



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Diplomarbeit

Tribologische Untersuchung von WS_2 und Bi_2S_3 Schichten in Abhängigkeit von Temperatur und Herstellungsverfahren

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Ing. Carsten Gachot
E307-02-3
Institut für Konstruktionswissenschaften und Produktentwicklung
Forschungsbereich Maschinenelemente und Luftfahrtgetriebe
Forschungsgruppe Tribologie

von
Michael Schranz, BSc
01427604 (066 445)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Krems an der Donau, Oktober 2021

Michael Schranz

DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich während der Ausarbeitung dieser Diplomarbeit sowohl fachlich als auch persönlich unterstützt haben.

Besonderen Dank gebührt zunächst meinem Betreuer Uni. Prof. Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Carsten Gachot, welcher durch seine begeisterte Vortragsweise in mehreren Lehrveranstaltungen mein Interesse für das Themengebiet der Tribologie geweckt hat und dessen Einfluss somit ausschlaggebend für die Themenwahl dieser Arbeit war. Außerdem stand er mir während der Erstellung der Diplomarbeit stets in kollegialer Manier mit seiner fachlichen Expertise zur Seite.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich außerdem bei allen Mitarbeitern der Forschungsgruppe Tribologie bedanken, mit denen ich nicht nur spannende private und fachliche Diskussionen führen konnte, sondern die mich auch tatkräftig bei verschiedenen Analyseverfahren und Auswertungen unterstützt haben.

Darüber hinaus gebührt mein Dank allen weiteren Mitarbeitern der TU Wien, auf deren Hilfe ich für die Beantwortung der Forschungsfrage angewiesen war.

Des Weiteren bedanke ich mich bei der Tribotecc GmbH und dem dortigen Ansprechpartner DI (FH) Christian Schmied für die gute Kollaboration sowie die Bereitstellung der Probenkörper, der Metallsulfidpulver und die Organisation des Plasmaspritzens. Außerdem möchte ich mich bei der INOCON Technologie GmbH und dem Verantwortlichen Sebastian Spalt für die Durchführung und fachliche Unterstützung beim Plasmaspritzen bedanken.

Teile der dargestellten Erkenntnisse wurden in Zusammenarbeit mit der AC2T Research GmbH erarbeitet und durch das österreichische COMET-Programm gefördert (Projekt K2 InTribology, Grant No. 872176). Ich bedanke mich bei Dr.-Ing. Manel Rodriguez Ripoll und Ing. Lukas Spiller für die Betreuung während der tribologischen Experimente.

Abschließend möchte ich das größte Dankeschön meiner Familie, insbesondere meinen Eltern aussprechen, ohne deren Unterstützung dieser Lebensabschnitt nicht möglich gewesen wäre. Außerdem möchte ich meinen kürzlich verstorbenen Großvater erwähnen, der mir bereits in jungen Jahren die Begeisterung für den Maschinenbau vermittelt hat und mit dem ich stets jede fachliche Diskussion führen konnte.

KURZFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Diplomarbeit ist es, die tribologische Performance der beiden Festschmierstoffe Wolframdisulfid (WS_2) und Bismutsulfid (Bi_2S_3) in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtherstellungsverfahren zu untersuchen.

Dazu wurden mittels Plasmaspritzen und Airbrush-Verfahren Festschmierstoffbeschichtungen auf Stahlsubstrat gefertigt. Besonderes Augenmerk der Untersuchungen lag auf der Charakterisierung der plasmagespritzten Schichten. Zur Beurteilung des Schichtaufbaus wurde mittels Focused Ion Beam (FIB) ein Abschnitt des Schichtquerschnitts freigelegt und rasterelektronenmikroskopisch abgebildet. Mithilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) und energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) wurde die chemische Zusammensetzung erfasst. Diese neu gewonnenen Informationen sollen zum besseren Verständnis des Herstellungsprozesses beitragen und Aufschluss über die Eignung des Verfahrens für industrielle Anwendungen in Bezug auf Festschmierstoffschichten geben.

Die tribologischen Messungen wurden bei Raumtemperatur, $100^\circ C$ und $200^\circ C$ durchgeführt, wobei lediglich die Proben erhitzt wurden, sodass die Prüfkammerbedingungen konstant blieben. Besonderer Fokus lag neben den beiden Beschichtungsverfahren auf der Performance von Bi_2S_3 im Vergleich zu WS_2 und dem Abgleich mit Ergebnissen wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu diesem Thema. Zusätzlich wurden die Verschleißstellen mikroskopisch vermessen und mit Hilfe der Raman-Spektroskopie auf chemische Veränderungen untersucht.

ABSTRACT

The aim of this master thesis is to investigate the tribological performance of the two solid lubricants tungsten disulfide (WS_2) and bismuth sulfide (Bi_2S_3) in dependence of temperature and the used deposition process.

For this purpose, solid lubricant coatings were produced on steel substrates by plasma spraying and by using an airbrush-gun. Special attention was paid to characterizing the plasma-sprayed coatings. To evaluate the coating structure, a section of the coating cross-section was exposed by means of a Focused Ion Beam (FIB) and imaged by scanning electron microscopy. Using X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), the chemical composition was measured. This newly obtained information should contribute to a better understanding of the manufacturing process and provide information on the suitability of the process for industrial applications with regard to solid lubricant coatings.

The tribological measurements were carried out at room temperature, $100^\circ C$ and $200^\circ C$, with only the samples being heated so that the test chamber conditions remained constant. In addition to the two coating production processes, particular focus was placed on the performance of Bi_2S_3 in comparison to WS_2 . Furthermore, the results were compared to scientific publications on this subject. In addition to the tribological tests, the wear points were measured microscopically and examined for chemical changes using Raman spectroscopy.

