

Carbidische Werkstoffe zum Thermischen Spritzen

Dr. Frank Schreiber, DURUM-VERSCHLEISS-SCHUTZ GMBH, Linsellesstr. 125, D47877 Willich, schreiber@durum.de

1. Einleitung

In vielen Bereichen der Industrie oder auch im täglichen Leben unterliegen Oberflächen von Apparate- und Maschinenbauteilen abrasive, korrosive und/oder thermische Beanspruchungen. Die hierbei stetig steigenden Anforderungen, wie z.B. ein höherer Wirkungsgrad, der verstärkte Einsatz von abrasiv und chemisch aggressiven Prozeß- und Hilfsstoffen sowie erhöhte Prozeßtemperaturen, führen oft an die Beanspruchungsgrenze herkömmlicher Werkstoffe. Des weiteren gewinnt der schonende Einsatz und Erhaltung von kostenintensiven Rohstoffen immer mehr an Bedeutung. Vielfältige Lösungsmöglichkeiten hierzu bietet das Aufbringen von Schutzschichten auf Bauteile mittels verschiedener Verfahren, welches i.a. **Beschichten** genannt wird und nach DIN 8580 eine Hauptgruppe der Fertigungsverfahren ist. Ziel einer Beschichtung ist, die Oberflächeneigenschaften unter funktionellen Gesichtspunkten zu verbessern. Unter den unterschiedlichen Beschichtungsverfahren nehmen bei erhöhten Beanspruchungsprofilen die thermischen Spritzverfahren einen hohen Stellenwert ein. Diese Beschichtungstechnologie mit ihren vielfältigen Möglichkeiten der Veredlung von Bauteilen mit hochwertigen Funktionsschichten zur technisch-ökonomischen Lösung von Verschleiß- und / oder Korrosionsproblemen zählt zu den innovativen Technologien der heutigen Zeit. Heute sind thermisch gespritzte Schichten in ihrer Beurteilung an einem Punkt angelangt, wo sie strengsten Maßstäben und Vorschriften genügen müssen, z.B. für den Einsatz an Flugzeugteilen oder biomedizinischen Implantaten. Das Thermische Spritzen als Beschichtungstechnologie verzeichnet hohe Zuwachsraten, da die Spritzausrüstung und die Spritzmethoden technisch immer ausgereifter werden. Hierdurch werden innovative Anwendungen erschlossen, die vorher nur durch andere Beschichtungsverfahren, wie z.B. dem Auftragschweißen, vorbehalten waren. Aufgrund der steigenden Anforderungen an die Schichteigenschaften gewinnt der Einsatz von maßgeschneiderten Spritzzusatzwerkstoffen immer mehr an Bedeutung. Bei hohen abrasiven Beanspruchungen hat sich insbesondere die Werkstoffgruppe der carbidischen Werkstoffe bewährt. Industriell werden hierbei vor allem Wolframcarbide und Chromcarbide in verschiedenen Metall-Legierungen und Pseudolegierungen eingesetzt. Die Schichteigenschaften der Spritzschichten werden durch die Auswahl der Spritzparameter, durch den Aufbau der einzelnen Spritzsysteme verbunden mit den jeweiligen Leistungsdaten sowie durch die Herstellungsart der Pulver beeinflusst. Hierbei müssen die Rohstoffauswahl, das Homogenisierungsverfahren, die Aufbereitung der Pulver sowie die chemische Zusammensetzung berücksichtigt werden. Im Rahmen des Beitrages soll auf die Herstellung und Besonderheiten verschiedener carbidischer Spritzzusätze eingegangen werden [1-2].

2. Carbide – Herstellung , Metallurgie und Eigenschaften

Bei den konventionellen Hartlegierungen auf Eisen-, Nickel- und Cobaltbasis bestimmen arteigene Hartphasen wie Carbide, Nitride, Boride und/oder Silizide in einer vergleichsweise zähen Matrix durch ihre Größe, Verteilung und Ausbildung primär den Verschleißwiderstand gegenüber abrasiven, adhäsiven und/oder erosiven

Beanspruchungen. Da der Anteil dieser primär ausgeschiedenen arteigenen Hartphasen metallurgisch begrenzt ist, stoßen diese Legierungen bei erhöhten Anforderungen an ihre Leistungsgrenze. Zur Erhöhung der arteigenen Hartphasenanteile kann durch Zugabe von artfremden Hartstoffen das Verschleißverhalten stark verbessert werden. In diesem Zusammenhang haben sich in den letzten Jahren Carbide des Systems W-C und Cr-C bei hohem Verschleiß bewährt und gewinnen zunehmend an Bedeutung [1, 3].

