungen nur für den Fall, dass die Beschichtung im Vergleich zum Substrat dünn ist. Wird die Dicke des Substrats t_s und der Beschichtung t_c mit einbezogen, ergibt sich folgender Ansatz [104]:

$$\sigma_{th} = \frac{E_c (T_s - T_0) (\alpha_c - \alpha_s)}{1 + 2 \left(\frac{E_c t_c}{E_s t_s} \right)} \quad (3.10)$$

Wird Gleichung 3.10 um den effektiven Elastizitätsmodul erweitert, welcher den zweiachsigen Spannungszustand beschreibt, ergibt sich daraus [105]:

$$\sigma_{th} = \frac{E'_c (T_s - T_0) (\alpha_c - \alpha_s)}{(1 - \nu_c) + 2 \left(\frac{(1 - \nu_s) E'_c t_c}{E'_s t_s} \right)} \quad (3.11)$$

Die **Partikelspannungen** σ_p , welche durch Phasenumwandlungen und damit verbundenen Volumenexpansionen und -kontraktionen entstehen, sorgen für Mikroei-genspannungen. Diese können durch Mikrorisse entspannt werden und tragen nicht zu makroskopischen Formänderungen bei. Sie sind ebenso wie die Erstarrungsspan-nungen als Zugspannungen ausgeprägt und können durch folgende Gleichung be-schrieben werden [106]:

$$\sigma_p = \frac{E_c \left(1 - \frac{\rho'}{\rho''} \right)}{3(2\nu_c - 1)} \quad (3.12)$$

Hierbei sind ρ' und ρ'' die Dichte des Beschichtungsmaterials vor und nach der Phasentransformation und ν_c die Querkontraktionszahl der Schicht. [107] Parti-kelspannungen sind vor allem deshalb schwer zu ermitteln, da Phasendiagramme im Falle des thermischen Spritzens nur eine begrenzte Aussagekraft haben. Dies ist nach Pawlowski [31] auf unterschiedliche Schwierigkeiten zurückzuführen. Zum einen auf die schlagartige Abkühlung der Partikel beim Auftreffen auf das Substrat, wobei sich amorphe oder metastabile Phasen bilden können, zum anderen kann das Phasendiagramm des Spritzdrahts nach dem Spritzprozess seine Bedeutung verlie-ren, da sich die Zusammensetzung des Materials beispielsweise durch Oxidation ändern kann. Zudem kann es aufgrund des schnellen Ablaufs der Erstarrung wäh-rend des Spritzens zu unterkühlten Partikeln mit verspäteter Erstarrung kommen. Aufgrund dessen ist eine präzise Vorhersage der Phasenumwandlungen und damit verbundenen Volumenänderungen nicht möglich. Die quantitative Identifizierung von Phasen als Funktion der Temperatur über die Mikroskopie konnte bisher noch nicht erfolgreich durchgeführt werden, was an der feinen Mikrostruktur der gespritzten Schichten liegt, deren Partikelgrößen oftmals schon kleiner als $7 \mu\text{m}$ sind [108].

3.3.2 Abbau und Messung von Eigenspannungen

Insgesamt sind die praktisch ermittelten Eigenspannungen immer niedriger als die theoretisch berechneten. Dies ist auf Spannungsrelaxation durch Mikrorisse (vor allem in keramischen Werkstoffen), Spannungsabbau an den freien Oberflächen, Abgleiten am Substrat durch verminderte Schichthaftung oder durch plastisches Fließen

und Kriechen (primär in metallischen Werkstoffen), zurückzuführen. [79], [82] Eigenspannungen können aktiv durch Wärmebehandlungen oder mechanische Verfahren abgebaut werden. Das Prinzip der wärmetechnischen Verfahren beruht auf der mit steigender Temperatur abnehmenden Streckgrenze. Das bedeutet, dass durch Erwärmen die Eigenspannungen auf die zur jeweiligen Temperatur gehörende Streckgrenze durch plastische Verformung abgebaut werden. Allerdings ist bei unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat zu beachten, dass beim Abkühlen weitere thermische Spannungen während der Wärmebehandlung eingebracht werden können.

Bei den mechanischen Verfahren werden die Bereiche hoher Eigenspannungen durch eine Überlastung plastifiziert. Da bei dieser einachsigen Zusatzbelastung die Spannung auf die Streckgrenze begrenzt ist, bleibt nach dem Entlasten eine geringere Eigenspannung zurück. Ein Beispiel für die Wirkung von Eigenspannungen stellt der Bauschinger-Effekt dar. Nach vorheriger plastischer Verformung durch Zugbeanspruchung (Fließbeginn bei R_e) wird bei Belastung im Druckbereich der negative Wert der Zugstreckgrenze nicht mehr erreicht. Das Material beginnt schon bei Spannungen, die betragsmäßig kleiner als $-R_e$ sind, zu fließen. [31], [15]

Weitere Möglichkeiten zum Abbau der Eigenspannungen speziell in der Spritztechnik sind das Einbringen einer Zwischenschicht zwischen Substrat und Beschichtung, welche den Gradienten des Wärmeausdehnungskoeffizienten reduziert.

Durch die Messung von Eigenspannungen ist es möglich, eine Aussage über die Größenordnung und Wirkrichtung von Eigenspannungen zu erlangen. Hierbei kann sowohl zerstörend als auch zerstörungsfrei vorgegangen werden:

- Zerstörend durch Messung der Formänderungen bei Materialabtrag, z. B. Bohrlochverfahren, Lagenabtragverfahren, Ring-Kern-Verfahren oder Schlitzverfahren
- Zerstörungsfrei mittels Röntgenbeugung, Neutronenbeugung, Ultraschall oder magnetischer Verfahren

Im Folgenden sollen die relevanten Verfahren kurz erläutert werden:

Die **Bohrlochmethode** gehört zu den am häufigsten eingesetzten mechanischen Verfahren zur Eigenspannungsmessung thermisch gespritzter Schichten. Sie ist in der internationalen Norm ASTM E 837-99 [109] geregelt und wird aufgrund des geringen Durchmessers des Bohrlochs zu den „quasi“-zerstörungsfreien Verfahren gezählt, da hierdurch die strukturelle Integrität des Bauteils nicht beeinträchtigt wird. Die Messung setzt sich aus den folgenden Schritten zusammen: Dehnungsmessstreifen werden auf dem zu messenden Bauteil installiert und an eine statische Dehnungsmessbrücke angeschlossen. Eine spezielle Bohrvorrichtung mit einem Fräskopf wird an das Bauteil angebracht und über der DMS-Rosette zentriert. Nach Null-

abgleich der DMS-Schaltungen wird schrittweise ein Senkloch durch das Rosettenzentrum in das Bauteil gebohrt. Die frei werdenden Dehnungen, welche mit dem Eigenspannungszustand korrespondieren, werden gemessen und abgelesen, um anschließend über mathematische Beziehungen in die Haupteigenspannungen und ihre Winkelorientierung umgerechnet zu werden. Das Bohrlochverfahren ist vor allem im Bereich der Oberfläche eines Bauteils zuverlässig. Eine genaue Ermittlung der herrschenden Eigenspannungen ist allerdings von einer genauen Kenntnis des Elastizitätsmodul abhängig. Mit zunehmender Bohrtiefe nehmen die an der Oberfläche registrierten Dehnungsänderungen ab, sodass mit größeren Relativfehlern zu rechnen ist. [33], [107], [110]

Eine Variation der mechanischen Eigenspannungsmessung stellt beispielsweise die **Lagen-Abtrag-Methode** dar, wobei die Dehnungen erfasst werden, welche sich aufgrund eines lagenweisen Materialabtrags ergeben. [107]

Zerstörungsfrei können Eigenspannungen beispielsweise mit der **Biegemethode** gemessen werden, wobei die Durchbiegung einer Probe während der Beschichtung vermessen wird und somit Aufschluss über die im Material vorhandenen Eigenspannungen gibt. So können allerdings nur qualitative Aussagen getroffen werden, sodass sich das Verfahren primär zur Prozessüberwachung und zu Vergleichszwecken eignet. [111], [112]

Die **röntgenografische Eigenspannungsmessung** (XRD-Messung, engl. *X-ray diffraction*) ist ebenso zerstörungsfrei und bietet quantitative Werte. Sie beruht auf der Messung der Deformation des Kristallgitters aufgrund von Eigenspannungen. [113] Voraussetzung für die röntgenografische Eigenspannungsmessung ist eine definierte Kristallstruktur, wobei ein Vergleich mit einer spannungsfreien Probe erfolgen muss. Das Verfahren zeichnet sich durch eine eher geringe Eindringtiefe von ca. 10–50 μm aus, welche nur durch schichtweises Abtragen vergrößert werden kann. Hierbei wird allerdings wiederum in den Eigenspannungszustand eingegriffen. Die Proben müssen oftmals vorher poliert werden, da sonst die Eindringtiefe geringer ist als die Rauigkeit thermisch gespritzter Schichten. [107], [16]

Kapitel 4

Die Materialeigenschaften der Invarschicht

Die Eigenschaften einer Spritzschicht hängen maßgeblich von der Größe, Geschwindigkeit und den physikalischen Eigenschaften der Partikel ab. Allerdings ist es sehr schwierig, die daraus resultierenden Schichteigenschaften vorherzusagen, da die Partikel inhomogene Temperatur- und Viskositätseigenschaften aufweisen.

Ziel des Kapitels ist es daher, einen Überblick über die erzielten Eigenschaften von unterschiedlich thermisch gespritztem Invar unter besonderer Berücksichtigung der Versuchsparameter zu geben, um zu eruieren, inwieweit Schichteigenschaften vergleichbar zu Invar Vollmaterial erreicht werden bzw. ob die Anforderungen für Werkzeuge in der CFK-Fertigung generell erfüllt werden können. Zuvor soll eine Auswertung der Literatur einen Überblick über vergleichende Materialeigenschaften geben.

4.1 Literaturlauswertung Materialeigenschaften

Oxidbildung

Der Anteil der Oxide innerhalb der Schicht nimmt Einfluss auf deren mechanische und thermophysikalische Eigenschaften, sodass eine Kontrolle bzw. Minimierung oxidreicher Bereiche nötig ist. Die Einflussparameter auf die resultierenden Oxidbereiche sind anhand der aktuellen Forschung im Folgenden dargestellt.

Hoile et al. [114] haben gezeigt, dass der Spritzabstand einen großen Einfluss auf die Oxidbildung in der Beschichtung hat, da bei einer Verringerung des Flugwegs der

Partikel die Oxidation an der umgebenden Atmosphäre reduziert wird. Den Einfluss des Prozessgasdrucks oder der Robotergeschwindigkeit auf den Oxidgehalt der Schicht hält er in diesem Zusammenhang dagegen für vernachlässigbar.

Rayment et al. [108] heben hervor, dass Oxide innerhalb der Schicht die mechanische Bearbeitbarkeit erschweren und durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Materials die Phasenumwandlung und damit den Eigenspannungszustand sowie die mechanischen Eigenschaften beeinflussen.

Newbery et al. [72] erkannten, dass hohe Spritztemperaturen maßgeblich zu einer erhöhten Oxidation beitragen. Dieser Effekt wird durch einen erhöhten Sauerstoffgehalt im Prozessgas noch verstärkt.

Die Bildung von sekundären abplatzenden Teilchen, welche zu Oxidanhäufungen führen, wurde durch Hoile et al. [114] bestätigt: Partikel generieren beim Aufprall auf das Substrat kleine Teilchen, die sich mit hoher Geschwindigkeit parallel zur Oberfläche bewegen. So kumulieren sich oxidreiche Bereiche an Hindernissen auf dem rauen Substrat und wachsen haufenförmig auf, was sich insbesondere bei dicken Schichten äußert und durch einen hohen Prozessgasdruck begünstigt wird. [34] Generell gilt, dass die Partikelgröße abnimmt, wenn der Prozessgasdruck gesteigert wird. [115], [116], [117]

Bei der Verwendung von Stickstoff statt Pressluft als Prozessgas kann der Oxidgehalt einer Stahlspritzschicht deutlich reduziert werden [118]. So verringern Fussell et al. [60] den Oxidgehalt von 30 % der Pressluft-gespritzten Stahlproben auf 10–15 % der mit Stickstoff gespritzten.

Wang et al. [119] heben hervor, dass Oxide zu einer Verringerung der Schichtkohäsion sowie aufgrund ihrer Härte zu einer schlechteren Bearbeitbarkeit führen. Außerdem wird beim Spritzen mit Pressluft der Porengehalt erhöht. Dabei steigt der Oxidgehalt mit steigender Prozessgasgeschwindigkeit und damit sinkenden Partikeldurchmessern.

Newbery und Grant [72] haben bei Versuchen in einer abgeschlossenen, evakuierten Kammer den Oxidgehalt der Spritzschicht gemessen. Dieser steigt linear mit steigendem Sauerstoffgehalt in der Atmosphäre an. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nimmt zusätzlich die Dicke der eingeschlossenen oxidierten Lagen zu, was zu einer verminderten Haftfestigkeit führen kann, wie lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen.

Bei mit Pressluft gespritztem Invar haben Fussell et al. [60] zudem festgestellt, dass es zu Oxidgehalten bis 30 % kommen kann. Da Nickel langsamer oxidiert als Eisen, tritt der Sauerstoff verstärkt in eisenreichen Regionen auf. Diese Änderung der Zusammensetzung führt dazu, dass der charakteristische Invar-Effekt nicht beibehalten wird.

Porengehalt

Die Eigenschaften von porösen lichtbogengespritzten Proben verhalten sich nicht in dem gleichen Maße wie ein korrespondierendes poröses Vollmaterial.

Li und Ohmori [67] führen dies unter anderem auf die Porenform zurück, welche in Anlehnung an den lamellaren Schichtaufbau eher flach als sphärisch ist. Sie werden daher auch als 2D-Poren bezeichnet. Dies hat zur Folge, dass keine gängigen empirischen Gleichungen genutzt werden können, welche von dem Vollmaterial auf das poröse gespritzte Material schließen lassen.

Fukumoto et al. [120] verweisen darauf, dass die Form der auftreffenden Partikel Einfluss auf die Substrattemperatur und damit auf die Schichtmorphologie und den darin enthaltenen Porengehalt nimmt. Da die beschriebene Fladenform einen homogenen Aufbau bei einer optimalen Anbindung hat, wird durch sie die Porosität zwischen den Partikeln herabgesetzt. Hierbei spielt der Temperaturunterschied zum Substrat eine große Rolle, da eine geringe Temperaturdifferenz eher zu einer Fladenform führt, wie von Pawlowski [31], Houben [121] und Yang et al. [122] dargestellt. Dabei existiert für jeden Werkstoff eine Transitionstemperatur des Substrats, an der über 50 % der auftreffenden Partikel von der zerplatzten Blumen- in die Fladenform übergehen. [123], [124]

Neben der Substrattemperatur und dem Umgebungsdruck spielt aber auch die Oberflächenmorphologie (Rauigkeit, Oxidation) des Substrats eine Rolle.

Gawne und Griffiths [125] zeigen, dass konkave Einbuchtungen im Substrat die radiale Ausbreitung der auftreffenden Partikel behindern und damit die Fladenform vermeiden. Sind nach Sobolev und Giulemani [126] die Partikel zusätzlich nur ungenügend aufgeschmolzen und haben zudem eine niedrige kinetische Energie beim Aufprall, so ist es ihnen unmöglich, sich ideal an die Oberflächenmorphologie anzupassen und durch interlamellare Fehlstellen entstehen porenreiche Gebiete.

Der Porengehalt äußert sich außerdem negativ auf das Korrosionsverhalten der Beschichtung, da ein erhöhtes Maß an Porosität das Eindringen von korrosiven Medien auch bis zum Substrat erleichtert und die absolut für einen korrosiven Angriff zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird. [127]

Laut Hussary [61] kann Porenbildung durch ein ungleichmäßiges Abschmelzen des Drahts im Lichtbogen an Anode und Kathode begünstigt werden, da so eine unterschiedliche Größenverteilung der auf dem Substrat landenden Partikel generiert wird.

Härte

Lichtbogengespritzte Schichten zeichnen sich durch eine hohe Härte aus, dabei ist die im Querschliff gemessene Härte generell höher als die an der Oberfläche gemessene, da die Härte an der Oberfläche durch nachgebende dünne Partikel und eine schwache Grenzfläche reduziert wird. [81], [128]

Die Wahl des Prozessgases beeinflusst die Schichthärte von thermisch gespritztem Invar, was zum Beispiel in Versuchen mit Stickstoff als Prozessgas bestätigt werden konnte [52]. Gibbons und Wimpenny [50] finden unter Verwendung von Stickstoff bis zu 20 % reduzierte Härtewerte.

Statische Festigkeit

Es wird generell deutlich, dass die Festigkeit und der Elastizitätsmodul von thermisch gespritzten Materialien stets hinter den Werten von korrespondierenden Vollmaterialien zurückbleibt.

Der Elastizitätsmodul von thermisch gespritztem unlegierten Stahl steigt laut Jandin et al. [129] mit sinkendem Oxidgehalt. Dabei wurde dieser mit Hilfe eines auf den Finite-Elemente-Methoden (FEM) basierten Testverfahrens an einer Balkenprobe ermittelt, wobei der Oxidgehalt durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas reduziert wurde.

In der Literatur [17] wurde für einen thermisch gespritzten Invardraht ein Elastizitätsmodul von $E = 55 \text{ GPa}$, eine Zugfestigkeit von $R_m = 88,5 \text{ MPa}$ und eine maximale Dehnung von $A = 0,24 \%$ ermittelt. Diese Werte liegen damit deutlich unter denen von Invar Vollmaterial: Der Elastizitätsmodul nimmt nahezu um den Faktor drei ab, die Zugfestigkeit sogar um den Faktor fünf. Die Reduzierung der Bruchdehnung von 40 % auf nahezu Null zeigt den Übergang von einem duktilen Bruch des Vollmaterials zu einem Spröbruch des thermisch gespritzten Invars.

Haftfestigkeit

Die Adhäsion der Beschichtung auf dem Substrat ist neben den eigentlichen Spritzparametern vom Zustand des Substrats abhängig, dabei kann die Haftung durch ein Vorheizen des Substrats verbessert werden. [122]

Neben der Veränderung der Partikelform mit steigender Substrattemperatur wird die verbesserte Haftung auch auf das Verdampfen von Adsorbaten und Kondensaten bei höheren Temperaturen zurückgeführt. Der thermische Kontaktwiderstand wird reduziert und damit die Benetzungsfähigkeit gesteigert. [130], [131], [132]

Chen et al. [133] haben herausgefunden, dass eine nach dem Spritzprozess durchgeführte Wärmebehandlung keine Auswirkung auf die Adhäsion der Schicht hat.

Day et al. [134] haben mit Hilfe statistischer Methoden den Einfluss von Vorbehandlungsparametern des Substrats auf die resultierende Rauigkeit und Haftfestigkeit von Proben aus Nickelbasislegierungen untersucht. Sie haben - neben anderen Forschern [134], [135], [136], [137] - keinen direkten Zusammenhang zwischen der Rauigkeit des Substrats und der Haftfestigkeit der Schicht beim Plasmaspritzen gefunden.

Hofinger [90] dagegen stellt fest, dass die Adhäsion der thermischen Spritzschicht direkt von der Rauigkeit des Substrats abhängig ist. Demnach verbessert sich die Haftung auf einem Stahlsubstrat um ein geringes Maß mit steigender Rauigkeit, welche durch einen höheren Strahldruck beim Korundstrahlen begünstigt werden kann [138]. Ebenso vergrößert eine gröbere Struktur des Strahlguts die Rauigkeit [136], [139].

Die Schichthaftung wird unter anderem von den Eigenspannungen innerhalb der Schicht beeinflusst, da Eigenspannungen im schlimmsten Fall eine Delamination der Schicht zum Substrat verursachen können. [100] Dabei können Druckspannungen den Risswiderstand und die Adhäsionsfähigkeiten einer Schicht durchaus verbessern, während Zugspannungen zu einem frühzeitigen Versagen führen können. [107]

Greving et al. [140] postulieren, dass die Eigenspannungen zu einer verminderten Schichthaftung in dicken Beschichtungen beitragen. Dabei verursacht der sogenannte Randeffect ein Hochbiegen am Rand der Schicht, verbunden mit einer Ablösung induziert durch Zugspannungen in der Schicht. [141], [142]

Wärmeausdehnung

Auch der Wärmeausdehnungskoeffizient von thermisch gespritztem Material weicht von dem des Grundmaterials ab, wobei Kuroda und Clyne [79] zeigen, dass die Porosität den Wärmeausdehnungskoeffizienten nicht beeinflusst. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass in diesem Fall plasmagespritzte Schichten getestet wurden, welche generell einen niedrigeren Porositätsgehalt als lichtbogengespritzte Proben aufweisen.

Andere wissenschaftliche Arbeiten unterstützen die These, dass der Wärmeausdehnungskoeffizient gespritzten Materials höher liegt als der des Vollmaterials. Im Fall des lichtbogengespritzten Invars wurde dabei ein Wärmeausdehnungskoeffizient von $5,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt, was um den Faktor drei höher liegt als der des Vollmaterials [17].

Gibbons et al. [50] haben herausgefunden, dass in Abhängigkeit des Zerstäubergases

abweichende Wärmeausdehnungskoeffizienten gefunden werden können. So weisen mittels Luft zerstäubte Invarproben einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $5,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf, wohingegen mittels Stickstoff hergestellte Proben nur noch einen Wert von $3,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ erreichen. Auf die Angabe eines Temperaturintervalls für die Wärmedehnung wurde bei dieser Betrachtung verzichtet.

Wilden et al. [143] haben für lichtbogengespritzten Invar-Fülldraht einen Wärmeausdehnungskoeffizienten im Bereich bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ von ca. $10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermittelt, was demnach deutlich über den Werten von Invar Vollmaterial liegt.

Der Anstieg des Wärmeausdehnungskoeffizienten von thermisch gespritztem Invar wird von Brosinger [17] auf den Einschluss von Oxiden sowie die durch die Korngrenzen eingeschränkte magnetische Interaktion der Partikel zurückgeführt, da die Größe der Korngrenzen durch die Partikelgröße eingeschränkt wird. Aufgrund dieser Mechanismen kann der Invarereffekt nicht beibehalten werden.

Wärmeleitfähigkeit

Aufgrund der hohen Porosität wird die Wärmeleitfähigkeit beim Lichtbogenspritzen verringert. McPherson berichtet für thermisch gespritzte Wärmedämmschichten von einer Reduktion auf ein Viertel bzw. ein Fünftel der Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu gesintertem Material. Dies liegt an einer mangelnden Schichtanbindung zwischen den einzelnen Lamellen, wobei Lücken der Größe $0,01 - 0,1 \text{ } \mu\text{m}$ entstehen, was mittels Transmissionselektroskopie nachgewiesen wurde. [144]

Bei der Reduktion der Wärmeleitfähigkeit spielt nicht nur der Porengehalt, sondern zudem deren Geometrie eine Rolle. So ist die gemessene Wärmeleitfähigkeit parallel zur Schichtoberfläche laut Tani [86] größer als senkrecht dazu. Tan et al. [145] untersuchten, ob eine rein numerische auf FEM und Bildanalyse beruhende Methode vergleichbar zu herkömmlichen experimentellen Verfahren mittels Laser ist und kommen zu übereinstimmenden Ergebnissen.

4.2 Probenherstellung und Versuchsdurchführung

Die wissenschaftliche Literatur zeigt unvollständig und sehr spezifisch die komplexe Korrelation der Materialeigenschaften untereinander und ihre Abhängigkeit von den Herstellparametern. Der zentrale Aspekt dieser Arbeit, nämlich eine dicke Invarschicht auf ein dünnes Nickelsubstrat zur Herstellung eines Formwerkzeugs zu spritzen, ist gänzlich unerforscht. Basierend auf den Anhaltspunkten der Literatur wurden daher die im Folgenden beschriebenen Versuche definiert, deren Ziel die Ermittlung und Optimierung von analytischen, mechanischen und thermophysikalischen Schichteigenschaften ist, so dass Kennwerte erreicht werden, die den Anforderungen an Materialien für Laminiervorrichtungen genügen und möglichst wenig von Invar Vollmaterial abweichen.

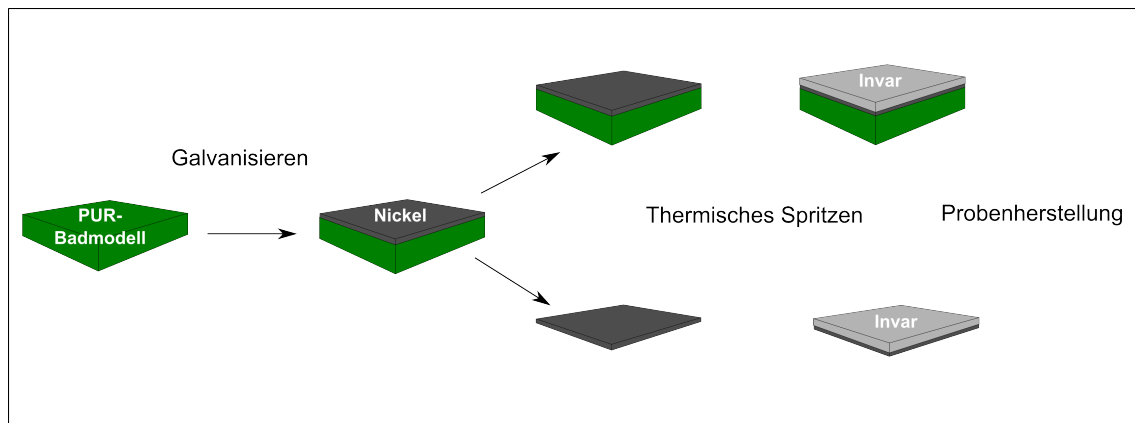


Abbildung 4.1: Ablauf der Probenherstellung

Die Probenherstellung für die folgenden Untersuchungen zeigt Abbildung 4.1. Die auf dem PUR-Badmodell abgeschiedenen Nickelbleche wurden von der Firma Fichtner & Schicht GmbH in einem Sulfamat-Elektrolyten in Dicken von 0,8 mm bis 1,4 mm abgeschieden und bereitgestellt. Vor der Weiterverarbeitung wurden die Bleche je nach Anwendungsfall entweder auf dem Badmodell belassen oder davon getrennt. Die Beschichtung erfolgte mittels Lichtbogenspritzens mit einem Invar Volldraht ($d = 1,6 \text{ mm}$), wie in Kapitel 3.1 beschrieben. Hierbei wurde Material von 0,5 mm bis zu 6 mm Stärke aufgebracht. Für die anschließende Probenherstellung wurde je nach Anforderungen an die Probengeometrie des durchzuführenden Versuchs entweder nur die thermisch gespritzte Invar-Schicht oder der Verbund aus Invar und Nickel genutzt.

Sämtliche Proben der vorliegenden Arbeit wurden mit der Lichtbogenspritzanlage CoArc 9910 der Firma Praxair, welche mit einer Spritzpistole des Modells 9935 ausgestattet ist, hergestellt. Die Spritzpistole ist auf dem programmierbaren 6-Achsen-Roboter der Firma ABB montiert, wodurch eine gleichmäßige Beschichtung des Substrats gewährleistet werden kann. Zum Spritzen muss das Substrat eingespannt werden und die Spritzpistole in einem definierten Abstand justiert werden. Die Trajektorie wurde in Form des Fahrwegs und der Fahrgeschwindigkeit des Roboters einprogrammiert. Dabei wurde, wenn nicht anders bezeichnet, ein mäanderförmiges Spritzmuster gewählt, wie es in Abbildung 4.2 dargestellt ist. Hierbei bewegte sich der Spritzkopf von links nach rechts und von oben nach unten. Nach Beendigung von zwei solchen Übergängen fuhr die Spritzpistole in ihre Ausgangsposition zurück und verweilte dort für eine Kühlpause. Der Zeilensprung, auch Hub H genannt, stellt eine feste Größe dar und musste ebenso in der Programmierung definiert werden. Bei der Erstellung des Spritzmusters ist darauf zu achten, dass der Verfahrensweg einen Überspritzbereich (sog. Overspray o) enthält, sodass am Umkehrpunkt der Pistole keine Materialanhäufungen entstehen.

Vor dem thermischen Beschichten erfuhren die zu beschichtenden Nickelproben die gleiche Vorbehandlung: Sie wurden entfettet und mittels Korundstrahlen aufgeraut. Dabei wurde ein Strahldruck von 2,5 bar bei einem Durchmesser der Aluminiumoxidpartikel von 0,25...1,0 mm gewählt.

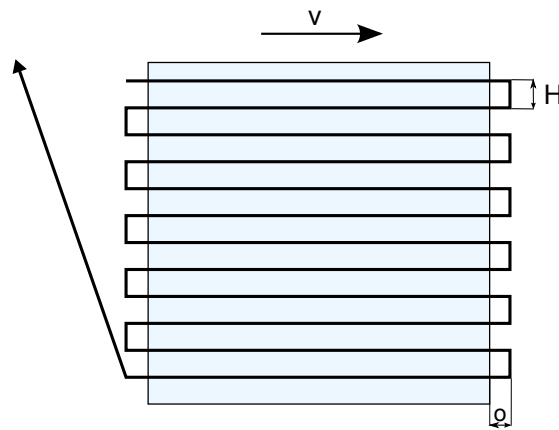


Abbildung 4.2: Prinzipskizze des Spritzmusters mit geometrischen Größen

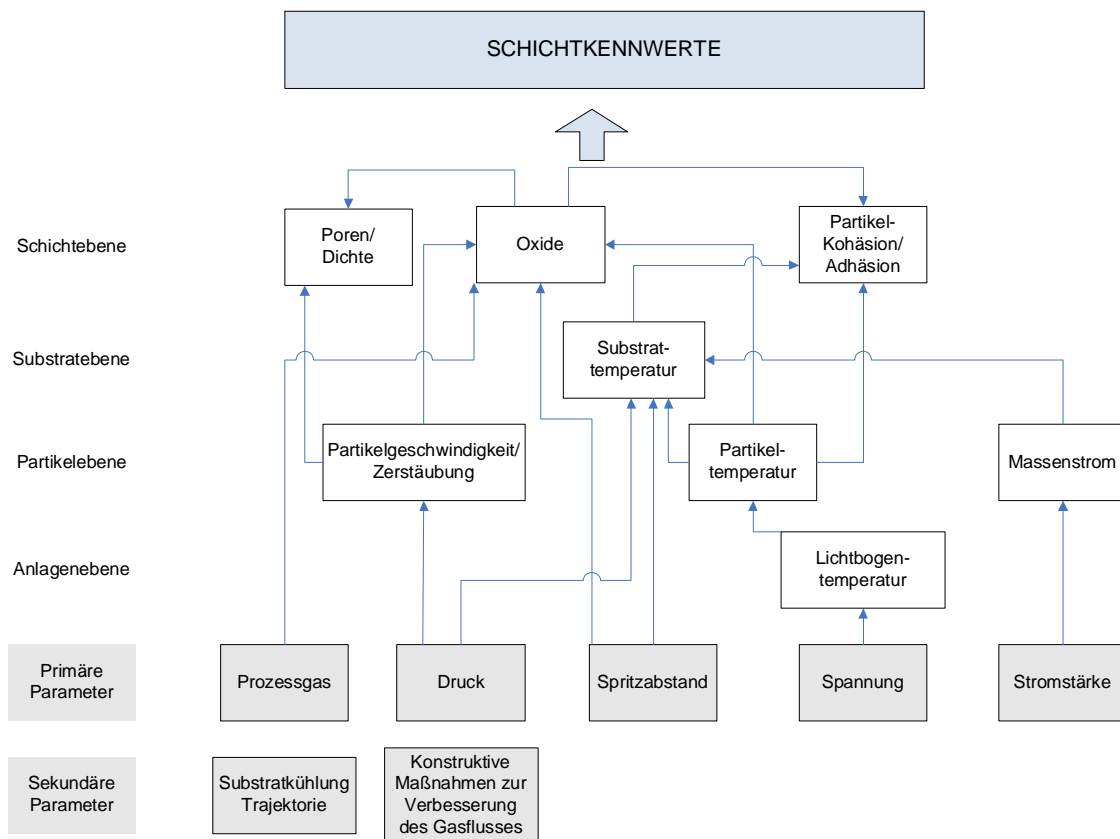


Abbildung 4.3: Potenzielle Abhängigkeiten der Eigenschaften von definierten primären und sekundären Eingangsgrößen

Abbildung 4.3 zeigt die potenziellen Abhängigkeiten der Schichteigenschaften untereinander sowie von ausgewählten Parametern, welche das Schichtergebnis und damit deren Kennwerte beeinflussen können und daher Gegenstand genauerer Untersuchungen waren. Dargestellt sind die sogenannten primären Parameter, welche Anlagen- oder Prozessparameter darstellen sowie die sekundären Parameter, welche als zusätzliche Stellgrößen auf das Substrat oder den Gasstrom wirken und aus Gründen der Übersichtlichkeit getrennt abgebildet sind. Deutlich ist zu erkennen, dass jeder primäre Parameter für Änderungen auf Anlagen-, Partikel- oder Substratebene sorgt und damit das Schichtergebnis beeinflusst, wie auch in Kapitel 3.2.1 ausführlich dargestellt. So steuern das Prozessgas, der Druck, der Spritzabstand, die Spannung sowie die Stromstärke vor allem die Temperatur sowie Geschwindigkeit der Partikel und damit die Partikelmorphologie einschließlich Oxid- und Porengehalt sowie die Adhäsion und Kohäsion. Dadurch ergeben sich die Kennwerte der Schicht.

Der Einfluss der Parameter auf das Schichtergebnis sowie eine Optimierung desselben soll im folgenden Kapitel untersucht werden. Als Anforderung gilt, dass eine möglichst dicke Invarschicht, die für die Stabilität der Form sorgt, unter Erreichung einer möglichst niedrigen Wärmedehnung auf das Nickelsubstrat gespritzt werden soll. Dafür sind in den Tabellen 4.1 und 4.2, welche sich in der Form des Substrats und der Zahl der Beschichtungsübergänge und damit der Schichtdicke unterscheiden, die Probenparameter im Detail dargestellt.

In Tabelle 4.1 werden, ausgehend von einem stabilen Standardparametersatz (M05), ausgewählte Kenngrößen variiert, um den Einfluss auf die Schichteigenschaften zu eruieren. Die Parameter waren: Spritzabstand (M01 und M06), Spritzspannung (M03 und M04), Einsatz von zusätzlichen Kühlmethoden (M02, M08 und M09), Änderung des Prozessgases (M10 und M11) und Anpassung der Trajektorie (M07). Bei der Wahl des Prozessgases wurde auf das Inertgas Stickstoff sowie das reduzierend wirkende Formiergas, ein Gasgemisch aus Stickstoff und 5 % Wasserstoff, zurückgegriffen.

Ausgehend von diesen Schichtresultaten wurden die Parameter in Tabelle 4.2 erweitert, mit dem Ziel eine möglichst dicke Schicht zu fertigen. Dafür wurde wiederum ein Referenzparametersatz (M20) gewählt. Angepasste Größen waren der Abstand (M21 und M22), die Spannung und Stromstärke (M22 und M23), der Prozessgasdruck (M27) und als wichtigstes Mittel die Wahl des Prozessgases (M24, M25, M26, M28 und M29). Zusätzlich wurde durch konstruktiven Maßnahmen an der Spritzpistole (sogenanntes ArcJetKit M28) [146] zusätzlich radial Stickstoff eingespeist. Dies soll für einen höheren Massenstrom an Stickstoff und damit zu einer größeren Auftragsrate mit dichteren Schichten bei einer homogeneren Mikrostruktur sorgen. Die Fan Spray Cap (M29) sorgt für eine Aufweitung des Spritzstrahls und damit einer größeren beschichteten Fläche, was die Herstelldauer reduzieren kann.

Tabelle 4.1: Parametertabelle: Invar TS auf Nickelsubstrat (100×100×1,2) mm, 40 Übergänge. Wenn nicht anders genannt: keine separate Kühlung, Prozessgas Pressluft, kurze Kühlpause zwischen den Übergängen

Probe	Spritzparameter	Abstand	Kommentar
M01	24 V, 100 A, 345 kPa	150 mm	Abstand verringert
M02	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Luftkühlung von vorne zwischen den Übergängen
M03	30 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Spannung erhöht
M04	20 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Spannung verringert
M05	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Referenzprobe
M06	24 V, 100 A, 345 kPa	250 mm	Abstand vergrößert
M07	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Mäander-Trajektorie nach 20 Übergängen um 90° gedreht
M08	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	CO ₂ - und Luftkühlung von hinten
M09	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Luftkühlung von hinten
M10	28 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Formiergas
M11	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff

Tabelle 4.2: Parametertabelle: Invar TS ohne Substrat, ca. 150 Übergänge, Schichtdicke ca. 6 mm, rückseitige Pressluftkühlung, kurze Kühlpausen zwischen den Übergängen. Wenn nicht anders genannt: Prozessgas Pressluft

Probe	Spritzparameter	Abstand	Kommentar
M20	24 V, 100 A, 345 KPa	200 mm	Referenzprobe
M21	24 V, 100 A, 345 kPa	125 mm	Abstand verringert
M22	30 V, 150 A, 345 kPa	200 mm	Spannung und Stromstärke erhöht
M23	30 V, 150 A, 345 kPa	125 mm	Spannung und Stromstärke erhöht, Abstand verringert
M24	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff
M25	28 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Formiergas
M26	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff
M27	24 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Druck verringert
M28	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff + ArcJet Kit
M29	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff + ArcJet Kit + Fan Spray Cap

Ermittlung analytischer Schichtkennwerte

Die analytische Untersuchung der Schicht gibt Auskunft über den Schichtaufbau einschließlich der Poren und Oxide. Dafür wurden an zumeist allen Proben metallografische Untersuchungen im Querschliff, Dichtemessungen sowie an ausgewählten Proben Messungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) unternommen, die im Folgenden beschrieben werden.

Für **metallografische Untersuchungen** wurden Probenstücke des mit Invar beschichteten Nickels abgetrennt, geschliffen und poliert bevor sie in einer Epoxidharzmasse eingebettet unter dem Lichtmikroskop im Querschliff untersucht wurden. Neben den optischen Untersuchungen wurden so die Schichtdicke und der Porengehalt und damit die Dichte ermittelt. Für letzteres wird über den großen Helligkeitskontrast von Poren und Fehlstellen gegenüber der intakten Schicht der Porenanteil mit Hilfe einer Bildauswertungssoftware ermittelt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch seine geringen Kosten aus, hat seine Nachteile allerdings in der Zerstörung der Probe und seiner Ungenauigkeit, welche auf der manuell einstellbaren Kontrastgebung beruht.

Eine weitere Methode zur **Dichtebestimmung** beruht auf den Gesetzmäßigkeiten des Archimedes und ist in der DIN EN 993 [147] festgelegt. Es wurde eine vergleichende Dichtemessung einer thermisch gespritzten Invar-Probe mit einer Probe des Invar-Grundmaterials mittels der Auftriebsmethode nach dem Prinzip von Archimedes auf einer Sartorius CPA225D Waage mit Hilfe eines Dichtebestimmungssets durchgeführt. Die Dichte ρ wird dabei mit Hilfe der gemessenen Probenmasse an der Luft (Index L) und in einer Flüssigkeit (Index fl) über folgende Formel ermittelt:

$$\rho = \frac{m_L \cdot (\rho_{fl} - 0,0012 \text{ g/cm}^3)}{0,99983 \cdot (m_L - m_{fl})} + 0,0012 \text{ g/cm}^3 \quad (4.1)$$

In dieser Formel wurde durch den Hersteller der Messapparatur der Anteil des Probenauftriebs ($0,0012 \text{ g/cm}^3$) berücksichtigt und das Eintauchen des Wägebekors bei Auflage der Probe mit dem Korrekturfaktor 0,99983 angepasst. Für das Invar-Grundmaterial wurde dabei eine Dichte von $\rho = 8,1 \text{ g/cm}^3$ [148] angenommen.

