

Julia Baak

**Entwicklung von Werkstoffen  
und Werkstoffsystemen mit  
Formgedächtniseffekt für  
kavitationserosionsbelastete  
Systeme auf Basis von Kupfer  
und Nickel-Titan**



Fakultät Maschinenbau  
*fortschritt studieren*

RUHR  
UNIVERSITÄT  
BOCHUM

RUB

# **Entwicklung von Werkstoffen und Werkstoffsystemen mit Formgedächtniseffekt für kavitationserosionsbelastete Systeme auf Basis von Kupfer und Nickel-Titan**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Grades  
Doktor-Ingenieurin

der  
Fakultät für Maschinenbau  
der Ruhr-Universität Bochum

von

Julia Baak

aus Herne

Bochum, April 2020

Dissertation eingereicht am: 20. April 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Juni 2020

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. M. Pohl

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. W. Theisen

Berichte aus der Werkstofftechnik

**Julia Baak**

**Entwicklung von Werkstoffen und Werkstoffsystemen  
mit Formgedächtniseffekt für kavitations-  
erosionsbelastete Systeme auf Basis von  
Kupfer und Nickel-Titan**

Shaker Verlag  
Düren 2020

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Bochum, Univ., Diss., 2020

Copyright Shaker Verlag 2020

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7491-8

ISSN 0945-1056

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Telefon: 02421 / 99 0 11 - 0 • Telefax: 02421 / 99 0 11 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

*Für meine Eltern*



## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand neben meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrgebiet Werkstoffprüfung des Instituts für Werkstoffe der Ruhr-Universität Bochum.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl für die Möglichkeit zur Promotion in einem sehr spannenden und praxisnahen Umfeld mit einem großen Gestaltungsfreiraum bei der Umsetzung dieser Arbeit. Zudem bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen für die Übernahme des Korreferats und Prof. Dr.-Ing. Roland Span für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt zudem allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe, insbesondere den Kollegen vom Lehrgebiet Werkstoffprüfung. Herrn Norbert Lindner und Frau Kornelia Strieso danke ich für die experimentelle Unterstützung. Für die jahrelange enge und freundschaftliche Zusammenarbeit sowie zahlreiche fachliche Diskussionen gilt mein Dank Frau Dr.-Ing. Magali Blumenau. Den Studenten Witold Müller, Ahmet Cinpolat, Sven Kowalski und Kai Donnerbauer, die durch die sorgfältige Durchführung der Experimente ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt ebenfalls mein Dank.

Für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Projekte „Kavitationsschutzschichten aus Nickel-Titan-Formgedächtnislegierungen hergestellt durch modifizierte Lichtbogenprozesse“ (IGF) und „Kavitationserosionsresistente Cu-Basis-Legierungen für die Herstellung hochkomplexer Bauteile im Druckgießverfahren mit eingelegten Salzkernen“ (ZIM) danke ich dem Lehrstuhl LWT der TU Dortmund, dem Lehrstuhl GTA der Hochschule Aalen, der Firma Breuckmann GmbH & Co. KG sowie dem deutschen Kupferinstitut, insbesondere Herrn Dr.-Ing. Ladji Tikana.

Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und Freunden für die Unterstützung und Motivation über den gesamten Zeitraum der Arbeit und darüber hinaus. Besonderer Dank gilt meinem Ehemann Nikolas für seine bedingungslose Unterstützung und viel Verständnis, Geduld und Motivation.

## Kurzfassung

Kavitationserosion, eine Erscheinungsform der Oberflächenzerrüttung, ist in zahlreichen fluiden Systemen, in denen Druckschwankungen eine Rolle spielen, ein nicht gelöstes Problem. Beispiele hierfür sind Ventile, Pumpen, Drosselklappen, Schiffspropeller und Zylinder von Dieselmotoren. Durch betriebsbedingte Druckschwankungen und Schwingungen in den genannten hydraulischen Systemen bilden sich sogenannte Kavitationsblasenfelder aus, die bei Implosion durch auftretende Druckspitzen die Werkstoffoberfläche immens zu schädigen vermögen. Konstruktive Maßnahmen zur Vermeidung von Kavitationserosion, wie geometrische Profilvariationen, können zum Teil Abhilfe schaffen, stoßen jedoch leistungsbedingt schnell an ihre Grenzen. Daher ist die Auswahl und Weiterentwicklung geeigneter Werkstoffe für den Einsatz in kavitationserosionsbelasteten Systemen unabdingbar.