Einer der wichtigsten Werkstoffe zur Herstellung carbidischer Schutzschichten ist das Wolframcarbide (WC). Unter den unterschiedlichen Typen des Wolfram-Carbids ist insbesondere stöchiometrische WC mit einem C-Gehalt von 6,13 Gew.-% und das Wolfram-Schmelzcarbide technisch interessant. Die Härten des Wolframmonocarbids beträgt etwa 2000HV und wird pulvermetallurgisch durch Karburieren von Wolframpulver mit Kohlenstoff hergestellt [4-6].

Im Gegensatz zum einphasigen Wolframmonocarbide weisen Wolfram-Schmelzcarbide (WSC) einen zweiphasigen Aufbau bestehend aus dem eutektischen Gemenge WC und W_2C auf, dass nur in einem Kohlenstoffbereich zwischen 3,9 bis 4,2 Gew.-% entsteht. Nur in diesem engen C-Bereich weist das Wolfram-Schmelzcarbide Phasenanteile von 73-80 Gew.-% W_2C und 20-27 Gew.-% gegenüber W_2C duktilere WC auf, wodurch die positiven Eigenschaften beider Carbide genutzt und eine Stützwirkung erzielt wird. Gegenüber dem Wolframmonocarbide hat das WSC eine höhere Härte von etwa 2200HV. Verschiebungen des Kohlenstoffgehaltes zu höheren WC oder W_2C Anteilen, führen zu einer Abnahme der Verschleißbeständigkeit.

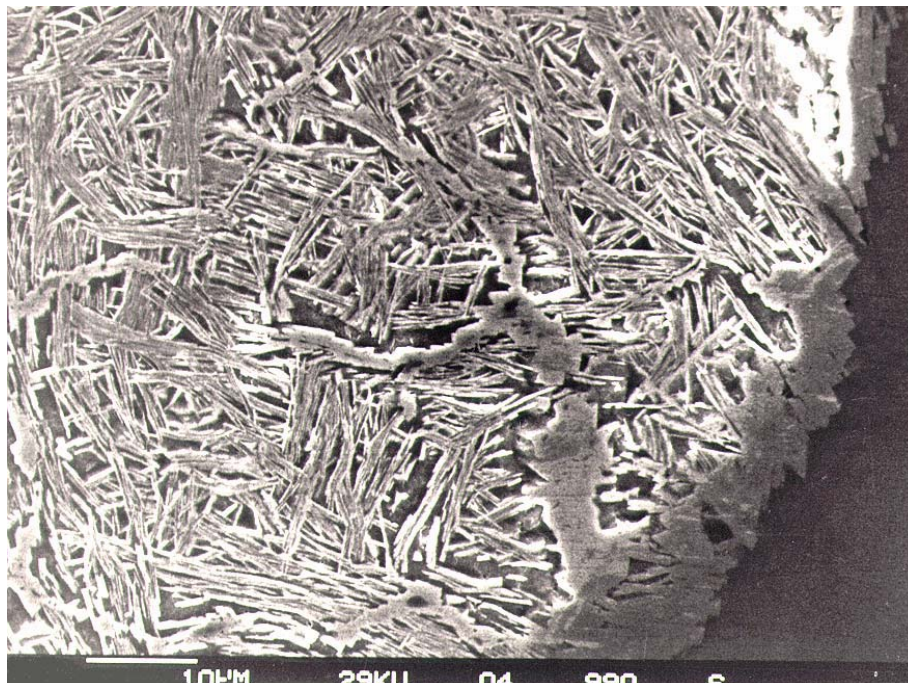


Abb. 1: REM-Aufnahme eines Wolfram-Schmelzcarbids

Grundsätzlich wird zwischen blockigen und kugeligen WSC-Hartstoffen unterschieden. Die aufwendiger herstellbaren WSC-Kugeln besitzen Härten von über 3000HV auf. Unabhängig hiervon werden die besonderen Eigenschaften des WSC durch die Mikrostruktur bestimmt, die je nach Herstellungsverfahren recht unterschiedlich ausfallen kann. Grundsätzlich sollten die Partikel eine feinfiedrige Mikrostruktur aufweisen [4, 6-7], *Abb. 1*.