Eine Aussage über den **Oxidgehalt** in den thermisch gespritzten Schichten wurde über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) an Proben aus Tabelle 4.2 erreicht. Dafür konnten die für die metallografischen Untersuchungen gefertigten Schliffproben verwendet werden.

Ermittlung mechanischer Schichtkennwerte

Für die Ermittlung der mechanischen Kennwerte der Schicht wurden folgende Versuche unternommen: Härtemessungen, Zugversuche, Drei-Punkt-Biegeversuche sowie Haftzugversuche. Deren Durchführung sowie Probengrundlage soll im Folgenden erläutert werden.

Härtemessungen wurden im Querschliff mit dem automatischen Härtemesssystem von Leco AMH43 bei einer Messkraft von 1 N durchgeführt. Wie in Abbildung 4.4 dargestellt, wurden zehn Messpunkte angefahren, die Vickershärte HV1 ermittelt und anschließend der Mittelwert gebildet. Dafür wurden alle im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Proben genutzt.

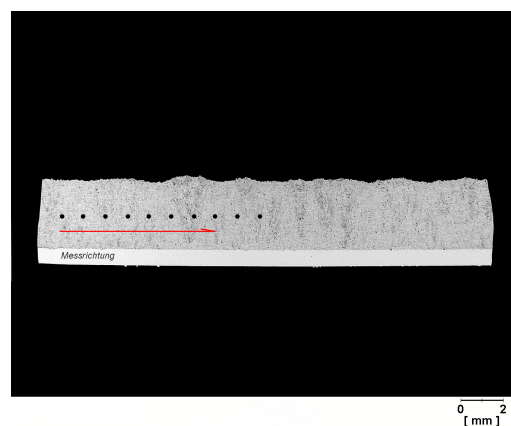


Abbildung 4.4: Prinzip der Härtemessung im Querschliff

Die statische Festigkeit von thermisch gespritztem Invar ohne Nickelsubstrat wurde anhand von **Zugversuchen** nach DIN EN ISO 6892-1 [149] auf einer Prüfmaschine von Zwick Z1474 durchgeführt, dabei wurden die Zugfestigkeit, der Elastizitätsmodul sowie die Bruchdehnung ermittelt. Die Spritzparameter wurden identisch zu Probe M22 gewählt. Als Probengeometrien wurden Flachproben nach Abbildung 4.5 genutzt, welche aus dem Invarschichtmaterial maschinell herausgearbeitet wurden. Geprüft wurde bei einer Temperatur von $T = 23^\circ\text{C}$ bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/min.

Aufgrund der Schwierigkeiten in der Bearbeitung der Proben wurde für weitere Festigkeitsversuche an Proben aus Tabelle 4.2 auf den **Drei-Punkt-Biegeversuch** nach DIN EN 658 [150] zurückgegriffen. Dieser ist ein Standardverfahren zur Ermitt-

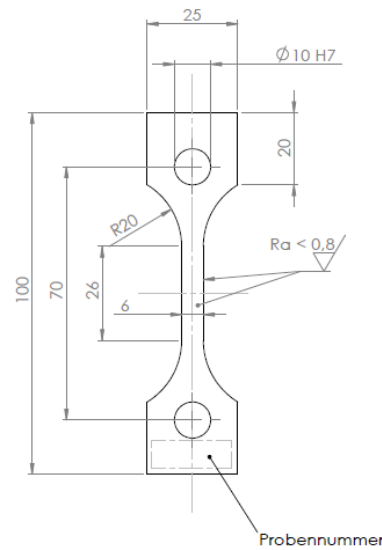


Abbildung 4.5: Geometrie der Flachproben für den Zugversuch

lung von statischen Festigkeitskennwerten bei spröden Werkstoffen. Die Versuche wurden mit der in Abbildung 4.6 gezeigten Invargeometrie ($30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) ebenso auf der Universalprüfmaschine Zwick Z1474 bei einem Auflagerabstand von 25 mm, einem Lastbereich von 1000 N und einer Prüfgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mm/s}$ bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurden die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul ermittelt.

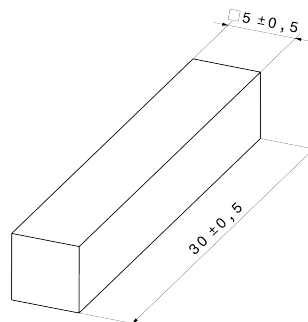


Abbildung 4.6: Geometrie der Quaderproben für den Biegeversuch

Mit dem **Haftzugversuch** nach DIN EN 582 [151] (siehe Abbildung 4.7) wurde die Haftfestigkeit des thermisch gespritzten Invars auf dem Nickelsubstrat sowie die vorherrschenden Versagensmechanismen ermittelt. Dabei sollte der Einfluss unterschiedlicher Spritzparameter sowie der Einfluss definierter Aufheiz- und Abkühlzyklen in Anlehnung an den Autoklavprozess in Erfahrung gebracht werden. Letzteres ist deshalb relevant, weil innerhalb des Nickel-Invar-Verbunds unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten vorherrschen.

Dafür wurden aus Invar-beschichteten Nickelplatten die sogenannten Knopfproben

mit einem Durchmesser von 25 mm mittels Wasserstrahlschneiden herausgetrennt, da sich das Material bei dem gewählten Verfahren nicht erwärmt. Es wurden geometriebedingt Proben, gefertigt nach den Parametern aus Tabelle 4.1, verwendet. Anschließend wurden diese mit der Substratunterseite und der Schichtoberseite mit einem Epoxidklebstoff in einer Vorrichtung verklebt und bei Raumtemperatur stoßfrei bei einer Prüfgeschwindigkeit von 1 mm/s in einem Lastbereich von 25 kN bis zum Bruch belastet. Notwendige Bedingung für die Durchführbarkeit eines Haftzugversuchs ist eine höhere Haftfestigkeit der Klebung verglichen mit dem Schichtverbund.

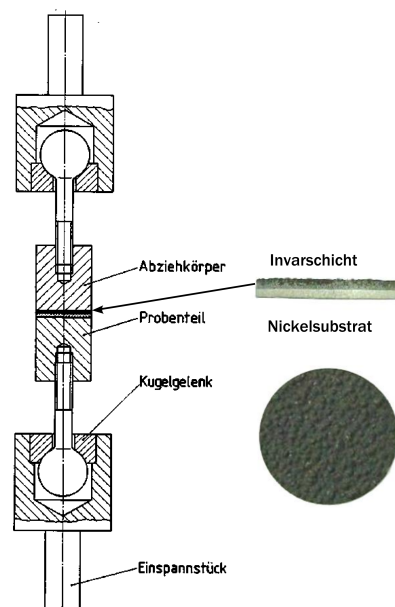


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Haftzugversuchs mit einer Probe

Zur Ermittlung der Temperaturstabilität des Nickel-Invar-Verbunds wurden ausgewählte Knopfproben 1000 Temperaturzyklen in einer programmierbaren Klimakammer vom Typ TIRA TCC 7034ES unterworfen und anschließend auf ihre Haftfestigkeit getestet. Die Proben wurden in Anlehnung an den Autoklavzyklus mit einer Rate von $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ von Raumtemperatur auf $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt und wieder abgekühlt. Die Kammer arbeitet mit einem Umluftgebläse, welches die Luft umwälzt, ein Datenlogger Althen GL220 zeichnete dabei parallel die Temperatur auf, wie in Abbildung 4.8 erkennbar. Im Anschluss an die Zyklisierung fand der Haftzugversuch statt.

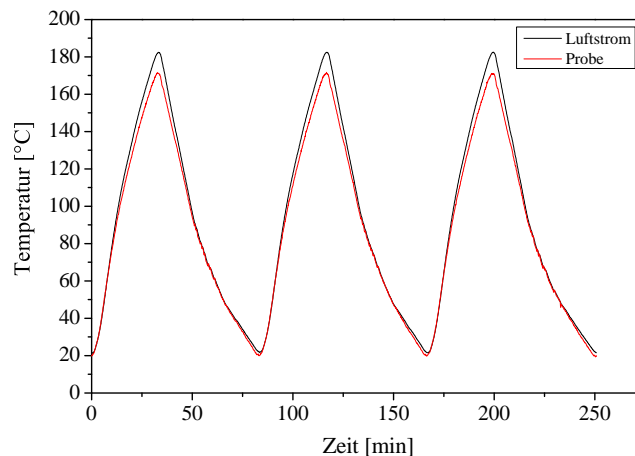


Abbildung 4.8: Temperaturverlauf während der Temperaturzyklen für den Haftzugversuch

Ermittlung thermophysikalischer Schichtkennwerte

Dilatometrische Messungen, welche an der Universität Erlangen durchgeführt wurden, sollten verifizieren, inwieweit der Wärmeausdehnungskoeffizient des thermisch gespritzten Invars von dem des Grundmaterials abweicht. Die Wärmedehnung lässt sich hierbei nach DIN EN 51045 [152] ermitteln. Aus der relativen Wärmeausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur kann der Wärmeausdehnungskoeffizient α ermittelt werden. Dafür werden als Eingangsdaten die Anfangstemperatur und -länge der Probe (l_0 und T_0) sowie die Endtemperatur und -länge (l_1 und T_1) benötigt. Der Wärmeausdehnungskoeffizient lässt sich damit wie folgt berechnen:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \frac{l_1 - l_0}{T_1 - T_0} = \frac{1}{l_0} \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (4.2)$$

Verwendet wurden die Invarproben aus Tabelle 4.2 mit der Geometrie aus Abbildung 4.6 sowie als Referenz eine Probe aus Invar Vollmaterial. Diese wurden im Ofen auf 300 °C aufgeheizt, während ein Wegaufnehmer die Längenänderung maß. Der Aufbau der thermisch gespritzten Proben inklusive Messrichtung, das heißt der Richtung der Ausdehnung, ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

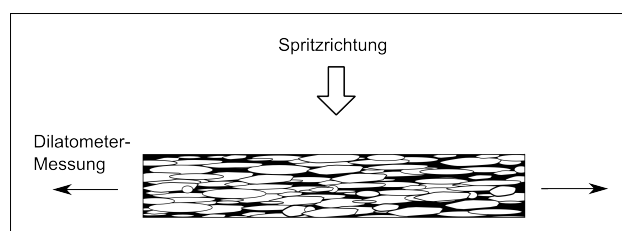


Abbildung 4.9: Schichtaufbau der Dilatometer-Probe

Die **Wärmeleitfähigkeit** λ kann mit Hilfe der Dichte ρ über die Ermittlung der Temperaturleitfähigkeit a und der spezifischen Wärmekapazität c_p bestimmt werden [13]:

$$\lambda(T) = \rho \cdot c_p(T) \cdot a(T) \quad (4.3)$$

Die Messung der Temperaturleitfähigkeit sowie der spezifischen Wärmekapazität von thermisch gespritztem Invar erfolgte mit der Laser-Flash-Apparatur LFA 447 der Firma Netzsch aufgrund der schwierig zu fertigenden Probengeometrie nur an den Proben M10 und M11 aus Tabelle 4.1. Vor der Messung wurden die Proben mit Graphit beschichtet, um ein optimales Absorptions- und Emissionsverhalten zu gewährleisten. Das Aufheizen der Vorderseite der Proben, welche einen Durchmesser von 12,7 mm bei einer Dicke von 2 mm aufwiesen, erfolgte mit einer Xenon-Blitzlampe, während der Temperaturanstieg auf der Rückseite mittels eines Infrarotdetektors gemessen wurde. Die spezifische Wärmekapazität wurde nach der Vergleichsmethode nach ASTM-E 1461-2007 [153] bestimmt. Dazu wurde das Messsystem mit einer Eisen-Referenzprobe kalibriert.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der oben beschriebenen Versuche unterteilt in die analytische Schichtuntersuchungen (Kapitel 4.3) sowie die mechanischen (Kapitel 4.4) und thermophysikalischen Eigenschaften (Kapitel 4.5) dargestellt. Die in Tabelle 4.3 dargestellten Kennwerte für Invar Vollmaterial wurden vergleichend herangezogen.

Tabelle 4.3: Mechanische und thermophysikalische Kennwerte von Invar Vollmaterial

Größe	Wert
Dichte	$\rho = 8,1 \text{ g/cm}^3$
Schmelztemperatur	$T_m = 1430 \text{ °C}$
Curie-Temperatur	$T_C = 230 \text{ °C}$
Wärmeausdehnungskoeffizient	$\alpha = 1,6 \dots 2,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Spezifische Wärmekapazität	$c_p = 515 \text{ J/kg K}$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda = 12,8 \text{ W/m K}$
Elastizitätsmodul	$E = 143 \text{ GPa}$
Zugfestigkeit	$R_m = 440 \text{ MPa}$
Härte	150 HV

4.3 Ergebnisse analytische Schichtuntersuchungen

Vergleicht man die Schichtmorphologie von mit unterschiedlichen Parametern gespritzten Proben, so lassen sich bezüglich Oxidgehalt oder Porengehalt deutliche Unterschiede in Abhängigkeit des Prozessgases erkennen. Diese nehmen maßgeblich Einfluss auf die Schichteigenschaften, wie auch schon in Kapitel 4.1 gezeigt.

Die Schlibfbilder aus Abbildung 4.10 (a) zeigen den eher homogenen Aufbau Stickstoff-gespritzter Proben, die sich durch wenige Poren auszeichnen und nur von einzelnen Oxidlagen durchsetzt sind. Die Morphologie einer Pressluft-Probe (b) dagegen ist deutlich heterogener: Die Schicht ist von Oxidbändern durchzogen, die im Schlibfbild dunkelgrau erkennbar sind. Darüber hinaus sind in der Schicht nicht wenige Poren enthalten, die im Schlibfbild schwarz erscheinen. Zudem sind nicht nur zwischen den Partikeln, sondern auch intralamellar Poren und Oxideinschlüsse zu finden.

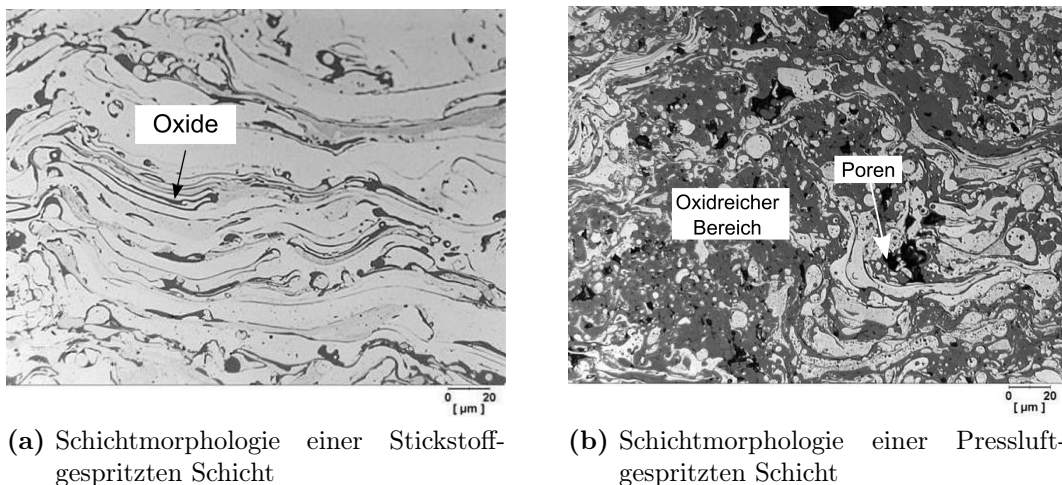
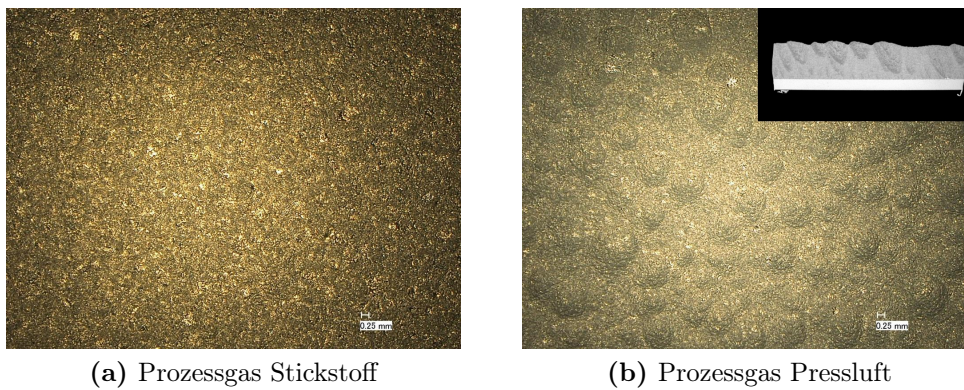


Abbildung 4.10: Vergleich der Schichtmorphologie in Abhängigkeit des Prozessgases in 500-facher Vergrößerung

Die Oberfläche einer mit Pressluft gespritzten Probe weist dabei aufgrund der in einem Winkel von 45° säulenförmig anwachsenden Oxide, welche gut in Schlibfbildern erkennbar sind (z. B. Abbildung 4.10), im Vergleich zu einer mit Stickstoff gespritzten Probe ein beulenförmiges Muster auf, welches umso ausgeprägter ist, je dicker die aufgespritzte Schicht ist (siehe Abbildung 4.11).

In Abbildung 4.12 ist die Entstehung von interlamellarer Porosität in einer rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme verdeutlicht. Es ist dargestellt, dass sich die Partikel nicht ideal miteinander verbunden haben, was für eine Erhöhung des Porenanteils und damit Verringerung der Schichtdichte sorgt.



(a) Prozessgas Stickstoff

(b) Prozessgas Pressluft

Abbildung 4.11: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schichtoberfläche in 20-facher Vergrößerung

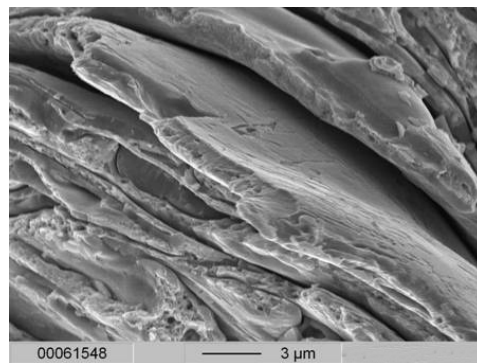


Abbildung 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer interlamellaren Fehlstelle

Quantitativ ist der Zusammenhang zwischen der Wahl des Spritzgases und dem Porengehalt in Abbildung 4.13 aufgetragen. Verglichen werden dort die Methode nach Archimedes und die optische Porenmessung, wobei zu erkennen ist, dass es je nach Messmethode zu deutlichen Abweichungen kommt, obwohl die Tendenz einer geringeren Porosität bei Stickstoff-Proben gleich bleibt. Die Porosität beträgt mittels Auftriebsmethode (optisch) gemessen für Pressluft-Proben 18,0 % (1,51 %) und für Stickstoff-Proben 11,5 % (0,89 %). Damit verringert sich die Porosität Stickstoff-gespritzter Proben nach Archimedes um 36 % gegenüber Pressluft, im optischen Verfahren um 49 %.

In Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass der mittels XPS gemessene Oxidgehalt der Schicht mit dem Porengehalt korreliert. Für zehn ausgewählte Proben, welche nach aufsteigender Porosität sortiert sind, ist der Porengehalt und der dazu gehörende Oxidgehalt aufgetragen. So sind oxidreiche Bereiche häufig von Poren durchsetzt, was die Dichte des resultierenden Materials verringert. Die Anwendung konstruktiver Maßnahmen zur Abschirmung des Partikelstroms (z. B. Probe M29) zeigt keine Wirksamkeit bezüglich einer weiteren Reduktion des Oxidgehalts gegenüber den anderen Stickstoff-Proben.

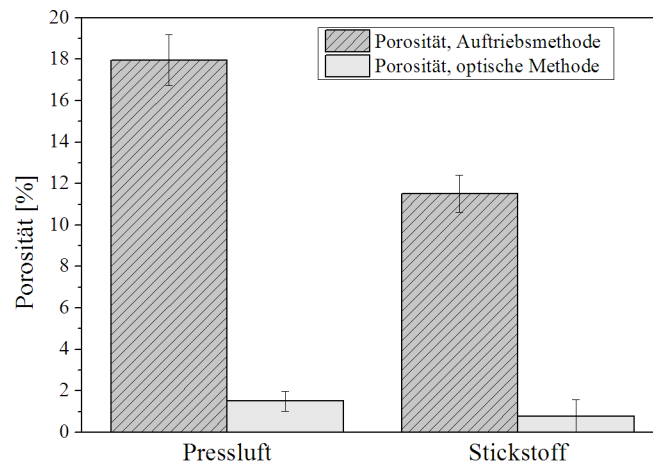


Abbildung 4.13: Porengehalt in Abhängigkeit des Prozessgases

Mit Hilfe von Abbildung 4.15 lässt sich zeigen, dass im Gegensatz zu Hussary und Heberlein [61] eine eindeutige Korrelation zwischen der Porosität und der Stromstärke für lichtbogengespritztes Invar im vorliegenden Fall nicht gegeben ist.

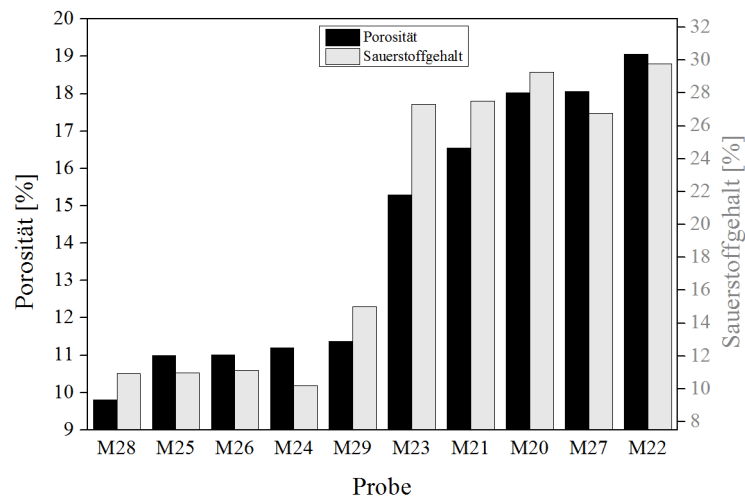


Abbildung 4.14: Relation zwischen Porengehalt (nach Archimedes) und Sauerstoffgehalt

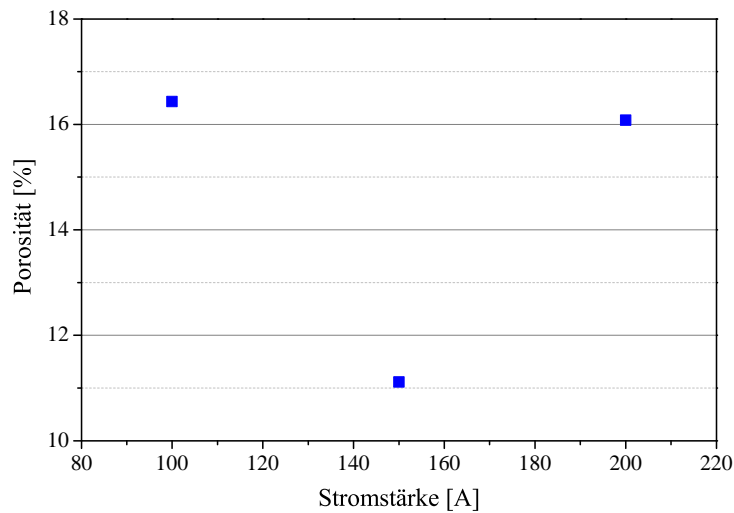
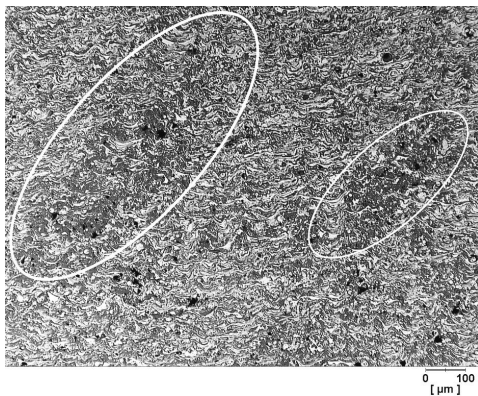
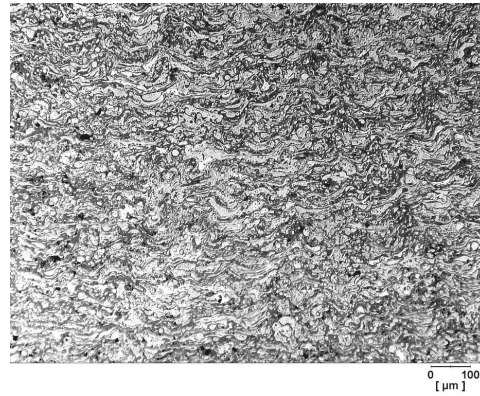


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der Porosität von der Stromstärke

Neben der Wahl des Prozessgases sorgt auch eine Erhöhung des Prozessgasdrucks für eine vermehrte Einbringung von Oxiden in die Schicht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.16 sichtbar. Hier werden zwei Proben verglichen, welche bei sonst identischen Parametern mit unterschiedlichem Prozessgasdruck gefertigt wurden. Die mit höherem Druck von 345 kPa gespritzte Probe ist von Oxidsäulen durchzogen und zeigt auch zwischen den einzelnen Lamellen eine höhere Oxidneigung als eine mit einem niedrigeren Druck (210 kPa) gespritzte Probe.



(a) Prozessgasdruck 345 kPa



(b) Prozessgasdruck 210 kPa

Abbildung 4.16: Lichtmikroskopische Querschliffe bei unterschiedlichem Prozessgasdruck in 100-facher Vergrößerung

Die Partikelgröße wiederum und damit die Auftragsrate wird von der Stromstärke beeinflusst. Abbildung 4.17 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen in 200-facher Vergrößerung von mit unterschiedlicher Stromstärke (80 A und 200 A) gespritzten Proben. Es ist erkennbar, dass die Partikelgröße mit steigender Stromstärke zunimmt.

Dies wird besonders an den kugelrunden, frühzeitig erstarrten Partikeln deutlich, deren Durchmesser mit steigender Stromstärke zunimmt.

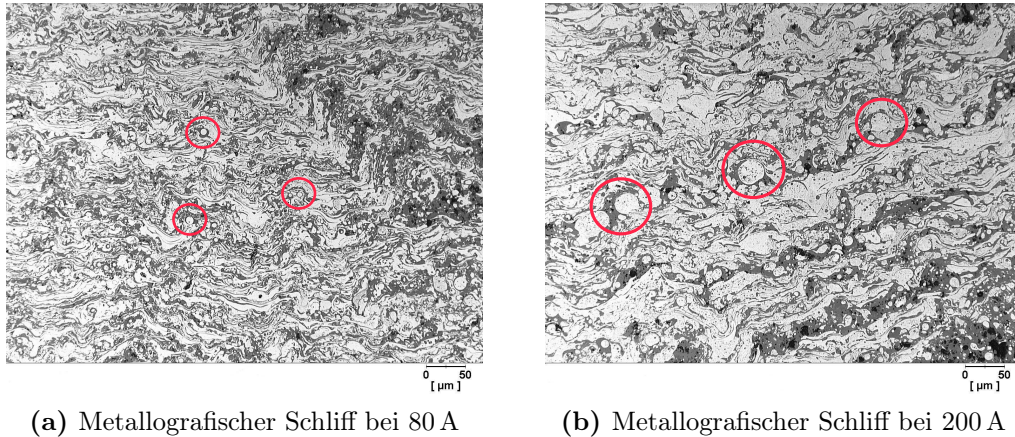


Abbildung 4.17: Lichtmikroskopische Schliffbilder bei unterschiedlichen Stromstärken in 200-facher Vergrößerung

Durch einen Anstieg der Partikelgröße wird eine steigende Auftragsrate generiert, da pro Übergang mehr Material aufgetragen wird (siehe Abbildung 4.18). Dies sorgt für kürzere Herstellzeiten, jedoch gleichzeitig auch für einen höheren Wärmeeintrag in das Substrat während des Spritzens.

Der Einsatz der beschriebenen Fan Spray Cap, die den Spritzstrahl aufweiten soll, führt dagegen nicht zu einem höheren Schichtauftrag.

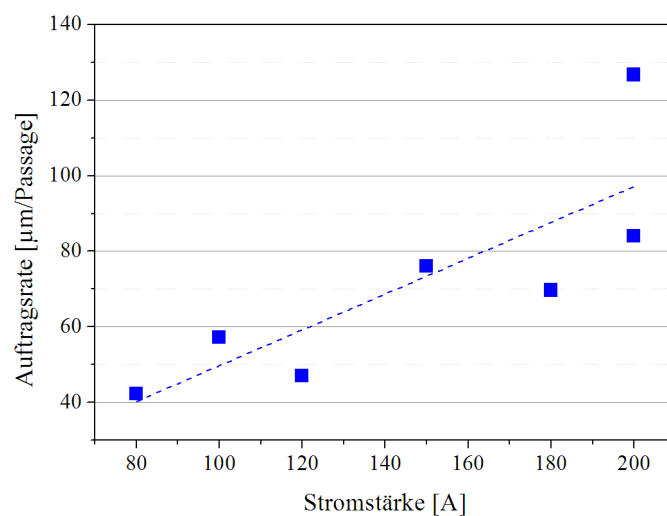


Abbildung 4.18: Auftragsrate in Abhängigkeit der Stromstärke

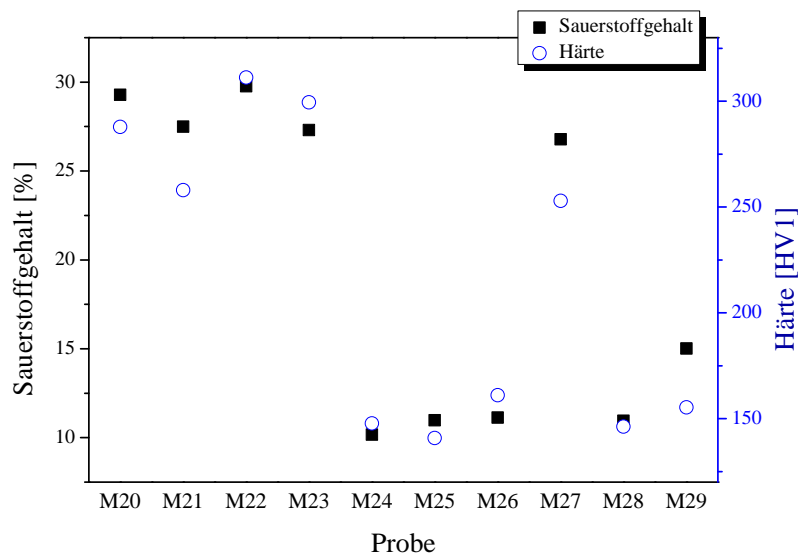


Abbildung 4.19: Korrelation zwischen den gemessenen Härtewerten mit dem Sauerstoffgehalt der Proben

4.4 Ergebnisse mechanische Eigenschaften

4.4.1 Härte

Für alle im Rahmen dieser Arbeit gefertigten Proben wurden Härtemessungen im Querschliff durchgeführt. Dabei zeigt sich bei dem Vergleich der Härtewerte mit den mittels XPS gemessenen Sauerstoffwerten der Proben aus Tabelle 4.2, dass die Härte, abgesehen von leichten Abweichungen, direkt mit dem Oxidgehalt der Proben korreliert (siehe Abbildung 4.19). Je höher der Oxidgehalt der Probe ausfällt, desto härter ist diese.

In Abbildung 4.20 sind als Ergebnis die Härte von Invar Vollmaterial denen von mit Pressluft und Stickstoff gespritztem Invar gegenübergestellt. Thermisch gespritztes Invar weist generell Härtewerte von 140 bis 325 HV1 auf. Dabei ist die Wahl des Prozessgases der maßgebliche Einstellparameter. Durch den Einsatz von Stickstoff werden niedrigere Härtewerte bei einer geringeren Streuung erreicht. Die Streuung fällt bei der Verwendung von Pressluft signifikanter aus. Die Härte von Stickstoffgespritztem Invar liegt mit 155 HV1 nahe an Invar Vollmaterial (150 HV1), während Pressluft-Invar deutlich härter ist (257 HV1).

Neben dem Prozessgas nimmt die Stromstärke Einfluss auf die resultierende Schicht Härte im Querschliff. Abbildung 4.21 zeigt, dass ein Anstieg der Stromstärke und damit auch eine Zunahme der Partikelgröße am Schmelzpunkt die resultierende Härte der Proben ansteigen lässt. Die Härte der Schicht steigt von 210 HV1 bei 80 A

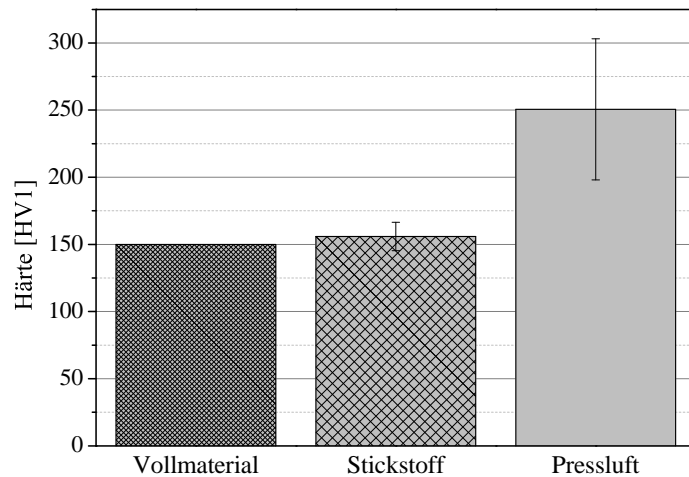


Abbildung 4.20: Härtevergleich von Stickstoff- und Pressluft-gespritztem Invar gegenüber Invar Vollmaterial

um 57% auf nahezu 330 HV1 bei 180 A. Dieser Zusammenhang war für Pressluft-gespritzte Proben, wie in der Abbildung dargestellt, am ausgeprägtesten. Der Prozessgasdruck, der Spritzabstand sowie die Spannung haben dagegen keinen merklichen Einfluss auf die Härte.

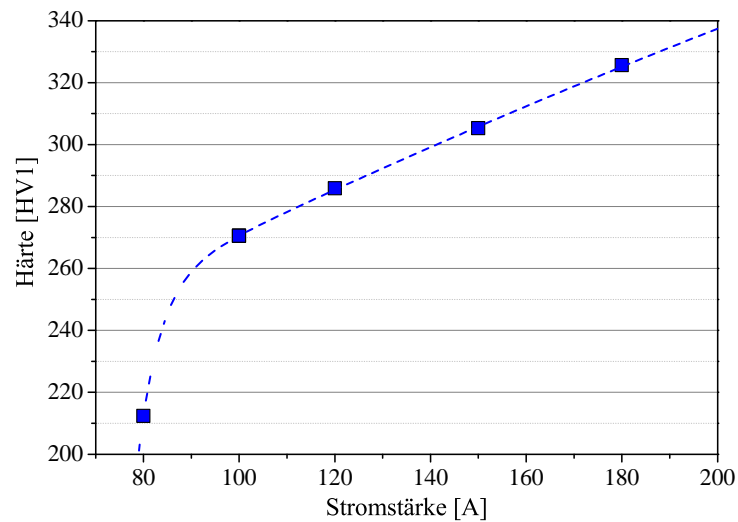


Abbildung 4.21: Härteverlauf von Pressluft-gespritztem Invar in Abhängigkeit der Stromstärke

4.4.2 Statische Festigkeit

Für die Untersuchung der statischen Festigkeit wurde die Zugfestigkeit, die Biegefestigkeit sowie die Haftfestigkeit des Invars auf dem Nickelsubstrat ermittelt.

Zugfestigkeit

Die in Abbildung 4.22 dargestellten Ergebnisse zeigen den Elastizitätsmodul sowie die Zugfestigkeit von Invar Vollmaterial [148] im Vergleich zu mit Pressluft lichtbogengespritztem Invar. Es wird deutlich, dass die Festigkeitswerte der thermisch gespritzten Proben deutlich unter denen des Invar Vollmaterials liegen.

Der Elastizitätsmodul von thermisch gespritztem Invar liegt mit 71 GPa nur noch bei circa der Hälfte des Wertes für Invar Vollmaterial, während die Zugfestigkeit noch signifikanter absinkt und im Vergleich zum Vollmaterial mit 53 MPa nur noch etwa ein Neuntel der Festigkeit erreicht. Diese Ergebnisse stimmen näherungsweise mit den Literaturwerten [17] überein.

Neben den geringen Festigkeitswerten weist thermisch gespritztes Invar zudem eine sehr geringe Bruchdehnung auf, welche mit 0,02 % nahezu vernachlässigbar ist, was sich in der Literatur [154] bestätigen lässt.

Im Zugversuch lässt sich erkennen, dass das Material sehr spröde versagt. Aufgrund dessen wurde für die Ermittlung weiterer Festigkeitskennwerte auf den Drei-Punkt-Biegeversuch zurückgegriffen.

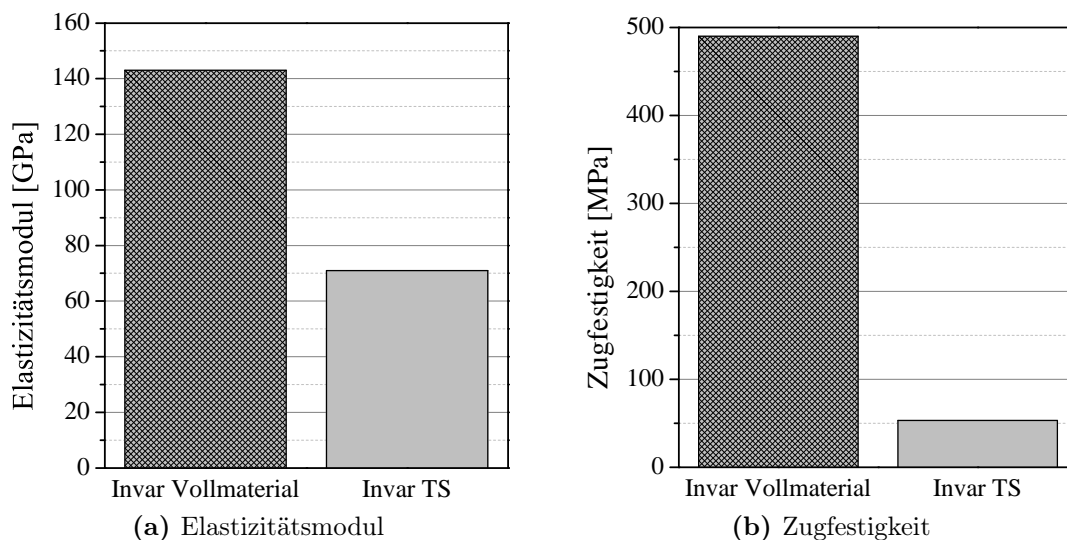


Abbildung 4.22: Ergebnisse des Zugversuchs von thermisch gespritztem Invar im Vergleich zu Invar Vollmaterial

Biegefestigkeit

Da der Drei-Punkt-Biegeversuch Proben mit einer gewissen Schichtdicke voraussetzt, wurden die Proben aus Tabelle 4.2 genutzt, da diese eine Mindestschichtdicke von 5 mm aufwiesen. Sie wurden einem Drei-Punkt-Biegeversuch unterzogen, wobei die Biegefestigkeit und der Elastizitätsmodul ermittelt wurden. Letzterer ist essenziell

für die Ermittlung und Berechnung von Eigenspannungen und Verzügen, jedoch sind die Schwankungen der Werte für die Biegefestigkeit sowie den Elastizitätsmodul gerade unter Verwendung von Pressluft relativ groß [155].