Sehr vielversprechende Materialien hinsichtlich der Resistenz gegen Kavitationserosion sind sogenannte Formgedächtnislegierungen (FGL), welche, je nach System, bis zu 8% Dehnung scheinbar elastisch ertragen und aufgrund ihrer pseudoelastischen Fähigkeiten die auftretenden Mikrojets abfedern können. Da Formgedächtnislegierungen im Allgemeinen mit sehr hohen Kosten einhergehen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Ansätze, FGL wirtschaftlich attraktiver zu machen, betrachtet. Ansatz 1 befasst sich mit Nickel-Titan-FG-Schichten, welche im Vergleich zu NiTi-Vollmaterial einen deutlich geringeren Anteil der Bauteilmasse ausmachen und gezielt auf kavitationserosionsbeanspruchte Flächen appliziert werden können. Diese wurden erstmals mittels thermischem Lichtbogenspritzen (Drahtspritzen) hergestellt, wobei neben vorlegierten pseudoelastischem NiTi-Draht als Spritzgut auch das gemeinsame Verspritzen von separaten Nickel und Titan-Drähten zur weiteren Kostenminimierung Gegenstand der Untersuchungen waren. Ansatz 2 war es, eine CuZnSi-Gusslegierung mit Formgedächtniseffekt zu entwickeln, welche als Strukturwerkstoff in fluiden Systemen eingesetzt werden kann. Dazu wurden Versuchslegierungen mit variierenden Silizium- und Borgehalten hergestellt und hinsichtlich ihres Gefüges, ihres Phasenumwandlungs- sowie ihres Kavitationserosionsverhaltens untersucht und bewertet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten NiTi-Schichten mit sehr guter Kavitationserosionsresistenz aus vorlegierten Drähten mittels Drahtspritzen hergestellt werden. Das gemeinsame Verspritzen von Nickel- und Titandrähten war hinsichtlich der Erzeugung pseudoelastischer Schichten nicht erfolgreich. Bezüglich der noch günstigeren FGL auf Cu-Basis gelang es, Gusslegierungen auf CuZnSi-Basis zu entwickeln, welche nach geeigneter Wärmebehandlung sehr gute Phasenumwandlungseigenschaften und eine gute Kavitationserosionsresistenz aufweisen.



---

## Inhalt

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b> .....                                   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Stand der Forschung</b> .....                          | <b>3</b>  |
| 2.1      | Kavitationserosion .....                                  | 7         |
| 2.2      | Formgedächtnislegierungen .....                           | 16        |
| 2.2.1    | Geschichte der Formgedächtnislegierungen .....            | 16        |
| 2.2.2    | Die martensitische Phasenumwandlung .....                 | 17        |
| 2.2.3    | Formgedächtnislegierungen und Kavitation .....            | 24        |
| 2.3      | Das System Nickel-Titan .....                             | 26        |
| 2.3.1    | Thermische Spritzverfahren .....                          | 29        |
| 2.3.2    | Spritzen von Nickel-Titan .....                           | 30        |
| 2.4      | Messinge .....  | 37        |
| 2.4.1    | Sondermessinge .....                                      | 41        |
| 2.4.2    | Kupferwerkstoffe und Kavitation .....                     | 42        |
| 2.4.3    | Kupferlegierungen mit Formgedächtnis .....                | 43        |
| <b>3</b> | <b>Problemstellung und Ziel der Arbeit</b> .....          | <b>47</b> |
| <b>4</b> | <b>Experimentelle Methoden</b> .....                      | <b>51</b> |
| 4.1      | Herstellung der Nickel-Titan-Schichten .....              | 51        |
| 4.1.1    | Drahtspritzen von Nickel-Titan .....                      | 51        |
| 4.1.2    | Probenmaterial .....                                      | 52        |
| 4.2      | Herstellung der CuZnSi-Proben .....                       | 53        |
| 4.2.1    | Gießen der Versuchslegierungen .....                      | 53        |
| 4.2.2    | Probenentnahme .....                                      | 54        |
| 4.2.3    | Wärmebehandlung .....                                     | 55        |
| 4.3      | Metallographie .....                                      | 55        |
| 4.3.1    | Präparation der Proben zur Schichtcharakterisierung ..... | 55        |