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	1
1.	Allgemeine Einleitung in das Themenfeld	1
2.	Problemstellung / Forschungsfragen.....	2
3.	Aufbau und Struktur der Arbeit	2
II.	Theoretische Grundlagen	3
1.	Tribologische Grundlagen	3
1.1.	Tribologisches System.....	3
1.2.	Reibung	4
1.3.	Verschleiß.....	6
2.	Technische Oberflächen.....	8
2.1.	Aufbau technischer Oberflächen.....	8
2.2.	Mikrogeometrie	9
3.	Festschmierstoffe	15
3.1.	Einleitung.....	15
3.2.	Vor- und Nachteile von Festschmierstoffen / Einsatzgebiete	17
3.3.	Einteilung der Festschmierstoffe.....	18
3.4.	Festschmierstoffe mit Schichtgitterstruktur	19
4.	Thermisches Spritzen.....	25
4.1.	Grundlagen.....	25
4.2.	Schichtbildung	27
4.3.	Schichthaftung.....	29
4.4.	Atmosphärisches Plasmaspritzen	30
5.	Analytik	33
5.1.	Topographieanalyse	33
5.2.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	33
5.3.	Focused Ion Beam (FIB).....	36
5.4.	Röntgendiffrakometrie (XRD).....	36
III.	Praxisteil Versuchsdurchführung	41
1.	Vorbereitung.....	41
1.1.	Substrat.....	41
1.2.	Pulver	41
2.	Plasmaspritzen	44
3.	Schichtherstellung mittels Airbrush-Verfahren	46
3.1.	Trägermedium	46
3.2.	Setup und Beschichtungsprozess	48
4.	Analyse und Beschreibung	49
4.1.	Profilometrie	49

4.2.	XRD-Messungen	49
4.3.	EDS-Messungen	49
4.4.	FIB-Schnitte	50
4.5.	Raman-Spektroskopie.....	50
5.	Tribometrie.....	51
5.1.	Tribometer	51
5.2.	Versuchsparameter.....	52
5.3.	Versuchsdurchführung.....	52
5.4.	Versuchsplan	52
IV.	Auswertung, Ergebnisse und Diskussion	54
1.	Einleitung.....	54
2.	Charakterisierung	55
2.1.	Mikroskopische Untersuchung der Oberflächen	55
2.2.	Bestimmung der Oberflächenrauheit	58
2.3.	Aufbau und Dicke der plasmagespritzten Schichten	59
2.4.	XRD-Analyse	61
2.5.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS).....	64
3.	Tribologische Messungen.....	65
3.1.	Reibkurven bei Raumtemperatur	65
3.2.	Reibkurven bei 100°C	68
3.3.	Reibkurven bei 200°C	69
3.4.	Zusammenfassung.....	71
4.	Auswertung der vermessenen Proben	74
4.1.	Allgemeines	74
4.2.	Verschleißspuren der RT Versuche.....	75
4.3.	Verschleißspuren der 100°C Versuche	78
4.4.	Verschleißspuren der 200°C Versuche	79
4.5.	Zusammenfassung.....	80
V.	Zusammenfassung und Ausblick.....	81
VI.	Anhang.....	83
	Literaturverzeichnis	85
	Abbildungsverzeichnis	94
	Tabellenverzeichnis	97
	Abkürzungsverzeichnis.....	98

I. EINLEITUNG

1. Allgemeine Einleitung in das Themenfeld

Die Tribologie ist eine vergleichsweise sehr junge interdisziplinäre Wissenschaft, die erst Mitte des 20. Jahrhunderts beschrieben wurde. Sie wurde definiert als „[...] Wissenschaft und Technik von Wirkflächen in Relativbewegung und zugehöriger Technologien und Verfahren“ [1] und ist bestrebt, durch die Optimierung mechanischer Technologien zur Verminderung von reibungs- und verschleißbedingten Energie- und Stoffverlusten beizutragen [2, S. 7]. Auch wenn der Begriff erst vor einigen Jahrzehnten geprägt wurde, zeigen Untersuchungen von Leonardo da Vinci, Guillaume Amontons und Charles Augustin de Coulomb das frühe Interesse am Verständnis und der Beschreibung von Reibungsvorgängen.

Die ökologische und ökonomische Bedeutung der Tribologie geht aus den Untersuchungen von Holmberg und Erdemir [3] hervor. Sie kamen zu der Erkenntnis, dass in den vier energieintensivsten Bereichen (Transport, Fertigung, Stromerzeugung und Wohnen) insgesamt 23% (119 EJ) der Energieverbräuche auf tribologische Kontakte zurückzuführen sind. 20% werden für die Überwindung der Reibung und 3% für die Herstellung von Ersatzteilen, die verschleißbedingt ausfallen, benötigt. Außerdem errechnen sie ein mögliches Energieeinsparungspotenzial von bis zu 40% in den nächsten 15 Jahren. Das würde auf globaler Ebene 8,7% des kompletten Energieverbrauchs und 1,4% des weltweiten Bruttoinlandprodukts bedeuten. Diese Zahlen zeigen, dass neue tribologische Entwicklungen nicht nur wirtschaftliche Vorteile erzielen können sondern auch einen wichtigen Beitrag zur CO₂-Emissionsreduktion leisten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einem Teilgebiet der Tribologie, den sogenannten Festschmierstoffen. Untersuchungen (siehe II.3) haben gezeigt, dass deren Verwendung, zum Beispiel als Additiv in Schmierölen, eine deutliche Reduzierung von Reibung und Verschleiß bewirken kann. Der Einsatz von Festschmierstoffen als Beschichtung ist ebenfalls Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Dazu sei erwähnt, dass die Applikation von Festschmierstoffen manchmal aufgrund der Umgebungsbedingungen unumgänglich ist. Aus gegebenem Anlass kann hier auf die kürzlich erfolgte Landung des *Perseverance Rover* am 18. Februar 2021 verwiesen werden. Niedrige Temperaturen, große Temperaturschwankungen, kosmische Strahlung, Staub und die geringe Dichte der Marsatmosphäre sind nur einige Konstruktionsaspekte, mit denen sich die Ingenieure auseinandersetzen mussten. Generell sollte ein Festschmierstoff, der für einen solchen Anwendungsfall konzipiert wird, am Zielplaneten, im Weltall, aber auch auf der Erde, wo der Zusammenbau erfolgt, funktionsfähig sein. In einem Report der NASA zum Thema Festschmierstoffe und Oberflächenbeschichtungen aus dem Jahr 2007