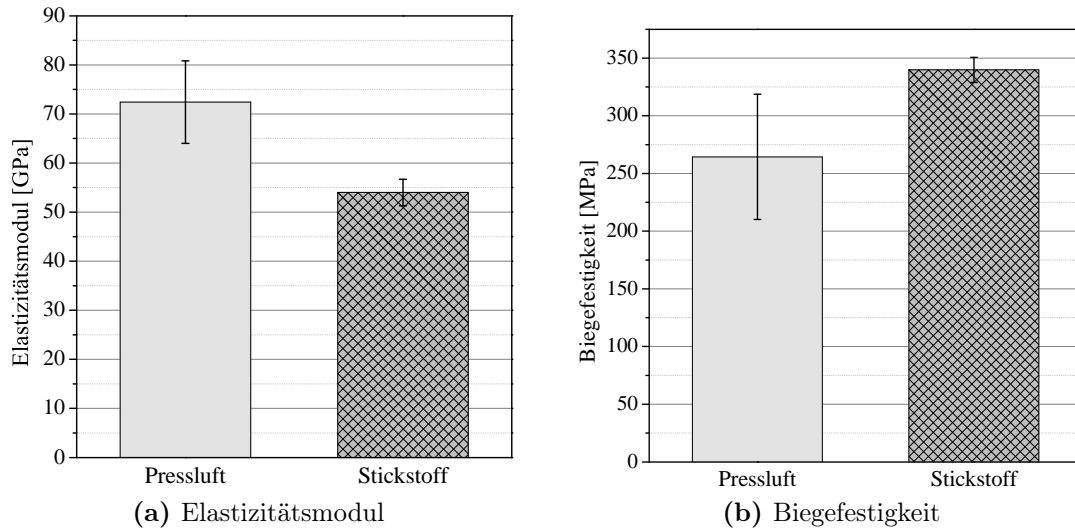


Abbildung 4.23: Ergebnisse des Biegeversuchs von Pressluft- und Stickstoff-gespritztem Invar

Abbildung 4.23 zeigt einen Vergleich des Elastizitätsmoduls und der Biegefestigkeit von mit Stickstoff und Pressluft gespritzten Biegeproben. Gegenüber Invar Vollmaterial kommt es damit zu einem deutlichen Abfall der genannten Kennwerte. Der Elastizitätsmodul liegt unter Einsatz von Pressluft mit 73 GPa etwas höher als im Fall von Stickstoff (54 GPa). Dafür weisen Stickstoff-Proben mit einem Mittel von 340 MPa eine um 30 % höhere Biegefestigkeit gegenüber Pressluft (264 MPa) auf.

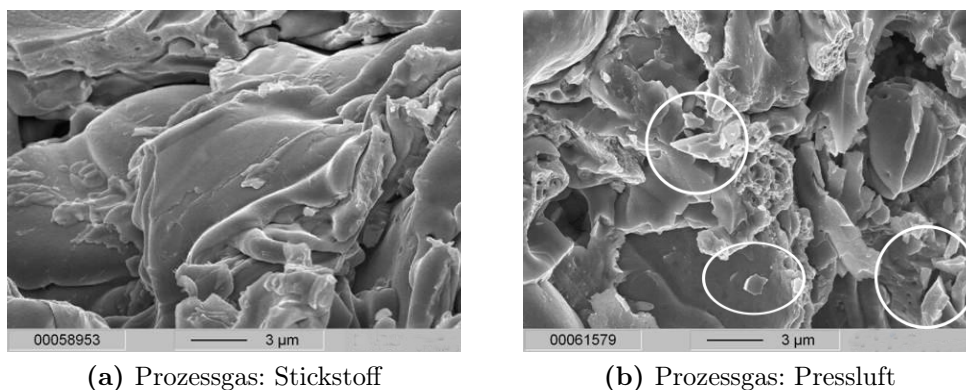


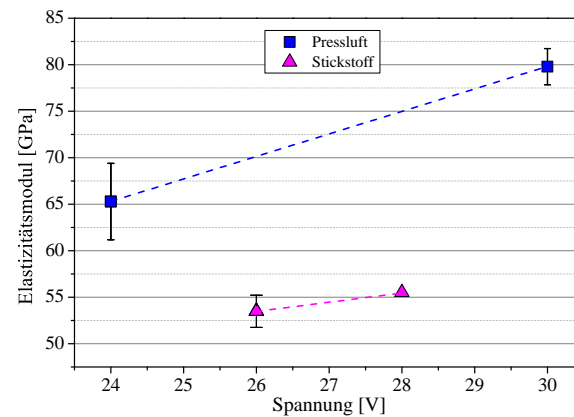
Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Bruchfläche

Abbildung 4.24 zeigt den Vergleich der Bruchflächen einer Stickstoff- mit einer Pressluft-Probe, aufgenommen mit dem Rasterelektronenmikroskop. Hieraus ist ersichtlich, dass der partikel- und lagenweise Aufbau der Spritzschicht im Falle von

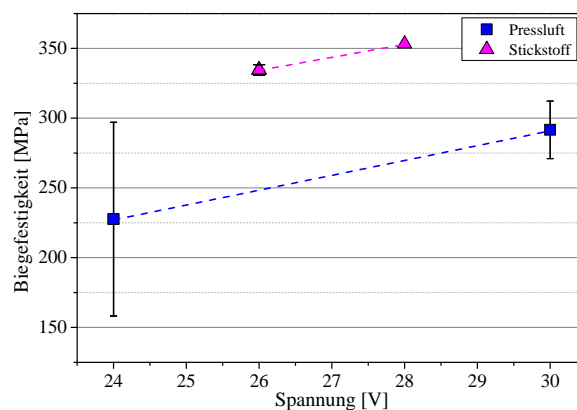
Stickstoff optimal erfolgt ist, während der Schichtaufbau der Pressluft-Probe inhomogener ist. Weiterhin ist erkennbar, dass Pressluft-Proben deutlich spröder versagen, was sich in den scharfkantig abgesplitterten Bruchkanten manifestiert.

Erkennbar ist zudem in Abbildung 4.25 der Einfluss der Prozessspannung auf den Elastizitätsmodul sowie die Biegefestigkeit. Dabei standen den Biegeversuchen nur Proben mit jeweils zwei unterschiedlichen Spannungsniveaus zur Verfügung, welche ein Maximum bzw. Minimum für einen stabilen Prozess unter Einsatz des jeweiligen Prozessgases darstellten. Hierbei wurde wieder zwischen Pressluft und Stickstoff unterschieden. Bei einer höheren Spannung steigen die genannten Kennwerte an, wobei zu beobachten ist, dass die Streuung der Pressluftproben sowie deren Steigung im Elastizitätsmodul signifikanter ausfällt.

Im Zuge einer Parameteroptimierung scheinen der Spritzabstand, Druck und die Stromstärke ohne signifikante Bedeutung.



(a) Elastizitätsmodul



(b) Biegefestigkeit

Abbildung 4.25: Mittlere Biegefestigkeit in Abhängigkeit von dem Spritzparameter Spannung

Abbildung 4.26 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen der Schichteigenschaft Materialdichte und dem Kennwert Biegefestigkeit. Es ist erkennbar, dass

ein Anstieg der Biegefestigkeit im Allgemeinen gekoppelt ist an eine höhere Dichte und damit einen sinkenden Porengehalt, da die Dichte in direkter Korrelation zum Porengehalt steht. Dabei divergieren nur die Proben M22, M27 und M28.

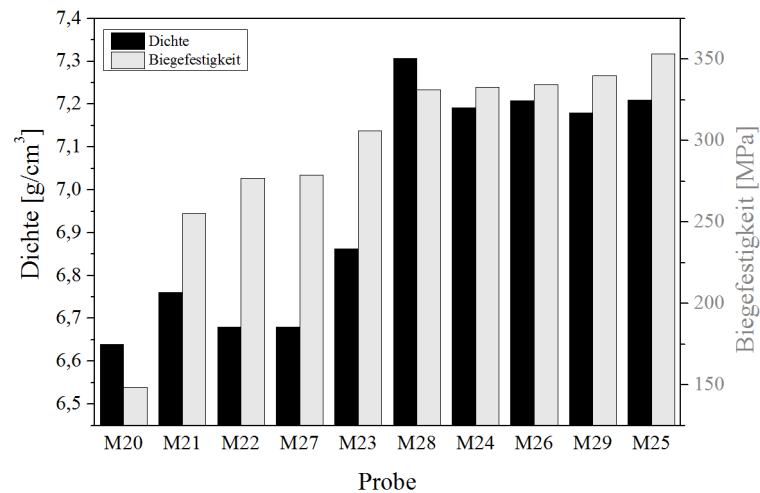
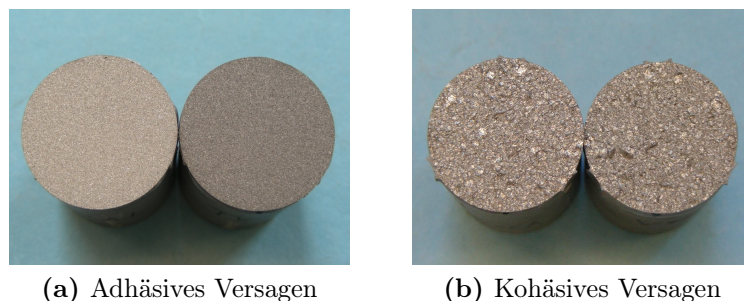


Abbildung 4.26: Biegefestigkeit in Abhängigkeit der Dichte

4.4.3 Schichthafterfestigkeit

Bei Haftzugversuchen können unterschiedliche Versagensarten auftreten: adhäsives Versagen, kohäsives Versagen oder eine Mischung derselben. Abbildung 4.27 verdeutlicht die beschriebenen Ausprägungen. Beim adhäsiven Versagen kommt es zu einer vollständigen Ablösung der Schicht vom Substrat, was an der glatten Bruchfläche zu erkennen ist, während beim kohäsiven Versagen die Trennung innerhalb der Schicht vollzogen wird.



(a) Adhäsives Versagen

(b) Kohäsives Versagen

Abbildung 4.27: Versagensmechanismen im Haftzugversuch

Für die Ermittlung der Schichthafterfestigkeit wurde die Haftfestigkeit sowohl vor als auch nach der Beaufschlagung von 1000 Wärmezyklen untersucht, um den Einfluss der

unterschiedlichen Wärmedehnung der eingesetzten Materialien auf die Schichthaf-
tung zu ermitteln. Abbildung 4.28 zeigt die Haftfestigkeit der Proben M02 bis M11
vor der Temperaturbeaufschlagung, welche durchaus im gängigen Bereich thermisch
gespritzter Proben liegt [31]. Dabei zeigen die Proben überwiegend adhäsives Ver-

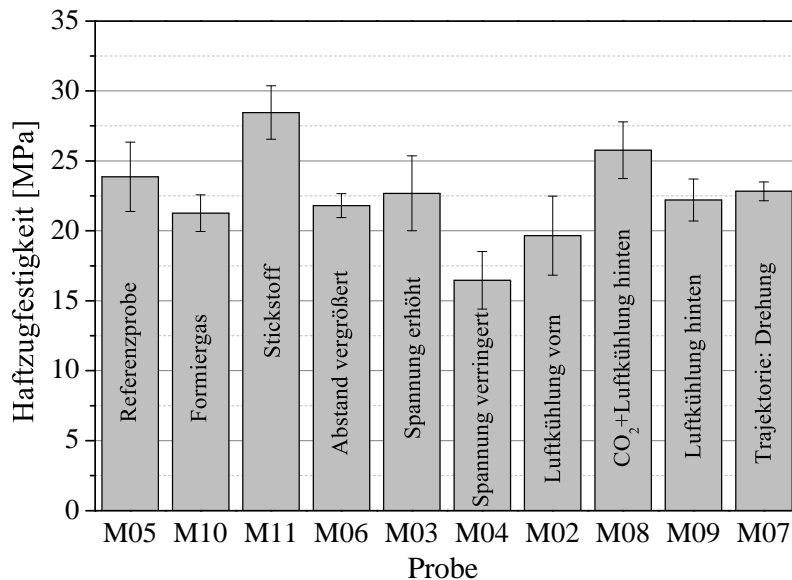


Abbildung 4.28: Haftfestigkeit vor der Temperaturbeaufschlagung [156]

sagen, allein Formiergas-gespritzte Proben (Probe M10, Abbildung 4.29) versagen
kohäsiv beziehungsweise mit Mischbruchausprägung. Der Einsatz des reduzierend
wirkenden Gases wirkt sich allerdings nicht positiv auf die Schichthafung aus, da
die Werte mit 21 MPa im unteren Bereich liegen (vgl. Abbildung 4.28).

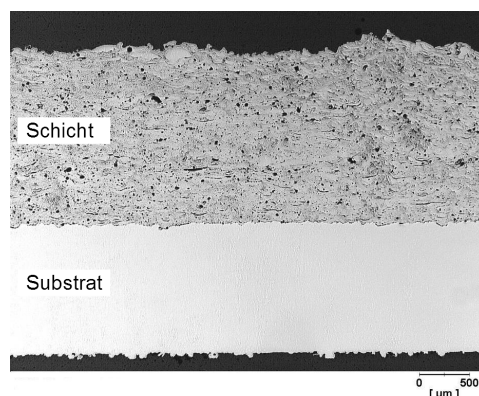


Abbildung 4.29: Formiergas-gespritzte Probe (M10) in 25-facher Vergrößerung

Die höchste Schichthafung konnte durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas
erreicht werden (Probe M11). Die so gefertigten Proben erreichen Werte bis 30 MPa.
Eine ungekühlte Referenzprobe (Probe M05), welche mit Pressluft gespritzt wurde,
liegt dagegen mit 24 MPa im oberen Bereich. Dem gegenüber kommt es zu einem

Absinken der Festigkeit bei einer Vergrößerung des Spritzabstands (Probe M06). Auffallend ist zudem, dass die Haftfestigkeit bei einem Anstieg der Spannung um 6 V (Probe M03) deutlich höher ist als bei einer Verminderung der Spannung um 4 V (Probe M04), wobei mit 16 MPa der niedrigste Wert erreicht wird.

Zusammenfassend verdeutlicht wird der Zusammenhang zwischen der Spannung und der Haftfestigkeit durch Abbildung 4.30. Hier ist der generelle Trend erkennbar, dass mit der Spritzspannung die Haftfestigkeit ansteigt. Eine Verbesserung der Haftfestigkeit wird zudem durch den Einsatz unterschiedlicher Kühlmethoden erreicht, wobei besonders die rückseitige Kühlung gute Ergebnisse zeigt (Probe M08, 26 MPa).

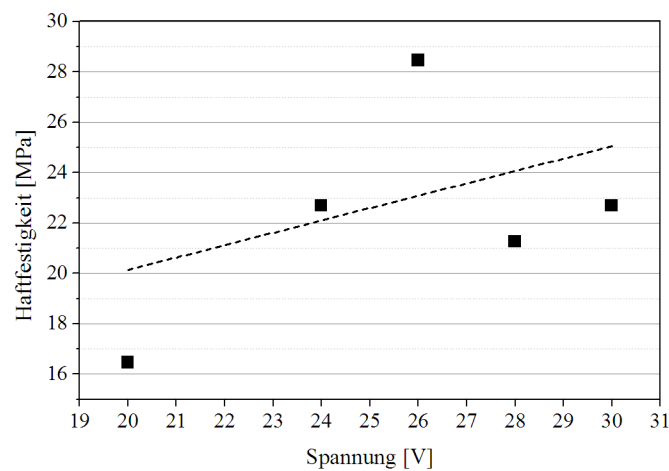


Abbildung 4.30: Haftfestigkeit in Abhängigkeit der Spannung

Auf der Substratebene zeigt sich, dass die Substrattemperatur keinen direkt korrelierbaren Einfluss auf die Haftfestigkeit zu nehmen scheint, zudem die gemessenen Werte stark streuen, wie Abbildung 4.31 zeigt. Aufgetragen ist die Haftfestigkeit in Abhängigkeit der durchschnittlichen maximalen Substrattemperatur, welche sowohl über Thermoelemente als auch mittels Pyrometer gemessen wurde.

Wird die Haftfestigkeit auf die Schichtdicke bezogen, so zeigt sich bei einer Zunahme der Schichtdicke eine tendenzielle Verringerung der Haftfestigkeit, was in Abbildung 4.32 dargestellt ist.

Nach der Aufbringung von 1000 Temperaturzyklen auf die Knopfproben in Anlehnung an Abbildung 4.8 können keine signifikant negativen Einflüsse auf die Schichthaftung festgestellt werden. Abbildung 4.33 zeigt den Vergleich der Haftfestigkeit ausgewählter Proben sowohl vor (Präfix M) als auch nach (Präfix TM) der Temperaturbeaufschlagung. Es ist zu sehen, dass sich die Haftfestigkeit sowohl positiv als auch negativ entwickelt, dabei kann kein eindeutiger Trend erkannt werden. Die Proben TM06 und TM07 sind nach der Temperierung hafter als die korrespon-

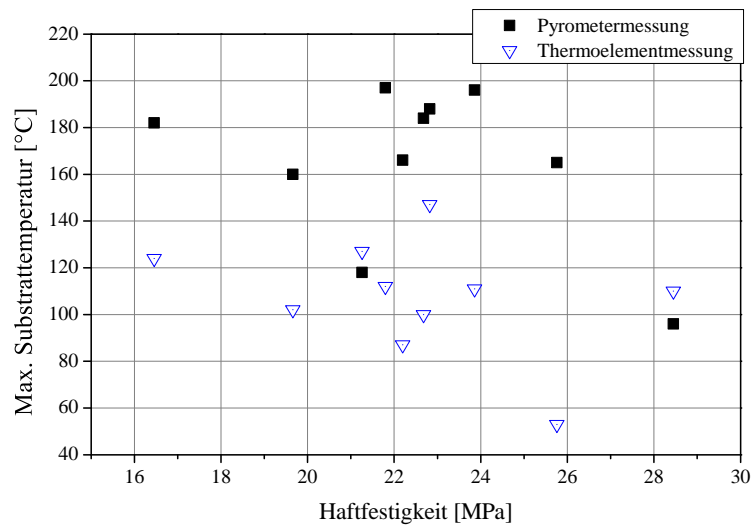


Abbildung 4.31: Haftfestigkeit als Funktion der Substrattemperatur

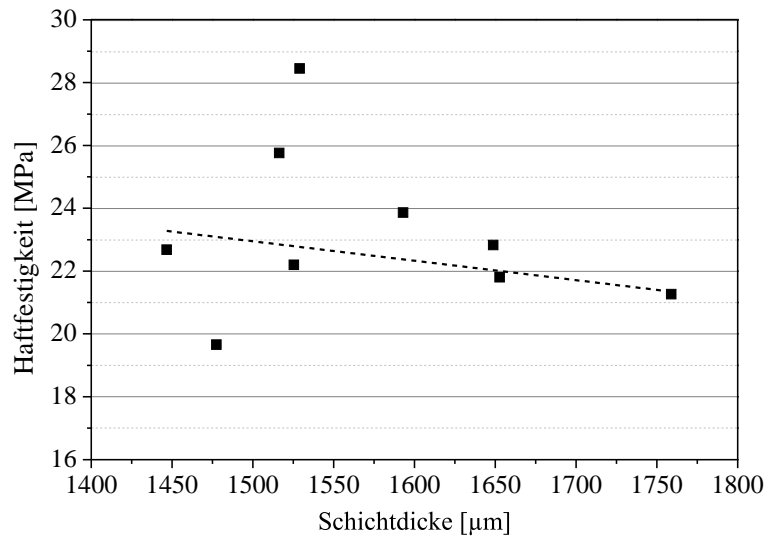


Abbildung 4.32: Haftfestigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke

dierenden Proben ohne Zyklierung (M06 und M07). Bei der Formiergas-gespritzten Probe M10 kommt es zu einem Absinken der Haftfestigkeit nach der Beaufschlagung (TM10). Einzig die mit Stickstoff gespritzte Probe M11/TM11 zeigt einen konstanten Haftwert und scheint damit gänzlich unabhängig von den Heizzyklen zu sein.

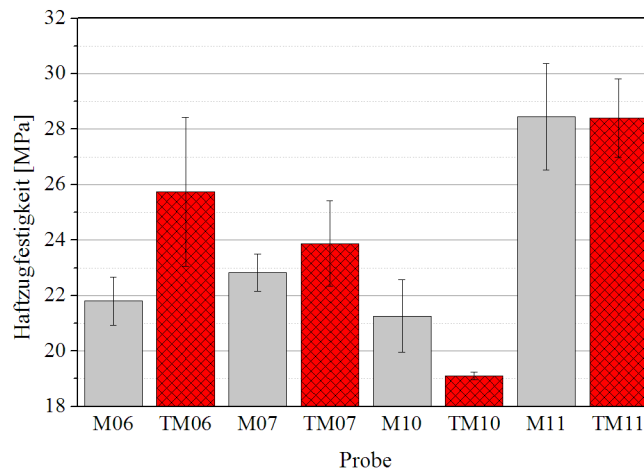


Abbildung 4.33: Haftfestigkeit vor und nach 1000 Temperaturzyklen [156]

4.5 Ergebnisse thermophysikalische Eigenschaften

Als thermophysikalische Eigenschaften wurden der Wärmeausdehnungskoeffizient, welcher für das Material Invar eine Schlüsselgröße darstellt, sowie die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität des thermisch gespritzten Invars untersucht.

4.5.1 Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient

Mit dem Ziel einen möglichst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten zu erreichen, wurden Proben in Abhängigkeit unterschiedlicher Parameter verglichen. Abbildung 4.34 zeigt eine Gegenüberstellung der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Raumtemperatur bis 300 °C von mit unterschiedlichen Parametern gespritzten Dilatometerproben aus Tabelle 4.2. Dabei ist ersichtlich, dass die Wahl von Formiergas (M25) oder Stickstoff als Prozessgas (M24, M26, M28 und M29) die einzige Möglichkeit darstellt, die Wärmedehnung derart zu reduzieren, dass Werte nahe Invar Vollmaterial (VM) erreicht werden können und somit die Eignung als CFK-Werkzeug gewährleistet werden kann. Bei dem Einsatz von Pressluft dagegen zeigt sich, dass eine Verringerung des Abstands beim Spritzen um 75 mm (M21 und M23) zwar für eine Reduzierung des Wärmeausdehnungskoeffizienten sorgt, dieser jedoch immer noch weit von Werten des Invar Vollmaterials entfernt ist. Die Anpassung weiterer Parameter wie beispielsweise Stromstärke, Spannung oder Druck bieten dagegen kein Optimierungspotenzial.

Abbildung 4.35 zeigt die Wärmedehnung aller gemessenen Proben bei 180 °C, was eine übliche Autoklavtemperatur und damit den relevanten Temperaturbereich dar-

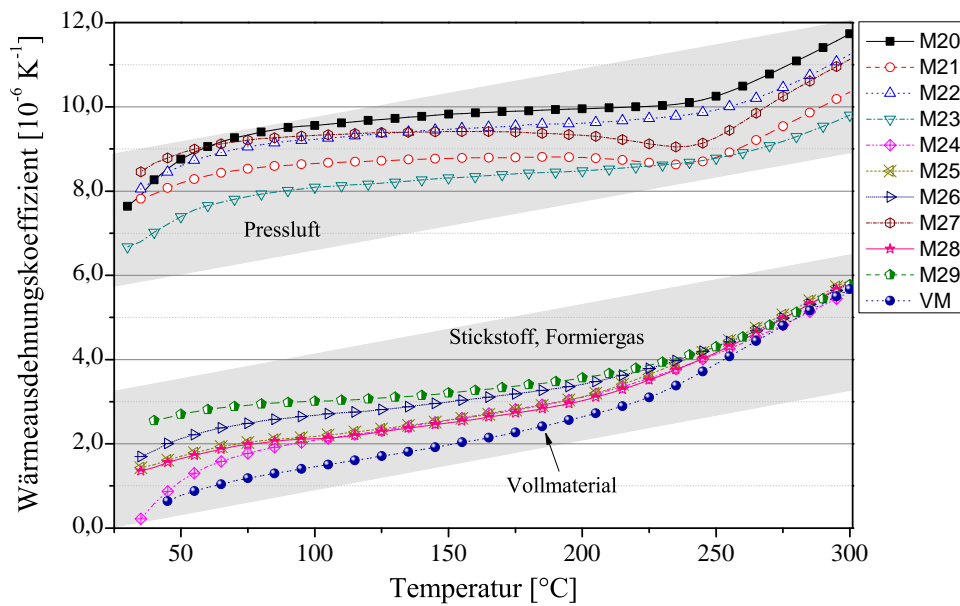
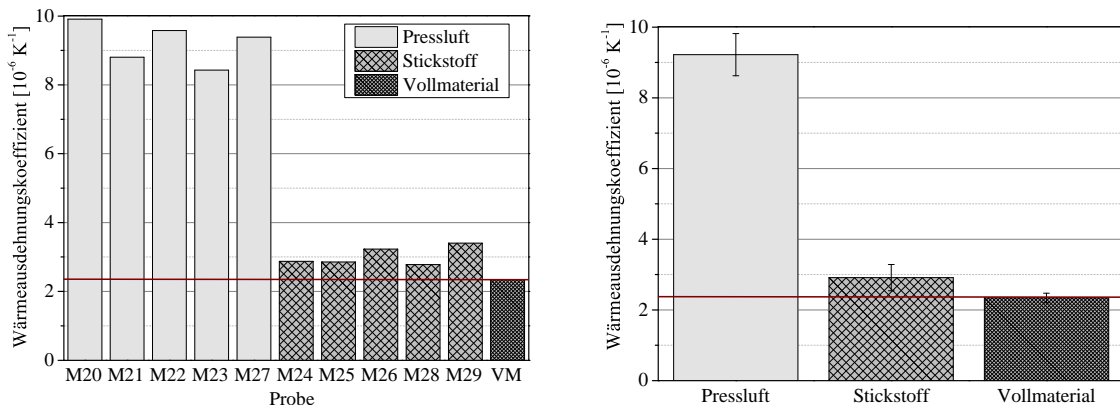


Abbildung 4.34: Wärmeausdehnungskoeffizient von thermisch gespritztem Invar gegenüber Invar Vollmaterial (VM)

stellt, sowie einen Vergleich des Wärmeausdehnungskoeffizienten bei unterschiedlichen Prozessgasen gegenüber Invar Vollmaterial. Alle Stickstoff-gespritzten Proben haben gegenüber Pressluft-Proben ($\alpha = 9,22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) einen signifikant niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten, der mit im Schnitt $\alpha = 2,78 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nahezu an den bei Invar Vollmaterial gemessenen Wert ($\alpha = 2,34 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) heranreicht.



(a) Mittlere Wärmedehnung aller mit unterschiedlichen Parametersätzen gespritzten Proben

(b) Gemittelte Wärmedehnung bei unterschiedlichen Prozessgasen

Abbildung 4.35: Vergleich der Wärmeausdehnungskoeffizienten bei 180°C

Wichtig ist neben dem Wärmeausdehnungskoeffizienten der Invar-Beschichtung auch der des Invar-Nickel-Verbunds, da auch in der Kombination der beiden Materialien eine möglichst niedrige Wärmedehnung erreicht werden soll. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Nickel-Invar-Verbunds lässt sich ähnlich wie bei Festigkeitsbe-

rechnungen für Faserverbundwerkstoffe in Abhängigkeit der Materialdicke t , des Wärmeausdehnungskoeffizienten α und des Elastizitätsmoduls E durch eine Mischungsregel berechnen. Sie beruht auf der Bedingung, dass sich beide Werkstoffe bei Temperaturänderungen aufgrund idealer Haftung gleich dehnen müssen. Daher ist:

$$\alpha_{ges} = \frac{t_c \cdot \alpha_c \cdot E_c + t_s \cdot \alpha_s \cdot E_s}{t_c \cdot E_c + t_s \cdot E_s} \quad (4.4)$$

Daraus lässt sich erkennen, dass ein niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient des Schichtverbunds durch eine im Vergleich zum Nickelsubstrat dicke Invarschicht begünstigt wird. Abbildung 4.36 verdeutlicht, welche maximale Dicke das Nickelsubstrat beziehungsweise welche minimale Dicke die Invar-Beschichtung aufweisen sollte, damit der Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen $4...6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, was ein vertretbares Maß für einen niedrig ausdehnenden Werkstoff in der CFK-Produktion darstellt.

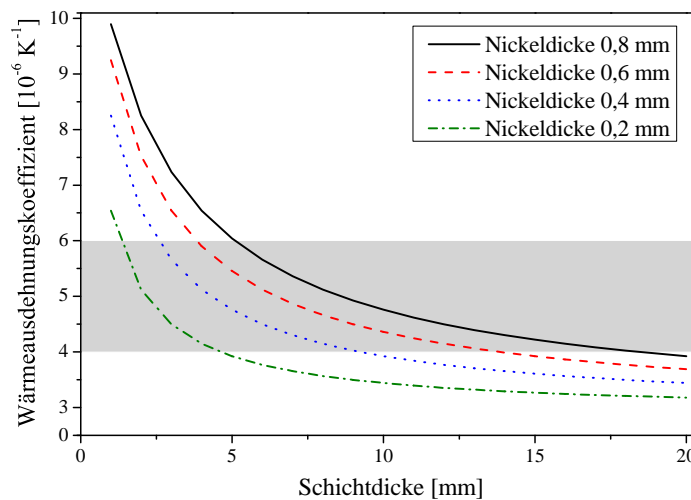


Abbildung 4.36: Wärmeausdehnungskoeffizient des Nickel-Invar-Verbunds

4.5.2 Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität

Die spezifische Wärmekapazität sowie die Wärmeleitfähigkeit wurde an Formiergas-gespritzten (M10) und Stickstoff-gespritzten (M11) Proben gemessen. Diese zeigten auch im Falle des Wärmeausdehnungskoeffizienten überzeugende Ergebnisse.

Die spezifische Wärmekapazität der thermisch gespritzten Proben (siehe Abbildung 4.37) steigt mit der Temperatur an, wobei der Wert für Formiergas etwas niedriger ($c_p = 456 \text{ J/kg K}$ bei 180°C) und für Stickstoff leicht höher ($c_p = 576 \text{ J/kg K}$ bei 180°C) ausfällt. Die aus der Literatur [148] entnommene und daher als konstant angenommene spezifische Wärmekapazität von Invar Vollmaterial liegt mit $c_p = 515 \text{ J/kg K}$ in einem vergleichbaren Bereich.

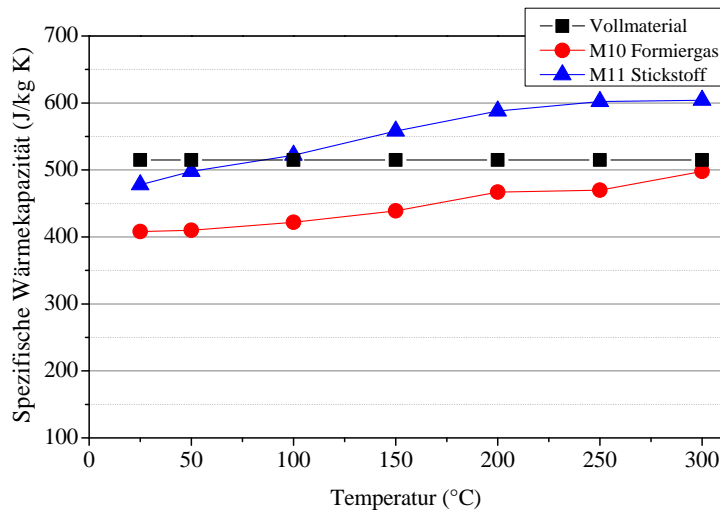


Abbildung 4.37: Spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur

Die Wärmeleitfähigkeit der thermisch gespritzten Proben liegt dagegen deutlich unter der von Invar Vollmaterial ($c_p = 15 \text{ W/m K}$ bei 200 °C), wie aus Abbildung 4.38 ersichtlich. Dabei sind die Werte für die beiden verschiedenen Prozessgase allerdings durchaus vergleichbar. In einem Bereich von 200 °C beträgt die Wärmeleitfähigkeit für Formiergas-Proben $\lambda = 3,9 \text{ W/m K}$, für Stickstoff-Proben $\lambda = 4,5 \text{ W/m K}$.

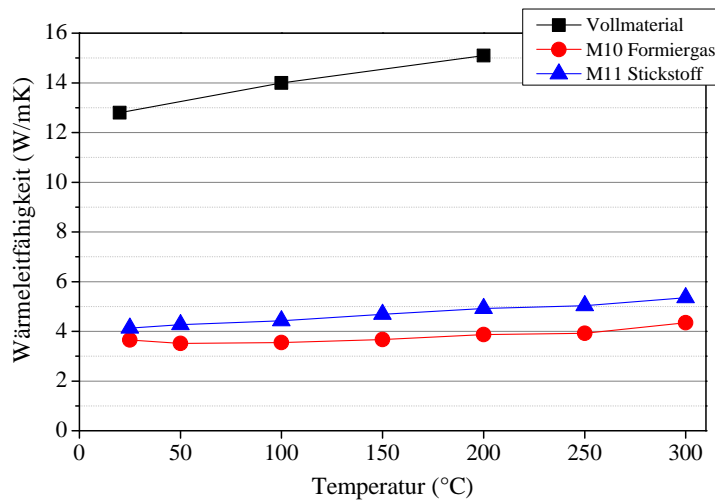


Abbildung 4.38: Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Temperatur

4.6 Diskussion und Zusammenfassung

Die Steuerung der Eingangsgrößen beim Lichtbogenspritzen von Invar bietet großes Optimierungspotenzial hinsichtlich der Schichteigenschaften: Die Prozessparameter steuern die Geschwindigkeit und Temperatur respektive die Viskosität der auftretenden Partikel und die Partikeleigenschaften wiederum beeinflussen die Schichtmorphologie, welche die mechanischen und thermophysikalischen Schichteigenschaften definiert (vgl. Abbildung 4.3). Dabei wird die Schichtmorphologie vor allem von den darin enthaltenen Oxiden und Poren sowie der Partikeladhäsion und -kohäsion bestimmt.

Bei der Beurteilung der Schichteigenschaften kann bestätigt werden, dass es durch das thermische Spritzen von Invar zu einer Veränderung der mechanischen und thermophysikalischen Kennwerte gegenüber dem Vollmaterial kommt. Jedoch kann durch die Anpassung primärer und sekundärer Spritzparameter eine Optimierung erzielt werden. Dabei werden gerade im Bereich der Härte sowie der Wärmeausdehnung und spezifischen Wärmekapazität Werte erreicht, die im Bereich von Invar Vollmaterial liegen. Mit der Erzielung eines niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten wurde eine Schlüsselgröße für den Einsatz als Werkzeug in der CFK-Produktion erreicht. Bezüglich der statischen Festigkeit sind die Abweichungen größer, jedoch ist dabei zu beachten, dass die Schicht als Stützstruktur dient und daher einer langen Lebensdauer bei ausreichender Schichthaftung der Vorzug gegenüber einer hohen statischen Festigkeit gegeben wird. Auch die Wärmeleitfähigkeit wird deutlich gegenüber dem Vollmaterial reduziert, was gerade bei großen Bauteilen, die im Autoklav ausgehärtet werden, nicht von Nachteil sein muss (siehe auch Kapitel 2.1.1), jedoch die Wärmeabfuhr von der Schicht während des Spritzprozesses verzögert.

Im Detail lassen sich aus den Untersuchungen folgende Zusammenhänge erkennen, welche in Anlehnung an Abbildung 4.39 aufgearbeitet werden:

Die in der Schicht enthaltenen Oxide bestimmen maßgeblich die Morphologie und Eigenschaften des thermisch gespritzten Invars. Ein hoher Anteil an Oxiden sorgt für eine hohe Schichthärte (siehe Abbildung 4.19) und einer damit einhergehenden schwierigeren Bearbeitbarkeit. Dies wird auch in der Literatur bestätigt [155]. Da die oxidreichen Gebiete in der Schichtmorphologie nicht gleichmäßig verteilt sind (vgl. Abbildung 4.10), fällt die Streuung der gemessenen Härtewerte für oxidreiche Schichten größer aus. Dies ist bedingt durch die Verteilung der Messpunkte, welche in der heterogen aufgebauten Morphologie auf eine hohe Variation von harten oxidreichen Phasen mit oxidarmer Mikrostruktur treffen. Generell lässt sich jedoch der zuvor ausgeführte Zusammenhang zwischen dem Oxidgehalt und der Härte eindeutig erkennen.

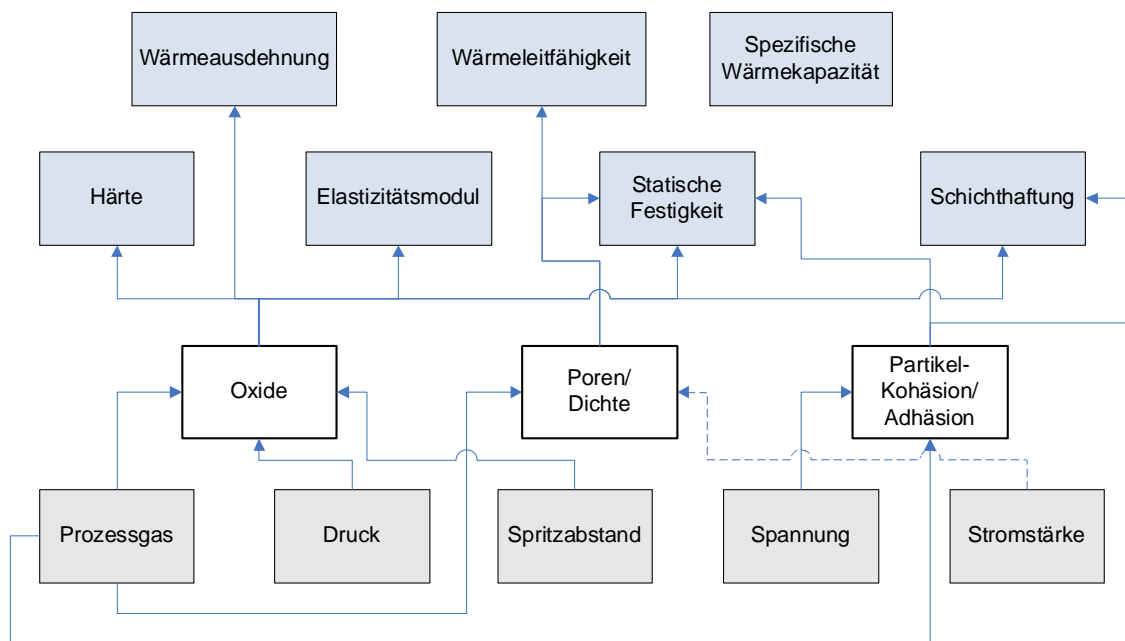


Abbildung 4.39: Abhängigkeit der Schichtkennwerte von den Schichteigenschaften und Eingangsgrößen

Im Gegensatz zu Jandin et al. [129] kann durch die Einlagerung oxidreicher Phasen ein Anstieg des Elastizitätsmoduls sowie ein Absinken der statischen Festigkeit sowohl im Zug- als auch im Biegeversuch erkannt werden (vgl. Abbildung 4.22 und 4.23). Durch Oxide wird aufgrund ihrer hohen Härte der Widerstand gegenüber Verformungen erhöht. Dies lässt den Elastizitätsmodul bei hohen Oxidgehalten ansteigen. Auf der anderen Seite sorgt die durch Oxide verursachte Sprödigkeit für ein frühzeitiges Versagen der Schicht bei einer zu vernachlässigenden Bruchdehnung (vgl. Kapitel 4.4.2). Hierbei können Defekte zwischen den Partikeln in der Schicht als Rissinitiatoren wirken, die ein schlagartiges Versagen begünstigen. Dies kann auch auf die Schichthaftung übertragen werden, welche durch Oxide negativ beeinflusst wird, da diese den Partikelzusammenhalt schwächen (vgl. Abbildung 4.28). Durch eine Einbringung von Oxiden in die Schicht wird das Verhältnis von 64 % Eisen zu 36 % Nickel nicht beibehalten und der Werkstoff verliert seine herausragenden thermophysikalischen Eigenschaften bezüglich der Wärmedehnung (vgl. Abbildung 4.34). Um auch bei thermisch gespritztem Invar eine niedrige Wärmedehnung zu erzielen, ist daher generell darauf zu achten, die Oxidation der Partikel im Flug sowie auf dem Substrat zu vermeiden.