Chromcarbid (CrC) wird mittels Lichtbogenöfen oder Hochfrequenzöfen erschmolzen und anschließend gebrochen und fraktioniert. Neben den vielen verschiedenen Arten von CrC ist für das Thermische Spritzen das Cr₃C₂ mit einem Kohlenstoffanteil von 13,33%-Gew.-von Bedeutung. Es ist nicht so leicht lösbar in fremden Metallen und weist eine höhere Härte von etwa 1800HV auf. Cr₃C₂ ist oxidationsbeständig bis etwa 820-850°C. Während die Herstellung von CrC-haltigen Spritzpulvern erst in den letzten Jahren Bedeutung fand, werden Schweißzusätze auf Basis CrC seit langem in Form von Fülldrähten eingesetzt [6, 7].

3. Carbidische Pulvermischungen

Pulvermischungen mit Carbidgehalten von 20-80 Gew.-% werden in vielen Industriebereichen zur Herstellung von hochverschleißfesten Schutzschichten durch Thermisches Spritzen eingesetzt. Hier kommen vor allem sog. selbstfließende Legierungen zum Einsatz, die nach dem eigentlichen Aufspritzen, in der Regel ohne Haftschrift, in einem zweiten Arbeitsgang mit Acetylen-Sauerstoffbrennern bei etwa 1030° bis 1065°C eingeschmolzen werden. Diese Pulvermischungen bestehen aus selbstfließenden NiCrBSi-Legierungen mit WSC oder WC-Co 88 12, agglomeriert gesintert bzw. gesintert und gebrochen. Die Matrixlegierung NiCrBSi ist mit unterschiedlichen Gehalten an Bor, Chrom und Kohlenstoff verfügbar, wodurch die Matrixhärte variierbar ist. Tabelle 1 gibt einen Überblick über den Einfluss dieser Elemente. Hergestellt wird die Matrixlegierung durch Verdüsen einer Metallschmelze in einem Düsensystem mittels Wasser oder Gas. Hierdurch ergeben sich Unterschiede hinsichtlich der Eigenschaften. Schichten hergestellt mit wasserverdünnten Pulvern weisen eine höhere Haftzugfestigkeit auf. Gasverdünste Pulver weisen niedrigere Sauerstoffgehalte auf und weisen einen höheren Anteil an runderen Partikeln auf [2, 8].

Bor Gew.-%	Chrom Gew.-%	C Gew.-%	Härte in HRC
1,5	-	0,03	15-18
1,8	8-10	0,3	38-42
2,8	12-14	0,6-0,7	48-52
3,2	15-17	0,85-0,95	58-62

Tab. 1: Selbstfließende Ni-Legierungen: Einfluss der Elemente auf die Schichthärte

Mit bis zu 17%Cr sind die selbstfließenden Nickellegierungen in weiten Bereichen korrosions- und verschleißbeständig. Die Verschleißbeständigkeit ist hier abhängig vom Anteil des Wolframcarbides in der Schicht.

4. Agglomerierte, gesinterte carbidische Spritzpulver

Agglomerierte und gesinterte carbidische Pulver auf Basis WC-Co- und CrC-NiCr-Legierungen haben für das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen besondere Bedeutung. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung kommen Feinst-Carbide in verschiedenen Korngrößen zum Einsatz. Man unterscheidet heute zwischen Carbiden mit einer Durchschnittskorngröße von 0,8, 1,5, 2,5 und 5 μm . Die Matrixlegierung in Form von Co-, Cr- oder Ni (bzw. gemeinsame Verbindungen) liegt jeweils in gleicher Partikelgröße vor. Durch Mahlen in Attritoren (Kugelmühlen) in einer Alkoholsuspension werden die Ausgangsstoffe homogenisiert und feingemahlen. Anschließend wird die Suspension in einem Sprühtrockner zerstäubt, wobei runde, gleichmäßige Agglomerate entstehen. Man unterscheidet zwischen offene und geschlossene Sprühtrockner [7]. Während offene Sprühtrockner mit einer Wassersuspension und einem wasserlöslichen Kunststoffbinder arbeiten, werden im geschlossenen System Alkohol und organische Binder eingesetzt, wodurch Pulver mit sehr niedrigen Sauerstoffgehalten hergestellt werden können, *Abb. 2*.