heißt es zu genau diesen Anforderungen: „*No solid lubricants and coatings and their systems currently exist or have been validated that meet these requirements, so new solid lubricants must be designed and validated for these applications.*“ [4].

Die oben genannte ökonomische und ökologische Bedeutung der Tribologie sowie der alternativlose Einsatz von Festschmierstoffen unter gewissen Anwendungsbedingungen verdeutlichen die Notwendigkeit für weitere wissenschaftliche Untersuchungen und Erkenntnisse und sind die Motivation dieser Diplomarbeit.

2. Problemstellung / Forschungsfragen

In der vorliegenden Arbeit sollen die tribologischen Eigenschaften der beiden Festschmierstoffe Wolframdisulfid (WS_2) und Bismutsulfid (Bi_2S_3) in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtherstellungsverfahren analysiert werden. Ziel ist es einerseits auf den Schichtaufbau und die Eignung des Plasmaspritzprozesses für die Herstellung von Festschmierstoffschichten näher einzugehen. Dazu werden die gespritzten Schichten topographisch und morphologisch untersucht. Im nächsten Schritt sollen Informationen über das tribologische Verhalten gewonnen werden. Mittels Tribometerversuchen wird der Reibwert bei unterschiedlicher Temperatur erfasst, die Verschleißspuren mikroskopisch vermessen und auf chemische Veränderungen untersucht.

3. Aufbau und Struktur der Arbeit

Die Diplomarbeit unterteilt sich in Theorie-, Praxis- und Auswertungsteil. Im Teil *Theoretische Grundlagen* wird zunächst auf relevante tribologische Grundkenntnisse eingegangen. Dazu gehören das Verständnis des tribologischen Systems, Wissen über Reibung und Verschleiß sowie die mögliche Charakterisierung von technischen Oberflächen. Außerdem wird das Beschichtungsverfahren Thermisches Spritzen, insbesondere das Atmosphärische Plasmaspritzen, näher vorgestellt. Das Kapitel *Festschmierstoffe* widmet sich dem Funktionsprinzip von Festschmierstoffen mit Schichtgitterstruktur, geht auf typische Vertreter dieser Kategorie ein und stellt neueste tribologische Erkenntnisse der Festschmierstoffe Bi_2S_3 und WS_2 vor. Im letzten Kapitel *Analytik* werden die Mess- und Analysemethoden, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, näher vorgestellt und erklärt. Danach erfolgt im Praxisteil die Dokumentation der beiden Schichtherstellungsverfahren, der Versuchsvorbereitung sowie des Versuchs-Setups. Im anschließenden Auswertungsteil werden die tribologischen Versuchsergebnisse und die Analyse der Verschleißspuren präsentiert und diskutiert.

II. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

1. Tribologische Grundlagen

1.1. Tribologisches System

Ein tribologisches System, auch Tribosystem genannt, kann wie jedes andere technische System als ein Gebilde angesehen werden, „das durch Funktion und Struktur verbunden ist und durch eine Systemgrenze von seiner Umgebung virtuell abgegrenzt werden kann“ [2, S. 14]. Die Systembetrachtung ist essentiell für die Bewertung, Betrachtung und Auslegung tribologischer Anwendungen. Die funktionellen Aufgaben des Systems können stoff-, energie-, und signalbezogen sein. Die Struktur setzt sich typischerweise aus vier Elementen zusammen: Grundkörper, Gegenkörper, Zwischenstoff und Umgebungsmedium. Überdies kann zwischen offener und geschlossener Systemstruktur unterschieden werden. Das Beanspruchungskollektiv stellt dabei die Eingangsgröße des Systems dar und beschreibt Bewegungsart (Gleiten, Wälzen, Stoßen, Strömen), Bewegungsform (kontinuierlich, oszillierend, intermittierend) sowie Dauer und Verlauf von Belastung, Geschwindigkeit und Temperatur. Während der tribologischen Beanspruchung kommt es zu Oberflächenveränderungen, Materialverlust sowie zu Energiedissipation. Die Ausgangsgrößen des Systems können in Nutzgrößen und Verlust-/Dissipationsgrößen unterteilt werden, wobei vor allem die letzteren in Form von Reibungs- und Verschleißkenngrößen von Interesse sind. Wichtig ist es zu erwähnen, dass diese Kenngrößen systembezogen sind und bei veränderten Eingangsgrößen und veränderter Systemstruktur stark variieren können. [5] Kapitel E