---

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.3.2    | Präparation der Proben zur Gefügecharakterisierung .....                      | 56        |
| 4.3.3    | Präparation der DSC-Proben .....  | 56        |
| 4.3.4    | Präparation der Kavitationsproben .....                                       | 56        |
| 4.4      | Mikroskopie und Energiedispersive Röntgenanalyse .....                        | 57        |
| 4.4.1    | Licht- und Stereomikroskopie .....  | 57        |
| 4.4.2    | Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....                                       | 57        |
| 4.4.3    | Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) .....                                  | 57        |
| 4.4.4    | Korngrößenbestimmung .....  | 57        |
| 4.5      | Differenzkaliometrie (DSC) .....  | 57        |
| 4.6      | Kavitationserosionsversuche .....   | 58        |
| 4.7      | Härtemessungen .....  | 59        |
| <b>5</b> | <b>Ergebnisse der Nickel-Titan Schichten .....</b>                            | <b>61</b> |
| 5.1      | Schichten aus pseudoelastischem Nickel-Titan-Draht .....                      | 61        |
| 5.1.1    | Vorversuche mit konventionellen Luftkappenaufsätzen .....                     | 61        |
| 5.1.2    | Variation der Schichtdicke .....  | 63        |
| 5.1.3    | Vergleich zwischen Gas- und Massiv-Shroud .....                               | 65        |
| 5.1.4    | Einfluss des Spritzabstandes .....  | 67        |
| 5.2      | Gleichzeitiges Verspritzen von Nickel- und Titandrähten .....                 | 69        |
| 5.2.1    | Einfluss des Primär- und Sekundärgasdrucks bei Variation der Luftkappen ..... | 69        |
| 5.2.2    | Anpassung der Spritzparameter .....   | 71        |
| 5.2.3    | Chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit der verwendeten Abschirmung .....   | 72        |
| <b>6</b> | <b>Ergebnisse der Kupfer-Basis-Legierungen .....</b>                          | <b>75</b> |
| 6.1      | Voruntersuchungen an handelsüblichen Kupferwerkstoffen .....                  | 75        |
| 6.2      | Versuchslegierungen .....   | 79        |
| 6.2.1    | Chemische Zusammensetzung der Versuchslegierungen .....                       | 80        |
| 6.3      | Gefügeeinstellung durch Wärmebehandlung .....                                 | 81        |

---

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 6.3.1    | Härte .....   | 84         |
| 6.3.2    | DSC-Analyse .....   | 84         |
| 6.4      | Kavitationserosionsverhalten.....   | 86         |
| 6.4.1    | Kavitationserosionstest bei niedrigen Temperaturen .....                    | 89         |
| 6.5      | Variation der Legierungselemente .....                                      | 90         |
| 6.5.1    | Variation des Siliziumgehaltes .....  | 90         |
| 6.5.2    | Hinzulegieren von Bor.....  | 97         |
| 6.5.3    | Weiterführende Untersuchungen .....   | 113        |
| <b>7</b> | <b>Diskussion.....</b>  | <b>123</b> |
| 7.1      | Nickel-Titan-Schichten .....  | 123        |
| 7.1.1    | Verspritzen von vorlegiertem Nickel-Titan-Draht (Strategie 1).....          | 123        |
| 7.1.2    | Gleichzeitiges Verspritzen von Nickel- und Titandrähten (Strategie 2) ..... | 125        |
| 7.1.3    | Vergleich mit dem aktuellen Stand der Forschung .....                       | 127        |
| 7.2      | CuZnSi-FGL als Strukturwerkstoff.....                                       | 129        |
| 7.2.1    | Einfluss der Wärmebehandlung am Beispiel der Versuchslegierung Si1 .....    | 129        |
| 7.2.2    | Einfluss des Siliziumgehaltes .....   | 131        |
| 7.2.3    | Einfluss des Borgehaltes .....  | 135        |
| 7.2.4    | Kombinierte Betrachtung der Legierungsvariationen .....                     | 140        |
| 7.3      | Einordnung der erzielten Ergebnisse.....                                    | 147        |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>                                   | <b>149</b> |
| 8.1      | Nickel-Titan-Schichten .....  | 149        |
| 8.2      | CuZnSi-FGL als Strukturwerkstoff.....                                       | 151        |
| 8.3      | Gesamtfazit.....  | 153        |
| <b>9</b> | <b>Literatur.....</b>   | <b>155</b> |