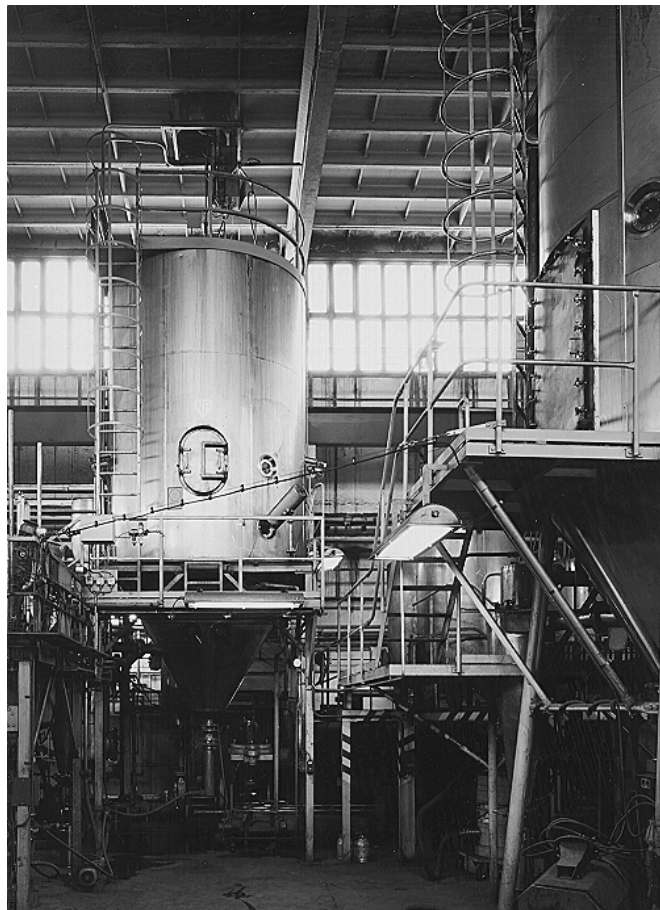


Abb. 2: Sprühtrockner

In Vakuum-Sinteröfen werden die Pulver anschließend gesintert, wobei der Bindeanteil ausgast. Das Sintern bestimmt im Wesentlichen die Schüttdichte der Pulver und hat großen Einfluss auf die spätere Schichtqualität sowie Prozesssicherheit beim thermischen Spritzen.

Niedrige Schüttdichten führen zum Platzen der Pulverpartikel in der Brennkammer, wodurch es zu Anhaftungen kommen kann. Zu dicht gesinterte Partikel (hohe Schüttdichten) werden nicht genügend geschmolzen, wodurch der Auftragswirkungsgrad abnimmt. Nach dem Sintern wird der Sinterkuchen schonend gebrochen, so dass die typische kugelige Form erhalten bleibt, *Abb. 3*.