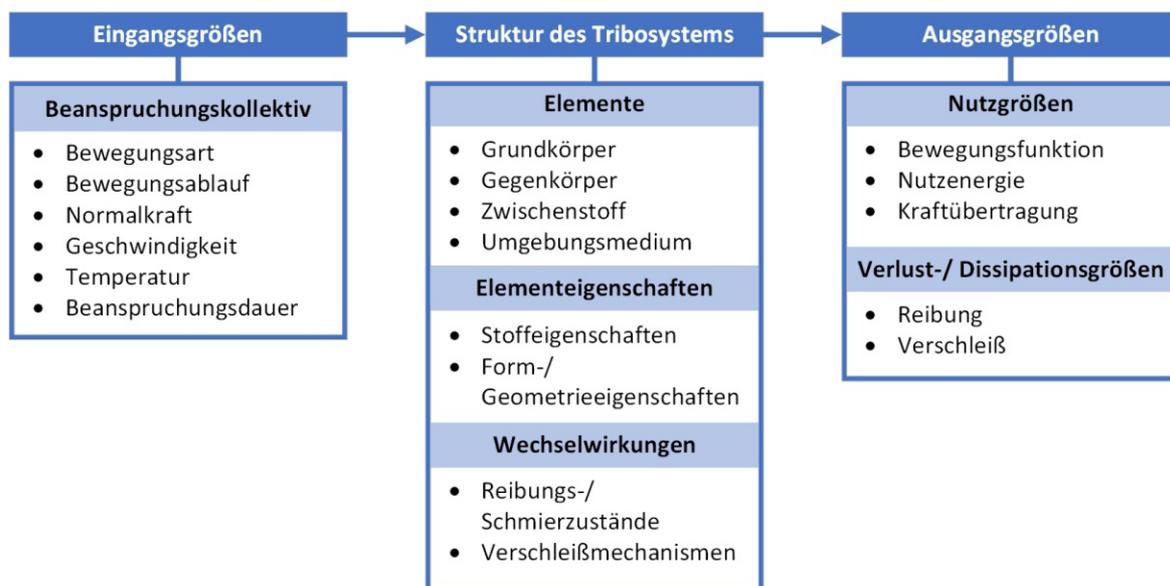


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines tribologischen Systems (in Anlehnung an [5, S. E92] Bild 3)

1.2. Reibung

Bei im Kontakt stehenden Stoffbereichen von Körpern tritt Reibung auf, die der Relativbewegung entgegenwirkt. Dabei kann zwischen äußerer und innerer Reibung unterschieden werden. Äußere Reibung tritt zwischen verschiedenen Körpern auf, während innere innerhalb des Körpers vorkommt. Wichtig ist, nochmal festzuhalten, dass Reibung keine Werkstoffeigenschaft, sondern eine Systemgröße ist, die besonders mit Beanspruchungskollektiv und Systemstruktur variieren kann.

1.2.1. Reibungsgesetze und -modelle

Reibung ist ein komplexer Vorgang, dessen Mechanismen bis heute nicht vollständig verstanden sind. So wurden im Laufe der letzten Jahrzehnte unterschiedliche Modellvorstellungen geprägt, erweitert oder auch verworfen. Die wesentlichen Entwicklungen sollen in Kürze vorgestellt werden.

Die ersten dokumentierten Untersuchungen von Reibungs- und Verschleißphänomenen wurden von Leonardo da Vinci durchgeführt und sind im Codex Madrid I enthalten. Er postulierte, dass die Reibungskraft proportional zur Belastung und unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche ist. Seine Erkenntnisse gerieten jedoch in Vergessenheit und erst etwa 200 Jahre später dokumentierte der Physiker Guillaume Amontons 1699 ebenfalls dieses Verhalten. Zusätzlich stellte er fest, dass die Reibungskraft von der Geschwindigkeit unabhängig ist. Diese drei Grundsätze sind als die drei Amontonschen Gesetze bekannt und bildeten die Grundlage der Reibungslehre. [6, S. 16]

Anzumerken ist, dass das oben beschriebene Verhalten unter gewissen Randbedingungen seine Gültigkeit verliert. So ist der lineare Zusammenhang von Reibungs- und Anpresskraft für sehr kleine und große Anpresskräfte nicht gegeben. Auch die Unabhängigkeit von der Geschwindigkeit stellt eine Näherung dar, und ist für sehr kleine und große Geschwindigkeiten nicht haltbar. Durch diese Abhängigkeiten können Reibungsinstabilitäten entstehen, die bei der Auslegung berücksichtigt werden müssen. Außerdem kann erwähnt werden, dass die Amontons Gesetze zwar eine gute Näherung für das Verhalten vieler im Maschinenbau gebräuchlicher Metalle im geschmierten und ungeschmierten Zustand darstellen, jedoch nicht für die meisten Polymere und sehr weichen Metalle verwendet werden können. [6, S. 137–145]

Bezüglich der physikalischen Ursache der Reibung wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Modellvorstellung vertreten. Leonhard Euler vertrat die Ansicht, dass die Reibung auf die Geometrie der Rauheitsspitzen zurückzuführen ist. Diese könnten als dreieckige Unebenheiten angesehen werden und würden wie eine Verzahnung ineinandergreifen. Der Reibungskoeffizient würde dabei der Steigung der Unebenheiten entsprechen. Auch Coulombs Untersuchungen bauten auf dieser Modellvorstellung auf. Sir William Bate Hardy konnte mit seinen Nachforschungen

jedoch für Zweifel an dieser Modelltheorie sorgen. Er zeigte, dass bereits eine Monolage an Schmiermittel die Reibung drastisch reduzierte. Da es dabei zu keiner Geometrieänderung der Rauheitsspitzen kam, widersprach diese Erkenntnis dem bisherigen Modell. Stattdessen vermutete Hardy, dass die Reibung auf molekulare Anziehungskräfte zurückzuführen sei. [7, S. 75–76], [8, S. 213–214]

Neuere Modellvorstellungen greifen die Idee der molekularen Anziehungskräfte auf und werden als Adhäsionstheorie bezeichnet. Wesentlichen Beitrag dazu leisteten die Untersuchungen von Bowden und Tabor [9]. Sie postulierten, dass Reibung auf die Überwindung von Oberflächenadhäsion und mikroskalige Deformationen während der Relativbewegung zurückgeführt werden kann. Dadurch kann der Reibungskoeffizient in einen Adhäsions- und Deformationsanteil aufgetrennt, als $\mu_i = \mu_a + \mu_d$ geschrieben und somit gesondert betrachtet werden. Für viele Anwendungsfälle kann der Deformationsanteil vernachlässigt werden, nicht jedoch bei der Betrachtung von Polymeren (speziell Elastomeren) und bei Oberflächen mit großen Rauheitsparametern [10, S. 207].

