

Eisenbasierte, teilamorphe Hochleistungsbeschichtungen

Tim Denis Stefan Königstein

März 2021

Schriftenreihe Oberflächentechnik, Band 65

Hrsg.: Prof. Dr.-Ing. K. Bobzin

Partner im
LABORATORIUM
FÜGETECHNIK
OBERFLÄCHENTECHNIK



Eisenbasierte, teilamorphe Hochleistungsbeschichtungen

Iron-Based Partially Amorphous High-Performance Coatings

Von der Fakultät für Maschinenwesen der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Tim Denis Stefan Königstein

Berichter: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Kirsten Bobzin
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Christoph Broeckmann

Tag der mündlichen Prüfung: 02.11.2020

Schriftenreihe Oberflächentechnik

Band 65

Tim Denis Stefan Königstein

**Eisenbasierte, teilamorphe
Hochleistungsbeschichtungen**

Shaker Verlag
Düren 2021

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.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2020)

Copyright Shaker Verlag 2021

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

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-7877-0

ISSN 1864-0796

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 • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Frau Prof. Kirsten Bobzin für die Möglichkeit bedanken, am Institut für Oberflächentechnik (IOT) der RWTH Aachen University auf dem interessanten Themengebiet der amorphen Metalle zu promovieren. Bei Herrn Prof. Christoph Broeckmann bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Herr Prof. Christian Hopmann danke ich für den Vorsitz der Prüfungskommission.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Gruppenleiter der Forschungsgruppe TS II am IOT. Die Inhalte stammen zum großen Teil aus dem DFG-Projekt „Fe-TBC“ (BO 1979/34-1) und dem ZIM-Kooperationsprojekt „HV-Roller“ (KF2441310SU4). Hierfür möchte ich mich sowohl bei der DFG als auch beim BMWi für die finanzielle Förderung bedanken. Mein besonderer Dank gilt weiterhin Herr Dirk Richter von der Fa. Richter für die stets sehr gute Zusammenarbeit im Kooperationsprojekt „HV-Roller“. Darüber hinaus möchte ich mich bei der Firma GTV Verschleißschutz GmbH für die Unterstützung während der Vorbereitung meines Promotionsvortrags bedanken. Mein besonderer Dank gilt hierbei Dr.-Ing. Klaus Nassenstein und Dr. Konstantin von Niessen sowie Dr.-Ing. Andreas Wank und der gesamten F&E-Abteilung.

Ich möchte mich bei allen aktuellen und ehemaligen IOT-Kollegen für die gemeinsame Zeit, die sehr gute Zusammenarbeit und Unterstützung bedanken. Das betrifft alle wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiter sowie natürlich auch das Sekretariat und die Buchhaltung. Namentlich hervorheben möchte ich Dr.-Ing. Tobias Brögelmann, der mich bei der Erstellung meiner Diplomarbeit großartig betreut hat, wodurch letztlich auch mein Interesse für die Oberflächentechnik geweckt wurde. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr.-Ing. Thomas Frederik Linke, Dr.-Ing. Mehmet Öte und M.Sc. Wolfgang Wietheger, die stets großes Vertrauen in mich gesetzt haben. Mein besonderer Dank gilt weiterhin Dr.-Ing. Martin Knoch, Dr.-Ing. Stephanie Wiesner und Dr.-Ing. Lidong Zhao für die fachlichen Diskussionen und die konstruktiven Feedbacks, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders hervorheben möchte ich meinen langjährigen Kollegen und Büronachbarn Dr.-Ing. Nathan Kruppe, der sich nicht nur besonders große Mühe bei der Zubereitung seines Kaffees gab, sondern auch stets ein offenes Ohr für fachliche und nichtfachliche Anliegen hatte. Darüber hinaus

Danksagung

danke ich meinen studentischen Hilfskräften M.Sc. Aleksandar Boberic, M.Sc. Julia Harnisch, M.Sc. Matthias Martensen, M.Sc. Christian Nedelcu und M.Sc. Simeon Pfister für Ihren unermüdlichen Einsatz.

Ich danke weiterhin meiner Familie, die stets großes Vertrauen in mich gesetzt hat, so auch auf dem Weg meiner Promotion. Mein weiterer Dank gilt Doris und Manfred Jung, die sich viel Zeit für die sprachliche Korrektur meiner Arbeit genommen haben. Der größte Dank gilt meiner Partnerin, Verena, die mich durch alle Höhen und Tiefen während der Erstellung dieser Arbeit begleitet und mich stets motiviert hat.