Als wirkungsvolle Möglichkeit, die Einlagerung von Oxiden in die Schicht zu verhindern, hat sich in Übereinstimmung mit Gibbons und Wimpenny [50] der Einsatz von Stickstoff als Prozessgas herausgestellt (vgl. Abbildung 4.14). Dabei wird die exotherme Oxidationsreaktion der Partikel mit dem Sauerstoff unterdrückt und der Partikelstrom wird zusätzlich von der Umgebungsluft abgeschirmt. Stickstoff stellt

im Rahmen dieser Arbeit die wirkungsvollste Möglichkeit dar, die Oxide so weit zu verringern, dass niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten, die sehr nahe an Invar Vollmaterial liegen, erreicht werden können. Weiterhin besteht die Möglichkeit, auf Argon als Prozessgas zurückzugreifen, wodurch möglicherweise ähnliche Ergebnisse erzielt würden. Hierauf wurde unter Beachtung der deutlich höheren Kosten für Argon gegenüber Stickstoff verzichtet, um den Prozess wirtschaftlich kostengünstig durchzuführen.

Eine weitere, wenn auch weniger wirksame Maßnahme für die Vermeidung von Oxidbildung ist die Verringerung des Spritzabstands. So wird eine kürzere Flugzeit der Partikel erreicht und die für eine Oxidationsreaktion mögliche Dauer im Luftstrom reduziert. Durch diese Maßnahme kann der Wärmeausdehnungskoeffizient zwar verringert werden, allerdings nur in geringem Ausmaß (vgl. Abbildung 4.34). Daneben äußert sich auch eine Abnahme des Prozessgasdrucks positiv, da hierdurch eine weniger feine Zerstäubung der Partikel erreicht wird (vgl. Abbildung 4.16). Dies sorgt für eine Abnahme der für die Oxidation zur Verfügung stehenden Oberfläche. Eine weitere Vermeidung von Oxiden durch konstruktive Maßnahmen wie zusätzliche radiale Zuführung von Stickstoff in den Prozessgasstrom oder Abschirmung desselben konnte nicht erfolgreich gezeigt werden. Für eine weitergehende Unterdrückung der Reaktion der Partikel mit Sauerstoff bestünde zusätzlich die Möglichkeit, den Spritzprozess in einer evakuierten Kammer durchzuführen, wobei allerdings die Bauteilgröße limitiert wird, was für Bauteile in der Luftfahrtindustrie und damit im Rahmen dieser Arbeit nicht zielführend ist.

Neben den Oxiden wirkt der Porenanteil in der Schicht maßgeblich auf die Entwicklung der Schichtkennwerte ein, da sie die Festigkeit der thermisch gespritzten Schicht sowie die Wärmeleitfähigkeit (vgl. Abbildung 4.38) beeinflussen. In Übereinstimmung mit Newbery und Grant [72] ist festzustellen, dass sich Poren vermehrt in oxidreichen Gebieten befinden (vgl. Abbildung 4.10), da sich die harten oxidierten Partikel nur unzureichend dem Untergrund anpassen und so Störungen in der Schichtmorphologie darstellen.

Ein hoher Porenanteil kann, neben den versprödet wirkenden Oxiden, als Ursache für ein frühzeitiges Versagen in der statischen Festigkeitsermittlung sowohl im Zug- als auch im Biegeversuch (vgl. Abbildung 4.22 und 4.23) angesehen werden, da durch sie der tragende Querschnitt reduziert und somit die Struktur geschwächt wird.

Durch den erhöhten Anteil der isolierend wirkenden Poren ist auch die Wärmeleitfähigkeit des gespritzten Materials deutlich niedriger als die von korrespondierenden Vollmaterialien (vgl. Abbildung 4.38). Dies deckt sich mit der Literatur, nach der die Wärmeleitfähigkeit thermisch gespritzter Wärmedämmschichten nur noch 10

bis 20 % gegenüber dem Vollmaterial beträgt. [93], [157]

Dabei zeigt die spezifische Wärmekapazität, welche vergleichbar mit Invar Vollmaterial ist und mit steigender Temperatur zunimmt, unter Beachtung der Energieerhaltung ein charakteristisches Verhalten (vgl. Abbildung 4.37): Die Arbeit, welche bei steigender Temperatur für die thermische Ausdehnung geleistet werden muss, führt zu einer höheren Wärmeaufnahme in der Schicht und damit zu einem Anstieg der spezifischen Wärmekapazität (vgl. Abbildung 4.37).

Beeinflusst wird der Porengehalt, ähnlich wie der Oxidgehalt, durch das Prozessgas: Kommt Stickstoff zum Einsatz, kann eine deutliche Verringerung der in der Schicht enthaltenen Poren erkannt werden (vgl. Abbildung 4.13). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die spröden und harten oxidierten Partikel weniger gut der Substratmorphologie anpassen können und so eine Hohlräumbildung initiiert wird.

Ein direkter Zusammenhang der Stromstärke mit dem Porengehalt konnte nicht festgestellt werden (siehe Abbildung 4.15), wobei eine Vergrößerung der Poren bei Erhöhung der Stromstärke nicht ausgeschlossen werden kann. Durch einen Anstieg der Stromstärke wird zwar, wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, die Partikelgröße erhöht, was eine Begünstigung von Hinterschneidungen verursacht, allerdings wird durch den Temperaturanstieg auch eine Verschweißung der auftreffenden Partikel verursacht, was wiederum eine höhere Dichte der Schicht begünstigen kann. Dadurch entstehen zudem weniger Grenzflächen zwischen den Partikeln, was zu einer höheren Härte bei steigender Stromstärke führen kann (vgl. Abbildung 4.21).

Die Adhäsion sowie Kohäsion der Partikel bestimmt die Haftung der Partikel untereinander sowie mit der Schicht. Damit nimmt sie maßgeblich Einfluss auf mechanische Eigenschaften wie die statische Festigkeit und die Schichthafterfestigkeit. Beeinflussende Eingangsparameter stellen die Prozessgaswahl und die Spritzspannung dar. Denn die bei der Nutzung von Pressluft verstärkt auftretenden Oxide setzen die Haftfestigkeit herab, während die ebenso damit verbundenen Poren zusätzlich den Schichtverbund schwächen. Durch einen Anstieg der Spritzspannung wiederum werden höher temperierte Partikel begünstigt, sodass diese bei ihrem Auftreffen auf dem Substrat eine höhere thermische Energie aufweisen. Dadurch werden gleichmäßigere, fladenförmige Partikel generiert, die durch ihre homogenere Form eine bessere Anhaftung garantiert (vgl. Abbildung 4.24). Zudem kontrahieren sie beim Abkühlen stärker, sodass eine Verbesserung der kraftschlüssigen Verbindung möglich ist. Dies äußert sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften, sodass durch eine Erhöhung der Spritzspannung neben der Steigerung der Schichthafterfestigkeit (siehe Abbildung 4.30) auch eine höhere Biegefestigkeit (siehe Abbildung 4.25) erreicht wird.

Positiv zu bewerten ist die Tatsache, dass ein wiederholtes Aufheizen und Abkühlen des Schichtverbunds von Raumtemperatur auf 180 °C generell keinen negativen Einfluss auf die Schichthaftung ausübt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die geringe Temperaturdifferenz von ca. 160 °C, sodass die unterschiedliche Dehnung der beiden Materialien ($\Delta\alpha = 10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) nicht so stark ins Gewicht fällt oder auch durch die Poren, welche keine Steifigkeit besitzen, ausgeglichen wird. Somit steht aus der Sicht der Schichthaftung dem Einsatz als Werkzeug im Autoklav nichts im Wege. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass in Übereinstimmung mit Greving et al. [140] hohe Schichtdicken negativ Einfluss auf die Haftfestigkeit nehmen (vgl. Abbildung 4.32). Dies kann mit der Eigenspannungsentwicklung in dicken Schichten zusammenhängen. Je dicker die Schicht ist, desto höher sind die integral darin enthaltenen Eigenspannungen, was für ein vorzeitiges Versagen der Schicht sorgen kann: Hohe Zugeigenspannungen führen zu einer plastischen Verformung, die ein Hochbiegen der Schicht am Randbereich verursacht und somit eine Ablösung initiiert.

Der Haftzugversuch zeigt auf, dass noch Forschungsbedarf in Hinblick auf die kritische Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat sowie einer geeigneten Vorbehandlung besteht. Denn aus dem überwiegend adhäsiven Versagen der thermisch gespritzten Invarschichten lässt sich ableiten, dass unabhängig von den Prozessparametern, die Haftung innerhalb der Schicht größer ist als an der Grenzfläche zum Substrat. Des Weiteren ist die Streuung der ermittelten Haftzugkennwerte relativ groß (vgl. Abbildung 4.28), was aus unterschiedlicher Vorbehandlung des Substrats aufgrund von unregelmäßigem Verschleiß des Korundstrahlmittels sowie auf die Lage der Knopfproben innerhalb der Schicht bzw. Probe zurückgeführt werden kann.

Die Ermittlung der mechanischen Kennwerte wurde insgesamt erschwert durch die oftmals geringe Schichtdicke, Sprödigkeit und inhomogene Zusammensetzung thermisch gespritzter Schichten, was sich negativ auf die Bearbeitbarkeit auswirkt. Zu beachten bei der Porenermittlung ist auch, dass die Dichtemessung generell mit einigen Ungenauigkeiten behaftet ist, da je nach Messmethode deutliche Unterschiede auftreten. Ungenauigkeiten entstehen im Fall der optischen Porenmessung durch die manuelle Einstellung des Bildkontrastes, während bei der Methode nach Archimedes der Dichtewert auf Invar Vollmaterial referenziert wird, obwohl es beim thermischen Spritzen zu Phasenübergängen und damit zu einer Veränderung der Dichte des kompakten Materials kommen kann.

Im vorliegenden Kapitel konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Schlüsselkennwerte des lichtbogengespritzten Invars denen des Vollmaterials ähnlich sind. Abweichungen finden ursächlich in der Porosität als auch dem Oxidgehalt der

Schicht ihre Begründung.

Diese können durch gezielte Paramterauswahl, insbesondere durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas, stark reduziert werden. Aber auch die Anpassung der Parameter Spannung, Stromstärke und Spritzabstand haben einen positiven Einfluss auf das Schichtergebnis. Die Wärmedehnung, die eine Schlüsseleigenschaft in Bezug auf Laminiervorrichtungen darstellt, kann so auf den für Invar-Vollmaterial charakteristischen Wert eingestellt werden.

Insgesamt lassen sich die mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften der Invarschalen überwiegend derart optimieren, dass die Eignung als Formwerkzeug gegeben ist.

Kapitel 5

Verzüge und Eigenspannungen des Werkstoffverbunds

Ziel des folgenden Kapitels ist es, die Verzugsentstehung des thermisch gespritzten Werkstoffverbundes aus Invar und Nickel zu betrachten. Dabei soll geklärt werden, welchen Einfluss die Auswahl unterschiedlicher Parameter, insbesondere die Spritztemperatur, hat und wie Verzüge generell minimiert werden können. Das Ausmaß der Eigenspannungen wurde durch Messungen mittels der Bohrlochmethode überprüft. Eine im Anschluss durchgeführte Simulation verifizierte die experimentell ermittelten Daten.

5.1 Literaturlauswertung Verzüge und Eigenspannungen

Um eine Aussage über die Eigenspannungs- oder Verzugsentwicklung treffen zu können, sind komplexe analytische oder numerische Betrachtungen nötig. Genaue Simulationen des Spritzprozesses sind jedoch mit viel Aufwand verbunden, da sowohl die Gasströmung, die Wärmeübertragung als auch die Interaktion der Teilchen untereinander betrachtet werden müssen und zudem multiple Randbedingungen variiert werden können. Aus diesem Grund beschäftigen sich unterschiedliche Forschungsgruppen schon seit etlichen Jahren mit der numerischen Eigenspannungs- und Verzugsermittlung. Die folgenden Abschnitte fassen den aktuellen Forschungsstand zu den Themen Temperaturverlauf beim Spritzen, Verzüge und Eigenspannungen zusammen.

Der Ansatz von Le Bot und Arquis [158] ist eine eindimensionale Simulation, welche die sukzessive Ablagerung von geschmolzenen Metalllagen auf ein kaltes Substrat

simuliert, um so den Verlauf von Kühlung, Erstarrung und potenziellem Wiederaufschmelzen der Lagen vorherzusagen. Konvektive Phänomene werden dabei vernachlässigt. Aus der Simulation lässt sich Nachfolgendes ableiten:

- Mit jeder aufgetragenen Lage erhitzt sich die darunter liegende Lage bzw. das darunter liegende Substrat schlagartig.
- Je dicker die einzelne Lage ist, desto größer werden die Temperaturschwankungen, bei dünnen Lagen findet ein gleichmäßiger Wärmeaustausch statt.
- Je kühler das Substrat ist, desto kühler sind die darauf gespritzten Lagen.

Kamara und Davey [159] postulieren in ihrem vereinfachten Modell, dass dicke Schichten, welche mit langen Intervallen zwischen den Beschichtungsvorgängen aufgebracht wurden, ein erhöhtes Maß an Eigenspannungen zeigen. Sie empfehlen als Spritzstrategie die Schicht in dünnen Lagen mit kurzen Intervallen aufzubringen.

Bei ihren Experimenten zum thermischen Spritzen von Stahl wird der Drahtvorschub und damit die Stromstärke von Rayment und Grant [62] als größter Einflussfaktor auf die resultierende Substrattemperatur hervorgehoben. Demnach ist der eingebrachte Wärmestrom direkt abhängig von dem ankommenden Massestrom, weitere Erwärmung benachbarter Areale erfolgt durch laterale Wärmeleitung. Dem entgegen steht die Wärmeabgabe von der Probenoberfläche über Konvektion. Es liegt auf der Hand, dass ein erhöhter Prozessgasdruck und damit eine stärkere erzwungene Konvektion die Temperatur des Substrats verringert. Auch die Erhöhung des Spritzabstands reduziert den Wärmeeintrag, allerdings wird dabei eine Zunahme der Oxidation in Kauf genommen. In den Experimenten war zu beobachten, dass die Temperatur nach einer gewissen Anlaufphase in einen quasi-stationären Zustand bezüglich Wärmeaufnahme und -abgabe überging, sodass eine gleichmäßige Temperaturverteilung während des restlichen Spritzvorgangs vorlag.

Newbery und Grant [72] haben den Effekt einer Schutzgasatmosphäre auf den Temperaturverlauf beim thermischen Spritzen von Stahl untersucht. Sie haben dazu in einer abgeschlossenen, evakuierten Kammer gespritzt und festgestellt, dass die Temperatur unter einer reinen Stickstoffatmosphäre um bis zu 300 °C niedriger ist als bei einem Sauerstoffgehalt von ca. 5 %. Dies führen sie zurück auf die Exothermie der Oxidationsreaktion.

Auch die Spritztrajektorien nehmen großen Einfluss auf die Wärmeeinbringung in das Substrat. Antonio et al. [160] postulieren, dass üblicherweise in der thermischen Spritztechnik ein mäanderförmiges Rastermuster verwendet wird. Grant et al. [47] erwähnen jedoch, dass die Temperaturverteilung und damit das Ausmaß der Verzüge innerhalb der Probe optimiert werden kann, indem statt des konventionellen Spritzablaufs in einem sogenannten Rautenmuster gespritzt wird, da

laterale Temperaturgradienten, welche treibend für die Entwicklung von Verzügen sind, so vermieden werden. Dies wird durch Jones et al. [161] bestätigt, die in Optimierungsversuchen bezüglich des Spritzmusters zu ähnlichen Ergebnissen kamen.

Kuroda und Clyne [79] erforschten die Eigenspannungen, welche beim Abkühlen der Partikel entstehen. Die experimentellen Untersuchungen ergaben Folgendes: Die Eigenspannungen hängen zwar von der Materialauswahl und der Substrattemperatur ab, allerdings hat die Wahl des Substratmaterials und dessen Vorbehandlung ab einer Schichtdicke von 10 μm keinen Einfluss auf die Entstehung von Eigenspannungen mehr. In niedrigen Temperaturbereichen nehmen die Eigenspannungen mit steigender Temperatur zu. Eine Begründung stellt die verbesserte Anbindung zwischen Schicht und Substrat dar, was ein Abgleiten und damit eine Spannungsrelaxation verhindert. [162]

Jordan und Roche [163] verfolgten den Ansatz, die durch die Erstarrung und Kontraktion der Partikel entstehenden Zugspannungen mit der beim Phasenwandel entstehende Volumenexpansion durch geeignete Prozessanpassung experimentell auszugleichen. Durch die Steuerung der Spritzparameter Auftragsrate, Materialauswahl und Prozessgaswahl soll eine Umwandlung in Martensit erreicht werden, welche die Erstarrungskontraktionen ausgleicht.

Ähnliches schlagen Lusk [164], Beaudoin et al. [165] oder Rayment et al. [108] vor, die versuchten, Eigenspannungen über die Anpassung der Auftragsrate und damit des Temperatureintrags zu minimieren. Die Schwierigkeit des Verfahrens besteht darin, dass eine quantitative Identifizierung der vorliegenden Phasen aufgrund der Heterogenität und Komplexität der gespritzten Struktur nicht möglich ist. So gehen Rayment et al. davon aus, dass sich der thermisch gespritzte Stahl wie ein konventioneller Stahl der gleichen Zusammensetzung verhält, obwohl ein gespritzter Werkstoff mit den eingeschlossenen Poren und Oxiden abweichende Eigenschaften aufweist.

Chen et al. [133] untersuchten den Einfluss einer Wärmenachbehandlung auf die Phasenzusammensetzung und Eigenspannungen von lichtbogengespritzten Stahl-Proben. Sie fanden heraus, dass die endgültige Phasenzusammensetzung und der Eigenspannungszustand deutlich durch die Wärmenachbehandlung beeinflusst werden kann. Dabei wurde ein Abbau der Zugspannungen beobachtet.

Auch konstruktive Maßnahmen zur Reduzierung von Eigenspannungen, wie das Einbringen einer Zwischenschicht, sind möglich. Hierbei konnten für plasmagespritzte Keramikbeschichtungen [166] oder auch metallische Schichten [167] verminderte Eigenspannungen erreicht werden.

Ein ganzheitliches Verständnis zur Eigenspannungs- und Verzugsentwicklung in thermisch gespritzten Schichten fehlt aufgrund der komplexen Zusammenhänge. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die berechneten resultierenden Eigenspannungen je nach verwendetem Modell deutlich voneinander abweichen. Dabei ist zu beachten, dass die Spritzverfahren nicht untereinander austauschbar sind und dass die Wahl des Schicht- und Substratmaterials sowie deren Dicke das Ergebnis massiv beeinflussen können. [168] Gerade im Fall der Partikeleigenspannungen können Arbeitstheseen nicht durch Phasendiagramme bestätigt werden.

Um ein besseres Verständnis für den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Werkstoffverbund zu erlangen, sollen potenzielle Faktoren, welche die Verzugsentwicklung reduzieren, analysiert werden. Dabei sollen die in Kapitel 4 gewonnenen Erkenntnisse Beachtung finden und die Untersuchungen durch Temperatur- und Eigenspannungsmessungen unterstützt werden.

5.2 Probenherstellung und Versuchsdurchführung

Die Proben für die Temperatur-, Verzugs- und Eigenspannungsmessungen wurden in gleicher Weise hergestellt wie eingangs in Kapitel 4.2 beschrieben. Der Einfluss unterschiedlicher Spritzparameter wurde untersucht, dazu gehörten neben den in Kapitel 4 als primäre Parameter charakterisierten Prozessgas, Spritzabstand und Spannung nun zudem verstärkt sekundäre Parameter, mit denen direkt auf Schichtbeziehungsweise Substrateigenschaften eingewirkt wurde. Diese sind:

- Schichtdicke
- Substrattemperatur
- Substratdicke
- Badmodell
- Trajektorie
- Kühlung

Ziel ist die Optimierung hinsichtlich der Spritztemperatur und der Schichteigenschaften, die maßgeblich Einfluss auf die Eigenspannungsentwicklung und damit die Verzüge nehmen, wie aus Kapitel 3.3.1 bekannt. Aus diesem Grund wurden in Anlehnung an Abbildung 5.1 vor allem Parameter variiert, die potenziell einen Einfluss auf die Temperaturverläufe sowie auf den Wärmetransport während des Spritzens haben könnten. Über die gewählten Parameter lässt sich dafür beispielsweise die Partikel- oder Substrattemperatur anpassen.

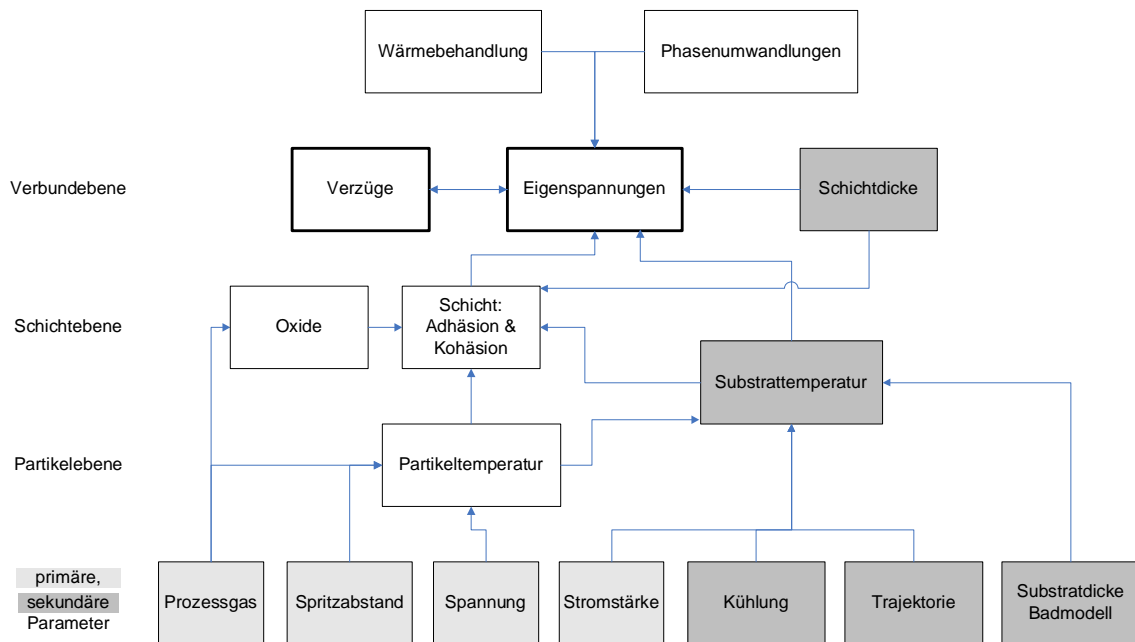


Abbildung 5.1: Potenzielle Abhängigkeiten der Verzüge und Eigenspannungen von den Partikel-, Schicht- und Verbundeigenschaften sowie den gewählten Parametern

Folgende Untersuchungen wurden durchgeführt:

Da das Ziel der Arbeit die Herstellung eines Formwerkzeugs mit einer möglichst dicken Invarschicht ist, wurde der generelle Einfluss der Schichtdicke auf das Ausmaß der Verzüge anhand der mit Referenzparametern gespritzten Proben V01 bis V09 aus Tabelle 5.1 eruiert. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Schichtdicken (0,5 mm, 1,8 mm, 3,4 mm) Invar beschichtet und anschließend optisch vermessen.

Tabelle 5.1: Parametertabelle **Schichtdicke:** Invar TS auf Substrat (200 × 100 × 1) mm, Spritzabstand 200 mm, Prozessgas Pressluft

Probe	Spritzparameter	Übergänge	Schichtdicke
V01-V03	24 V, 100 A, 345 kPa	10	0,5 mm
V04-V06	24 V, 100 A, 345 kPa	34	1,8 mm
V07-V09	24 V, 100 A, 345 kPa	64	3,4 mm

Aus den Formeln in Kapitel 3.3.1 kann gefolgert werden, dass auch die Substrattemperatur die Verzüge bestimmt. Daher wurde der Einfluss der initialen Substrattemperatur auf die resultierenden Verzüge von mit Referenzparametern gespritzten Proben V10 bis V12 aus Tabelle 5.2 ermittelt. Um eine gleichmäßige Temperaturver-

teilung zu erreichen, wurden die Proben mitsamt dem Probenhalter in einem Ofen vorgeheizt. Die Vorwärmtemperaturen betragen 50°C und 100°C .

Tabelle 5.2: Parametertabelle **Substrattemperatur:** Invar TS auf Nickelsubstrat ($100 \times 100 \times 1$) mm, Spritzabstand 200 mm, Prozessgas Pressluft

Probe	Spritzparameter	Übergänge	Vorwärmtemperatur
V10	24 V, 100 A, 345 kPa	40	Raumtemperatur
V11	24 V, 100 A, 345 kPa	40	50°C
V12	24 V, 100 A, 345 kPa	40	100°C

Nachdem der generelle Einfluss von den genannten Schicht- und Substratparametern auf Referenzproben betrachtet wurde, erfolgte mit den Proben V13 bis V24 aus Tabelle 5.3 eine weitergehende Betrachtung ausgewählter primärer und sekundärer Spritzparameter. Hierbei wurden neben dem Prozessgas, dem Abstand oder der Spannung auch sekundäre Parameter wie die Kühlung oder die Spritztrajektorien angepasst, um den Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu verändern. Die angepasste Trajektorie der Spritzpistole ist in Abbildung 5.2 bildlich dargestellt. Aufgrund des im Vergleich zu Abbildung 4.2 deutlich komplexeren Verlaufs des Spritzroboters war für die gewählte Probe keine Temperaturmessung mittels Pyrometer möglich.

Tabelle 5.3: Parametertabelle **primäre und sekundäre Spritzparameter:** Invar TS auf Nickelsubstrat ($100 \times 100 \times 1, 2$) mm, 40 Übergänge. Wenn nicht anders genannt: Prozessgas Pressluft, keine Kühlung, mäanderförmige Trajektorie

Probe	Spritzparameter	Abstand	Kommentar
V13	24 V, 100 A, 345 kPa	150 mm	Abstand variiert
V14	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Luftkühlung von vorne zwischen den Übergängen
V15	30 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Spannung variiert
V16	20 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Spannung variiert
V17	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Referenzprobe
V18	24 V, 100 A, 345 kPa	250 mm	Abstand variiert
V19	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Trajektorie nach Halbzeit um 90° gedreht
V20	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	CO_2 - und Luftkühlung von hinten
V21	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Luftkühlung von hinten
V22	28 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Formiergas
V23	26 V, 100 A, 210 kPa	200 mm	Prozessgas Stickstoff
V24	24 V, 100 A, 345 kPa	200 mm	Rautenmuster nach Abbildung 5.2

In den folgenden Versuchen (siehe Proben V25 bis V36 aus Tabelle 5.4) wurde im Zuge der Optimierung der Fokus dezidiert auf Stickstoff als Prozessgas gelegt. Dabei

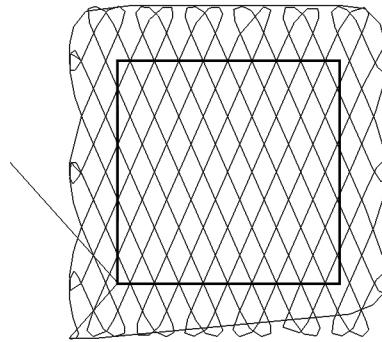


Abbildung 5.2: Programmiertes Rautenmuster der Spritzpistole

wurden das darunterliegende Badmodell (Proben V25 bis V28) bzw. die Substratdicke (Proben V29 bis V36) variiert.

Tabelle 5.4: Parametertabelle **Stickstoffproben, Badmodell und Substratdicke:**
Invar TS auf Nickelsubstrat (100×100) mm, Prozessgas Stickstoff. Wenn nicht anders genannt: Spritzabstand 200 mm, Badmodell abgelöst, Substratdicke 1,2 mm

Probe	Spritzparameter	Kommentar
V25	26 V, 100 A, 210 kPa	Badmodell vorhanden,
V26	26 V, 80 A, 210 kPa	Badmodell vorhanden, Stromstärke variiert
V27	26 V, 80 A, 210 kPa	Badmodell vorhanden und bis auf 5 mm abgefräst, Stromstärke variiert, Luftkühlung
V28	26 V, 100 A, 210 kPa	Badmodell vorhanden und vollständig abgefräst, Luftkühlung
V29	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 1,0 mm
V30	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,8 mm
V31	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,8 mm
V32	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,6 mm
V33	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,6 mm
V34	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,4 mm
V35	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,4 mm
V36	26 V, 100 A, 210 kPa	Substratdicke 0,2 mm

Für die Erreichbarkeit eines niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Schichtverbunds muss die Nickelsubstratdicke möglichst gering gewählt werden (vgl. Abbildung 4.36). Dies kann allerdings die Stabilität beeinflussen, weshalb das Badmodell vor dem Spritzen nicht entfernt werden kann. Dies beeinflusst jedoch durch seine isolierende Wirkung die Wärmeableitung von Schicht und Substrat und damit auch die Verzüge. Durch Anpassung unterschiedlicher Parameter wurde versucht diesen Effekt abzumildern. Dabei wurden Parameter verändert, die direkt Einfluss auf die Spritztemperatur nehmen, wie zum Beispiel der Abstand,

Kühlungsmethoden oder die Stromstärke.

An ausgewählten Proben, welche die geometrischen Bedingungen für eine Messung erfüllten und sich nicht als zu spröde erwiesen, wurden mittels Bohrlochmethode die Eigenspannungen über die Schichtdicke ermittelt (siehe Proben V37 und V38 aus Tabelle 5.5).

Tabelle 5.5: Parametertabelle **Eigenspannungsmessung:** Invar TS ohne Substrat, Schichtdicke ≤ 5 mm, rückseitige Pressluftkühlung, mäanderförmige Trajektorie, Spritzabstand 200 mm

Probe	Spritzparameter	Prozessgas
V37	28 V, 100 A, 210 kPa	Stickstoff
V38	26 V, 100 A, 210 kPa	Stickstoff

Zum Abgleich der durchgeführten numerischen Simulation wurden die Referenzproben V39 bis V41 in Anlehnung an Tabelle 5.6 gefertigt.

Tabelle 5.6: Parametertabelle **numerische Simulation:** Invar TS auf Nickelsubstrat ($150 \times 150 \times 1,4$) mm, mäanderförmige Trajektorie, Spritzabstand 200 mm

Probe	Spritzparameter	Schichtdicke	Prozessgas
V39-V41	24 V, 100 A, 345 kPa	2 mm	Pressluft

Durchführung Temperaturmessung

Die Temperaturmessungen wurden mit einem Pyrometer der Firma Fluke (Modell 574) durchgeführt. Dafür wurde das Pyrometer an der Vorderseite der zu beschichtenden Probe in einem Winkel von ca. 45° zu deren Oberfläche aufgestellt. So wurde die Temperaturmessung während des Spritzens nicht durch das Durchfahren des Roboters gestört und das Pyrometer war vor den schmelzflüssigen Partikeln geschützt. Aufgrund dieser Messanordnung kann es allerdings vorkommen, dass das Pyrometer nicht nur die Substrattemperatur, sondern auch die Temperatur der sich im Flug befindlichen schmelzflüssigen Partikel aufnimmt. Das Pyrometer nimmt mit einer Abtastrate von 8 Hz an der anvisierten Messposition jeweils drei Messpunkte auf und mittelt deren Temperatur.

Die berührungslose Temperaturmessung beruht auf der Tatsache, dass jeder Körper ständig Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung emittiert. Dies wird durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben

$$\dot{Q} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (5.1)$$

mit ε als Emissionsgrad, σ als Stefan-Boltzmann-Konstante $\sigma = 5,670 \times 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$, A als Abstrahlfläche und T als deren Temperatur. Die Abstrahlung von Metallen, die als graue Körper betrachtet werden können, ist von der Oberflächenbeschaffenheit (Verschmutzung, Rauigkeit, Oxidation) abhängig. Ein Detektor nimmt die Infrarotstrahlung auf und wandelt sie in elektrische Signale um und ermittelt daraus die Temperatur. Für die Messung muss der Emissionsgrad bekannt sein. Ist er es nicht, so kann eine Kalibrierung über ein mit dem Pyrometer verbundenes Thermoelement erfolgen. [169]

Durchführung Verzugsmessung

Das Ausmaß der Verzüge wurde jeweils nach dem Beschichtungsvorgang über das optische Messsystem Aramis der Firma GOM Messtechnik ermittelt, welches die Geometrie mit einer Genauigkeit im Mikrometerbereich optisch aufnimmt. Um die Proben vermessen zu können, müssen von der Kamera Oberflächenmerkmale erkannt werden, dafür wurden sie mit einem stochastischen Farbmuster versehen. Für eine dreidimensionale Messung kommen zwei Kameras zum Einsatz, welche auf einem Stativ frei positionierbar sind. Dabei wird die Probe aus zwei verschiedenen Winkeln aufgenommen und intern mit einem Facettenmuster belegt, welches eine definierte Anzahl von Pixeln enthält. Über die Auswertung der Facetten wird eine 2D-Geometrie erzeugt, welche durch die fotogrammetrische Verknüpfung mit dem Bild der zweiten Kamera über die Identifizierung des Musters zu einer 3D-Geometrie wird. Die Rohdaten wurden über ASCII-Dateien in Analyse-Programme überführt und dort ausgewertet. Aufgrund der Rauigkeit der dicken Spritzschicht wurde stets die Nickelseite vermessen, da diese Seite zudem für die Konturtreue maßgeblich ist. So erscheint in der optischen Auswertung trotz Zugspannungen in der Probe eine konvexe Ausprägung der Verzüge.

Für die Herstellung der Proben wurden diese über einen Abstandhalter mit Hilfe einer mittig gesetzten Schraube am Probenhalter befestigt, sodass sie sich während und nach dem Spritzprozess in allen Raumrichtungen frei verformen konnten, dies ist beispielhaft in Abbildung 5.3 dargestellt. Auf dem linken Bild sind zudem die Messpunkte des Pyrometers auf der rechten Probe erkennbar, während das rechte Bild die verwendeten Kühldüsen zeigt.

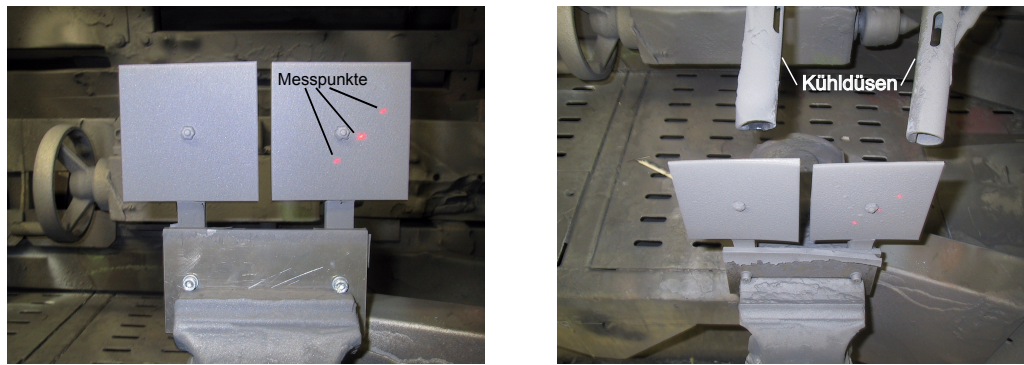
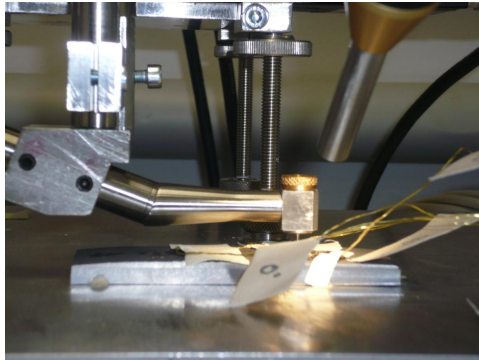


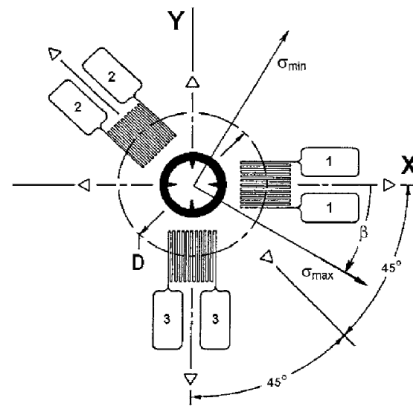
Abbildung 5.3: Versuchsaufbau der Verzugsproben in der Spritzkabine

Durchführung Eigenspannungsmessung

Ausgewählte Proben erfuhren eine mechanische Eigenspannungsmessung nach ASTM E 837 [170], wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Über die Bohrlochmethode können Eigenspannungen, welche ungleichförmig über die Bauteiltiefe sind, ermittelt werden, solange die Gradienten der Spannung in der Bezugsebene klein sind. Obwohl die Theorie für linear ideal elastische Materialien aufgestellt wurde, kann sie auch für Materialien mit plastischem Verhalten angewandt werden, solange die gemessenen Eigenspannungen nicht höher als 60 % der Streckgrenze liegen. Die Probenauswahl für die Eigenspannungsmessung mit der Bohrlochmethode war dabei aus geometrischen Gründen beschränkt, da die Mindestbauteildicke $10 - 20 d$ mit d als Bohrlochdurchmesser und die Mindestbauteildicke $3 d$ betragen sollte. Zudem erwies sich Pressluft-gespritztes Invar als zu hart und spröde, um mit dem Bohrer bearbeitet werden zu können, sodass nur Proben, welche mit Stickstoff gespritzt wurden, getestet werden konnten. Bei dem Bohrer handelte es sich um einen Hartmetall-Fräskopf, welcher mit einer Beschichtung aus Titannitrid versehen ist, um ihm eine größere Verschleißfestigkeit zu verleihen. Der Bohrer wird während des Messvorgangs mit ca. 100.000 U/min betrieben. Der Bohrkopf mit den angeschlossenen Dehnmessstreifen sowie der Aufbau einer Dehnungsmessrosette sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



(a) Bohrkopf mit angeschlossener DMS-Rosette



(b) Schematische Darstellung einer 3-Element-DMS-Rosette

Abbildung 5.4: Versuchsaufbau der mechanischen Eigenspannungsmessung

Durchführung numerische Simulation

Als Eingangsgrößen für die numerische Simulation, welche von der Firma MATFEM durchgeführt wurde, wurden folgende Kennwerte für Pressluft-gespritztes Invar, welches die signifikanteren Verzugswerte zeigte und daher als Vergleich gewählt wurde, aus den Versuchen sowie der Literatur zusammengetragen: spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient, Dichte, Elastizitätsmodul sowie Festigkeit. Waren die Werte für definierte Temperaturbereiche nicht bekannt, so wurde skaliert und interpoliert.