Vernachlässigt man den Deformationsterm, so kann der adhäsionsbasierte Reibungskoeffizient [10, S. 208] für trockene Reibung als Verhältnis von Reibkraft zu Last folgendermaßen geschrieben werden:

$$\mu = \mu_a = \frac{F_R}{W} = \frac{A_r * \tau_a}{W} = \frac{\tau_a}{p_r}$$

F_R	... Reibkraft
W	... Last
A_r	... reale Kontaktfläche
τ_a	... Scherfestigkeit der adhäsiven Bindungen
p_r	... mittlerer Wirkdruck

Für die Minimierung der Reibung ist demnach eine Reduktion von τ_a oder eine Erhöhung von p_r notwendig. Durch die Verwendung von dünnen Oberflächenbeschichtungen kann beides erreicht werden. Der Beschichtungswerkstoff fungiert als Festschmierstoff und sorgt für eine Reduktion der Scherfestigkeit τ_a . Gleichzeitig wird der überwiegende Anteil der Last vom Stahlsubstrat getragen, welches sich durch hohe Härtewerte und hohem Elastizitätsmodul auszeichnet. Dadurch kommt es mit zunehmender Last nur zu einer geringen Veränderung der realen Kontaktfläche. Der mittlere Wirkdruck p_r vergrößert sich somit mit zunehmender Last. Diese Abhängigkeit von Reibkoeffizient und Belastung [10, S. 209] kann folgendermaßen angegeben werden:

$$\mu = \mu_a \propto W^{-1/3}$$

1.2.2. Reibungsarten und -zustand

Zur näheren Klassifikation kann eine Unterteilung [11] in Reibungsart und Reibungszustand erfolgen. Die Reibungsart beschreibt dabei die Reibung in Abhängigkeit von der Relativbewegung der Reibpartner, der Reibungszustand beschreibt die Reibung in Abhängigkeit vom Aggregatzustand der beteiligten Stoffe.

Reibungsarten:

- (Haftreibung)
- Gleitreibung
- Rollreibung
- Wälzreibung
- Stoßreibung
- Bohrreibung

Reibungszustand:

- Festkörperreibung
- Grenzreibung
- Mischreibung
- Flüssigkeitsreibung
- Gasreibung

1.3. Verschleiß

„Verschleiß ist der fortlaufende Materialverlust aus der Oberfläche eines Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“ [11, S. 5]

1.3.1. Verschleißarten

Die Verschleißarten verweisen auf die Verschleißursachen und können nach unterschiedlichen Gesichtspunkten eingeteilt werden. So ist eine Unterscheidung nach der tribologischen Beanspruchung (Gleit-, Wälz-, Prall-, Schwingverschleiß), der beteiligten Stoffe (Korn-, Festkörper-, Partikel-, Strahlverschleiß, Flüssigkeitserosion) und der wirkenden Verschleißmechanismen (Adhäsions-, Abrasions-, Ermüdungs- und Tribooxidationsverschleiß) möglich. [11, S. 12]

1.3.2. Verschleißmechanismen

Die Verschleißmechanismen beschreiben die physikalischen und chemischen Vorgänge, die für den Verschleißvorgang verantwortlich sind. Dabei können die Mechanismen zwar einzeln auftreten, meist ist der Verschleißvorgang aber auf die Überlagerung von verschiedenen gleichzeitig wirkenden Mechanismen zurückzuführen.

Zu den vier Hauptverschleißmechanismen gehören Adhäsion, Abrasion, Oberflächenzerüttung und tribochemische Reaktionen. Diese sollen im Anschluss kurz näher beschrieben werden. Die folgenden Ausführungen stützen sich überwiegend auf die Fachbücher von Bobzin [12, S. 79–87] und Bhushan [10, S. 315–365].

Adhäsion

Adhäsion ist ein Schädigungsmechanismus, der auf die Ausbildung von molekularen und atomaren Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Befinden sich zwei Körper im Kontakt, kann es an den Rauheitsspitzen, die unter hohen lokalen Kontaktdrücken stehen, zur Ausbildung von Grenzflächen-Haftbindungen kommen. Werden diese durch die Relativbewegung wieder getrennt, kann Material von einem Körper zum anderen übertragen werden. Bei metallischen Oberflächen wird dieses Phänomen auch *Kaltverschweißen* genannt.

Eine Reduktion des adhäsiven Verschleißes kann durch die Verwendung eines Trennmittels (z.B.: Öle, Fette) und durch geeignete Werkstoffwahl verringert werden. Dabei bieten sich Werkstoffe an, die chemisch inert sind und unterschiedliche atomare Gitterstrukturen besitzen.

Abrasion

Abrasion tritt vor allem bei Werkstoffpaarungen mit stark unterschiedlichen Härtewerten auf. Dabei dringen die Rauheitsspitzen des härteren Werkstoffs, oder Fremdpartikel, in den weicheren ein, deformieren diesen plastisch und sorgen so für Riefen, Kratzer und Mulden.

Der Materialabtrag kann dabei in die Prozesse Mikropflügen, Mikrospanen, Mikrobrechen und Mikroermüden eingeteilt werden.