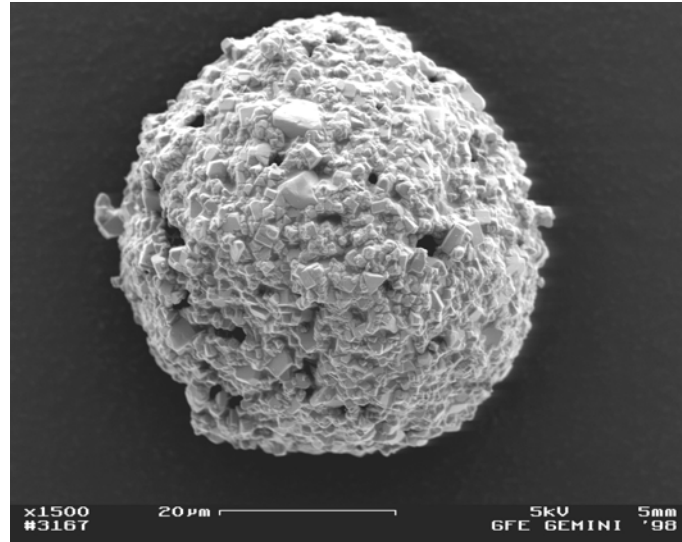


Abb. 3: WC-Co-Cr, agglomeriert und gesintert

Abschließend werden die Pulver in HVOF-typische Kornverteilungen fraktioniert. Im unteren Kornbereich werden Partikel kleiner $5\mu\text{m}$ durch Sichten entfernt. Aufgrund der unterschiedlichen HVOF-Systeme und Anwendungen werden Spezifikationen erstellt, die typische Werte hinsichtlich Schüttdichte, Kornverteilung, Anteile an Ober- und Unterkorn beschreiben. Heute werden aufgrund des Trends zu niedrigeren Flammtemperaturen vermehrt enge Korngrößenverteilungen eingesetzt, wie z.B. $45/+22\mu\text{m}$ oder $-38/+15\mu$. Hierdurch bedingt wird eine homogenere Schicht mit weniger Poren erreicht, wobei die Auftragsrate steigt. Zur Erreichung von niedrigsten Oberflächenrauigkeiten werden in den letzten Jahren vermehrt Feinstpulver eingesetzt. Hierbei werden Pulver mit Korngrößen von $-22/+5\mu\text{m}$ verarbeitet, so dass die Oberflächen nur noch geringfügig nachgeschliffen werden müssen.

5. Fülldrähte

Durch die Entwicklung von Fülldrahtelektroden als Spritzzusatz konnte die Wirtschaftlichkeit beim Verschleiß- und Korrosionsschutz durch Thermisches Spritzen deutlich gesteigert werden. Es lassen sich hierdurch hochlegierte Legierungen verarbeiten, die aufgrund ihrer werkstoffspezifischen Eigenschaften als Massivdraht im Hinblick auf ihre Umformbarkeit Probleme aufweisen. Auch gegenüber Pulverlegierungen eröffnen Fülldrähte dem Anwender ein weites Einsatzspektrum, da durch ihre kostengünstige Herstellung sowie die Möglichkeit, nahezu beliebige Legierungen auch in kleinen Mengen wirtschaftlich herstellen zu können, deutliche Vorteile bestehen. So können entsprechend den einzelnen vorliegenden Einsatzbedingungen maßgeschneiderte Legierungssysteme kostengünstig dem Anwender zur Verfügung gestellt werden.

Bei der Fertigung der auch Röhrendraht genannten Fülldrahtelektroden unterscheidet man im Wesentlichen die nahtlosen und die gefalzten Drähte. Nahtlose Fülldrähte sind unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeitsaufnahme, sind aber deutlich teurer als die einfach- oder doppelgefalteten Fülldrahtelektroden, so dass sich letztere weitestgehend durchgesetzt haben. Nach dem Füllen und dem Falzen des Drahtes wird dieser auf die gewünschte Enddicke bis minimal 1,6mm gewalzt. Das Füllpulver besteht in der Regel aus Legierungs- und Desoxidationsmitteln sowie Hartstoffen. Durch die in einem breiten Bereich variierbare Zusammensetzung kann eine den Anforderungen gerechte Oberflächenbeschichtung gewährleistet werden. Abhängig vom Legierungstyp besteht der Drahtrohrmantel in der Regel aus Eisen-, Nickel- oder Cobalt-Werkstoffen. Die heutige Fülldrahtherstellung realisiert Füllverhältnisse (Mantelgewicht/Füllpulvergewicht) von 1 und darunter. Hierdurch können hochlegierte Drähte sowie Sonderlegierungen mit Sondercarbiden hergestellt werden. So z.B. können durch Einsatz von Ni-Basis Fülldrähten mit 50% WSC Schichten mit Porositäten kleiner 5% hergestellt werden. Neben Ni-Basis-Fülldrähten mit WSC kommen vermehrt Eisenbasis-Fülldrähte mit WSC als auch Co-Basis Fülldrähte mit WC-Co zum Einsatz. In Abbildung 4 ist ein typischer Querschliff eines hartstoffhaltigen Fülldrahtes exemplarisch dargestellt. In Tabelle 2 sind typische Fülldraht-Legierungen für das Thermische Spritzen aufgeführt.