Simuliert wurde eine einseitig eingespannte Platte mit der Kantenlänge von (150×150) mm, dabei betrug der Einspannbereich 50 mm. Wirkende Wärmeübergangsmechanismen sind die Wärmeleitung im Bauteil und an die Einspannung sowie Konvektion an der Umgebungsluft; die Wärmestrahlung wurde vernachlässigt. Bei der Konvektion wurde unterschieden zwischen erzwungener Konvektion während des Spritzens durch den Prozessgasstrom sowie reine Konvektion während der zur Kühlung dienenden Spritzpausen.

Als Ausgangsgrößen wurden der Eigenspannungszustand nach dem Abkühlen, die Knotenverschiebung und damit der Verzug sowie die Knotentemperaturen ausgegeben. Die Simulation wurde mit Hilfe von C3D8T-Elementen im Programm ABAQUS 6.11 dargestellt.

5.3 Wärmemodell thermisch gespritzter Proben

Der Wärmeeintrag in die Schicht und das Substrat hat einen großen Einfluss auf die Verzugsentwicklung (vgl. Formeln 3.6 und 3.9), die Erstellung eines thermischen Modells für Proben während des Lichtbogenspritzens ist allerdings nur mit großen Ungenauigkeiten möglich. Dies ist auch auf die schwierige Bestimmung des ankommenden Wärmestroms zurückzuführen, der unter anderem vom Spritzabstand oder Prozessgasdruck beeinflusst wird.

Die Wärmeableitung von der Schicht erfolgt über Wärmestrahlung, laterale Wärmeleitung in der Schicht und an das Substrat sowie über natürliche und erzwungene Konvektion an der Vorder- und Rückseite. Die Mechanismen sind bildlich in Abbildung 5.5 zusammengefasst, für den Fall von Proben mit (rechts) und ohne Badmodell (links).

Im Folgenden soll dargestellt werden, inwieweit die Wärmestrombilanz an der Oberfläche der Schicht durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst werden kann: Der Wärmestrom, welcher durch das Spritzen induziert wird, ist verknüpft mit dem ankommenden Massestrom der heißen Partikel $\dot{Q} \sim \dot{m}$. Dieser kann durch die Anpassung der Stromstärke variiert werden. In der Schicht findet lateral sowie in Richtung zum Substrat Wärmeleitung nach Fourier $\dot{q} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ statt. Dies wird durch den Porenanteil in der Schicht und damit deren Wärmeleitfähigkeit sowie durch das Kunststoff-Badmodell beeinflusst, da dieses isolierend wirkt. An der Oberseite der Schicht und der Unterseite des Substrats wird zudem Wärme über Strahlung nach dem Stefan Boltzmann'schen Gesetz $\dot{q} = \varepsilon \sigma T^4$ in Abhängigkeit des Oberflächenzustandes der Probe sowie über Konvektion mit $\dot{q} = h \Delta T$ abgegeben. Dabei handelt es sich um erzwungene Konvektion bei Kühlung der Substratrückseite, bzw. durch den Prozessgasstrom an der Vorderseite.

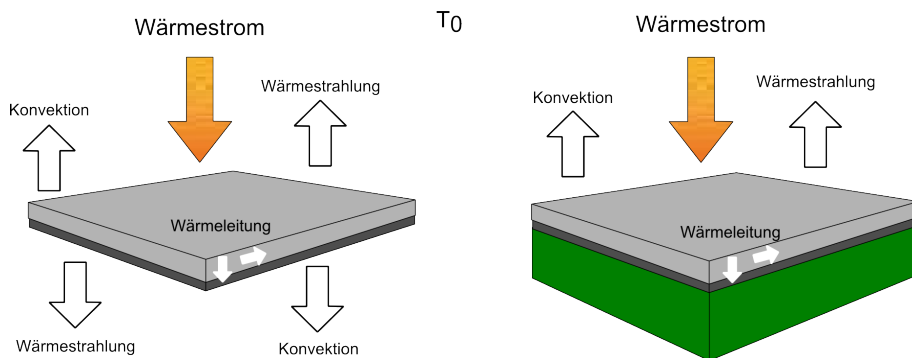


Abbildung 5.5: Vereinfachtes thermisches Modell während des Spritzvorgangs

In Abbildung 5.6 ist beispielhaft der pyrometrisch gemessene Temperaturverlauf einer ohne Kühlpausen gespritzten Probe zu sehen. In der Praxis ist dieser Verzicht auf Kühlpausen nicht sinnvoll, da es aufgrund der hohen Temperaturgradienten zu einer vollständigen Ablösung der Schicht von dem Substrat noch während des Spritzens kommt. Allerdings ist in dieser Ansicht gut erkennbar, dass die Temperatur nach einer gewissen Zeit einen quasi-stationären Zustand annimmt. Außerdem ersichtlich sind die charakteristischen Maxima beim Durchgang der Spritzpistole mit dem darauf folgenden Temperaturabfall im Anschluss.

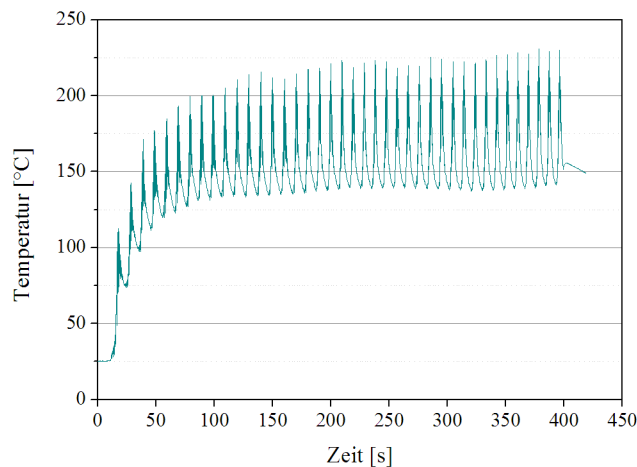


Abbildung 5.6: Temperaturverlauf einer ohne Spritzpausen gefertigten Probe

5.4 Ermittlung der Verzüge

5.4.1 Verzüge in Abhängigkeit der Schichtdicke

Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Verzüge (vgl. Tabelle 5.1) zu ermitteln, wurden Invarlagen mit einer Gesamtdicke von 0,5 mm (entspricht 10 Übergängen, V01-V03), 1,8 mm (34 Übergänge, V04-V06) und 3,4 mm (64 Übergänge, V07-V09) aufgetragen. Abbildung 5.7 stellt exemplarisch eine stark verzogene Probe nach dem Schichtauftrag dar.

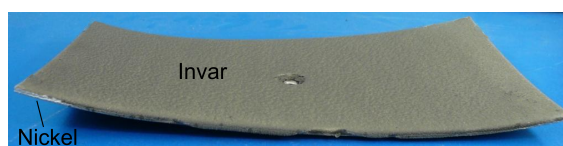


Abbildung 5.7: Verzogene Probe nach dem Spritzvorgang

Erkennbar ist die konkave Durchbiegung der Schicht nach der Aufbringung. Im Gegensatz dazu erscheinen die optisch vermessenen Verzüge in der Draufsicht konvex, da die Nickelsubstratseite vermessen wurde.

Die resultierenden Verzüge bei unterschiedlichen Schichtdicken zeigt Abbildung 5.8. Dabei ist zu erkennen, dass mit steigender Schichtdicke die bleibende Auslenkung Δz zunimmt. Während bei einer Dicke von 0,5 mm kein messbarer Verzug vorhanden ist, beträgt die Auslenkung bei einer Schichtdicke von 1,8 mm bereits $\Delta z = 7$ mm und bei einer Schichtdicke von 3,4 mm sogar $\Delta z = 14$ mm.

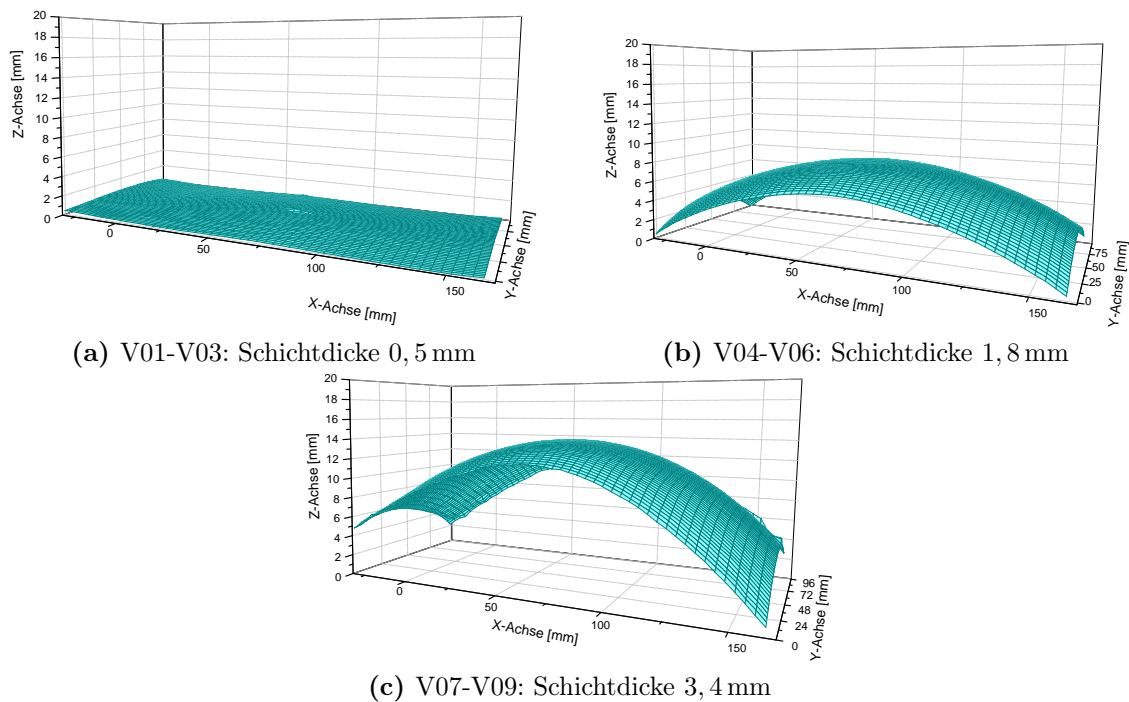


Abbildung 5.8: Auslenkung bei unterschiedlichen Invar-Schichtdicken

Abbildung 5.9 verdeutlicht die Abhängigkeit der maximalen Durchbiegung der Probe von der Invarschichtdicke. Es ist ersichtlich, dass die Verzüge der frei verformbaren Proben nahezu linear mit der Schichtdicke ansteigen, wobei die Streuung ebenso zunimmt.

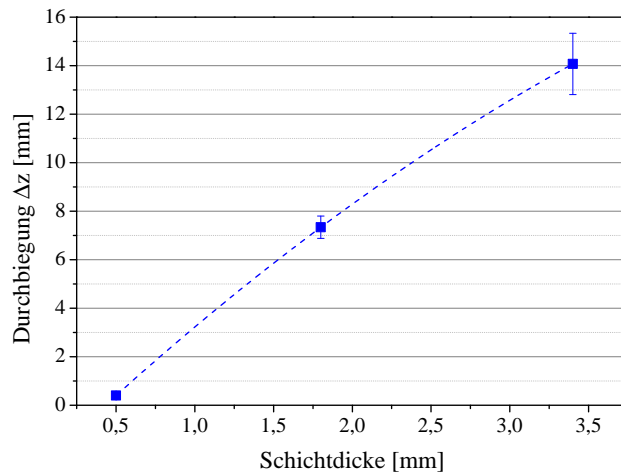


Abbildung 5.9: Auslenkung in Abhängigkeit der Invar-Schichtdicke

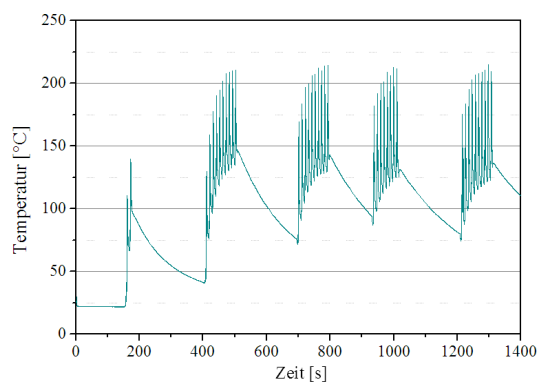
5.4.2 Verzüge in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur

Die Substrattemperatur ist ein weiterer Einflussfaktor auf die resultierenden Verzüge. Im Vergleich von nicht vorgewärmten zu auf 50 °C bzw. 100 °C vorgewärmten Proben zeigt sich dies deutlich (Probe V10 bis V12, vgl. Tabelle 5.2).

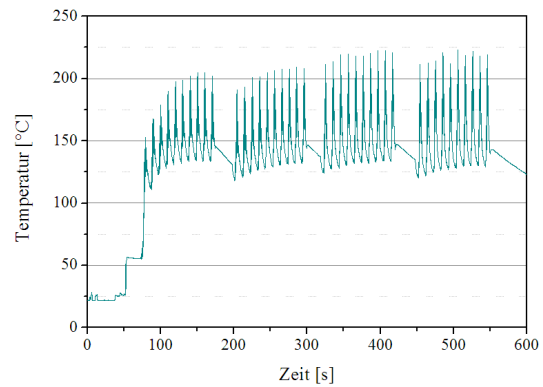
Aus den Temperaturmessungen (siehe Abbildung 5.10) ist ersichtlich, dass sich bei allen Proben die Minimaltemperatur im Schnitt bei ca. 120 °C und die Maximaltemperatur bei ca. 225 °C einpendelt und jeweils gegen Ende des Spritzvorgangs, beziehungsweise nach ca. 600 s, eine quasi-stationäre Temperatur erreicht wird. Insgesamt ist insbesondere die anfängliche Spritztemperatur tendenziell kühler, wenn die anfängliche Substrattemperatur niedriger ist [158]. Charakteristisch sind auch die hohen Temperaturamplituden, welche beim Durchfahren der Spritzpistole und dem anschließenden Abkühlen entstehen.

Abbildung 5.11 stellt den bleibenden Verzug nach dem Spritzvorgang der nicht vorgewärmten Proben sowie der auf 50 °C bzw. 100 °C vorgewärmten Proben dar. Es ist zu erkennen, wie das Ausmaß des bleibenden Verzugs mit der Vorwärmtemperatur des Substrats ansteigt; und zwar von $\Delta z = 1,49$ mm bei Raumtemperatur, auf $\Delta z = 2,33$ mm bei 50 °C und $\Delta z = 4,24$ mm bei 100 °C.

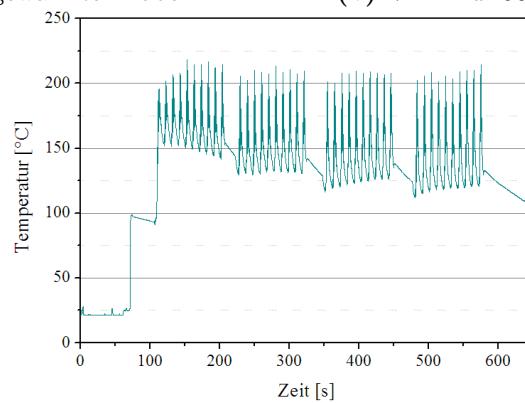
Abbildung 5.12 demonstriert den Zusammenhang und zeigt, dass zwischen der bleibenden Auslenkung und der Vorwärmtemperatur ein linearer Zusammenhang besteht: Bei einer steigenden Vorwärmtemperatur nehmen die bleibenden Verzüge im gleichen Maße zu.



(a) V10: Nicht vorgewärmte Probe



(b) V11: Auf 50 °C vorgewärmte Probe



(c) V12: Auf 100 °C vorgewärmte Probe

Abbildung 5.10: Temperaturverlauf des Substrats während des Spritzprozesses in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur

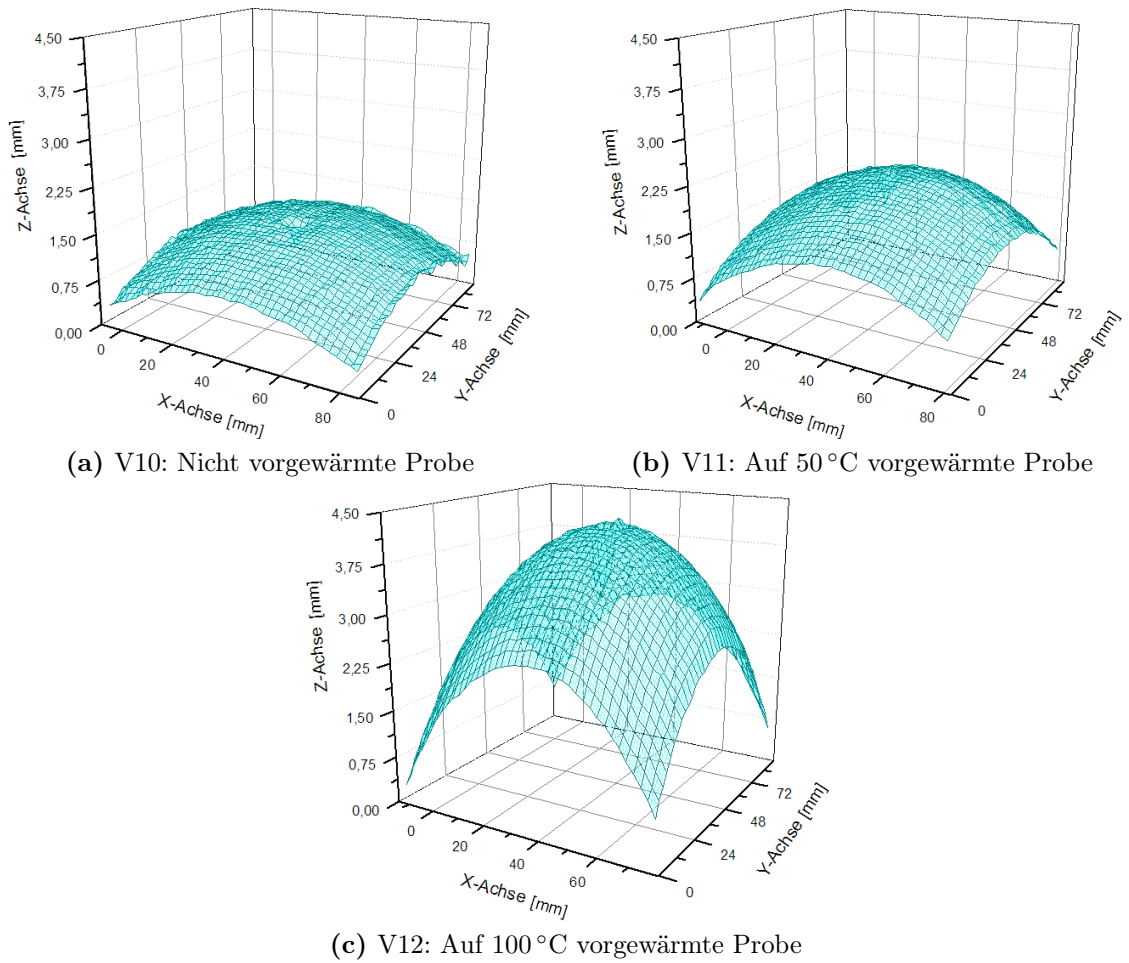


Abbildung 5.11: Bleibende Auslenkung von unterschiedlich vorgewärmten Proben

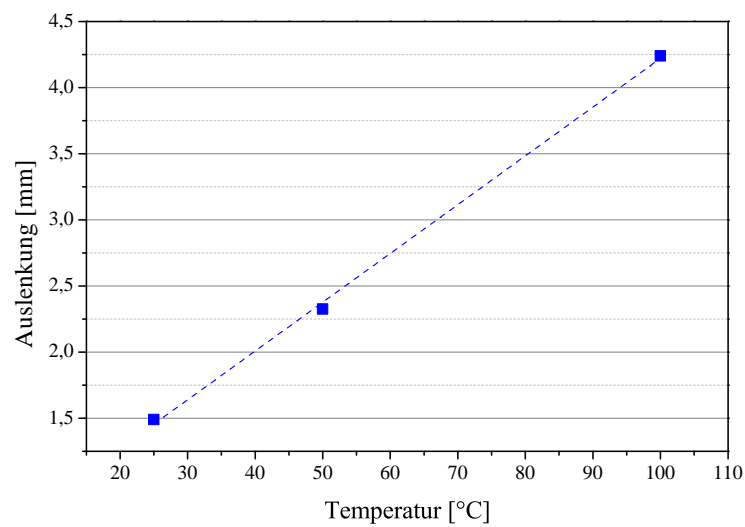


Abbildung 5.12: Bleibende Auslenkung in Abhängigkeit der Vorwärmtemperatur

5.4.3 Verzüge in Abhängigkeit primärer und sekundärer Spritzparameter

Eine Erhöhung der Schichtdicke oder der Vorwärmtemperatur des Substrats nehmen also negativ Einfluss auf die resultierenden Verzüge, jedoch können beim thermischen Spritzen eine Vielzahl weiterer Parameter die Schichteigenschaften bestimmen. Das Feld der Parameterwahl muss daher systematisch weiter aufgespannt werden (vgl. Proben V13 bis V24 aus Tabelle 5.3), da die Spritzparameter nicht nur die mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften der Schicht (vgl. Kapitel 4.4 und 4.5), sondern auch den Temperaturverlauf des Substrats und somit auch die resultierenden Verzüge regulieren können.

Der gemittelte Temperaturverlauf der unter Parametervariation gespritzten Proben während des Prozesses ist vergleichend in Abbildung 5.13 dargestellt. Durch die gefittete Darstellung werden Temperaturschwankungen, welche durch das Passieren der Spritzpistole entstehen, eliminiert, womit die Vergleichbarkeit ermöglicht wird. Denn, wie vorher beschrieben, ist allen Proben gemein, dass sie nach einer gewissen Aufheizphase einen quasi-stationären Zustand erreichen, in dem sich die Temperatur nicht mehr ändert [62].

Die niedrigsten quasi-stationären Temperaturen werden durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas sowie unterschiedlicher Kühlmethoden erreicht (Proben V14, V20, V21, V22, V23). Diese liegen im Bereich von 70 °C bis 95 °C. Dabei wird die niedrigste Oberflächensubstrattemperatur durch Kühlung der Oberfläche erreicht (Probe V14). Diese wurde zwischen den Spritzvorgängen während der Kühlpause von vorne mittels eines Pressluftstroms realisiert. Wird das Substrat während des gesamten Spritzprozesses von hinten stetig über einen Fluidstrom gekühlt, so liegt die Temperatur minimal höher, wobei es keinen Unterschied macht, ob es sich bei dem Kühlmedium um ein Pressluft-Kohlenstoffdioxid-Gemisch (Probe V20) oder um reine Pressluft (Probe V21) handelt. Ebenso niedrige Temperaturen werden unter Einsatz von Stickstoff (Probe V23) oder Formiergas (Probe V22) als Prozessgas gemessen, wobei Stickstoff einen stärker regulierenden Effekt hat.

Ungekühlte sowie Pressluft-gespritzte Proben liegen eher im Bereich höherer Temperaturen bei einem Mittel von 110 °C bis 125 °C, wobei eine Reduzierung der Spannung (Probe V16) für die niedrigste Temperatur Pressluft-gespritzter Proben sorgt. Eine Variation des Abstands (Probe V18) dagegen hat keinen merklichen Einfluss.

Es zeigt sich beim Vergleich der maximal erreichten Spritztemperatur mit den resultierenden Verzügen, dass die Proben mit der geringsten maximalen Substrattempe-

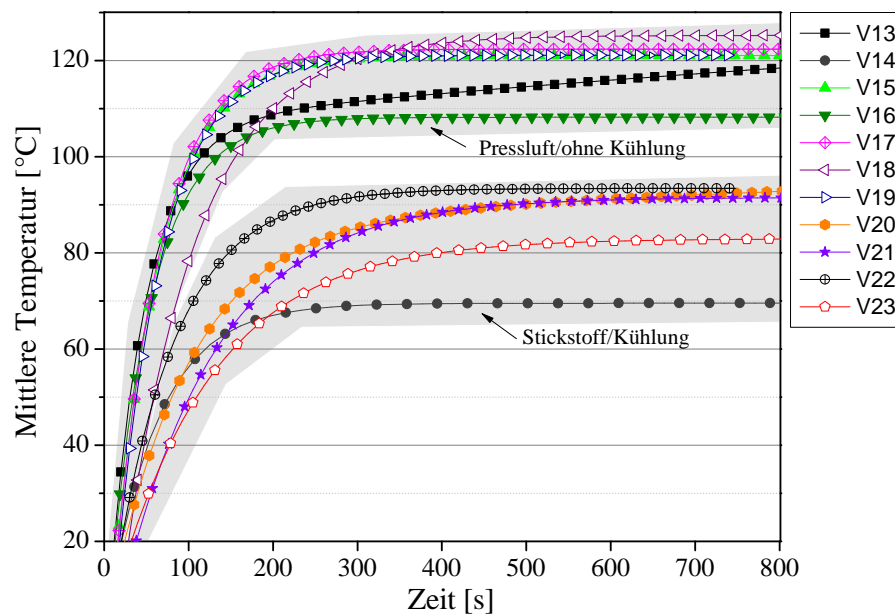


Abbildung 5.13: Temperaturmittel der mit unterschiedlichen primären und sekundären Parametern thermisch gespritzten Proben

ratur auch diejenigen sind, welche die geringsten Verzüge aufweisen (Abbildung 5.14 und 5.15). Tendenziell sinkt die Auslenkung mit abnehmender Temperatur, wobei die Formiergas-gespritzte Probe einen Ausreißer darstellt. Demnach ist der Einsatz von Kühlmethode, sei es ein stetiger Pressluftstrom (Probe V21) oder Kohlenstoffdioxidstrom (Probe V20), während des Spritzprozesses oder eine Pressluftkühlung zwischen den einzelnen Spritzübergängen (Probe V14), ein probates Hilfsmittel zur Reduzierung von Verzügen. Ähnlich groß ist der Einfluss des Prozessgases: Durch Formiergas oder Stickstoff (Probe V22 und V23) wird nicht nur die Substrattemperatur während des Spritzens reduziert, auch die Verzüge sind auf einem sehr niedrigen Niveau. Bemerkenswert ist das Verzugsverhalten bei Veränderung der Spritztrajektorie (Probe V24), wobei an dieser Probe aus prozesstechnischen Gründen keine Temperaturmessung möglich war. Wenn nicht mäander-, sondern rautenförmig gespritzt wird, so werden trotz Verzichts auf Kühlung oder Stickstoff als Prozessgas nur sehr geringe Verzugswerte erreicht. Pressluft-gespritzte Proben ohne Kühlung (Proben V13, V15, V16, V17, V18, V19) liegen sowohl bezüglich der Temperatur als auch der Verzugsentwicklung auf einem deutlich höheren Niveau. Durch eine Anpassung der Parameter, beispielsweise durch eine Vergrößerung des Abstands oder einer Verringerung der Spannung, scheint keine deutliche Optimierung hinsichtlich der Verzüge möglich.

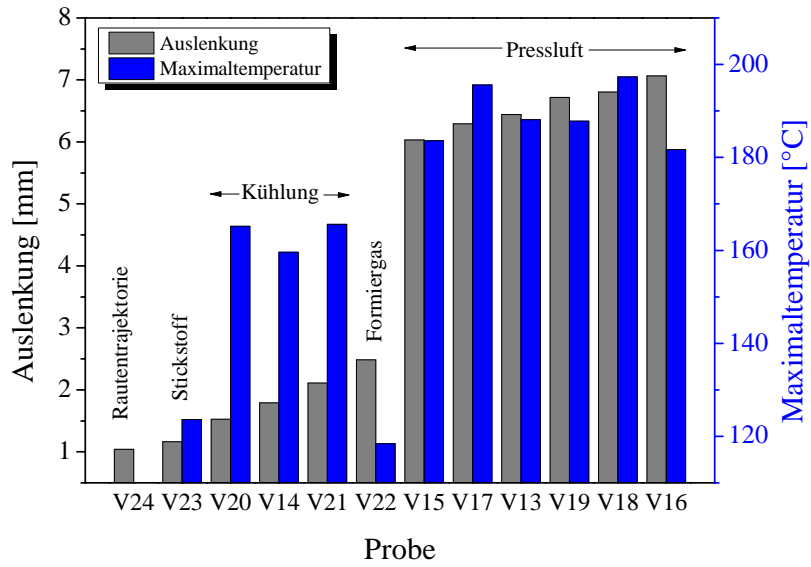


Abbildung 5.14: Zusammenhang zwischen der Auslenkung und der maximal erreichten Spritztemperatur

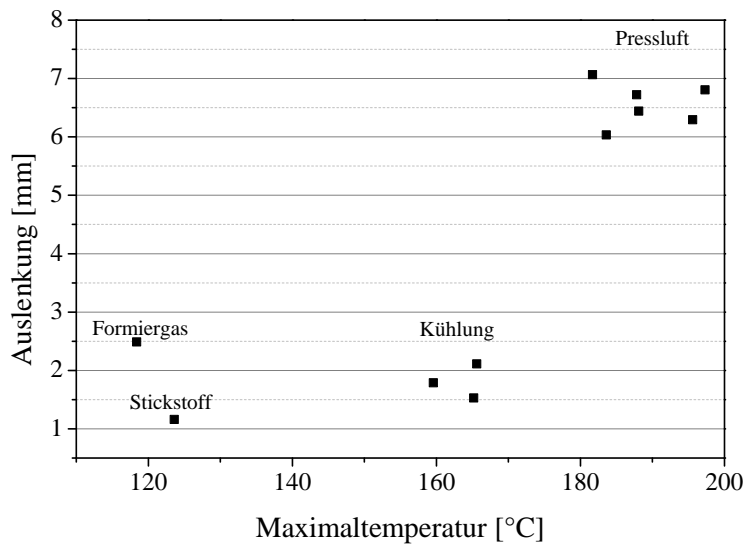


Abbildung 5.15: Auslenkung der Proben in Abhängigkeit der Maximaltemperatur

5.4.4 Verzüge Stickstoff-gespritzter Proben in Abhängigkeit von Badmodell und Substratdicke

Nachdem der Einsatz von Stickstoff unter der Berücksichtigung seiner besseren mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften zudem für eine Reduzierung der Temperatur und Verzüge sorgt, wurde untersucht, wie die Substratform der Stickstoff-gespritzten Proben das Schichtergebnis beeinflusst, da im Hinblick auf den späteren Einsatz ein Verbleib des Nickels auf dem Badmodell erforderlich sein könnte (vgl. Abbildung 4.1). Dabei wurden neben dem Einfluss verschiedener Variationen des Badmodells unterschiedliche Substratdicken untersucht (vgl. Proben V25 bis V36 aus Tabelle 5.4).

Abbildung 5.16 zeigt, wie sich die Temperatur bei unterschiedlichen Badmodell-Formen entwickelt. Zum Vergleich dient Probe V23, ein Nickelsubstrat ohne darunterliegendem Badmodell, bei dem die resultierende maximale Substrattemperatur mit 124 °C am niedrigsten ausfällt. Wie das Kunststoff-Badmodell die Temperatur beeinflusst, ist an den folgenden Proben ersichtlich: Bei einem vollständig vorhandenen Badmodell (Probe V25) werden mit 199 °C relativ hohe maximale Substrattemperaturen gemessen. Durch den Einsatz unterschiedlicher Maßnahmen kann allerdings eine Temperaturabnahme erreicht werden. Bei Reduzierung der Stromstärke von 100 A auf 80 A (Probe V26) kann die Temperatur auf 138 °C vermindert werden. Durch rückwärtiges Abfräsen des Badmodells bei Reduzierung der Stromstärke auf 80 A und Einsatz von Luftkühlung während des Spritzens (Probe V27) wird eine Temperatur von 137 °C erreicht. Das vollständige Abfräsen des Badmodells mit Luftkühlung ohne Stromstärkenreduzierung (Probe V28) zeigt dagegen keine weitere Temperaturverminderung (144 °C).

Demnach stellt vor allem die Verminderung der Stromstärke ein geeignetes Mittel zur Reduzierung der Substrattemperatur dar, die Verringerung der Dicke des Badmodells ist daneben von untergeordneter Rolle.

Die Wärmeabfuhr beim Spritzen und damit die resultierenden Verzüge werden neben dem Badmodell durch die Substratdicke beeinflusst, wobei sich eine hohe Nickeldicke zudem negativ auf die Wärmedehnung des resultierenden Schichtverbunds auswirkt (vgl. Abbildung 4.36). Aus diesem Grund wurde der Einfluss der Substratdicke auf die Verzüge ermittelt (vgl. Proben V29 bis V36 aus Tabelle 5.4).

Abbildung 5.17 zeigt die Auslenkung der Proben in Abhängigkeit der Nickelsubstratdicke. Es ist ersichtlich, dass bei einem Anstieg der Nickeldicke bei gleichbleibender Schichtdicke die Auslenkung der Proben linear abnimmt. Eine Nickeldicke von klei-

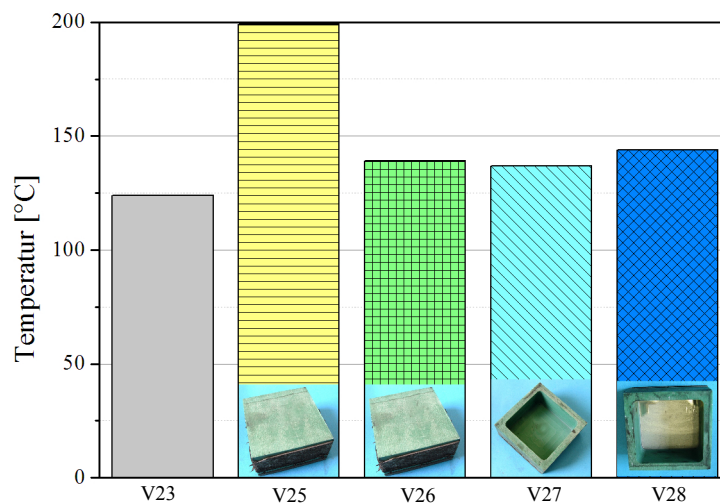


Abbildung 5.16: Maximaltemperatur des Substrats bei Variation des Badmodells von mit Stickstoff gespritzten Proben

ner als 0,6 mm ist dabei allerdings nicht praktikabel, da es hierbei schon bei der Vorbehandlung zu Beschädigungen und Beulen des Substrats kommt.

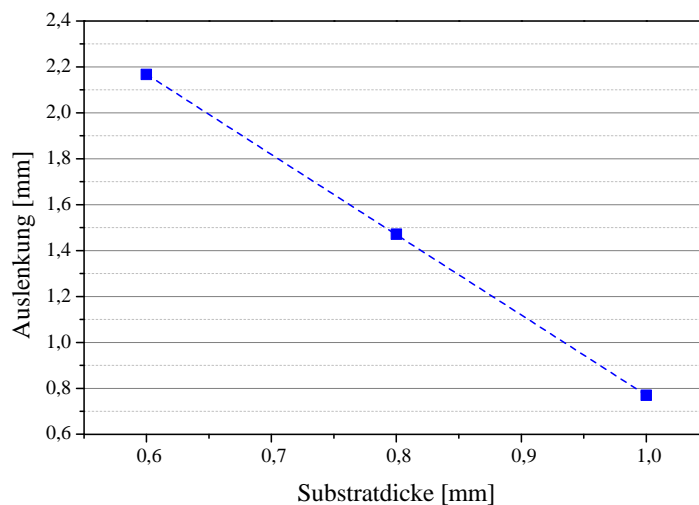


Abbildung 5.17: Auslenkung in Abhängigkeit der Substratdicke (ohne Badmodell)

5.4.5 Verzüge nach Spannungsarmglühen

Es soll exemplarisch gezeigt werden, dass eine im Anschluss an das thermische Spritzen durchgeführte Wärmebehandlung ein geeignetes Mittel darstellen kann, Spannungen und damit Verzüge abzubauen. Aus diesem Grund wurde in Anlehnung an Herstellervorgaben für das auf die Nickelplatten thermisch gespritzte Invar eine Glüh­temperatur von 720 °C für eine Dauer von 30 Minuten im Vakuumofen gewählt.

Die Aufheizrate betrug $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, die Abkühlrate $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Es zeigt sich beispielhaft an Probe V07, dass sich das Ausmaß der Verzüge durch Spannungsarmglühen deutlich reduzieren lässt. Dies ist in Abbildung 5.18 erkennbar, in der eine Probe vor und nach der Wärmebehandlung gezeigt ist. Das Ausmaß der bleibenden Durchbiegung hat von $13,8\text{ mm}$ auf $3,4\text{ mm}$ abgenommen.

Bei der Wärmebehandlung ist zu beachten, dass die Glühdauer an die Schichtdicke anzupassen ist, da dicke Schichten länger geglüht werden müssen.

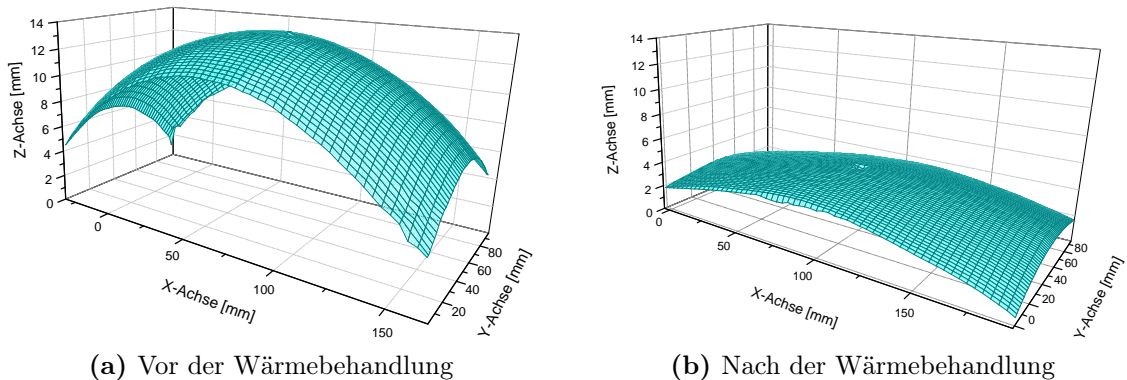


Abbildung 5.18: Resultierende Verzüge vor und nach der Wärmebehandlung

5.5 Ermittlung der Eigenspannungen

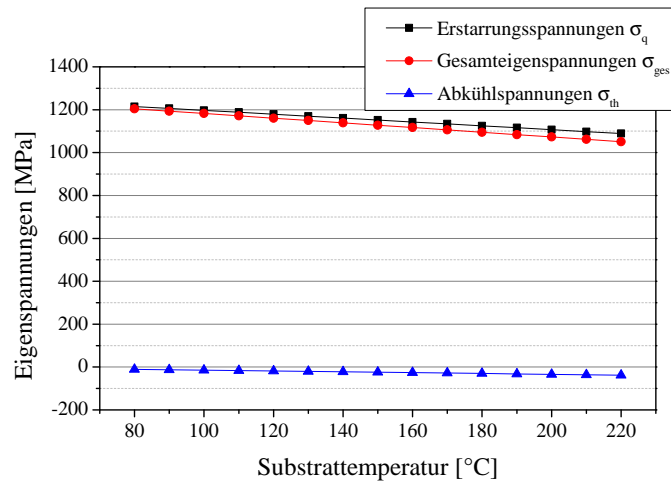
5.5.1 Ergebnisse der analytischen Eigenspannungsermittlung

Die Berechnung der Eigenspannungen erfolgt nach dem analytischen Modell von Clyne und Stokes (siehe Kapitel 3.3.1, Formeln 3.7 und 3.10). Hierfür wurden die Gesamteigenspannungen σ_{ges} , welche aus den Erstarrungsspannungen σ_q und den Abkühlspannungen σ_{th} resultieren, berechnet. Die Partikelspannungen σ_p wurden aufgrund ihrer geringen Aussagekraft vernachlässigt, da sie nicht zu makroskopischen Formänderungen beitragen.