Oberflächenzerrüttung

Dieser Verschleißmechanismus entsteht durch mechanische Wechselbelastungen in tribologischen Systemen. Dabei kommt es zur Ermüdung des Werkstoffs und somit zur Rissbildung, zum Risswachstum und zum Ausbrechen von Verschleißpartikeln. Oft ist dieses Ausbrechen in Form von Grübchenbildung sichtbar.

Tribochemische Reaktionen

Als Tribochemische Reaktionen werden stoffliche Veränderungen der Oberfläche bezeichnet, die mit der Umgebung stattfinden. Anders als bei der Korrosion treten diese Reaktionen nur in der Kontaktfläche bei gleichzeitiger Relativbewegung auf. Diese kann dafür sorgen, dass die natürlichen Reaktionsschichten (siehe II.2.1) zerstört und Bereiche mit hoher Oberflächenenergie freigesetzt werden, die mit der Umgebung reagieren können. Die resultierenden Reaktionsprodukte, meist Metalloxide, sind in der Regel hart und spröde und begünstigen wiederum den abrasiven Verschleißmechanismus.

2. Technische Oberflächen

2.1. Aufbau technischer Oberflächen

Die Oberfläche eines Werkstücks stellt nicht nur die Abgrenzung zum Umgebungsmedium dar, sondern vielmehr versteht man darunter eine Randzone, die sich in ihren Eigenschaften vom Werkstückinneren unterscheidet und aus tribologischer Betrachtungsweise einen besonderen Einfluss auf Reibung, Verschleiß und Schmierverhalten hat.

Ein Lehrbuch [2] unterteilt diese Randzone für metallische Werkstoffe in eine innere und äußere Grenzschicht (siehe Abbildung 2). Die innere Grenzschicht stellt dabei die deformierte Zone dar. Je nach Fertigungsverfahren und damit unterschiedlich eingebrachter Verformungsenergie, sowie in Abhängigkeit vom Werkstoff kann diese Zone stärker oder schwächer ausgeprägt sein. Üblicherweise finden sich in dieser Zone kleinere Körner, die unter anderem durch Rekristallisationsvorgänge gebildet werden. Die äußere Randzone besteht aus Oxid- und Adsorptionsschicht sowie Verunreinigungen. Zur Oxidschichtbildung kommt es, da die meisten Metalle und Legierungen mit dem Umgebungssauerstoff reagieren. Bei den Adsorptionsschichten kann zwischen physikalischer und chemischer Adsorption unterschieden werden. Physisorption beruht auf schwachen Bindungskräften, wie zum Beispiel Van-der-Waals-Kräften. Chemisorption basiert dagegen auf den wesentlich stärkeren Elektronenbindungen. Dadurch benötigt diese Schicht im Gegensatz zur Physisorption eine wesentlich höhere Aktivierungsenergie und ist in der Dicke auf eine monomolekulare Schicht limitiert [10, S. 10–13].

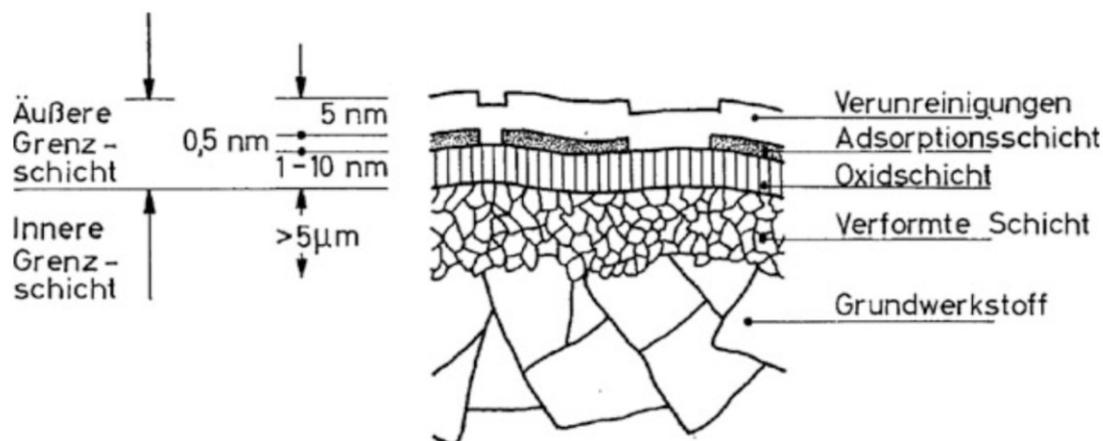


Abbildung 2: Aufbau einer technischen Oberfläche[2] Abb.3.1

2.2. Mikrogeometrie

Betrachtet man eine Oberfläche unter dem Mikroskop, so stellt man schnell fest, dass diese Abweichungen von der idealen geometrischen Gestalt aufweisen. Die tatsächliche Oberfläche setzt sich aus „Rauheitshügeln“ und „Rauheitstäler“ mit unterschiedlichen Höhen, Tiefen und Abständen untereinander zusammen.

Technische Oberflächen weisen in der Regel homogene zufällige Muster auf und lassen sich in die Kategorien isotrop oder anisotrop und gaußförmig oder nicht gaußförmig unterteilen. Besonderen Einfluss auf die Verteilung und Gestalt der Mikrogeometrie hat das Fertigungsverfahren, mit dem die Oberfläche bearbeitet wurde. Richtungsabhängige Endbearbeitungsverfahren, wie zum Beispiel Drehen oder Fräsen, bewirken auch eine richtungsabhängige, anisotrope, nicht gaußförmige Oberflächenverteilung. Bei richtungsunabhängigen Verfahren, wie zum Beispiel Läppen und Elektropolieren, entstehen dagegen isotrope, gaußförmige Oberflächen. [10, S. 46], [13, S. 2]

Die Kenntnis und Beschreibung der tatsächlichen Oberflächengestalt ist in Bezug auf Reproduzierbar- und Vergleichbarkeit unerlässlich. So stellen sich zum Beispiel unterschiedliche Anforderungen an das Oberflächenprofil von gehobten Kolbenlaufbahnen, deren Rauheitstäler als Schmierstoffreservoir fungieren sollen, als an Dichtflächen. Zudem sei angemerkt, dass durch die Oberflächengestalt die reale Kontaktfläche beeinflusst wird, welche wiederum ausschlaggebend für das tribologische Verhalten ist.