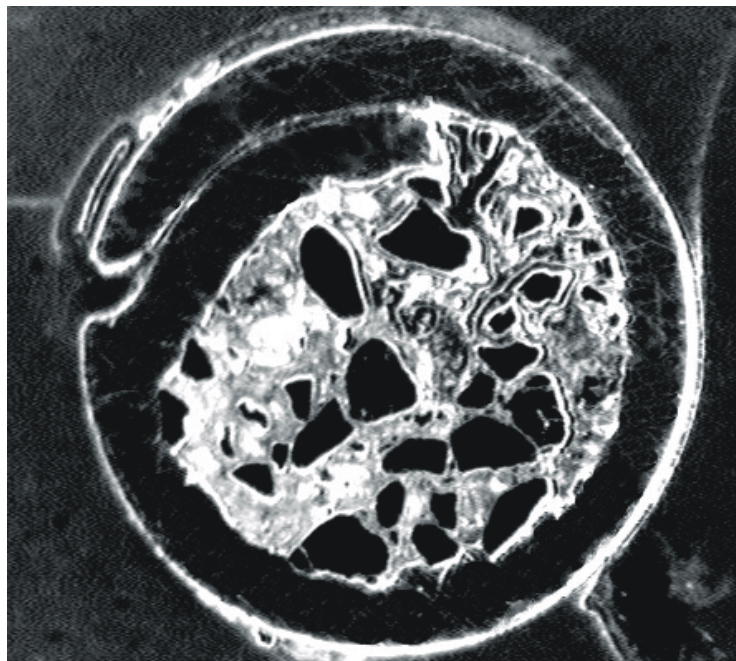


Abb. 4: Querschliff eines Fülldrahtes zum Thermischen Spritzen

Produkt	Zusammensetzung	Härte	Eigenschaften und Anwendungen
DURMAT AS-812	29 Cr / 1,5 Si / 0,6-1,5 Mn / 3,3-3,8 B / Rest Fe	48-52HRC	Verschleiß- und korrosionsfeste Schichten für Transportsysteme, chem. Industrie u.a.
DURMAT AS-850	2C / 4Cr / W / 1,8Mn / 1,4 Si / 50 WSC / Rest Fe	55-59HRC	FeMnW-Fülldrahtlegierung mit 50% WSC
DURMAT AS-751	0,4 C / 4-5 Si / 1,7-2,0 B / Ni Rest + 50WSC	55-60HRC	Fülldrahtlegierung mit ca. 50% WSC zum Schutz vor extremen Abrasions- verschleiß.
DURMAT AS-780	0,4 C / 4-5 Si / 1,7-2,0 B / Ni Rest + 50WC-Co	58-60HRC	Ähnlich DURMAT 751, aber mit 50% WC-Co mit Feincarbid
DURMAT AS-980	0,4 C / 4-5 Si / 1,7-2,0 B / Co Rest + 50WC-Co	57-60HRC	Für korrosionsbeständige, hochverschleißfeste Spritzschichten für Funktionsflächen, die hoher Temperatur und Verschleiß ausgesetzt sind.

Tab. 2: Auswahl typischer Fülldraht-Legierungen zum Thermischen Spritzen

6. Thermische Spritzverfahren für carbidische Werkstoffe

Gemäß der DIN 32530 wird beim Thermischen Spritzen der Spritzzusatzwerkstoff in Form von Drähten oder Pulvern innerhalb oder außerhalb von Spritzgeräten erschmolzen bzw. angeschmolzen und auf die vorbereiteten Werkstücke geschleudert. Hierbei werden carbidische Werkstoffe als Pulver und Fülldrähten verarbeitet. Eine Übersicht der wichtigsten Thermischen Spritzverfahren mit ihren einzelnen Kenndaten ist in Tabelle 3 dargestellt.

Verfahren	Temperatur	Partikel- geschwindigkeit	Werkstoff	Auftrags- leistung
Flammspritzen mit Pulver	max. 3160°C	bis 50m/sek.	NiCrBSi mit 20-80% WSC	3-6kg
Lichtbogendraht- spritzen	ca. 4000°C	bis 150m/sek.	N-Basis und Fe-Basis +50%WSC	8-20 kg/h
Plasmaspritzen	Bis 20000K	bis 450m/sek.	WC-Co- (Cr), gesintert gebrochen WC-Co- (Cr), agglomeriert gesintert NiCrBSi + 30-60%WSC	4-8 kg/h
Hochgeschwindigkeits- Flammspritzen	max. 3160°C	bis 550m/sek.	WC-Co- (Cr), gesintert gebrochen WC-Co- (Cr), agglomeriert gesintert CrC-NiCr 75 25 agglomeriert gesintert CrC-NiCr 75 25 gemischt	4-8 kg/h

Tab. 3: Thermische Spritzverfahren und Kenndaten

Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich stehen dem Anwender derzeit eine große Anzahl unterschiedlicher Beschichtungsverfahren zur Verfügung. Je nach Fertigungsbedingungen und Verfügbarkeit beim Anwender, besteht die Entwicklungstendenz zu immer leistungsfähigeren Spritzverfahren und Spritzwerkstoffen.