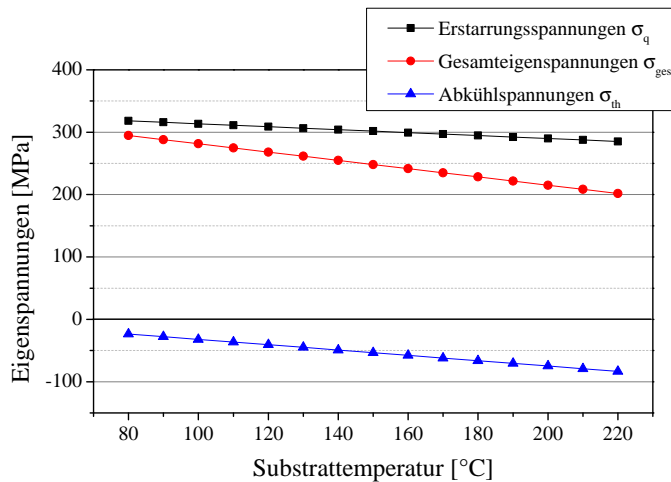
In Abbildung 5.19 sind die analytisch berechneten Eigenspannungen für die Prozessgase Pressluft und Stickstoff in Abhängigkeit der Substrattemperatur bei einer konstanten Schichtdicke von 3 mm aufgetragen.

Nach den Berechnungen zeigt sich, dass mittels Pressluft gespritzte Proben insgesamt deutlich höhere Eigenspannungswerte aufweisen als Stickstoff-gespritzte; die Gesamteigenspannungen liegen bei einer Substrattemperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 1200 MPa etwa um den Faktor vier höher. Mit steigender Substrattemperatur sinken die Eigenspannungen leicht ab, wobei die Abkühlspannungen stärker abnehmen als

die Erstarrungsspannungen. Während die Erstarrungsspannungen als Zugspannungen ausgeprägt sind, liegen die Abkühlspannungen als Druckspannungen vor, sind jedoch in ihrem Betrag deutlich niedriger, sodass die Gesamteigenspannungen in Form von Zugspannungen auftreten.



(a) Pressluft-gespritzt



(b) Stickstoff-gespritzt

Abbildung 5.19: Analytisch berechnete Eigenspannungsverläufe in Abhängigkeit der Substrattemperatur, Schichtdicke 3 mm

5.5.2 Mechanische Messung der Eigenspannungen

Die Ergebnisse der mechanischen Eigenspannungsmessung mittels Bohrlochmethode sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Es wurden die Eigenspannungen in x- und y-Richtung über die Dicke der Beschichtung an verschiedenen Stickstoff-gespritzten Proben gemessen (vgl. Tabelle 5.5). Dabei wurde die Messung jeweils durch ein Versagen des Bohrers beendet.

Die Tendenz der Proben ist dabei durchaus vergleichbar und es ist ersichtlich, dass sich die Eigenspannungen in x- und y-Richtung ähnlich verhalten. Probe V37 weist an der Oberfläche mit 180 MPa höhere Eigenspannungen auf. Diese fallen, abgesehen von einem Ausreißer in einer Tiefe von 0,8 mm, über die Bohrtiefe ab, anfangs steiler, mit steigender Bohrtiefe flacher. Dies ist tendenziell auch bei der zweiten Probe (V38) der Fall, jedoch auf einem niedrigeren Niveau: Hier liegen die Eigenspannungen an der Schichtoberfläche bei 120 MPa und erreichen ihr Minimum mit etwa 50 MPa bei einer Bohrtiefe von 0,5 mm. Danach steigen auch hier die Eigenspannungen wieder leicht an.

Im Vergleich zu den analytisch ermittelten Eigenspannungen ($\sigma_{ges} = 200 \dots 300$ MPa) liegen die mechanisch gemessenen Eigenspannungen für Stickstoff-Proben damit etwas niedriger.

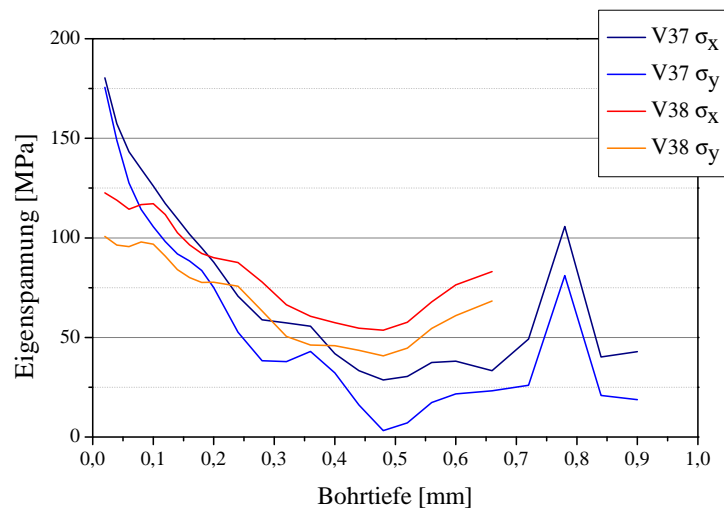


Abbildung 5.20: Mechanisch gemessene Eigenspannungen über die Schichtdicke an Stickstoff-gespritzten Proben

5.6 Numerische Simulation der Verzüge

Für die numerische Simulation galten folgende Randbedingungen: Es wird davon ausgegangen, dass sich die Partikel mit Schmelztemperatur an den Drahtenden ablösen und auf dem Weg zum Substrat im Prozessgasstrom (Pressluft) auf ca. 300 °C abkühlen. Die Verzüge in dem Modell werden durch die unterschiedliche Wärmedehnung der beteiligten Materialien sowie durch Temperaturgradienten im Bauteil induziert. Dabei wird die sich mit der Temperatur ändernde Steifigkeit berücksichtigt.

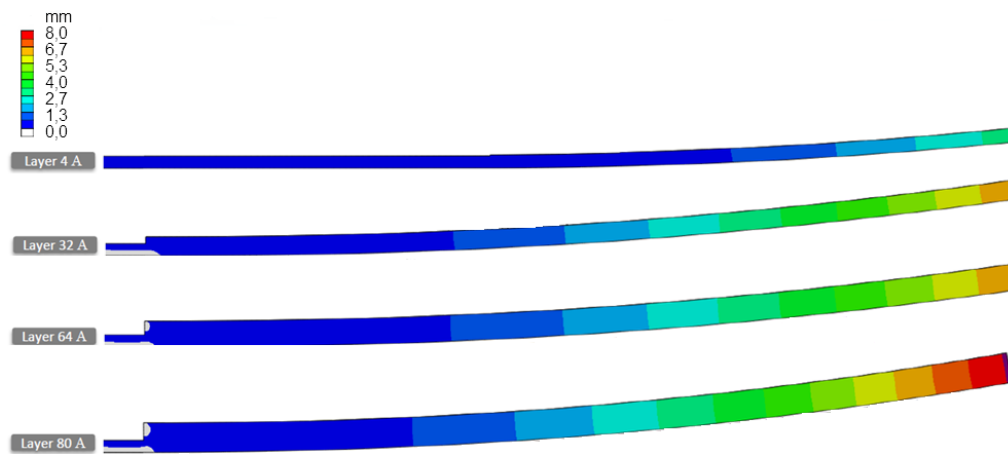


Abbildung 5.21: Knotenverschiebung bei vier verschiedenen Schichtdicken während des Spritzprozesses

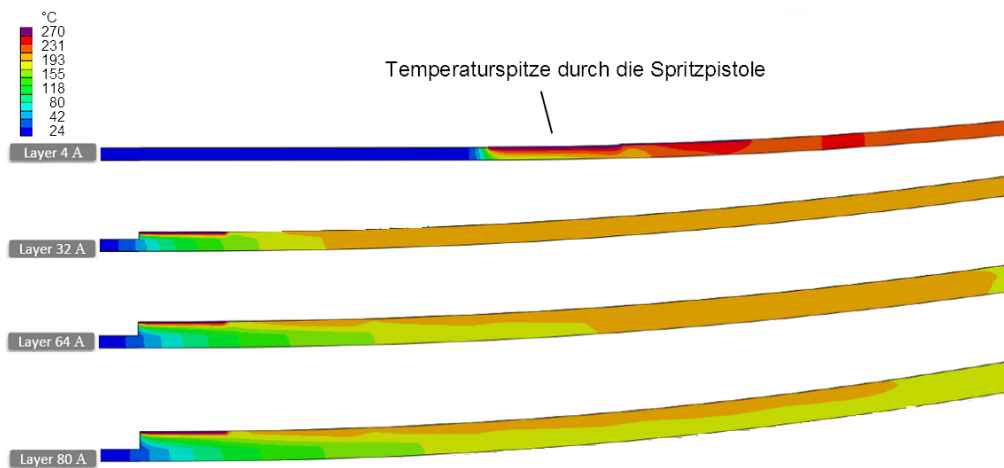


Abbildung 5.22: Knotentemperatur bei vier verschiedenen Schichtdicken während des Spritzprozesses

In Abbildung 5.21 ist die Knotenverschiebung und damit der resultierende Verzug einer Probe zu vier unterschiedlichen Zeitpunkten während des Spritzprozesses zu erkennen. Es ist ersichtlich, dass die Durchbiegung mit fortlaufender Prozessdauer und damit steigender Schichtdicke zunimmt. Dabei stellt die linke Seite die eingespannte Kante dar und verändert daher ihre Position nicht. Nach Beendigung des Spritzvorgangs zeigt die Probe eine maximale Auslenkung von 8 mm.

Drei Referenzproben, welche mit den gleichen Parametern wie in der Simulation gefertigt wurden, zeigen eine Durchbiegung von 6 mm. Diese liegt somit leicht unter der Simulation, stimmt aber in Ausprägung und Größenordnung überein.

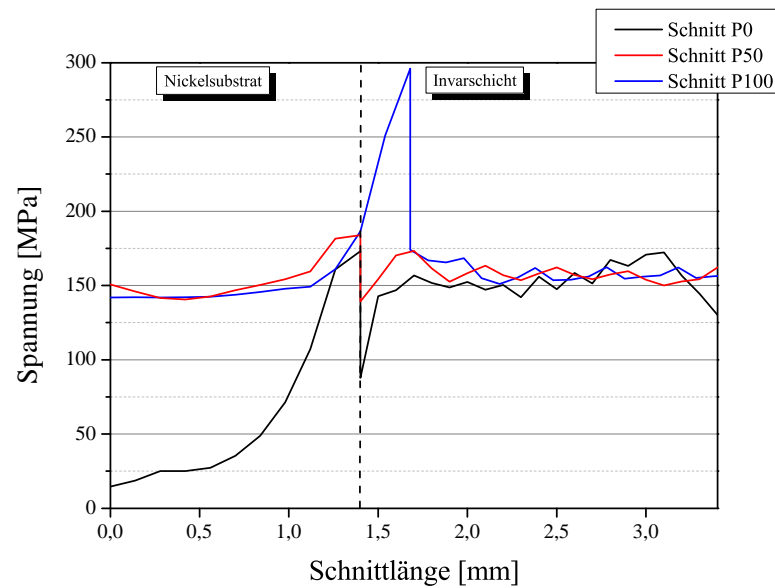


Abbildung 5.23: Spannungen an drei Positionen der Probe über die Schnittlänge

Abbildung 5.22 macht deutlich, dass die Probe während der Beschichtung einen starken lateralen Temperaturgradienten aufweist, wenn mäanderförmig, in dieser Abbildung von rechts nach links, gespritzt wird. Die Temperaturdifferenz über die Dicke gleicht sich dabei relativ schnell aus. Die Einspannung bleibt deutlich kühler, da der Wärmefluss über Wärmeleitung an die Einspannung abgeführt wird. Erkennbar sind zudem die Temperaturspitzen sowie die höhere Temperatur an der Oberseite, welche beim Übergang der Spritzpistole entstehen. Die quasi-stationäre Spritztemperatur beträgt 160 bis 200 °C.

Bei den Eigenspannungen, welche in Abbildung 5.23 an drei Positionen im Schnitt über den gesamten Werkstoffverbund aufgezeichnet sind, handelt es sich um Zugspannungen. Für alle drei Positionen liegen die Eigenspannungen im Schnitt bei 150 MPa, wobei es an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat zu einem Sprung im Eigenspannungsverlauf kommt. [171]

5.7 Diskussion und Zusammenfassung

Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, lassen sich Eigenspannungen mit den daraus resultierenden Verzügen beim thermischen Spritzen nicht vermeiden. Treibende Größen bei deren Entstehung sind demnach der Elastizitätsmodul oder der Wärmeausdehnungskoeffizient der beteiligten Materialien sowie Temperaturdifferenzen während des Prozesses (vgl. Formeln 3.6 und 3.9). Werden galvanisch abgeschiedenes Nickel ($\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und Invar ($\alpha = 2,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) unter Nutzung des Lichtbogenspritzverfahrens miteinander kombiniert, so entstehen aufgrund unterschiedlicher thermophysikalischer und mechanischer Eigenschaften im resultierenden Verbund temperaturinduziert Eigenspannungen und damit Verzüge.

Ziel des Kapitels war die Auswirkung ausgewählter Parameter auf die Verzugsentstehung zu ermitteln sowie eine Optimierung im Hinblick auf den Einsatz des Verbundes als Laminiervorrichtung anzustreben. Dabei hat sich gezeigt, dass für die Entwicklung und Steuerung von Eigenspannungen und Verzügen Parameter maßgeblich sind, welche nach Kapitel 5.2 als sekundäre Schicht- bzw. Substratparameter bezeichnet werden, dazu gehören zum Beispiel die Dicke und Temperatur des Substrats oder die Dicke und Temperatur der Schicht. Beeinflusst werden können diese naturgemäß weiterhin zusätzlich durch primäre Parameter wie das Prozessgas oder die Stromstärke. Die ermittelten Zusammenhänge sind in Abbildung 5.24 grafisch dargestellt und werden darauf basierend im Folgenden erörtert.

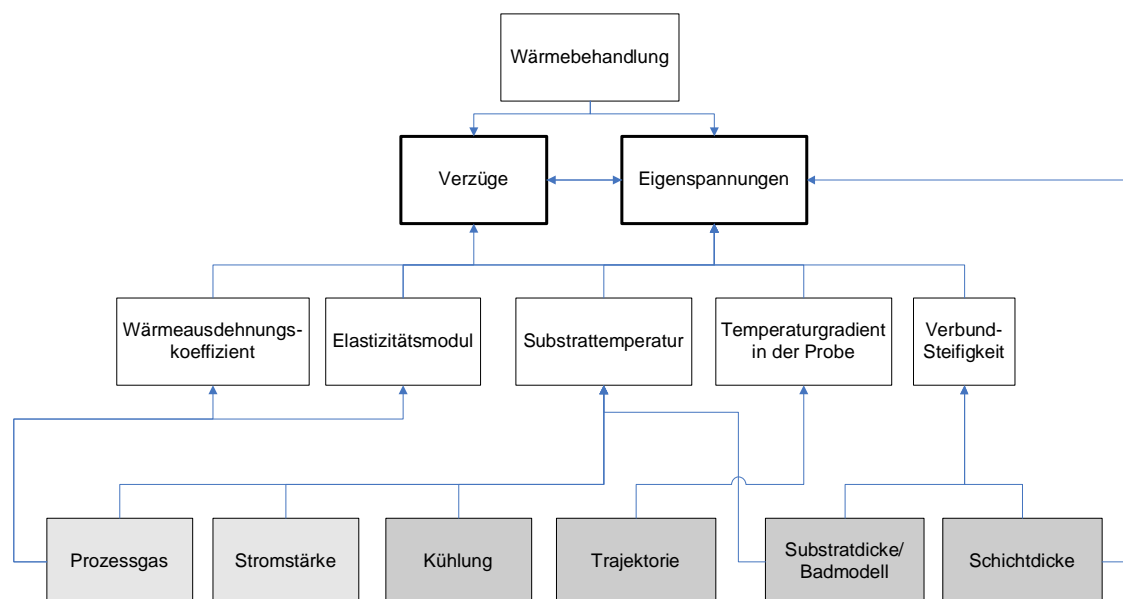


Abbildung 5.24: Abhängigkeit der Eigenspannungen und Verzüge von den Eingangsgrößen

Prinzipiell setzen sich die Gesamteigenstressungen σ_{ges} aus den Erstarrungsspannungen σ_q und den Abkühlspannungen σ_{th} zusammen. In Anlehnung an die Formeln 3.6 bis 3.11 spielen dabei der Elastizitätsmodul der Schicht (dies gilt primär für die Erstarrungsspannungen), die Wärmeausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat, die Partikeltemperatur und die Substrattemperatur eine entscheidende Rolle. In den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass vor allem die Verringerung der Spritz- und damit der Substrattemperatur maßgeblich für eine Reduktion der Verzüge sorgt. Die Eigenstressungen treten dabei bei allen Proben in Form von Zugspannungen auf, was aus der konkaven Durchbiegung relativ zur Schichtoberfläche hergeleitet werden kann.

Eine Verminderung der Substrattemperatur kann beispielsweise durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas erreicht werden (vgl. Abbildung 5.14), wodurch eine exotherme Oxidationsreaktion der Partikel mit der Umgebungsluft vermieden wird und die Partikeltemperatur dementsprechend niedriger ausfällt, was auch durch Newbery und Grant [72] bestätigt wird. Dabei ist zudem erkennbar, dass sich eine Verringerung des Schicht-Elastizitätsmoduls, wie sie durch den Einsatz von Stickstoff erreicht wird, positiv auf sowohl die Erstarrungs- als auch die Abkühlspannungen und damit die Verzüge auswirkt (vgl. auch Formeln 3.6 und 3.9).

Eine weitere Maßnahme, welche nicht auf die Partikel- sondern direkt auf die Substrattemperatur wirkt, ist der Einsatz unterschiedlicher Kühlmethoden. Bemerkenswert hierbei ist, dass auch gekühlte Proben trotz des Einsatzes von Pressluft als Prozessgas mit seinen tendenziell negativen mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften (vgl. Kapitel 4) sehr geringe Verzugswerte aufweisen (vgl. Abbildung 5.15). Die Reduzierung der Spritztemperatur sorgt dabei für eine niedrigere Temperaturdifferenz zwischen den auftreffenden Partikeln und dem Substrat, bzw. für eine generelle Reduzierung der Substrattemperatur, welche unter anderem die treibende Kraft für die Entwicklung von Eigenstressungen ist (siehe Kapitel 3.3.1).

Für die verstärkte Verzugsentwicklung bei steigender Substrattemperatur (vgl. auch Abbildung 5.12) kann ein weiterer Mechanismus erkannt werden: Durch die Erwärmung des Substrats wird die Partikelmorphologie der auftreffenden Teilchen verändert, sodass eine verbesserte Anhaftung ermöglicht wird (vgl. Kapitel 4.1). Dies wiederum kann ein Abgleiten der Schicht am Substrat verhindern, sodass eine Spannungsreduktionen nicht stattfinden (vgl. Kapitel 3.3.2).

Für eine Fertigung von größeren und komplexen Formen kann es nötig sein, das Nickelsubstrat aus Stabilitätsgründen während des Spritzens auf dem Badmodell zu belassen. Ein unter dem Substrat befindliches Kunststoffmodell verhindert

dabei jedoch sowohl den Einsatz von rückseitigen Kühlmöglichkeiten und wirkt außerdem isolierend, was sich negativ auf die Wärmeabgabe durch Strahlung oder Konvektion äußert (siehe auch Kapitel 5.3). Aus diesem Grund sollte die Substrattemperatur dennoch durch geeignete Maßnahmen gering gehalten werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Reduzierung der Stromstärke ein geeignetes Mittel darstellt (vgl. Abbildung 5.16). Durch eine Verringerung der Stromstärke gelangt ein geringerer Massenstrom und damit ein geringerer Wärmestrom auf das Substrat, was für eine Reduktion der Temperatur sorgt. Ein zusätzliches Abfräsen des Badmodells bei gleichzeitiger Kühlung bringt keine deutliche Verbesserung. Zudem dürfte ein Abfräsen des Badmodells in der Praxis, beispielsweise bei komplexen Formen, nicht immer durchführbar sein. Eine Erhöhung des Spritzabstands wiederum zeigt auch hier keinen signifikanten Einfluss auf die Temperatur.

Die geringsten Verzüge wurden bei einer Pressluft-gespritzten Probe gemessen, die eine geänderte Spritztrajektorie aufwies (vgl. Abbildung 5.2 und 5.14). Hierbei macht sich bemerkbar, dass trotz der hohen Partikeltemperaturen niedrige Verzugswerte erreicht werden, wenn laterale Temperaturgradienten vermieden werden, sodass sich die Probe gleichmäßig aufheizt und abkühlt. Eine Temperaturmessung konnte aufgrund der komplexen Roboterführung nicht erfolgen, die maximale lokale Substrattemperatur dürfte jedoch vergleichbar mit anderen Pressluft-Proben sein. Mäanderförmig gespritzte Pressluftproben, welche ungekühlt blieben, zeigten trotz Anpassung weiterer Parameter, wie beispielsweise des Spritzabstands oder der Spritzspannung wenig überzeugende Verzugseigenschaften und wiesen Durchbiegungen bis zu 7 mm auf.

Neben der Spritztemperatur hat sich gezeigt, dass die Verzüge umso stärker ausgeprägt sind, je dicker die thermisch aufgespritzte Schicht ist (siehe Abbildung 5.9). [108], [162] Dies kann aus sich in einem stärkeren Maß entwickelnden Erstarrungsspannungen bei dickeren Schichten resultieren, da quantitativ mehr Partikel auf die Oberfläche auftreffen und erstarren, womit die integralen Spannungen ansteigen. Der Anstieg ist im Bereich geringer Schichtdicken steiler, was aus einer versteifenden Wirkung des Schichtverbunds bei höheren Schichtdicken folgen kann, allerdings steigt die Streuung mit steigender Schichtdicke an.

Zum Zwecke der Verzugsminimierung ist eine Vergrößerung der Substratdicke anzustreben (vgl. Abbildung 5.17). Je dicker das Substrat ist, desto steifer wird es und bietet so einen größeren Widerstand gegen plastische Verformungen. Dies widerspricht allerdings der Forderung nach einem möglichst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Verbundes, da hier eine möglichst geringe Substratdicke

gefordert ist (vgl. Abbildung 4.36). Somit kommt es zu einem Zielkonflikt zwischen einer niedrigen Wärmedehnung und einer Reduzierung der Verzüge. Hier gilt es, einen geeigneten Kompromiss zu finden.

Wärmenachbehandlungen stellen ein geeignetes Mittel in der Spannungsreduzierung dar, da durch Spannungsarmglühen in Anlehnung an Kapitel 3.3.2 der Verzug deutlich reduziert werden kann. Hierbei muss die optimale Dauer in Abhängigkeit der Schichtdicke des Invars ermittelt werden. Problematisch könnte sich im Einsatz als Formwerkzeug eine mögliche Begrenzung hinsichtlich der Größe aufgrund der zur Verfügung stehenden Öfen erweisen.

Die globale Betrachtung der Eigenspannungen und Verzüge erfolgte unabhängig von dezidierten Parametern über drei Ansätze: Es wurden eine analytische Berechnung der Erstarrungs- und Abkühlspannungen, eine mechanische Messung der Eigenspannungen über die Bohrlochmethode sowie eine numerische Simulation durchgeführt.

Die analytisch berechneten Eigenspannungen bestätigen die eingangs beschriebenen deutlich höheren Spannungswerte für den Einsatz von Pressluft als Prozessgas. Dabei liegen die Erstarrungsspannungen deutlich über den Abkühlspannungen, da bei ersteren die hohe Schmelztemperatur des Materials Invar als treibende Kraft wirkt. Formelmäßig äußern sich für Pressluft-gespritztes Invar der deutlich höhere Wärmeausdehnungskoeffizient und Elastizitätsmodul sowie die höhere Substrattemperatur negativ. Durch den Einsatz von Stickstoff sinkt die Partikeltemperatur, sodass die Temperaturdifferenz zur Substrattemperatur, welche eine treibende Größe in Hinblick auf die Erstarrungsspannungen ist, geringer wird. Für beide Prozessgase liegen die Abkühlspannungen im Druckbereich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Wärmeausdehnung der Schicht für beide Fälle kleiner ist als die des Substrats (vgl. Kapitel 3.3.1).

Der Vergleich der Bohrloch-Eigenspannungsmessung Stickstoff-gespritzter Proben mit den analytisch berechneten Werten zeigt leichte Abweichungen. Ein Vergleich mit den Pressluft-Proben konnte aufgrund der Sprödigkeit der Proben nicht erfolgen. Die gemessenen Eigenspannungswerte der Stickstoff-Proben liegen tendenziell etwas niedriger als die analytisch berechneten [79], [82], wobei Spannungsrelaxationsmechanismen, wie sie in Kapitel 3.3.2 beschrieben werden, stattgefunden haben können.

Die simulierten Eigenspannungswerte für Pressluft-gespritztes Invar liegen deutlich unter den analytisch ermittelten. Dies kann seine Ursache in den Verzügen der simulierten Proben haben, da die Eigenspannungen in plastische Verformungen umgewandelt wurden, wodurch es zu einem Abfall der Eigenspannungen bis zu dem

Wert der Streckgrenze kommt.

Für die Simulation hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Werte der Simulation auf Pressluft-gespritzte Proben zu beziehen. Hierbei sind die mechanischen und thermophysikalischen Kennwerte zwar weniger überzeugend, allerdings sind die Verzüge stärker ausgeprägt, sodass Tendenzen signifikanter ausfallen. Bezüglich der Spritztemperatur sowie der ermittelten Verzüge bestätigen die Simulationen im großen und ganzen die experimentellen Ergebnisse: Die simulierte quasi-stationäre Substrattemperatur beispielsweise liegt in der gleichen Bandbreite wie die in den Experimenten gemessenen (vgl. Abbildung 5.14).

Die als Referenz gespritzten Proben zeigen auch eine Verzugsausprägung, die durchaus in einem vergleichbaren Bereich liegt. Die aus den Zugspannungen resultierenden Verzüge treten in Form einer konkaven Durchbiegung relativ zur Schichtoberfläche auf, was die Zugspannungen in der Schicht bestätigt. Treibende Kraft dafür sind unter anderem die lateralen Temperaturgradienten, die während des Spritzens im Material vorherrschen (vgl. Abbildung 5.22), welche durch die Einspannung, an der eine Wärmeableitung stattfinden kann, sowie den mäanderförmigen Spritzverlauf begünstigt werden.

Abweichungen zwischen der Simulation und den Versuchen können beispielsweise aus der Annahme gleichmäßiger Schichtdicken in der numerischen Betrachtung resultieren. Dies trifft in der Realität aufgrund der Rauigkeit der Spritzschicht und Dickenschwankungen des Nickelsubstrats nicht zu. Die Rauigkeit der Schicht kann auch für die steigende Streuung der Verzüge mit steigender Schichtdicke verantwortlich sein. Insgesamt ist das Material aufgrund seines wenig homogenen Aufbaus anfällig für Ausreißer, wie beispielsweise an der Spannungsspitze von Probe V37 in der Bohrlochmessung erkannt werden kann. Die hohe Oberflächenrauigkeit führt zudem dazu, dass vor der Befestigung der DMS-Rosette mechanisch Material abgetragen werden muss, damit eine glatte Klebefläche entsteht. Dies stellt einen Eingriff in den Eigenspannungszustand dar und kann die Ergebnisse beeinflussen.

Da hohe Temperaturdifferenzen beim thermischen Spritzen nicht vermieden werden können, wurde ein besonderes Augenmerk auf die Messung und Reduzierung derselben gelegt. Dabei gilt, dass Temperaturmessungen während des thermischen Spritzens mittels Pyrometer mit Ungenauigkeiten behaftet sind, da sie auf der Auswertung des Planck'schen Strahlungsgesetzes beruhen. Dafür müssen die Strahlungsemissionskoeffizienten ε der Spritzpartikel bekannt sein. Diese Koeffizienten sind jedoch temperaturabhängig und ändern sich mit der Rauigkeit, dem Anteil an schmelzflüssigen Partikeln oder dem Oxidationsgehalt

der Schicht. Daher wird oftmals vorausgesetzt, dass es sich bei den Partikeln um sogenannte graue Strahler handelt, hierbei können allerdings Fehler entstehen, die in ungünstigen Fällen in der Größenordnung von 20% liegen können [172]. Ist der Emissionskoeffizient des Materials nicht bekannt, kann eine Kalibrierung des Pyrometers mit Hilfe eines Kontaktthermometers vorgenommen werden. Aber auch für diesen Fall ist es möglich, dass der Koeffizient während des Spritzens aufgrund einer Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Spritzschicht variiert. Für eine vergleichende Temperaturmessung thermisch gespritzter Invarschichten wird davon ausgegangen, dass über die pyrometrische Temperaturmessung trotzdem Tendenzen abgeleitet werden können.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass durch eine geeignete Temperaturführung während des Spritzens Verzüge in großem Ausmaß reduziert werden können. Dabei hat sich nicht nur eine generelle Verminderung der Temperatur beispielsweise durch den Einsatz von Kühlmethoden oder Stickstoff als Prozessgas als sehr wirksam erwiesen, auch eine Vermeidung von lateralen Temperaturgradienten durch die Anpassung der Spritztrajektorie zeigte große Wirkung. Durch eine zusätzliche Verminderung der Stromstärke wird der Massenstrom der ankommenden Partikel reduziert, was außerdem für eine Temperaturverminderung sorgt. Eine geringe Schichtdicke bzw. eine hohe Substratdicke begünstigen geringe Verzüge. Allerdings ist beides in der Anwendung für Laminiervorrichtungen nicht praktikabel, da für eine Verbundstabilität sowie einen geringen Wärmeausdehnungskoeffizient desselben die Schicht möglichst dick und das Substrat dünn sollte.

Schlussfolgernd lässt sich sagen, dass die Fertigung eines Werkzeugs über thermisches Spritzen von Invar auf ein Nickelsubstrat Stickstoff als Prozessgas, zusätzliche Kühlmethoden, eine geringe Stromstärke während des Prozesses sowie eine angepasste Spritztrajektorie erfordert, um die Verzüge auf ein Mindestmaß zu reduzieren.

Kapitel 6

Bewertung der Einsatztauglichkeit als CFK-Werkzeug

Neben den mechanischen und thermophysikalischen Kennwerten sowie den Verzugseigenschaften entscheiden letztendlich die Einsatzeigenschaften über die Praxistauglichkeit des Nickel-Invar-Verbunds. Dabei wurden die Korrosionsbeständigkeit und die Vakuumdichtheit betrachtet.

Bei der Fertigung eines größeren, dreidimensionalen Demonstrators wurden die in den vorherigen Ausführungen gewonnenen Erkenntnisse angewendet, um zu erkennen, ob die Ergebnisse hochskaliert werden können.

Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nach der Schätzwertmethode stellt den Bezug zu gängigen Werkzeugkonzepten in der Luftfahrt, insbesondere zu Invarformen und Nickelgalvanos, her und zeigt die Wettbewerbsfähigkeit des thermisch gespritzten Werkzeugverbunds auf.

6.1 Ermittlung der allgemeinen Praxistauglichkeit

Im Rahmen der Untersuchungen wurden neben dem Werkstoffverbund aus galvanisch Nickel und thermisch gespritztem Invar auch rein thermisch gespritzte - von dem Nickel abgelöste - Schichten untersucht, um das Potenzial hinsichtlich zukünftig gespritzter Formen abzuschätzen, die kein Substrat aufweisen, da ein Wegfall der Nickelschicht für eine Reduzierung der Produktionszeiten und -kosten sorgen würde.

6.1.1 Korrosionsbeständigkeit

Es wurde ermittelt, inwieweit sich der thermisch gespritzte Werkstoffverbund bzw. thermisch gespritztes Invar gegenüber etablierten Werkzeugmaterialien in feuchten Medien verhält. Im Produktionseinsatz besteht die Forderung, dass die Form längere Lagerungen in einer Umgebung mit hoher Luftfeuchte ohne irreversible Schäden übersteht und ein eventueller Rostbefall durch mechanisches Abtragen entfernbar ist.

Das Korrosionsverhalten thermisch gespritzter Schichten wird maßgeblich durch den Oxid- und Porengehalt beeinflusst, da beides die Korrosionsbeständigkeit verringert. Offene Poren erleichtern es korrosiven Medien in die Schicht einzudringen, während Oxide dafür sorgen, dass lokale galvanische Elemente in der Schicht erzeugt werden, welche eine Korrosion begünstigen. [68]

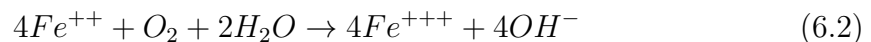
Nickel ist generell relativ korrosionsbeständig und zeigt nur in Säuren eine reduzierte Beständigkeit. Zudem weist Nickel ein höheres Standardpotenzial als Eisen auf, wodurch in dem Verbund nur beim Eisen nicht aber beim Nickel Korrosionserscheinungen auftreten. Zum besseren Verständnis soll im Folgenden kurz auf den Korrosionsmechanismus von Eisen eingegangen werden. [173]

Bei eisenhaltigen Werkstoffen ist Rostbildung der Hauptmechanismus der Korrosion. Die chemische Reaktion eines Eisenwerkstoffes mit seiner Umgebung setzt sich dabei aus zwei Teilreaktionen zusammen [57], [16]:

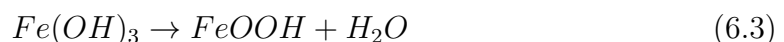
Bei der anodischen Teilreaktion geht Eisen in Lösung:



Hierdurch werden Elektronen für die Sauerstoffreaktion geliefert:



Durch die Abspaltung von Wasser entsteht der unlösliche Rost:



Da die Korrosion unter Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff bei Raumtemperatur langsam abläuft, wurde für die Untersuchungen ein Versuchsaufbau nach DIN EN ISO 9227 [174] genutzt. Die Salzsprühnebelprüfung wurde bei einer Temperatur von 35 °C mit einer Natriumchlorid-Konzentration von 50 g/l ± 5 g/l und einem pH-Wert von 6,5 bis 7,2 durchgeführt. Dafür wurde ein Versuchsstand der Firma Liebhich SBK 1000 A-RT genutzt, welcher in Abbildung 6.1 skizziert ist.

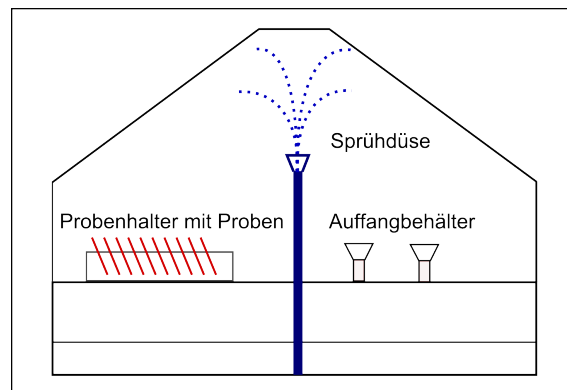


Abbildung 6.1: Schematische Abbildung der eingesetzten Salzsprühkammer

Tabelle 6.1: Parametertabelle für den Korrosionsversuch

Probe	Material, (Testseite)
1A, 1B	Galvanisch abgeschiedenes Nickel
2A, 2B, 2C	Invar Vollmaterial
3A, 3B	Baustahl 1.0037
4A, 4B	Warmarbeitsstahl 1.2311
5A	Nickel-Invar mit Randabdeckung, (Invar)
5B	Nickel-Invar mit Randabdeckung, (Nickel)
6A	Nickel-Invar ohne Randabdeckung, (Nickel)
6B	Nickel-Invar ohne Randabdeckung, (Invar)
7A, 7B	Invar Spritzschicht

Der Salznebel wird darin über Sprühdüsen homogen verteilt und kann sich so auf den Proben niederschlagen. Diese sind in einem Winkel von 20° fixiert, damit sich kein stehendes Wasser auf ihnen sammeln kann.

Getestet wurden die in Tabelle 6.1 aufgelisteten Materialien. Die Testseite bezeichnet dabei die dem Salzsprühnebel zugewandte Seite.

Der Nickel-Invar-Verbund wurde sowohl mit Randabdeckung (Proben 5A und 5B) in Form einer Maskierschicht als auch ohne (Proben 6A und 6B) getestet. Durch die Randabdeckung sollte eine direkte Verbindung von Nickel und Invar vermieden werden, damit die Eigenkorrosion der Metalle ohne einen galvanischen Kontakt durch den Elektrolyten erfasst werden konnte.

Für die qualitative Auswertung wurde jeweils nach 24 und 48 Stunden eine optische Sichtprüfung nach DIN EN ISO 10289 [175] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 zusammengefasst:

Die rein galvanisch abgeschiedene Nickelschicht (a) zeigt kaum Korrosionsspuren. Das Invar Vollmaterial (b) dagegen neigt deutlich zur Rotrostbildung, allerdings weniger als vergleichbare Stähle. Das Stahlblech S235JR (c) zeigt einen starken Rostbefall mit wellenförmigen Abschälungen. Ähnliches ist beim Warmarbeitsstahl 1.2311 (d) zu beobachten, wobei die Rostanwachsenden etwas geringer ausgeprägt

sind. Der Nickel-Invar-Verbund (e-h) dagegen zeigt nach 48 Stunden nur lokal Retrosterscheinungen. Die Nickel-Invar-Probe ohne Randabdeckung (g) zeigt trotz Kontakt der beiden Materialien kein erhöhtes Korrosionsverhalten. Auch der Randbereich ist ohne Schadstellen. Lokal lassen sich auf der Invarseite kleine Rotrostflecken finden. Das Nickelsubstrat wiederum ist frei von Korrosionserscheinungen. Die rein thermisch gespritzte Invarschicht (i) zeigt großflächige Korrosionsbildung, welche stärker ausgeprägt ist als die des Nickel-Invar-Verbunds.

Die Korrosionsprüfung ergibt, dass das Korrosionsverhalten des Nickel-Invar-Verbunds durchaus mit gängigen Formmaterialien - vor allem Stählen - vergleichbar oder sogar besser ist, womit dies keinen limitierenden Faktor in seiner Eignung als Laminiervorrichtung darstellt.