Einen wichtigen Grundstein für eine nähere Beschreibung des Oberflächenprofils legt die DIN 4760 [14]. Sie teilt auftretenden Gestaltabweichungen in 6 Kategorien ein:

1. Ordnung (Formabweichungen)

Dabei kann es sich um Geradheits-, Ebenheits-, Rundheitsabweichungen handeln. Meist entstehen diese durch eine falsche Werkstückeinspannung, eine fehlerhafte Werkzeugführung, durch Härteverzug und durch die Durchbiegung der Maschine oder des Werkstücks.

2. Ordnung (Welligkeit)

Bezeichnet periodische Oberflächenabweichungen mit großer Wellenlänge. Ursachen dafür sind meist Schwingungen der Werkzeugmaschine oder des Werkzeugs. Aber auch Form- und Laufabweichungen eines Fräasers oder eine außermittige Einspannung können dafür verantwortlich sein.

3. Ordnung (Rauheit)

Beschreibt sogenannte Rillen, also periodische Oberflächenabweichungen mit kurzer Wellenlänge, deren Richtung vom Bearbeitungsverfahren bestimmt wird [15, S. 20] und deren Gestalt von der Form der Werkzeugschneide, dem gewählten Vorschub und der Werkzeugzustellung abhängig ist.

4. Ordnung (Rauheit)

Umfasst Oberflächenunvollkommenheiten wie Riefen, Schuppen und Kuppen. Die Entstehung dieser ist auf den Vorgang der Spanbildung, die Werkstoffverformung beim Strahlen oder der Knospenbildung bei galvanischen Behandlungen zurückzuführen.

5. & 6. Ordnung

Umfassen Abweichungen der Gefügestruktur und des Gitteraufbaus. Wie bereits in 2.1 näher beschrieben, bestehen technische Oberflächen aus mehreren Grenzschichten, die sich in ihren Eigenschaften, von denen des Werkstoffinneren deutlich unterscheiden können. So kann es in dieser Zone zu kleineren Korngrößen, zu plastisch verformten Zonen, Eigenspannungen und chemischen Reaktionen mit der Umgebung kommen [12, S. 33].

Neben den oben angeführten Gestaltabweichungen treten zusätzlich Oberflächenunvollkommenheiten (engl. „flaws“) auf. Das sind Elemente oder Unregelmäßigkeiten, die unbeabsichtigt und zufällig durch die Bearbeitung entstanden sind. Eine Sammlung dieser Unvollkommenheiten findet sich in DIN 8785 [16].

2.2.1. Oberflächenfilter

Wie bereits im vorhergehenden Unterkapitel erwähnt setzt sich ein Oberflächenprofil aus Formabweichungen unterschiedlicher Ordnung zusammen. Dazu gehören Welligkeit und Rauheit. Zur Auswertung eines vermessenen Profils ist es erforderlich diese Anteile voneinander zu trennen. Dies geschieht mittels verschiedener Filter. Der Ablauf einer Oberflächenauswertung soll nun kurz näher erläutert werden.

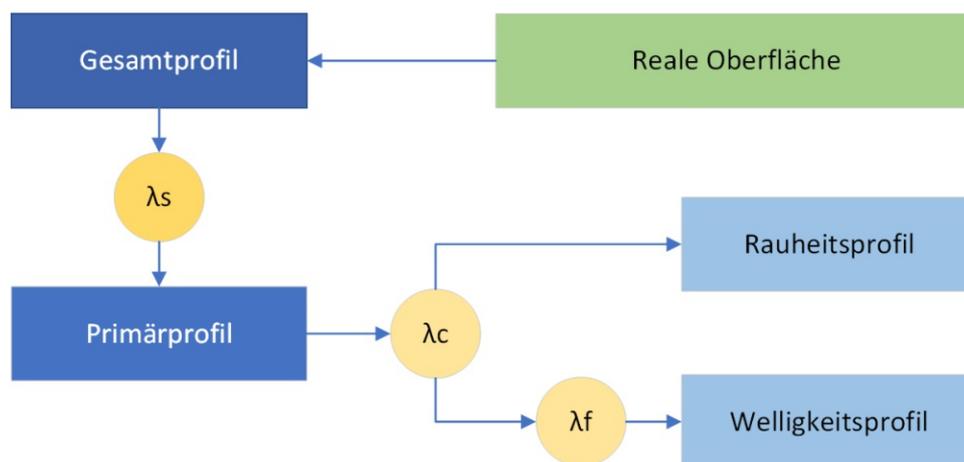


Abbildung 3: Ablaufplan zur Auswertung des Oberflächenprofils

Die reale Oberfläche wird zunächst mittels geeigneter Messverfahren erfasst. Daraus ergibt sich ein digital erfasstes Profil welches Gesamtprofil genannt wird. Zur Weiterverarbeitung werden vorab hochfrequente Anteile, die auf Instrument- und Umgebungsrauschen zurückzuführen sind, bereinigt. Dies geschieht mittels Tiefpassfilter bei λ_s Cut-off-Frequenz. Daraus ergibt sich das Primärprofil. Dieses ist