Kurzfassung

Unter bestimmten Umständen kann bei der Erstarrung von metallischen Schmelzen die Bildung kristalliner Strukturen unterdrückt werden. Diesen so genannten „amorphen Metallen“ wird eine hohe Beständigkeit sowohl gegen mechanische als auch chemische Belastungen zugesprochen. Die Herstellung amorpher Komponenten ist in der Praxis nur mit ausgewählten Werkstoffsystemen und mit bestimmten Herstellungsverfahren möglich, z. B. durch rasche Erstarrung aus dem schmelzflüssigen Zustand. Für wirtschaftlich interessante Eisenbasislegierungen werden die kritischen Abkühlgeschwindigkeiten zur Erzeugung amorpher Phasen auf $R_c = 10^5$ - 10^6 K/s geschätzt. Hierdurch ist die Geometriefreiheit vielfach auf dünne Bänder, Drähte oder Pulver beschränkt. Bei der Schichtapplikation mit dem Thermischen Spritzen können die geforderten Abkühlgeschwindigkeiten erreicht werden. Hierdurch können Beschichtungen auf nahezu beliebige Geometrien appliziert und somit die Eigenschaften amorpher Phasen im Bereich der technischen Funktionsflächen genutzt werden.

In der vorliegenden Dissertation wurde das aus der Literatur bekannte Werkstoffsystem $Fe_{72}B_{20}Si_4Nb_4$ durch die Zugabe von Chrom in Anteilen von $x_{Cr} = 5$ und 15 At.-% erweitert, um die Bildung amorpher Phasen zu verbessern. Bei hohen Chromanteilen wurde jedoch eine geringere Glasbildungsfähigkeit beobachtet. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass alle neu entwickelten Legierungen mit dem Thermischen Spritzen zu amorphen Beschichtungen verarbeitet werden können. Besonders vielversprechende Ergebnisse wurden mit $x_{Cr} = 5$ At.-% erzielt. Darauf aufbauend wurde der Einfluss der Phasenanteile dieser Legierung untersucht. Im Vergleich zu chemisch identischen, kristallinen Beschichtungen dieser Legierung zeigten die amorphen Beschichtungen in Untersuchungen zwar eine geringere Abrasionsbeständigkeit jedoch eine signifikant höhere Korrosionsbeständigkeit. Aufbauend auf den Ergebnissen wurde die Legierung $Fe_{55}Cr_{25}B_{15,5}Ni_{3,5}C_1$ ausgelegt mit dem Ziel, Beschichtungen mit boridischen Hartphasen in einer amorphen Matrix zu entwickeln. Mit den Hochgeschwindigkeitsverfahren des Thermischen Spritzens konnte das gewünschte Gefüge hergestellt werden. Im Vergleich zu den etablierten Beschichtungen $Cr_3C_2/NiCr$ und Cr_2O_3+NiCr zeigten die neu entwickelten FeCrBNiC-Schichtsysteme zum Teil höhere Korrosionsbeständigkeiten und vielversprechende Verschleißkoeffizienten. In Biegewechselversuchen wurde zudem nachgewiesen, dass in den FeCrBNiC-Beschichtungen keine Risse gebildet werden und die hohe Korrosionsbeständigkeit erhalten bleibt. Hieraus ergibt sich ein hohes Anwendungspotential für das teilamorphe Eisenbasisschichtsystem zum Schutz vor Verschleiß und Korrosion.

Abstract

During the solidification of metallic liquids, crystallization can be avoided under certain conditions. According to the literature these so called “amorphous metals” exhibit high resistance against mechanical and chemical loads. However, the formation of amorphous microstructures is reserved to a limited amount of materials and manufacturing processes, e.g. a rapid solidification from liquid melts with high cooling rates. For economic iron-based materials the assumed critical cooling rates amount to $R_c = 10^5\text{-}10^6$ K/s. Due to this requirement, the geometrical freedom of iron-based amorphous metallic components is often limited to thin ribbons, wires or powders. One possibility to satisfy the required cooling rates and increase the geometrical freedom is a coating deposition by means of thermal spraying. With this technology, coatings can be deposited on nearly any geometry and thus allow the formation of amorphous microstructures on the technically relevant function surface.