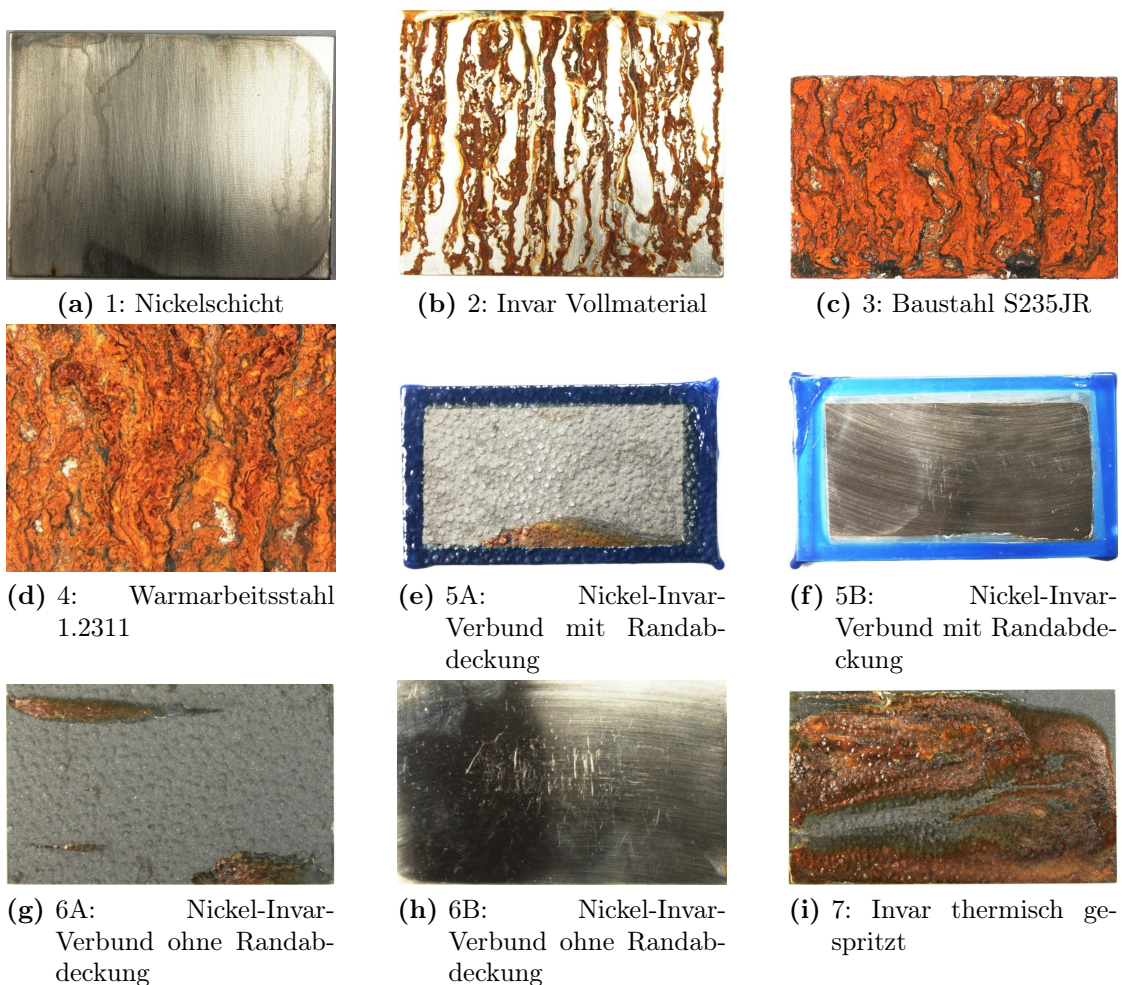


Abbildung 6.2: Korrosion der Proben nach 48 Stunden Expositionszeit [156]

6.1.2 Vakuumdichtheit

Eine ausreichende Vakuumdichtheit ist eine Festforderung an Laminiervorrichtungen in der CFK-Produktion. Um generell die Vakuumdichtheit des gesamten Laminataufbaus nach Abbildung 2.2 nachzuweisen, sollte dieser nach der Vakuumbeaufschlagung einen Druckanstieg kleiner 20 mbar/h aufweisen. Da bei dieser Anforderung neben dem eigentlichen Werkzeug auch die Vakuumfolie und die Verbindungsflächen in die Betrachtung einbezogen werden, soll bei dem Versuch mit den thermisch gespritzten Invar-Proben ein Druckanstieg von 5 mbar/h nicht überschritten werden. Es wurde untersucht, ob der Verbund aus Nickel und Invar trotz seiner geringen Wandstärke vakuumdicht ist oder ob Poren oder Risse im Material Luftdurchlässigkeiten verursachen. Als Referenz wurde zudem eine rein thermisch gespritzte Schicht untersucht.

Für den Vakuumaufbau aus Abbildung 6.3 wurde eine Vakuumpumpe vom Typ Oerlikon Leybold D 25 BCS mit einem 750 W Elektromotor und einem Saugvermögen von $26 \text{ m}^3/\text{h}$ bei einem Enddruck von kleiner 2×10^{-3} mbar verwendet. Die Proben wiesen eine Abmessung von $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ bei einer Invarschichtdicke von 3,5 mm auf. Nach dem Anschließen der Probe an die Vakuumpumpe wurde sie evakuiert und im Anschluss daran über den Drucksensor der Druckanstieg im Probenvolumen gemessen.

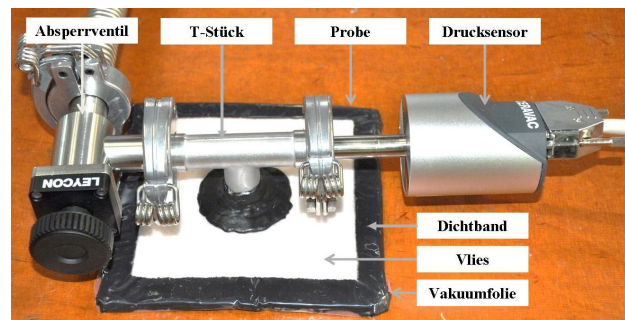


Abbildung 6.3: Vakuumversuchsaufbau des Nickel-Invar-Verbunds [156]

Dieser ist in Abbildung 6.4 exemplarisch an einem Invar-Nickel-Verbund sowie einer rein thermisch gespritzten Invarschicht über die Zeit dargestellt. Der Druckanstieg des Probenvolumens bestehend aus der Probe mit dazugehörigem Vakuumaufbau wurde mit geschlossenem Absperrentil gemessen. Zur Veranschaulichung ist der Solldruckanstieg, welcher nicht überschritten werden darf, zusätzlich aufgetragen. Der Anfangsdruck des Nickel-Invar-Verbunds beträgt demnach 0,35 mbar und der Enddruck 12,84 mbar, was einer durchschnittlichen Zunahme von 3,12 mbar/h ent-

spricht. Die Forderungen nach einer ausreichenden Vakuumdichtheit werden durch den Verbund aus Nickel und Invar daher erfüllt. Dies gilt nicht für die reine Spritzschicht: Hier beträgt der Druckanstieg 5100 mbar/h und der Wert von 200 mbar wurde bereits nach 140 s überschritten.

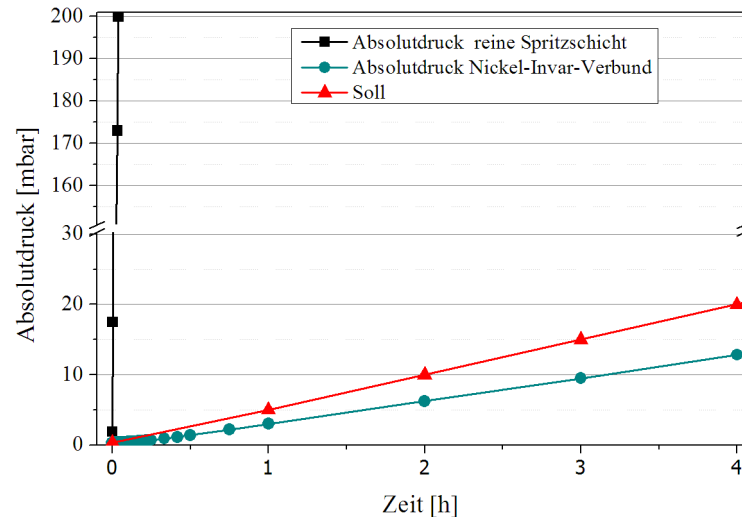


Abbildung 6.4: Innendruckanstieg des Werkstoffverbunds sowie von TS Invar gegenüber dem geforderten Solldruck [156]

6.2 Fertigung des Demonstrators

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse fließen schließlich in die Fertigung des Demonstrators ein, der den Transfer von kleinen und ebenen Proben in eine größere und dreidimensionale Geometrie aufzeigt sowie die generelle Machbarkeit des gesamten Konzepts unter Beweis stellt.

In Anlehnung an den Autoklavenaufbau aus Abbildung 2.8 wurde dafür in Zusammenarbeit mit Eurocopter Deutschland eine Laminiervorrichtung definiert, welche ihre Einsatztauglichkeit bei der Abformung eines Bauteils in einem Standard-Autoklavprozess beweisen sollte.

Bei der Festlegung der Bauteilgeometrie wurde eine generische Konstruktion gewählt, die durch enge Radien und den damit verbundenen Schwierigkeiten beim Entformen die Problematik einer unpassenden Wärmedehnung zwischen Bauteil und Werkzeug abbilden würde. Gleichzeitig musste auf eine spritzgerechte Gestaltung geachtet werden, da der Spritzroboter zu scharfe Übergänge nicht bewältigen kann. Für die spätere Befestigung des Hinterbaus wurden fünf Vorrichtungen mit Innengewinde genutzt, welche im Nickelsulfamatbad eingalvanisiert und später überspritzt

wurden. Mittels der Gewinde konnte so nach dem thermischen Beschichten ein Stahlrahmen, welcher als Hinterbau versteifend auf die Form wirkt, befestigt werden. Aus den von Eurocopter Deutschland erstellten CAD-Daten der Bauteilgeometrie wurde ein PUR-Badmodell gefertigt, welches für die galvanische Beschichtung mit Nickel der Schichtdicke 0,8 mm durch die Firma Fichtner & Schicht GmbH genutzt wurde. Nach der galvanischen Beschichtung wurde das Nickelsubstrat nach Standardparametern vorbehandelt. Der Spritzablauf wurde wie in Abbildung 6.5 gezeigt durchgeführt. Hierbei verfuhr die sich auf dem Roboter befindliche Spritzpistole translatorisch vom Mittelpunkt nach außen, während die Planscheibe mit einer definierten konstanten Geschwindigkeit rotierte. Auf diese Art wurde ein gleichmäßiger und rotationssymmetrischer Schichtaufbau gewährleistet. Für ein optimales Schichtergebnis wurde die Spritzpistole derart programmiert, dass sie sich der Oberflächenkontur anpasste, sodass immer in einem Winkel von 90° zur Oberfläche gespritzt wurde. Über eine Luftkühlung mittels zweier Düsen wurde die Temperatur auf einem niedrigen Niveau gehalten. Eine Temperaturmessung erfolgte von der Vorderseite.

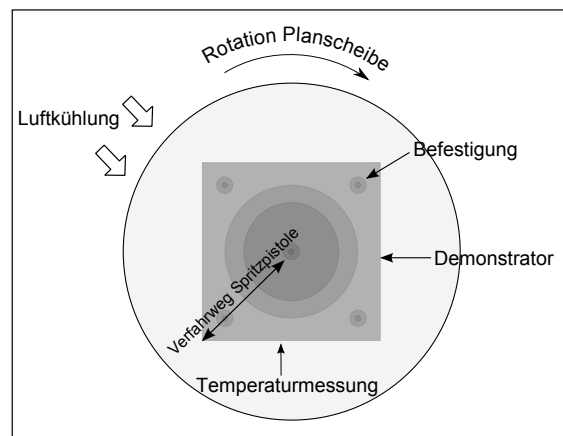


Abbildung 6.5: Prinzipskizze der Demonstratorfertigung

Abbildung 6.6 zeigt den rotierenden Demonstrator während der beschichtungstechnischen Fertigung. Dabei gelang der Auftrag einer Schichtdicke von ca. 3 mm, ohne dass es während des Prozesses zu Ablösungen oder sichtbaren Verzügen kam. Die Spritztemperatur lag dabei durch die Rotation der Planscheibe sowie den Einsatz von Pressluftkühlung unter 70°C .

Abbildung 6.7 verdeutlicht das spritztechnische Resultat aus Sicht der Verzüge. Für die Geometrievermessung wurde der Demonstrator von dem Badmodell entfernt, um ein Bild der Verzerrungen zu erhalten. Beim Ablösen kam es zu einem leichten Hochbiegen an den Ecken der ebenen Fläche sowie einer geringen Verzerrung besonders an großen Radien des Formwerkzeugs. Die dürften aber die Integrität des Bauteils nicht beeinträchtigt.

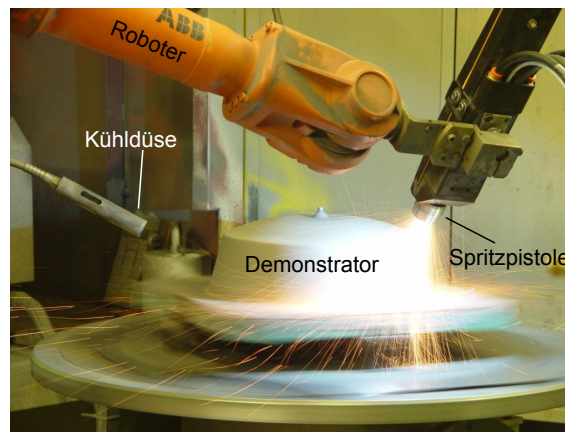


Abbildung 6.6: Beschichtung des Demonstrators mittels Lichtbogenspritzens

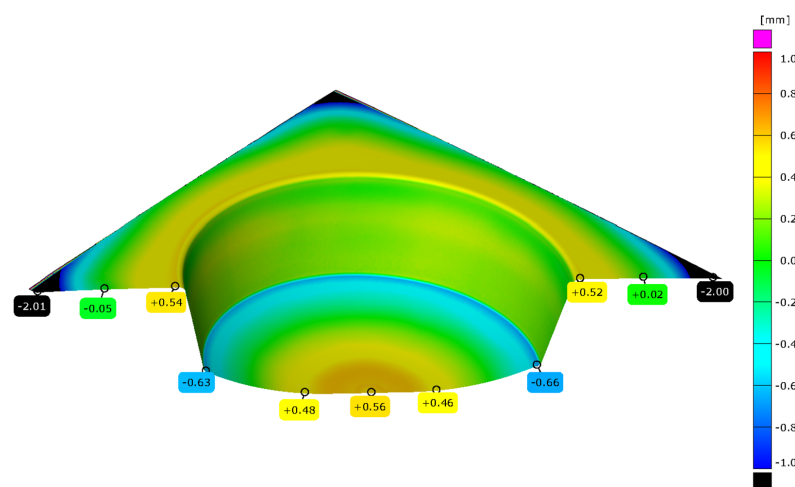


Abbildung 6.7: Verzug des Demonstrators gegenüber der Sollgeometrie
(Quelle: Eurocopter)

Die Anbringung des versteifenden Hinterbaus sowie die Fertigung eines CFK-Probeteils in der so entstandenen Form erfolgte durch Eurocopter Deutschland. Für das Probeteil wurde in der eingetrennten Form ein Laminataufbau für die Autoklavfertigung in Anlehnung an Abbildung 2.2 erstellt. Das Aushärten des Bauteils erfolgte planmäßig und es konnte ein intaktes Bauteil mit guter Oberflächenqualität entformt werden. Dabei wurde das Bauteil mit einem in der Industriestandardmäßig verwendeten Verfahren unter einem Druck von 5 bar bei 180 °C mit einer Haltezeit von 2 Stunden unter Anlegung eines Vakuums von 0,5 bar ausgehärtet. Das Bauteil wies einen symmetrischen Lagenaufbau bestehend aus +45° / -45° sowie 0°/90° Lagen auf, die mit einem Zwischenkompaktierungsschritt in die Form eingelegt wurden. Auch nach ihrem ersten Einsatz (siehe Abbildung 6.8) wies die Laminiervorrichtung keine Schädigungen in Form von Rissen, Delamination der Schicht oder gravierenden Verzügen auf.



(a) Laminiervorrichtung mit Hinterbau



(b) Entformtes Bauteil

Abbildung 6.8: Laminiervorrichtung nach der Aushärtung eines Bauteils

6.3 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Da es sich bei Laminiervorrichtungen für die CFK-Produktion um sogenannte Sonderwerkzeuge handelt, welche für jede Bauteilgeometrie speziell angefertigt werden müssen, ist eine degressive und somit ausgleichende Kostenverteilung, wie sie im Serienbau möglich wäre, nicht zielführend. Aus diesem Grund wird zumeist nach Schätzwertmethoden gearbeitet.

Wichtige Einflussparameter auf die Gesamtkosten eines Sonderwerkzeugs sind:

- Qualitätsanforderungen
- Fertigungskosten (inkl. Rüstkosten)
- Materialkosten
- Werkzeugkosten

Die Gesamtkosten setzen sich dabei näherungsweise nach Abbildung 6.9 zusammen, welche die Kostenverteilung eines typischen Werkzeugs im Formenbau zeigt.

Der Aufwand zur Herstellung eines Formwerkzeuges ist stark abhängig von dessen Größe, Komplexität und Standzeit und kann nur schwer verallgemeinert werden. Auch in der vorliegenden Arbeit soll daher bei der Betrachtung der Wirtschaftlichkeit unterschiedlicher Werkzeugkonzepte nach der Schätzwertmethodik vorgegangen werden, da gesicherte Daten für die einzelnen Fertigungsverfahren nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen. [9]

Für Galvanoformen inklusive Konstruktion und Badmodell werden in Anlehnung an Schätzwerte aus der industriellen Fertigung ca. 10.000 Euro pro Quadratmeter veranschlagt. Dabei sind die geringen Abscheideraten des Nickelelektrolyten im Falle der Galvanoformen wirtschaftlich nachteilig zu bewerten, da sie zu einer langen Herstelldauer der Formschalen führt. Zudem ist die Reparaturfähigkeit

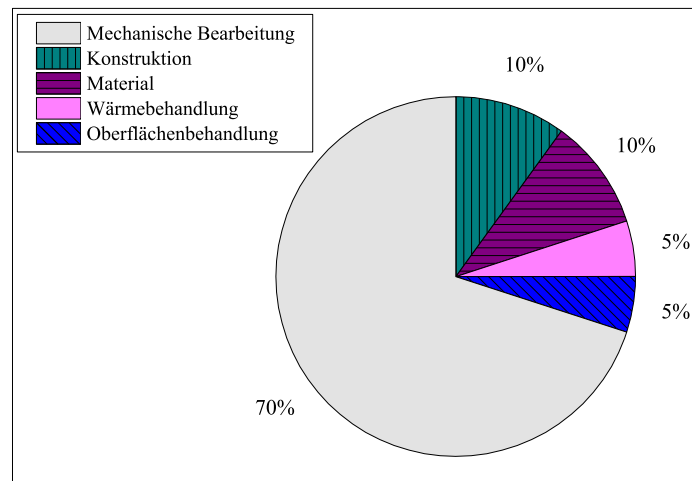


Abbildung 6.9: Kostenverteilung für die Herstellung eines Werkzeugs nach [176]

der Nickelschalen insofern eingeschränkt, da zu Reparaturzwecken oftmals im galvanischen Bad nachgalvanisiert werden muss.

Für Invarfertigungsmittel können ca. 25.000 Euro pro Quadratmeter angenommen werden. Diese deutlich höheren Kosten sind vor allem auf die hohen Materialpreise von Invar bei schlechter Verfügbarkeit großer Mengen auf dem Weltmarkt als auch auf seine schwierige Bearbeitbarkeit zurückzuführen. Die Standzeiten der beiden Formkonzepte sind dagegen gleichwertig.

Den unterschiedlichen Werkzeugkonzepten liegen ebenso divergierende Anlagenkonzepte und damit -kosten zugrunde: Für gefräste Invarwerkzeuge wird eine großvolumige CNC-Fräsmaschine benötigt, für Galvanowerkzeuge ein entsprechendes galvanisches Bad mit einem geeigneten Elektrolyten, während das thermisch gespritzte Werkzeug neben dem galvanischen Bad für das Nickelmodell einen Spritzroboter sowie eine Lichtbogenspritzanlage erfordert. Je nach Automatisierungsgrad können die Kosten durchaus variieren und gehen dabei nicht in die Herstellungskosten ein.

Im Folgenden sollen die Herstellungskosten eines auf ein Nickel-Badmodell thermisch gespritzten Invar-Werkzeugs im Detail betrachtet werden. Dabei fließen Materialkosten (Draht, Prozessgas), Arbeitskosten und die Kosten des Badmodells in die Berechnung mit ein. Tabelle 6.2 fasst die im Vorfeld ermittelten benötigten Kennwerte für ein Werkzeug mit einer Fläche von einem Quadratmeter zusammen. Die Auswahl des Prozessgases hat dabei einen großen Einfluss auf die Produktionskosten. So ist Stickstoff im Vergleich zu Pressluft um den Faktor fünf teurer [118]. Da allerdings die mechanischen, thermophysikalischen und Verzugs-Kennwerte Stickstoff-gespritzter Proben denen mit Pressluft gespritzten deutlich überlegen

Tabelle 6.2: Kennwerte und Formelzeichen für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Parameter	Formelzeichen	Wert
Drahtdichte	ρ_D	8,1 g/cm ³
Beschichtungsfläche	A_{TS}	1 m ²
Schichtdicke	s_{TS}	3 mm
Spritzfaktor	η	1,15
Drahtkosten	K_D	40 €/kg
Drahtquerschnitt	A_D	2,01 mm ²
Drahtdurchsatz	v_D	2,5 m/min
Gasvolumenstrom	\dot{V}_N	1,26 m ³ /min
Prozessgaskosten	K_N	1,1 €/m ³
Arbeiterstundensatz	K_A	60 €/h
Sicherheitsfaktor	S_f	1,1
Urmodellkosten	K_U	1500 €
Abscheidekosten	K_G	4000 €

sind, wird für die Berechnung dennoch das Prozessgas Stickstoff gewählt.

Für die Materialkosten wird die Masse des verarbeiteten Drahts benötigt. Dieser setzt sich aus seiner Dichte ρ_D und dem aufgespritzten Volumen V_D zusammen. Das Volumen besteht aus der Invar-Schichtdicke s_{TS} auf der Schichtfläche A_{TS} und wird durch einen Spritzfaktor η , welcher den Overspay sowie Porenbildung berücksichtigt, bereinigt. Die **Drahtkosten** $K_{D,ges}$ ergeben sich dann in Abhängigkeit von der Drahtmasse m_D und dem Drahtpreis K_D zu:

$$m_D = \rho_D \cdot V_D = \rho_D \cdot \eta \cdot A_{TS} \cdot s_{TS} = 28 \text{ kg} \quad (6.4)$$

$$K_{D,ges} = m_D \cdot K_D = 1120 \text{ €} \quad (6.5)$$

Die **Prozessgaskosten** $K_{N,ges}$ ergeben sich aus dem in der Prozessdauer t_P benötigten Prozessgasvolumen V_N und dem Prozessgaspreis K_N . Die Prozessdauer kann dabei über das verspritzte Drahtvolumen V_D , dem Drahtquerschnitt A_D und dem Drahtdurchsatz v_D ermittelt werden:

$$t_P = \frac{V_D}{A_D \cdot v_D} = 11,7 \text{ h} \quad (6.6)$$

$$V_N = \dot{V}_N \cdot t_P = 885 \text{ m}^3 \quad (6.7)$$

$$K_{N,ges} = V_N \cdot K_N = 973 \text{ €} \quad (6.8)$$

Auch die **Arbeitskosten** $K_{A,ges}$ sind primär abhängig von der Prozessdauer t_P und dem durchschnittlichen Stundensatz eines Arbeiters K_A . Dabei deckt ein Si-

cherheitsfaktor S_f weitere Kosten, welche durch die Vorbehandlung, Rüstzeiten, Roboterprogrammierung etc. entstehen, ab:

$$K_{A,ges} = t_P \cdot K_A \cdot S_F = 773 \text{ €} \quad (6.9)$$

Die **Gesamtkosten** K_{GES} ergeben sich schließlich aus den Kosten für die thermisch gespritzte Beschichtung K_{TS} (als Summe aus Draht-, Stickstoff- und Arbeitskosten) zuzüglich dem Nickel-Vormodell, welches aus dem Urmodell K_U sowie den Kosten für die galvanische Abscheidung K_G besteht:

$$K_{GES} = K_{TS} + (K_U + K_G) \quad (6.10)$$

$$= (K_D + K_N + K_A) + (K_U + K_G) = 8366 \text{ €} \quad (6.11)$$

Abbildung 6.10 zeigt die abgeschätzte Kostenverteilung bei der Herstellung des Formenverbunds. Es wird deutlich, dass der eigentliche Beschichtungsprozess nur zu einem Drittel zu den Gesamtkosten beiträgt, während auf die vorherige Herstellung des Nickelmodells fast die Hälfte der Fertigungskosten entfallen.

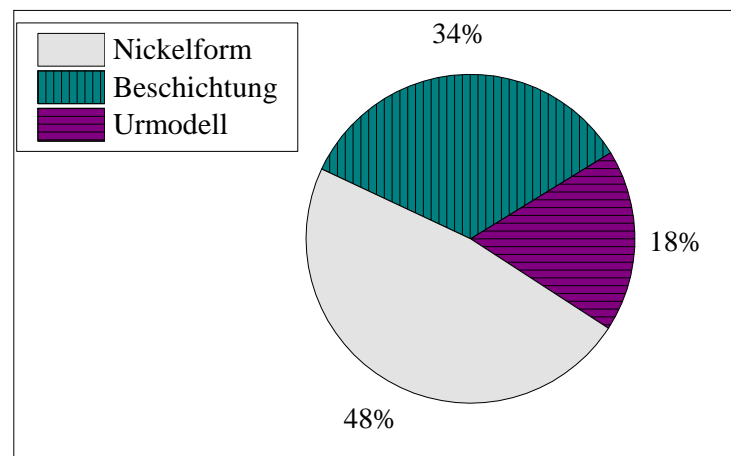


Abbildung 6.10: Kostenverteilung bei der Fertigung der Nickel-Invar-Form

Abbildung 6.11 stellt abschließend einen Vergleich der eingangs angesprochenen Werkzeugkonzepte dar. Es ist zu erkennen, dass die Kosten für den thermisch gespritzten Werkstoffverbund nur ein Drittel der Kosten für ein Invar-Fertigungsmittel betragen. Wirtschaftlich positiv hervorzuheben sind zudem die verhältnismäßig niedrigen Investitionskosten, welche für eine Lichtbogenspritzanlage anfallen. Gegenüber galvanisch abgeschiedenen Werkzeugen ist der Kostenvorteil nicht so deutlich, hier äußert sich aber die um 75% reduzierte Herstdauer durchaus positiv.

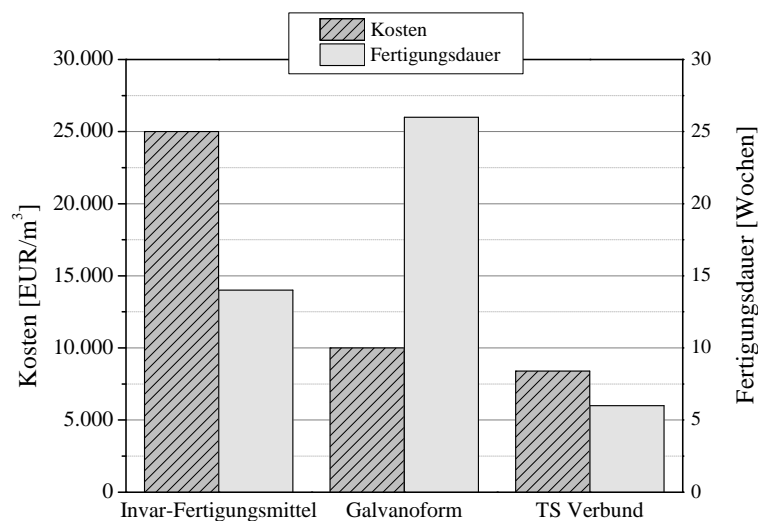


Abbildung 6.11: Vergleich der Kosten und Herstelldauer unterschiedlicher Werkzeugkonzepte

6.4 Diskussion und Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Einsatzanalyse für den Verbund aus Nickel und thermisch gespritztem Invar fallen positiv aus. Die Korrosionseigenschaften sind vergleichbar mit gängigen Werkzeugmaterialien, die Vakuumdichtheit ist durch das galvanisch abgeschiedene Nickel gegeben und die Fertigung eines aufskalierten Demonstrators gelang erfolgreich. Die Fertigung ist aus wirtschaftlichen und zeitlichen Aspekten zudem positiv zu bewerten.

Insgesamt zeigt der thermisch gespritzte Verbund nur wenig Rostbefall (vgl. Abbildung 6.2). Besonders Nickel ist sehr rostbeständig, was auch auf die gute Korrosionsbeständigkeit des Nickels gegenüber basischen und neutralen Medien zurückzuführen ist. Die höhere Rotrostneigung des Invars resultiert aus dem hohen Eisenanteil in der Legierung, der zur Bildung von Eisen(III)oxid führt, dabei wird der Rostbefall allerdings durch in der Legierung enthaltenen Nickel verzögert. Dies wird von Friend [173] bestätigt, der beschleunigte Korrosionsraten mit sinkendem Nickelanteil in Nickellegierungen festgestellt hat. Rostreiche Bereiche im thermisch gespritzten Invar sprechen für Fehlstellen in der Spritzschicht, an denen das Wasser eindringen kann. Je mehr Poren miteinander verbunden sind, desto weiter kann das korrosive Medium eindringen. Zudem läuft das Kondensat auf der rauen Spritzschicht nicht so leicht ab, was für eine größere Ausbreitung der korrodierten Bereiche sorgt. Für den Fall einer rein thermisch gespritzten Schicht gilt zudem, dass die Probe mit ihrer offenen Porosität beidseitig dem Salzsprühnebel ausgesetzt ist, sodass sich rostende Bereiche über die gesamte Dicke auf der Vorder- und

Rückseite verteilen können.

Es sollte bei der Fertigung daher darauf geachtet werden, dass eine möglichst dichte und damit porenarme Schicht gespritzt wird, so dass das Eindringen korrosiver Medien vermieden wird. Grundsätzlich kann es zudem von Vorteil sein, Oxidanhäufungen zu minimieren, um die damit verbundene Porenbildung sowie lokale galvanische Elemente zu vermeiden. Sollte es im Betrieb in einer sehr feuchten Umgebung kommen, so bestünde zudem die Möglichkeit die Oberfläche zu versiegeln und einem Eindringen von korrosiven Medien entgegenzuwirken.

Ein Verbund aus thermisch gespritztem Invar sowie galvanisch abgeschiedenem Nickel erfüllt die Anforderungen hinsichtlich der Vakuumdichtheit gänzlich (vgl. Abbildung 6.4) und kann somit diesbezüglich uneingeschränkt für die CFK-Fertigung genutzt werden.

Da die thermisch gespritzte Schicht nicht vakuumdicht ist, kann daraus geschlossen werden, dass es sich bei der in Kapitel 4.3 beschriebenen Porosität um Fehlstellen handelt, welche sich über die gesamte Schichtdicke verteilen und miteinander verbunden sind. So kann auf die vakuumdichte Nickelschicht oder eine vergleichbare Schicht, welche über ähnliche Oberflächenqualitäten verfügt, derzeit nicht verzichtet werden. Dieser Bereich bietet somit noch Forschungsbedarf, um eine rein thermisch gespritzte Schicht einsetzen zu können. Zwischenlösungen könnten zum Beispiel Versiegelungen darstellen, welche nach dem Spritzprozess aufgebracht werden. Dies zieht allerdings einen höheren Fertigungsaufwand nach sich.

Die in den Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse fließen schließlich in die Fertigung eines Demonstrators ein. Mit der Technologie des Lichtbogenspritzens wurde eine relativ dicke Invarschicht ohne Ablösungen oder Rissbildung auf ein dünnes Nickelsubstrat aufgebracht und ein Bauteil konnte in einem Standardautoklavverfahren unter Erfüllung aller Qualitätsanforderungen in der Vorrichtung abgeformt werden. Dabei zeigte die Demonstratorfertigung Herausforderungen auf, die beim Aufskalieren von ebenen Proben in eine größere, dreidimensionale Laminiervorrichtung entstehen: Tendenziell ist die Lichtbogenspritztechnik zwar sehr gut für große Bauteile einsetzbar, allerdings wird die Roboterprogrammierung deutlich komplexer und es kann sich als sinnvoll erweisen, bei großen und integralen Bauteilen die Geometriedaten über eine CAD-Schnittstelle zu übermitteln. Aus den Verzugsresultaten des Demonstrators ist außerdem ersichtlich, dass ein gleichmäßiger Materialauftrag mit einer konstanten Schichtdicke von großer Wichtigkeit ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Abweichungen der Form von der Sollgeometrie auf eine variable Schichtdicke zurückzuführen ist. Aus diesem Grund sind vor allem Stellen mit hoher Schichtdicke (der Mittelpunkt der Form sowie

Bereiche mit großen Radien) sowie Orte mit einer besonders geringen Schichtdicke (die vier Ecken) relativ zur Sollgeometrie verschoben. Dies hat seine Ursache in den unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der beiden Materialien und dem daraus resultierenden Verbund-Wärmeausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit der Schichtdicke (vgl. Abbildung 4.36). Um weitere Verzüge zu vermeiden, ist neben einer geeigneten Spritztrajektorie zudem auf eine optimale Kühlstrategie zu achten.

Eine vollständige Vermeidung von Verzügen ist nach derzeitigem Stand mit der gewählten Materialkombination bei der eingesetzten Technologie nicht zu erreichen. Aus diesem Grund sollte eine Form während des Beschichtungsvorgangs auf dem Badmodell verbleiben, da es dem Werkzeug Steifigkeit verleiht. Zudem kann es sich als hilfreich erweisen, den Hinterbau schon vor dem Ablösen des Badmodells zu befestigen, um so die Konturtreue zu gewährleisten.

Für eine Reduzierung der Beschichtungskosten kann sich ein gesteigerter Automatisierungsgrad als vorteilhaft erweisen. Denn gerade bei komplexen Bauteilen nehmen die Rüstzeiten für den Spritzroboter einen Großteil der Spritzzeit ein. Neueste Entwicklungen [177], [178] tendieren daher zu automatisch generierten Trajektorien, die eine Handprogrammierung überflüssig machen.

Aus wirtschaftlicher Sicht ist der thermisch gespritzte Werkzeugverbund durchaus positiv zu bewerten: Die Herstellungskosten liegen im betrachteten Fall um zwei Drittel niedriger im Vergleich zu einer gefrästen Invarform. Wimpenny [51] sieht beim Vergleich einer thermisch beschichteten Form gegenüber gefrästen Invarformen eine Kostenersparnis von 37%. Hierfür fertigte er CFK-Formen mit einem Verschleißschutz aus Invar mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Zu berücksichtigen ist für den thermisch gespritzten Verbund außerdem, dass die Energiekosten während der CFK-Bauteilfertigung verringert werden können aufgrund der reduzierten thermischen Masse des Werkzeugs.

Im Vergleich mit Galvanoformen fällt die Kostenreduktion weniger signifikant aus, hier macht sich eher die deutlich verringerte Herstelldauer bemerkbar. Auffallend an dem vorgestellten Konzept ist, dass die Kosten für das mit Nickel beschichtete Vormodell fast die Hälfte der Produktionskosten ausmacht. Es würde sich daher auch aus finanziellen Gründen lohnen, auf diesen Fertigungsschritt verzichten zu können.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Die CFK-Fertigung rückt in immer mehr Branchen in den Fokus und erfährt dabei eine schrittweise Annäherungen an die Serienfertigung. Dieser Trend bedingt die Forderung nach neuen und innovativen Formkonzepten. Diese Laminiervorrichtungen müssen sich durch eine schnelle und kostengünstige Fertigung auszeichnen und zusätzlich den Anforderungen nach einer hohen Lebensdauer, einer optimalen Oberflächenqualität, Vakuumdichtheit sowie einer möglichst niedrigen Wärmedehnung genügen.

Gängige Formkonzepte in der Luftfahrt für die Herstellung großer, integraler und komplexer Bauteile sind beispielsweise gefräste oder gegossene Invarformen oder über einen galvanischen Prozess gefertigte Nickelformen. Aber auch die Formmaterialien Stahl, Aluminium oder CFK kommen zum Einsatz. Die unterschiedlichen Konzepte erfahren jedoch aufgrund langer Herstellzeiten, hoher Produktionskosten oder ungenügender mechanischer und thermophysikalischer Eigenschaften Einschränkungen.

Anstrengungen der letzten Jahre, den thermischen Spritzprozess als Herstellungsverfahren für Formwerkzeuge zu etablieren, waren bislang nur von mäßigem Erfolg. Die Ursachen hierfür liegen meist in der Verwendung niedrigschmelzender Spritzlegierungen, die nachteilige mechanische Eigenschaften mit sich bringen, was zu einer verkürzten Lebensdauer der resultierenden Formen führt. Die Resultate mit höher schmelzenden Spritzlegierungen wurden durch mangelnde Vakuumdichtheit und Oberflächenqualität sowie Verzüge beeinträchtigt, sodass eine Einsatztauglichkeit nicht erreicht werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Berücksichtigung der an Formwerkzeuge gestellten Anforderungen eine alternative Fertigungsmöglichkeit für Laminiervorrichtungen in der CFK-Produktion untersucht. Dabei wurde in Anlehnung an gängige Herstellprozesse für Galvanoformen in kurzer Zeit eine sehr dünne Nickelschicht auf ein Urmodell abgeschieden und diese im Anschluss daran mit Invar thermisch hinterspritzt. Dabei sollten die Oberflächengüte und Vakuumdichtheit des Nickelblechs mit der niedrigen Wärmedehnung der Invarspritzschicht über das wirtschaftlich vorteilhafte Lichtbogenspritzverfahren miteinander kombiniert werden. Hierbei können prozessbedingt hohe Auftragsraten und damit kurze Fertigungszyklen erreicht werden. Begleitet werden diese positiven Eigenschaften von einer Veränderung der Schichteigenschaften sowie abweichenden mechanischen und thermophysikalischen Kennwerten im Vergleich zum Vollmaterial. Zudem können thermisch induzierte Verzüge bei diesem Verfahren nicht vollständig vermieden werden.

Ziel der Arbeit war daher die Untersuchung und Optimierung der mechanischen und thermophysikalischen Schichteigenschaften sowie der verzugsbedingten Verbundeigenschaften im Hinblick auf die zu erfüllenden Anforderungen. Die Experimente zur Einsatztauglichkeit sowie die Fertigung eines Demonstrators zur Herstellung eines CFK-Bauteils vervollständigen die Untersuchungen, die in einer wirtschaftlichen Betrachtung ergänzend diskutiert wurden.

Es hat sich gezeigt, dass durch Prozessanpassungen die Schichtkennwerte bei gleichzeitiger Reduzierung der Verzugsentwicklung optimiert werden können.

Die Veränderung der mechanischen und thermophysikalischen Eigenschaften von lichtbogengespritztem Invar beruht maßgeblich auf einer gegenüber Invar Vollmaterial abweichenden Schichtmorphologie, die von der Temperatur und Geschwindigkeit der auftreffenden Partikel abhängt. Wesentliche Einflussgrößen stellen hierbei der Oxidgehalt, der Porengehalt sowie die Adhäsion und Kohäsion der Partikel dar. Diese beeinflussen die Härte, statische Festigkeit, Schichthftung, Wärmeausdehnung und Wärmeleitfähigkeit des thermisch gespritzten Invars.