Als eines der am weitesten verbreiteten Verfahren ist das Flamspritzen mit Pulver zu nennen. Hiermit sind aufgrund der Auswahl aus einer Vielzahl von zur Verfügung stehenden Werkstoffen unterschiedlichste Schichten mit gezielt angepassten Eigenschaften möglich. Als Werkstoffe kommen Pulvermischungen aus selbstfließenden NiCrBSi-Legierungen mit Carbidgehalten bis 80% zum Einsatz. Typische Korngrößen der Pulver sind $-125/+45\mu\text{m}$.

Das Lichtbogenspritzen mit Fülldrähten zeichnet sich durch den einfachen Aufbau und leichte Handhabung aus. Es eignet sich hierdurch besonders für die Beschichtung vor Ort. Eingesetzt werden Fülldrähte mit Durchmessern von 1,6 bis 2,0mm, in besonderen Hochleistungsanlagen auch größer. Durch Einführung neuer Lichtbogen-Spritzsysteme, bei denen die aufgeschmolzenen Drahtspitzen feiner zerstäubt und stärker beschleunigt werden, können nun auch dichtere Schichten als bisher ermöglicht werden.

Das Plasma-Spritzen mit Mischungen aus NiCrBSi-Legierungen und WSC als auch reinem WC-Co werden heute nur für besondere Anwendungen wie zur Beschichtung von Papierwalzen eingesetzt. Durch die hohe Temperatur des Plasmas besteht die große Gefahr des Zersetzens der Carbide und damit die Verringerung der Verschleißbeständigkeit.

Das Hochgeschwindigkeitsflamspritzen (HVOF) wurde entwickelt, um speziell für WC-Co-Hartstoffe optimale Flammenparameter zu erhalten, so dass die Eigenschaften des Spritzzusatzes weitestgehend erhalten bleiben. Dieses gelingt durch hohe Flammgeschwindigkeiten und niedrige Flammentemperaturen. Industriell etabliert hat sich das Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen aus agglomeriert, gesinterten carbidischen Pulvern.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen des Beitrags wurde über carbidische Werkstoffe für das Thermische Spritzen berichtet. Hierbei wurden die derzeit industriell eingesetzten Spritzpulver gegenübergestellt sowie deren Herstellung und Besonderheiten vorgestellt. Grundsätzlich steht dem Anwender eine Vielzahl an carbidischen Legierungen zur Verfügung, die mit unterschiedlichsten Verfahren verarbeitet werden. Hierbei gewinnt das Fülldrahtspritzen und das HVOF-Spritzen immer mehr an Bedeutung. Die Auswahl des Spritzwerkstoffs unter Berücksichtigung seiner Werkstoffeigenschaften ist entscheidend für Herstellung einer hohen Schichtqualität. Daher sollte die Auswahl des Werkstoffes in enger Absprache zwischen Anwender und Spritzzusatzhersteller erfolgen.

8. Literatur

- [1] Hartung, F.: Verfahren des Auftragschweißens.
Moderne Beschichtungsverfahren
Herausgeber: Steffens, H. D., W. Brandel, DGM-Informationsgesellschaft
Verlag (1992), S. 3-15
- [2] Höhle, Michael:
Stand des Thermischen Spritzens.
Schweißen und Schneiden 45 (1993), Heft 2
- [3] Schreiber, F.: Wolfram-Schmelzcarbid im Verschleißschutz:
Besonderheiten bei der schweißtechnischen Verarbeitung
und Qualitätssicherung.
3. Verschleißschutz Tagung SLV Halle, Tagungsband
- [4] Schedler, W.:
Hartmetall für den Praktiker.
VDI-Verlag Düsseldorf (1988)
- [5] Kieffer, R.:
Hartstoffe.
Springer Verlag Wien (1963)
- [6] Kirner, R.:
Zur Metallurgie der Wolframcarbide beim thermischen Spritzen.
Schweißen u. Schneiden 41 (1989) 13, S. 583-586
- [7] Fischer, Falko:
Carbidische Werkstoffe für das HVOF-Spritzen.
5. Kolloquium Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen. Tagungsunterlagen.
Erding Nov. 2000.
- [8] Reimann, H.:
Verarbeitung wolframcarbidverstärkter Nickelhartlegierungen durch
Flammspritzen.
Schweißen u. Schneiden 45 (1993) 11, S. 601-604