---

## Nomenklatur

### Abkürzungen

|      |   |
|------|---|
| APS  | atmosphärisches Plasmaspritzen  |
| C    | Konventionelle Luftkappe  |
| CGS  | Cold Gas Spraying   |
| DSC  | Dynamische Differenzkalimetrie<br>(eng.: Differential Scanning Calorimetry) |
| EDX  | Energiedispersive Röntgenanalyse  |
| ES   | Erosionsphase (eng.: Erosion Stage)   |
| FEM  | Finite Elemente Methode   |
| FGE  | Formgedächtniseffekt  |
| FGL  | Formgedächtnislegierung   |
| GK   | Austauschkoeffizient von Guillet  |
| GS   | Gas-Shroud  |
| GZ   | Gusszustand   |
| HBW  | Härte nach Brinell  |
| HV   | Härte nach Vickers  |
| HVOF | Hochgeschwindigkeitsplasmaspritzen  |
| IS   | Inkubationsphase (eng.: Incubation Stage)                                   |
| kfz  | kubisch flächenzentriert  |
| krz  | kubisch raumzentriert   |
| L    | Liquidus (Schmelze)   |
| LPAS | Low Pressure Arc Spraying   |
| MS   | Massiv-Shroud   |
| NiTi | Nickel-Titan  |

|          |   |
|----------|---|
| PVD      | Physical Vapor Deposition                                 |
| REM      | Rasterelektronenmikroskop                                 |
| SD       | Standardabweichung (Standard Deviation)                   |
| STOD     | Spritzabstand (Stand-off-Distance)                        |
| TWAS     | Lichtbogen-Drahtspritzen (Twin Wire Arc Spraying)         |
| VPS/LPPS | Vakuumpulverplasmaspritzen (Low-Pressure-Plasma-Spraying) |
| WB       | Wärmebehandelt  |

**Symbole**

|                  |                              |                   |
|------------------|------------------------------|-------------------|
| $\bar{d}$        | mittlerer Korndurchmesser    | mm                |
| $A_f$            | Austenit-Finish-Temperatur   | °C                |
| $A_s$            | Austenit-Start-Temperatur    | °C                |
| $g$              | Erdbeschleunigung            | m/s <sup>2</sup>  |
| $I$              | Lichtbogenstrom              | A                 |
| $M_f$            | Martensit-Finish-Temperatur  | °C                |
| $M_p$            | Martensit-Peak-Temperatur    | °C                |
| $M_s$            | Martensit-Start-Temperatur   | °C                |
| $\emptyset$      | Durchmesser                  | mm                |
| $p$              | Druck                        | N/m <sup>2</sup>  |
| PG               | primärer Zerstäubungsdruck   | MPa               |
| $R_{pA}$         | Streckgrenze des Austenits   | N/mm <sup>2</sup> |
| $R_{pM}$         | Streckgrenze des Martensits  | N/mm <sup>2</sup> |
| $R_t$            | Umwandlungsspannung          | N/mm <sup>2</sup> |
| RT               | Raumtemperatur               | 20°C              |
| SG               | sekundärer Zerstäubungsdruck | MPa               |
| $T$              | Temperatur                   | °C                |
| $t$              | Zeit                         | min               |
| $T_0$            | Gleichgewichtstemperatur     | °C                |
| $U$              | Lichtbogenspannung           | V                 |
| $V$              | Volumen                      | m <sup>3</sup>    |
| $v$              | Strömungsgeschwindigkeit     | m/s               |
| $z$              | Höhe                         | m                 |
| $Zn_{\text{äq}}$ | Zinkäquivalent               | -                 |

---

|                    |   |                   |
|--------------------|---|-------------------|
| $\Delta m$         | Masseverlust                                    | mg                |
| $\Delta T$         | Temperaturdifferenz                             | K                 |
| $\Delta T_M$       | Für die Martensitbildung benötigte Unterkühlung | K                 |
| $\varepsilon$      | Dehnung   | -                 |
| $\varepsilon_{EW}$ | Dehnung des Einwegeffekts                       | -                 |
| $\varepsilon_{ZW}$ | Dehnung des Zweiwegeffekts                      | -                 |
| $\rho$             | Dichte  | kg/m <sup>3</sup> |
| $\sigma$           | Spannung  | N/mm <sup>2</sup> |
| $\dot{q}$          | spezifischer Wärmestrom                         | mW/mg             |