Die gezielte Einstellung der Schichteigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Variation der Primärparameter wie Prozessgas, Prozessgasdruck, Spritzabstand oder Stromstärke vorgenommen. Eine niedrige Wärmedehnung, die Schlüsselgröße des Materials Invar, konnte hierbei maßgeblich durch den Einsatz von Stickstoff als Prozessgas erreicht werden, welches gleichermaßen eine homogenere sowie poren- und oxidarme Schicht begünstigt. Dieser Sachverhalt wirkt sich ebenso positiv auf die mechanischen Kennwerte aus.

Prozessbedingten thermisch induzierten Verzügen kann durch eine angepasste Prozessführung begegnet werden, wobei Verzüge nicht vollständig vermieden werden können. Hierbei äußern sich vor allem eine veränderte Spritztrajektorie unter Vermeidung hoher lateraler Temperaturgradienten sowie eine generelle Reduzierung der Spritz- und Substrattemperatur positiv.

Letzteres kann durch den Einsatz von Stickstoff sowie durch unterschiedliche Kühlmethoden erreicht werden. Wichtiger in diesem Zusammenhang ist jedoch die Anpassung des Verfahrenswegs der Spritzpistole, sodass die Probe nicht mäanderförmig sondern kreuzweise beschichtet wird und die Ausbildung hoher Temperaturgradienten vermieden wird.

Es zeigt sich zudem, dass sich Eigenspannungsmessungen aufgrund des heterogenen Materialaufbaus schwierig gestalten, eine numerische Simulation aber durchaus überzeugende Ergebnisse liefert.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Einsatzeigenschaften Korrosionsbeständigkeit und Vakuumdichtheit keine Einschränkungen für die Anwendung als Formwerkzeug darstellen. Das Korrosionsverhalten ist besser als bei vergleichbaren Formmaterialien und die Forderung nach Vakuumdichtheit wird durch die Verwendung des galvanisch abgeschiedenen Nickelblechs erfüllt.

Ein Demonstrator, der unter Beachtung der vorher gewonnenen Ergebnisse gefertigt wurde, stellte die generelle Eignung des vorgestellten Formkonzepts unter Beweis. Die Verzüge der Formschale blieben hierbei sehr gering, sodass ein in Anlehnung an gängige Luftfahrtprozesse in der Form gefertigtes Bauteil ohne Verzerrungen und Beschädigungen entformt werden konnte und dabei eine exzellente Oberflächenqualität aufwies.

Dieser positive Abschluss der vorliegenden Untersuchungen kann als erster Ansatz für einen alternativen Formenbau in der wachsenden CFK-Industrie gesehen werden und kann die Basis nachfolgender Untersuchungen in diesem Sektor darstellen.

Die Verringerung der Oxidationsneigung stellt auch weiterhin ein signifikantes Forschungspotenzial dar, da sie ursächlich für die globale Verschlechterung der Eigenschaften ist. Untersuchungen für Teile mit beschränkten Baumaßen könnten hierfür beispielsweise unter Vakuum stattfinden.

Das Ziel weiterführender Forschungen könnte außerdem die Optimierung hinsichtlich eines einschichtigen Formenaufbaus unter Verzicht auf eine Nickelstruktur darstellen. Derzeitige Herausforderungen stellen hierbei die Oberflächengüte sowie die Vakuumdichtheit dar.

Insgesamt stellt der Lichtbogenspritzprozess potenziell eine kostengünstige Alternative für die schnelle Fertigung eines Werkzeugs für die CFK-Produktion dar, was zudem in einer Wirtschaftlichkeitsbetrachtung nachgewiesen werden konnte. Darüber hinaus eignet sich das Verfahren unter Einsatz eines Spritzroboters für einen hohen Automatisierungsgrad, sodass eine enge Verknüpfung von Konstruktion/Entwicklung und Produktion gegeben sein kann. Die Spritztrajektorie könnte so in Anlehnung an einen vorher generierten CAD-Datensatz automatisch erstellt werden und die Entwicklungszeiten reduziert werden, was generell kürzere Design-Zyklen, wie sie in der Serienfertigung erforderlich sind, erlaubt.

Literaturverzeichnis

- [1] AIRBUS: *A380 New generation experience*. Pressemitteilung auf CD, 2010
- [2] HERBECK, L. ; KINDERVATER, C.: *Ein neues Designkonzept für einen CFK-Flugzeugrumpf*. Vortrag auf dem Werkstoffkolloquium - Wettbewerb der Werkstoffe 2006
- [3] DYCKHOFF, J.: *Resin-Transfer-Moulding - Beitrag zur Verbesserung der Oberflächenqualität*, RWTH Aachen, Diss., 1995
- [4] ERMANNI, P.: *Composites Technologien*. Verlesungsskript ETH Zürich, 2007
- [5] VANGERKO, K.: Composite Tooling for Composite Components. In: *Composites* 19 (1988), Nr. 6, S. 481–484
- [6] GUTOWSKI, T.G.: *Advanced Composites Manufacturing*. New York : Wiley, 1997
- [7] AVK - INDUSTRIEVEREINIGUNG VERSTÄRKTE KUNSTSTOFFE E.V (HRSG.): *Handbuch Faserverbundkunststoffe*. 3. Auflage. Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2010
- [8] FLEMMING, M. ; ZIEGMANN, G. ; ROTH, S.: *Faserverbundbauweisen: Fertigungsverfahren mit duroplastischer Matrix*. Berlin : Springer, 1999
- [9] MENNIG, G.: *Werkzeugbau für die Kunststoffverarbeitung: Bauarten, Herstellung, Betrieb*. 5. Auflage. München : Hanser, 2008
- [10] EHRENSTEIN, G.W.: *Faserverbundkunststoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Eigenschaften*. 2. Auflage. München : Hanser, 2006
- [11] PARNAS, R.S.: *Liquid Composite Molding*. München : Hanser, 2000
- [12] NEITZEL, M. ; BERESHEIM, G.: *Handbuch Verbundwerkstoffe: Werkstoffe, Verarbeitung, Anwendung*. München : Hanser, 2004
- [13] BAEHR, H.D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. 5. Auflage. Berlin : Springer, 2006
- [14] HERWIG, H. ; MOSCHALLSKI, A.: *Wärmeübertragung: Physikalische Grundlagen*. 2. Auflage. Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2006
- [15] ROOS, E. ; MAILE, K.: *Werkstoffkunde für Ingenieure*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 2008

- [16] BARGEL, H.J ; SCHULZE, G.: *Werkstoffkunde*. 9. Auflage. Berlin : Springer, 2005
- [17] BROSINGER, A.: *Zu CFK-Produktionsformen aus Faserverbunden mit Oberflächenschutz aus thermisch gespritzter Metallschicht*, TU Braunschweig, Diss., 2007
- [18] WIMPENNY, D.I. ; GIBBONS, G.J.: *Tooling Technology Report, Report for Affordable Manufacture of Aircraft Primary Structure II*. University of Warwick, 1998
- [19] OTTE, W.H. ; O'DONNELL, D.B. ; KISER, S.D.: Welding Low Thermal Expansion Alloys for Aircraft Composite Tooling. In: *Welding Journal* 75 (1996), Nr. 7, S. 51–55
- [20] WEISSBACH, W.: *Werkstoffkunde - Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 17. Auflage. Wiesbaden : Vieweg und Teubner, 2010
- [21] JONES, R.W.: *Near net shape ceramics by freeze casting*. World Ceramics Congress and Forum on New Materials in Florenz, 1998
- [22] SHIVES, G.D. ; SHAO, R. ; FRANCIS, A.J.: Production Tooling: Machining, Bonding, Sealing, and Venting of Carbon Foam. In: *SAMPE Journal* 45 (2009), Nr. 1, S. 6–12
- [23] LUCAS, R. ; DANFORD, H.: Case Studies: Low Cost, High-Strength, Large Carbon Foam Tooling. In: *SAMPE Journal* 45 (2009), Nr. 1, S. 20–28
- [24] CARVER, L.: New Solutions for Composite Tooling. In: *SAMPE Journal* 45 (2009), Nr. 1, S. 48–54
- [25] NORM DIN EN 657, 2005: *Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung*
- [26] NORM DIN EN 14616, 2005: *Thermisches Spritzen - Empfehlungen für das thermische Spritzen*
- [27] BACH, F.W. ; LAARMANN, A. ; MÖHWALD, K.: *Moderne Beschichtungsverfahren*. 2. Auflage. Weinheim : Wiley, 2005
- [28] VOGGENREITER, H. F.: *Prozessoptimierung des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens für die Herstellung lasttragender Strukturen der Legierungen 316L und Inconel 718*, TU Bergakademie Freiberg, Diss., 1996
- [29] GRÜNDENDICK, T.: *Thermisches Spritzen in der Luftfahrtindustrie: Institutsmitteilung Nr. 23*, TU Clausthal, Diss., 1998
- [30] NORM DIN EN 13507, 2010: *Thermisches Spritzen - Vorbehandlung von Oberflächen metallischer Werkstücke und Bauteile für das thermische Spritzen*
- [31] PAWLOWSKI, L.: *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. 2. Auflage. Chichester : Wiley, 2008
- [32] MALIK, M.P.: *Plasma Sprayed Coatings in Aircraft and Engine Components*. International Metal Spraying Conference in London, 1973
- [33] LUGSCHEIDER, E.: *Handbuch der thermischen Spritztechnik*. Düsseldorf : DVS-Verlag, 2002

- [34] NEWBERY, A.P. ; GRANT, P.S.: Arc Sprayed Steel: Microstructure in Severe Substrate Features. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009), Nr. 2, S. 256–271
- [35] SCHOOP, M.U. ; GÜNTHER, H.: *Das Schoopsche Metallspritzverfahren*. Stuttgart : Franck, 1917
- [36] RUDZKI, G.J.: *Surface Finishing Systems: Metal and Non-Metal Finishing Handbook-Guide*. Teddington : ASM International, 1983
- [37] SHAN, Z. ; YAN, Y. ; ZHANG, R.: Rapid Tooling Using Plasma Spraying and Rapid Prototyping. In: *Journal of Mechanical Engineering Science* 217 (2003), S. 94–104
- [38] HE, Z. ; LU, B. ; WANG, Y.: An Automated Arc Spray Tooling System for Rapid Die-Making of Large-Sized Automobile Body Panels. In: *Frontiers of Mechanical Engineering in China* 1 (2006), Nr. 2, S. 209–214
- [39] ROSOCHOWSKI, A. ; MATUSZAK, A.: Rapid Tooling: The State of the Art. In: *Journal of Materials Processing Technology* 106 (2000), Nr. 1-3, S. 191–198
- [40] HUI, I.K. ; HUA, M. ; LAU, H.C.W.: A Parametric Investigation of Arc Spraying Process for Rapid Mould Making. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 22 (2003), Nr. 11-12, S. 786–795
- [41] GARNER, P.J.: New Mold Making Technique. In: *SPE Journal* 27 (1971), Nr. 5, S. 18–21
- [42] CHUA, C.K. ; HONG, K.H. ; HO, S.L.: Rapid Tooling Technology. Part 2. A Case Study using Arc Spray Metal Tooling. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 15 (1999), Nr. 8, S. 609–614
- [43] FANG, J.C. ; XU, W.J. ; ZHAO, Z.Y.: Arc Spray Forming. In: *Journal of Materials Processing Technology* 164-165 (2005), S. 1032–1037
- [44] WANG, Y.Q.: *Key Technology and Material Development Research on Mold Manufacturing Based on Arc Spray*, Xian Jiaotong University, China, Diss., 2001
- [45] AUMÜLLER, B. ; SCHNEIDER, W. ; ELSNEGG, K.: *Herstellung von Kleinserienwerkzeugen für die Blechumformung durch gespritzte Schichten in Schalenbauweise*. International Thermal Spray Conference in Essen, 2002
- [46] WICHMANOWSKI, S.: Pseudo-Alloys for Spray Metal Tooling. In: *Advanced Materials and Processes* 161 (2003), Nr. 4, S. 33–34
- [47] GRANT, P.S. ; DUNCAN, S.R. ; ROCHE, A.: Scientific, Technological, and Economic Aspects of Rapid Tooling by Electric Arc Forming. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 4, S. 796–801
- [48] PATENT US 2006/0097423: AVERSENTI, E. ; COVINO, C.P.: *Light Weight Spray Tooling*. 2006
- [49] WEISS, L.E. ; THUEL, D.G. ; SCHULTZ, L.: Arc-Sprayed Steel-Faced Tooling. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (1994), Nr. 3, S. 275–281

- [50] GIBBONS, G. ; WIMPENNY, D.: Mechanical and Thermomechanical Properties of Metal Spray Invar For Composite Forming Tooling. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 6 (2000), Nr. 9, S. 630–637
- [51] WIMPENNY, D.I. ; GIBBONS, G.J.: Metal Spray Tooling for Composite Forming. In: *Journal of Materials Processing Technology* 138 (2003), Nr. 1-3, S. 443–448
- [52] PATENT US 5817267: COVINO, C. P. ; AVERSENTI, E. ; PLEASANT, G. ; SOLOMON, A.: *Fabrication of Tooling by Thermal Spraying*. 1996
- [53] GENERAL MAGNAPLATE: *Custom Moldmaking Process Technology (CMPT)*. <http://www.magnaplate.com/cmpt>. Version: 10.04.2012
- [54] GUILLAUME, C.E.: Dilatations aux températures élevées; résistance électrique. In: *Les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 125 (1897), S. 235–238
- [55] SALGUEIRINO-MACEIRA, V. ; CORREA-DUARTE, M.A. ; DUMAN, E.: FePt Nanocrystals Embedded in Methylnmethacrylate Polymers. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 299 (2006), Nr. 2, S. 467–471
- [56] SCHILFGAARDE, M. van ; ABRIKOSOV, I.A. ; JOHANSSON, B.: Origin of the Invar Effect in Iron-Nickel Alloys. In: *Nature* 400 (1999), S. 46–49
- [57] BERNS, H. ; THEISEN, W.: *Eisenwerkstoffe - Stahl und Gusseisen*. 4. Auflage. Berlin : Springer, 2008
- [58] KRANZ, A.: *Thermisch beschichtete CFK-Wellen im Maschinenbau*, TU Berlin, Diss., 1996
- [59] NEWBERY, A.P. ; GRANT, P.S. ; NEISER, R.A.: The Velocity and Temperature of Steel Droplets during Electric Arc Spraying. In: *Surface and Coatings Technology* 195 (2005), Nr. 1, S. 91–101
- [60] FUSSELL, P.S. ; KIRCHNER, H.O.K. ; PRINZ, F.B.: Controlled Microstructure of Arc-Sprayed Metal Shells. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (1994), Nr. 2, S. 148–161
- [61] HUSSARY, N.A. ; HEBERLEIN, J.V.R.: Effect of System Parameters on Metal Breakup and Particle Formation in the Wire Arc Spray Process. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007), Nr. 1, S. 140–152
- [62] RAYMENT, T. ; GRANT, P.S.: Modeling the Heat Flow in Spray Formed Steel Shells for Tooling Applications. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 37 (2006), Nr. 6, S. 1037–1047
- [63] GEDZEVICIUS, I. ; VALIULIS, A.V.: Analysis of Wire Arc Spraying Process Variables on Coatings Properties. In: *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006), Nr. 1-3, S. 206–211
- [64] KURODA, S. ; KITAHARA, S.: *Effects of Spray Conditions on the Pore Structure and Quenching Stress in Plasma Sprayed Coatings*. International Thermal Spray Conference in Kobe, 1995

- [65] CHEANG, P.: *Quantitative Analysis of Thermally Sprayed Coatings Using Backscattered Electron Imaging*. National Thermal Spray Conference in Boston, 1994
- [66] STEFFENS, H.D. ; NASSENSTEIN, K.: Influence of the Spray Velocity on Arc-Sprayed Coating Structures. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999), Nr. 3, S. 454–460
- [67] LI, C.J. ; OHMORI, A.: Relationships Between the Microstructure and Properties of Thermally Sprayed Deposits. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002), Nr. 3, S. 365–374
- [68] ZENG, Z. ; SAKODA, N. ; TAJIRI, T.: Corrosion Behavior of Wire-Arc-Sprayed Stainless Steel Coating on Mild Steel. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 3, S. 431–437
- [69] DOBLER, K. ; KREYE, H. ; SCHWETZKE, R.: Oxidation of Stainless Steel in the High Velocity Oxy-Fuel Process. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 9 (2000), Nr. 3, S. 407–413
- [70] SWANK, W.D. ; FINCKE, J.R. ; HAGGARD, D.C.: *HVOF Particle Flow Field Characteristics*. National Thermal Spray Conference in Boston, 1994
- [71] NEISER, R.A. ; SMITH, M.F. ; DYKHUIZEN, R.C.: Oxidation in Wire HVOF-Sprayed Steel. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 7 (1998), Nr. 4, S. 537–545
- [72] NEWBERY, A.P. ; GRANT, P.S.: Oxidation During Electric Arc Spray Forming of Steel. In: *Journal of Materials Processing Technology* 178 (2006), Nr. 1-3, S. 259–269
- [73] OHMORI, A. ; LI, C.J.: Quantitative Characterization of the Structure of Plasma-Sprayed Al₂O₃ Coating by Using Copper Electroplating. In: *Thin Solid Films* 201 (1991), Nr. 2, S. 241–252
- [74] HU, H. ; LAVERNIA, E.J. ; LEE, Z.H.: On the Evolution of Porosity in Spray-Deposited Tool Steels. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 31 (2000), Nr. 3, S. 725–735
- [75] BIANCHI, L. ; LEGER, A.C. ; VARDELLE, M.: Splat Formation and Cooling of Plasma-Sprayed Zirconia. In: *Thin Solid Films* 305 (1997), Nr. 1-2, S. 35–47
- [76] PASANDIDEH-FARD, M. ; BHOLA, R. ; CHANDRA, S.: Deposition of Tin Droplets on a Steel Plate: Simulations and Experiments. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 41 (1998), Nr. 19, S. 2929–2945
- [77] FUKUMOTO, M. ; HUANG, Y.: Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 8 (1999), Nr. 3, S. 427–432
- [78] HARADA, Y. ; TAKATANI, Y. ; TANI, K.: *Innovative Testing Method for Interconnected Porosity of Thermally Sprayed Ceramic Coatings Using Electroplating*. International Thermal Spray Conference in Hamburg, 2011

- [79] KURODA, S. ; CLYNE, T.W.: The Quenching Stress in Thermally Sprayed Coatings. In: *Thin Solid Films* 200 (1991), Nr. 1, S. 49–66
- [80] BÜRKLE, G. ; SAGEL, A. ; WANKE, C.: *Dynamical Mechanical Analysis of the Mechanical Properties of Al- and Fe-Bases Thermal Spray Coatings*. International Thermal Spray Conference in Singapur, 2001
- [81] KIM, H.J. ; KWEON, Y.G.: Elastic Modulus of Plasma-Sprayed Coatings Determined by Indentation and Bend Tests. In: *Thin Solid Films* 342 (1999), Nr. 1-2, S. 201–206
- [82] KURODA, S. ; FUKUSHIMA, T. ; KITAHARA, S.: Significance of Quenching Stress in the Cohesion and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 1 (1992), Nr. 4, S. 325–332
- [83] KACHANOV, M. ; TSUKROV, I. ; SHAFIRO, B.: Effective Moduli of Solids With Cavities of Various Shapes. In: *Applied Mechanics Reviews* 47 (1994), Nr. 1, S. 151–174
- [84] TILLMANN, W. ; NEBEL, J.: Analysis of the Mechanical Properties of an Arc Sprayed WC-FeCSiMn Coating: Compression, Bending, and Tension Behavior. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011), Nr. 1-2, S. 317–327
- [85] MCPHERSON, R.: A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 39-40 (1989), Nr. 1, S. 173–181
- [86] TANI, K. ; NAKAHIRA, H. ; MIYAJIMA, K.: Thermal and Elastic Anisotropy of Thermally Sprayed Coatings. In: *Materials Transactions* 33 (1992), Nr. 6, S. 618–626
- [87] DOLGOV, N.A.: Method for Determining the Modulus of Elasticity for Gas Thermal Spray Coatings. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (2004), Nr. 7-8, S. 423–428
- [88] XUE, M. ; CHANDRA, S. ; MOSTAGHIMI, J.: Formation of Pores in Thermal Spray Coatings due to Incomplete Filling of Crevices in Patterned Surfaces. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 27 (2007), Nr. 5, S. 647–657
- [89] STEFFENS, H.D. ; WIELAGE, B. ; DROZAK, J.: Interface Phenomena and Bonding Mechanism of Thermally-Sprayed Metal and Ceramic Composites. In: *Surface and Coatings Technology* 45 (1991), Nr. 1-3, S. 299–308
- [90] HOFINGER, I. ; MÖLLER, J. ; BOBETH, M.: Effect of Substrate Surface Roughness on the Adherence of NiCrAlY Thermal Spray Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 11 (2002), Nr. 3, S. 387–392
- [91] DAVIS, J.R.: *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park Ohio : ASM International, 2004
- [92] VARACALLE, D.J. ; GUILLEN, D.P. ; DEASON, D.M.: Effect of Grit-Blasting on Substrate Roughness and Coating Adhesion. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 3, S. 348–355

- [93] MCPHERSON, R.: A Model for the Thermal Conductivity of Plasma-Sprayed Ceramic Coatings. In: *Thin Solid Films* 112 (1984), Nr. 1, S. 89–95
- [94] LOEB, A.L.: Thermal Conductivity: VIII, A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials. In: *Journal of American Ceramic Society* 37 (1954), Nr. 4, S. 96–99
- [95] BERNDT, C.C. ; HERMAN, H.: *Properties and Phase Studies of Plasma-Sprayed γ -Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings*. International Thermal Spray Conference in Essen, 1983
- [96] MANAHAN, M. P.: Thermal expansion and conductivity of magnetite flakes taken from the Oconee-2 steam generator. In: *Journal of Materials Science* 25 (1990), Nr. 8, S. 3424–3428
- [97] CHENG, W. ; FINNIE, I.: *Residual Stress Measurement and the Slitting Method*. New York : Springer, 2007
- [98] MACHERAUCH, E.(Hrsg.): *Eigenstressungen: Entstehung, Messung, Bewertung: Band 1 und 2*. Oberursel : Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, 1983
- [99] GADOW, R. ; RIEGERT-ESCRIBANO, M.J. ; BUCHMANN, M.: Residual Stress Analysis in Thermally Sprayed Layer Composites, Using the Hole Milling and Drilling Method. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005), Nr. 1, S. 100–108
- [100] LYPHOUT, C. ; NYLÉN, P. ; MANESCU, A.: Residual Stresses Distribution through Thick HVOF Sprayed Inconel 718 Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 17 (2008), Nr. 5-6, S. 915–923
- [101] STOKES, J. ; LOONEY, L.: HVOF System Definition to Maximise the Thickness of Formed Components. In: *Surface and Coatings Technology* 148 (2001), Nr. 1, S. 18–24
- [102] STOKES, J. ; LOONEY, L.: Residual Stress in HVOF Thermally Sprayed Thick Deposits. In: *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004), S. 18–23
- [103] JONES, P.D.A. ; DUNCAN, S.R. ; RAYMENT, T.: Control of Temperature Profile for a Spray Deposition Process. In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 11 (2003), Nr. 5, S. 656–667
- [104] TIPTON, A.A.: *The effect of HVOF sprayed coatings on the elevated temperature high cycle fatigue behavior of a martensitic stainless steel*. International Thermal Spray Conference in Houston, 1995
- [105] TSUI, Y.C. ; CLYNE, T.W.: An Analytical Model for Predicting Residual Stresses in Progressively Deposited Coatings Part 1: Planar Geometry. In: *Thin Solid Films* 306 (1997), Nr. 1, S. 23–33
- [106] KINGERY, W.D. ; BOWEN, H.K. ; UHLMANN, D.R.: *Introduction to Ceramics*. 2. Auflage. New York : Wiley, 1976
- [107] CLYNE, T.W. ; GILL, S.C.: Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and Their Effect on Interfacial Adhesion: A Review of Recent Work. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 5 (1996), Nr. 4, S. 401–418

- [108] RAYMENT, T. ; HOILE, S. ; GRANT, P.S.: Phase Transformations and Control of Residual Stresses in Thick Spray-Formed Steel Shells. In: *Metallurgical and Materials Transactions B* 35 (2004), Nr. 6, S. 1113–1122
- [109] NORM ASTM E 837, 1999: *Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method*
- [110] WENZELBURGER, M. ; LOPEZ, D. ; GADOW, R.: Methods and Application of Residual Stress Analysis on Thermally Sprayed Coatings and Layer Composites. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), Nr. 5, S. 1995–2001
- [111] GILL, S.C. ; CLYNE, T.W.: Investigation of Residual Stresses Generation during Thermal Spraying by Continuous Curvature Measurements. In: *Thin Solid Films* 250 (1994), Nr. 1-2, S. 172–180
- [112] HOBBS, M.K. ; REITER, H.: Residual Stresses in ZrO₂-8 %Y₂O₃ Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. In: *Surface and Coatings Technology* 34 (1988), Nr. 1, S. 33–42
- [113] NOYAN, I.C. ; COHEN, J.B.: *Residual Stress-Measurement by Diffraction and Interpretation*. New York : Springer, 1987
- [114] HOILE, S. ; RAYMENT, T. ; GRANT, P.S. ; ROCHE, A.D.: Oxide Formation in the Sprayform Tool Process. In: *Materials Science and Engineering: A* 383 (2004), Nr. 1, S. 50–57
- [115] HSIANG, L. ; FAETH, G.M.: Near-Limit Drop Deformation and Secondary Breakup. In: *International Journal of Multiphase Flow* 18 (1992), Nr. 5, S. 635–652
- [116] PLANCHE, M.P. ; LIAO, H. ; CODDET, C.: Relationships between In-Flight Particle Characteristics and Coating Microstructure with a Twin Wire Arc Spray Process and Different Working Conditions. In: *Surface and Coatings Technology* 182 (2004), Nr. 2-3, S. 215–226
- [117] PFENDER, E.: Plasma Jet Behavior and Modeling Associated with the Plasma Spray Process. In: *Thin Solid Films* 238 (1994), Nr. 2, S. 228–241
- [118] ZURECKI, Z. ; GARG, D. ; BOWE, D.: Electric Arc Deposition of Carbon Steel Coatings with Improved Mechanical Properties. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (1997), Nr. 4, S. 417–421
- [119] WANG, X. ; ZHUANG, D. ; PFENDER, E.: *Effect of Nitrogen Atomizing Gas on Coating Properties in Wire Arc Spraying*. International Thermal Spray Conference in Kobe, 1995
- [120] FUKUMOTO, M. ; YANG, K. ; TANAKA, K.: Effect of Substrate Temperature and Ambient Pressure on Heat Transfer at Interface Between Molten Droplet and Substrate Surface. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 20 (2011), Nr. 1-2, S. 48–58
- [121] HOUBEN, J.M.: *Relation of the Adhesion of Plasma Sprayed Coatings to the Process Parameters, Size, Velocity and Heat Content of the Spray Particles*, TU Eindhoven, Niederlande, Diss., 1988

- [122] YANG, K. ; FUKUMOTO, M. ; YASUI, T.: Study of Substrate Preheating on Flattening Behavior of Thermal-Sprayed Copper Particles. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010), Nr. 6, S. 1195–1205
- [123] FUKUMOTO, M. ; YAMAGUCHI, T. ; YAMADA, M.: Splash Splat to Disk Splat Transition Behavior in Plasma-Sprayed Metallic Materials. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007), Nr. 5-6, S. 905–912
- [124] STEFFENS, H.D. ; DROZAK, J. ; HAUMANN, D.: *Morphologie von Spritzteilchen bei verschiedenen Spritzverfahren am Beispiel von Molybdän*. International Thermal Spray Conference in Anaheim, 1993
- [125] GAWNE, D.T. ; GRIFFITHS, B.J. ; DONG, G.: *Splat Morphology and Adhesion of Thermally Sprayed Coatings*. International Thermal Spray Conference in Kobe, 1995
- [126] SOBOLEV, V.V. ; GIULEMANNY, J.M.: *Analysis of the Porosity Formation During HVOF Spraying*. National Thermal Spray Conference in Boston, 1994
- [127] KIM, J.H. ; LEE, M.H.: A Study on Cavitation Erosion and Corrosion Behavior of Al-, Zn-, Cu-, and Fe-Based Coatings Prepared by Arc Spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 19 (2010), Nr. 6, S. 1224–1230
- [128] YIN, Z. ; TAO, S. ; ZHOU, X.: Evaluating Bending Strength of Plasma Sprayed Al₂O₃ Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 18 (2009), Nr. 2, S. 292–296
- [129] JANDIN, G. ; LIAO, H. ; FENG, Z.Q.: Correlations between Operating Conditions, Microstructure and Mechanical Properties of Twin Wire Arc Sprayed Steel Coatings. In: *Materials Science and Engineering: A* 349 (2003), Nr. 1-2, S. 298–305
- [130] SALIMIJAZI, H.R. ; PERSHIN, L. ; COYLE, T.W.: Measuring Substrate Temperature Variation During Application of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 16 (2007), Nr. 4, S. 580–587
- [131] JIANG, X. ; WAN, Y. ; HERMAN, H.: Role of Condensates and Adsorbates on Substrate Surface on Fragmentation of Impinging Molten Droplets during Thermal Spray. In: *Thin Solid Films* 385 (2001), Nr. 1-2, S. 132–141
- [132] FUKUMOTO, M. ; NISHIYAMA, T. ; NISHIOKA, E.: *Effect of Surface Morphology of Substrate on Flattening Behavior of Freely Fallen Metal Droplet*. International Thermal Spray Conference in Essen, 2002
- [133] CHEN, Y.X. ; LIANG, X.B. ; LIU, Y.: Effect of Heat Treatment on Microstructure and Residual Stress of Wire Arc Sprayed High Carbon Steel Coating. In: *Surface Engineering* 26 (2010), Nr. 6, S. 407–412
- [134] DAY, J. ; HUANG, X. ; RICHARDS, N.L.: Examination of a Grit-Blasting Process for Thermal Spraying Using Statistical Methods. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 14 (2005), Nr. 4, S. 471–479

- [135] AMADA, S. ; HIROSE, T.: Influence of Grit Blasting Pre-Treatment on the Adhesion Strength of Plasma Sprayed Coatings: Fractal Analysis of Roughness. In: *Surface and Coatings Technology* 102 (1998), Nr. 1-2, S. 132–137
- [136] MELLALI, M. ; GRIMAUD, A. ; LEGER, A.C.: Alumina Grit Blasting Parameters for Surface Preparation in the Plasma Spraying Operation. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 6 (1997), Nr. 2, S. 217–227
- [137] AMADA, S. ; SATOH, A.: Fractal Analysis of Surface Roughened by Grit Blasting. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 14 (2000), Nr. 1, S. 27–41
- [138] WIGREN, J.: Grit Blasting as Surface Preparation before Plasma Spraying. In: *Surface and Coatings Technology* 34 (1988), Nr. 1, S. 101–108
- [139] HARRIS, A.F. ; BEEVERS, A.: The Effects of Grit-Blasting on Surface Properties for Adhesion. In: *International Journal of Adhesion and Adhesives* 19 (1999), Nr. 6, S. 445–452
- [140] GREVING, D.J. ; SHADLEY, J.R. ; RYBICKI, E.F.: Effects of Coating Thickness and Residual Stresses on the Bond Strength of ASTM C633-79 Thermal Spray Coating Test Specimens. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 3 (1994), Nr. 4, S. 371–378
- [141] RYBICKI, E.F. ; STONESIFER, R.B.: An LEFM Analysis for the Effects of Weld-Repair-Induced Residual Stresses on the Fracture of the HSST ITV-8 Vessel. In: *Journal of Pressure Vessel Technology* 102 (1980), Nr. 3, S. 318–323
- [142] RYBICKI, E.F. ; SCHMUESER, D.W. ; FOX, J.: An Energy Release Rate Approach For Stable Crack Growth in the Free-Edge Delamination Problem. In: *Journal of Composite Materials* 11 (1977), Nr. 4, S. 470–487
- [143] WILDEN, J. ; WANK, A. ; SCHREIBER, F.: *Influence of Alloy Composition on the Thermal Expansion Coefficient of Fe-Ni(-Co) Coatings*. International Thermal Spray Conference in Singapur, 2001
- [144] MCPHERSON, R. ; SHAFER, B.: Interlamellar Contact within Plasma-Sprayed Coatings. In: *Thin Solid Films* 97 (1982), Nr. 3, S. 201–204
- [145] TAN, Y. ; LONGTIN, J.P. ; SAMPATH, S.: Modeling Thermal Conductivity of Thermal Spray Coatings: Comparing Predictions to Experiments. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 15 (2006), Nr. 4, S. 545–552
- [146] PATENT US 5191186: CRAPO, H.B ; BLADES, B.J. ; KRATOCHVIL, W.R.: *Narrow Beam Arc Spray Device and Method*. 1993
- [147] NORM DIN EN 993-1, 1995: *Prüfverfahren für dichte geformte feuerfeste Erzeugnisse - Teil 1: Bestimmung der Rohdichte, offenen Porosität und Gesamtporosität*
- [148] THYSSEN KRUPP VDM: *Werkstoffdatenblatt Nr. 7101 Pernifer36*. www.thyssenkruppvdm.de. Version: 10.04.2012

- [149] NORM DIN EN ISO 6892-1, 2009: *Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur*
- [150] NORM DIN EN 658-5, 2003: *Hochleistungskeramik - Mechanische Eigenschaften von keramischen Verbundwerkstoffen bei Raumtemperatur*
- [151] NORM DIN EN 582, 1994: *Thermisches Spritzen: Ermittlung der Haftzugfestigkeit*
- [152] NORM DIN EN 51045-1, 2005: *Bestimmung der thermischen Längenänderung fester Körper - Teil 1: Grundlagen*
- [153] NORM ASTM-E 1461, 2007: *Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method*
- [154] WATANABE, M. ; BRAUNS, C. ; KOMATSU, M.: *Effect of Nitrogen Flow Rate on Mechanical Properties Of Metallic Coatings by Warm Spray Deposition*. International Thermal Spray Conference in Hamburg, 2011
- [155] BUCHMANN, M. ; ESCRIBANO, M. ; GADOW, R.: *On the Elastic Mechanical Properties of Thermally Sprayed Coatings*. International Thermal Spray Conference in Essen, 2002
- [156] FÄTH, B.: *Einsatzanalyse von Formwerkzeugen für die CFK-Bauteilproduktion mit thermisch gespritzter Invar-Struktur*. TU München, Diplomarbeit, 2011
- [157] NEUER, G. ; STEFFENS, H.D. ; BRANDL, W.: Some Aspects of Properties Design of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. In: *Powder Metallurgy International* 23 (1991), Nr. 2, S. 108–111
- [158] LE BOT, C. ; ARQUIS, E.: Numerical Study of the Solidification of Successive Thick Metal Layers. In: *International Journal of Thermal Sciences* 48 (2009), Nr. 2, S. 412–420
- [159] KAMARA, A.M. ; DAVEY, K.: Simplified models for residual stress prediction in thermally sprayed coatings. In: *Journal of Mechanical Engineering Science* 222 (2008), Nr. 11, S. 2053–2068
- [160] ANTONIO, J. ; RAMABHADHAN, R. ; LING, T.L.: A Framework for Optimal Trajectory Planning for Automated Spray Coating. In: *International Journal of Robotics and Automation* 12 (1997), Nr. 4, S. 124–134
- [161] JONES, P.D.A. ; DUNCAN, S.R. ; RAYMENT, T.: Optimal Robot Path for Minimizing Thermal Variations in a Spray Deposition Process. In: *IEEE Transactions on Control Systems Technology* 15 (2007), Nr. 1, S. 1–11
- [162] HOWARD, S.J. ; TSUI, Y.C. ; CLYNE, T.W.: The Effect of Residual Stresses on the Debonding of Coatings - I. A Model for Delamination at a Bimaterial Interface. In: *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994), Nr. 8, S. 2823–2836
- [163] PATENT US 5952056: JORDAN, R. M. ; ROCHE, A. D.: *Metal Forming Process*. 1999
- [164] LUSK, M.T. ; JARAMILLO, R. ; ROCHE, A.D.: *Microstructural Evolution in Sprayformed Steel: Phase Transitions, Inelasticity, Residual Stress and Distortion*. Minerals and Metals and Materials Society in Warrendale, 2001

- [165] BEAUDOIN, A.J. ; SRINIVASAN, R. ; SEMIATIN, S.L.: *Microstructure Modeling and Prediction during Thermomechanical Processing*. The Minerals and Metals and Mining Society in Indianapolis, 2001
- [166] TAKEUCHI, S. ; ITO, M. ; TAKEDA, K.: Modelling of Residual Stress in Plasma-Sprayed Coatings: Effect of Substrate Temperature. In: *Surface and Coatings Technology* 43-44 (1990), Nr. 1, S. 426–435
- [167] LARIBI, M. ; VANNES, A.B. ; MESRATI, N.: Metallurgical Characterization and Determination of Residual Stresses of Coatings Formed by Thermal Spraying. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 12 (2003), Nr. 2, S. 234–239
- [168] TOTEMEIER, T.C. ; WRIGHT, J.K.: Residual Stress Determination in Thermally Sprayed Coatings - A Comparison of Curvature Models and X-Ray Techniques. In: *Surface and Coatings Technology* 200 (2006), Nr. 12-13, S. 3955–3962
- [169] BÖCKH, P. von ; WETZEL, T.: *Wärmeübertragung - Grundlagen und Praxis*. Berlin : Springer, 2011
- [170] NORM ASTM E 837, 2008: *Standard Test Method for Determining Residual Stresses by the Hole-Drilling Strain-Gage Method*
- [171] BUCHMANN, M. ; GADOW, R. ; TABELLION, J.: Experimental and Numerical Residual Stress Analysis of Layer Coated Composites. In: *Materials Science and Engineering: A* 288 (2000), Nr. 2, S. 154–159
- [172] FINCKE, J.R. ; HAGGARD, D.C. ; SWANK, W.D.: Particle Temperature Measurement in the Thermal Spray Process. In: *Journal of Thermal Spray Technology* 10 (2001), Nr. 2, S. 255–266
- [173] FRIEND, W.Z.: *Corrosion of Nickel and Nickel-Base Alloys*. New York : Wiley, 1980
- [174] NORM DIN EN ISO 9227, 2006: *Korrosionsprüfungen in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebelprüfungen*
- [175] NORM DIN EN ISO 10289, 2001: *Verfahren zur Korrosionsprüfung von metallischen und anderen anorganischen Überzügen auf metallischen Grundwerkstoffen - Bewertung der Proben und Erzeugnisse nach einer Korrosionsprüfung*
- [176] HIPPENSTIEL, F. ; GRIMM, W. ; LUBICH, V.: *Handbuch der Kunststoffformenstähle*. Wetzlar : Edelstahlwerke Buderus AG, 2002
- [177] FANG, D. ; DENG, S. ; LIAO, H.: *Automatic Generation of Robot Trajectory for Free-Form Surfaces in Thermal Spraying*. International Thermal Spray Conference in Hamburg, 2011
- [178] CAI, Z. ; DENG, S. ; LIAO, H.: *New Method of Generating Robot Trajectory on Complex Geometric Workpiece*. International Thermal Spray Conference in Hamburg, 2011