The basis for the present doctoral thesis is the frequently discussed material system $\text{Fe}_{72}\text{B}_{20}\text{Si}_4\text{Nb}_4$ which was further developed by the addition of chromium by $x_{\text{Cr}} = 5$ und 15 At.-% in order to improve glass forming ability (GFA). By adding $x_{\text{Cr}} = 15$ At.-% results showed a decreasing GFA. Further investigations showed, that all alloys were suitable to deposit amorphous coatings by means of thermal spraying. The alloy $x_{\text{Cr}} = 5$ At.-% showed the most promising results. Subsequently, the influence of amorphous and crystalline phases was investigated considering the coatings with $x_{\text{Cr}} = 5$ At.-%. In comparison to chemically identical crystalline coatings, the amorphous coatings exhibited a lower resistance against abrasive wear on the one hand, but a significantly improved corrosion resistance on the other. Based on these results, a new material system $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{B}_{15,5}\text{Ni}_{3,5}\text{C}_1$ was designed with the goal of producing coatings, which exhibit a microstructure of fine borides in an amorphous matrix. In combination with high velocity thermal spray processes, coatings with the desired microstructure were manufactured. In comparison to the established $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{NiCr}$ coatings, the novel coating systems showed a partially higher corrosion resistance as well as promising wear coefficients. Moreover, the FeCrBNiC coatings showed no cracks after alternating bending tests and maintained their high corrosion resistance. Considering these results, this partially amorphous coating system offers high potential for various fields of applications as wear and corrosion protection.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung..... 1

2 Stand der Technik und Forschung..... 3

2.1 Amorphe Metalle 3

2.2 Grundlagen der Erstarrung 7

2.2.1 Thermodynamik..... 7

2.2.2 Kinetik..... 12

2.3 Glas Forming Ability 16

2.4 Die Chemie amorpher Metalle 21

2.5 Rascherstarrungsverfahren 24

2.5.1 Melt Spinning..... 24

2.5.2 Thermisches Spritzen 27

3 Zwischenfazit und Forschungsfrage 34

4 Zielsetzung und Vorgehensweise 36

5 Herstellungsverfahren und Analysemethoden 37

5.1 Ausgangswerkstoffe und Pulvercharakterisierung 37

5.2 Probenherstellung mittels Melt Spinnings 38

5.3 Probenherstellung mittels Thermischen Spritzens 39

5.4 Auslagerungs- und Umschmelzversuche im Hochvakuumofen 42

5.5 Analysensysteme zur Ermittlung der Werkstoff- und Schichteigenschaften 42

5.5.1 Metallographische Untersuchungen 42

5.5.2 Röntgendiffraktometrie..... 43

5.5.3 Dynamischer Differenzkalorimetrie 44

5.5.4 Indentationsmethoden 46

5.6 Messmethode zur Ermittlung der tribologischen Eigenschaften 47

5.7 Messmethode zur Ermittlung der Korrosionseigenschaften 49

5.8 Biegewechselversuche 51

6 Legierungsentwicklung auf Basis von Fe(Cr)BSiNb für das Thermische Spritzen..... 53

6.1 Werkstoffauslegung und Pulvercharakterisierung 53

6.2 Verarbeitung mittels Melt Spinnings..... 60

6.3 Schichtentwicklung mit dem Thermischen Spritzen auf dem Substrat AlSi10 64

6.3.1 Schichtentwicklung mit Fe(Cr)BSiNb mittels HVOF 64

6.3.2	Schichtentwicklung mit Fe(Cr)BSiNb mittels APS.....	68
6.4	Einfluss der Phasenanteile thermisch gespritzter Beschichtungen.....	73
6.4.1	Ausbildung amorpher Phasen in Spritzschichten und Ermittlung von Kristallisationsmechanismen	73
6.4.2	Einfluss der Phasenanteile auf die Schichteigenschaften	78
6.4.3	Einfluss der Phasenanteile auf die tribologischen Eigenschaften.....	89
6.4.4	Einfluss der Phasenanteile auf die Korrosionseigenschaften	93
6.5	Zwischenfazit amorpher Werkstoffe und Beschichtungen	99
7	Legierungsentwicklung auf Basis von FeCrBNiC für das Thermische Spritzen	101
7.1	Werkstoffweiterentwicklung und Pulvercharakterisierung	101
7.2	Verarbeitung mittels Melt Spinnings	106
7.3	Schichtentwicklung mit dem Thermischen Spritzen.....	107
7.3.1	Schichtentwicklung und -charakterisierung	108
7.3.2	Ermittlung der tribologischen Eigenschaften	114
7.3.3	Ermittlung der elektrochemischen Korrosionseigenschaften.....	119
7.4	Bewertung der Werkstoffweiterentwicklung und Technologieauswahl.....	135
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	138
9	Literaturverzeichnis.....	140
10	Anhang A	150
11	Anhang B.....	173