Ausgangsprofil für Rauheits- und Welligkeitsprofil. Das Rauheitsprofil ergibt sich dabei durch Abtrennung der langwelligen Komponenten mittels λ_c - Profilter (Hochpass). Das Welligkeitsprofil entsteht durch die nacheinander Anwendung von λ_c (Tiefpass) und λ_f (Hochpass) Profilter, wobei die kurzwelligen als auch langwelligen Komponenten entfernt werden. [17], [18]

λ_s ... Übergangsfrequenz von Rauheit zu noch kürzeren Wellenlängen

λ_c ... Übergangsfrequenz Rauheit zu Welligkeit

λ_f ... Übergangsfrequenz Welligkeit zu noch längeren Wellenlängen

2.2.2. Oberflächenrauheit und Rauheitsparameter

Die Oberflächenrauheit setzt sich gemäß DIN 4769 [14] aus den kurzwelligen Gestaltabweichungen der 3. bis 5. Ordnung zusammen. Zur Beschreibung dieser stehen eine Vielzahl an Parametern zur Verfügung. So stellen Gadelmawla u. a. [19] in ihrer Abhandlung zu diesem Thema insgesamt 59 Rauheitsparameter vor, welche in die Gruppen Höhenparameter (Amplitudenparameter), räumliche, hybride und funktionale Parameter unterteilen werden können. Zu den Geläufigsten gehören die Amplitudenparameter, die flächen- oder linienbezogen definiert sein können. Einige dieser sollen kurz noch einmal vorgestellt werden.

In DIN EN ISO 4287 [17] erfolgt die Definition der linienbezogenen Oberflächenkenngrößen die mit dem Tastschnittverfahren einfach ermittelt werden können:

- **Arithmetischer Mittenrauwert R_a**
Dieser Parameter zählt wohl zu den gängigsten Rauheitsparametern. Er ist definiert als der arithmetische Mittelwert der Beträge aller Ordinatenwerte $Z(x)$ innerhalb der Messstrecke l .

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

Der Parameter gibt zwar Aufschluss über die Intensität der Amplitudenschwankungen, liefert jedoch keine Information über den Profilverlauf. Eine Einschätzung anhand des R_a – Werts, ob ein spitzes oder eher wellenförmiges Profil vorliegt, ist nicht möglich.

- **Quadratischer Mittelwert R_q**
Ist definiert als der quadratische Mittelwert der Beträge aller Ordinatenwerte innerhalb der Messstrecke. Dieser Parameter ist sensibler auf große Abweichungen vom Mittelwert.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$$

- **Schiefe des Profils R_{sk} (Skewness)**

Beschreibt die Symmetrie des Profils um die Mittellinie und folgendermaßen definiert:

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^3(x) dx}$$

Dabei ist für $R_{sk} = 0$ die Verteilung symmetrisch um die Mittellinie. für $R_{sk} < 0$ verschiebt sich die Verteilung oberhalb und für $R_{sk} > 0$ unterhalb der Mittellinie (siehe dazu Abbildung 4).

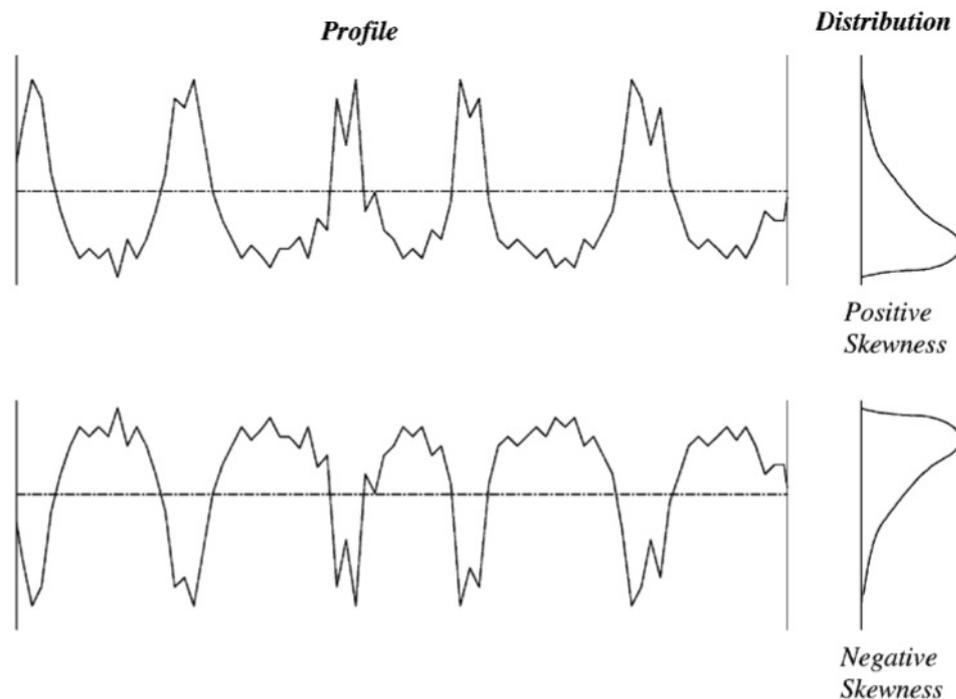


Abbildung 4: Definition der Schiefe des Profils (R_{sk}) und der Verteilung [19, S. 137] Fig. 6

- **Steilheit des Profils R_{ku}**

Wird auch als Kurtosis oder Wölbung bezeichnet und ist ein Maß für die Schärfe des Rauheitsprofils.

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} Z^4(x) dx}$$

Dabei entspricht für $R_{ku} = 3$ die Höhenverteilung einer Normalverteilung. Für $R_{sk} > 3$ läuft die Höhenverteilung spitz zu, während sie für $R_{sk} < 3$ oberhalb der Mittellinie geneigt ist (siehe dazu Abbildung 5).

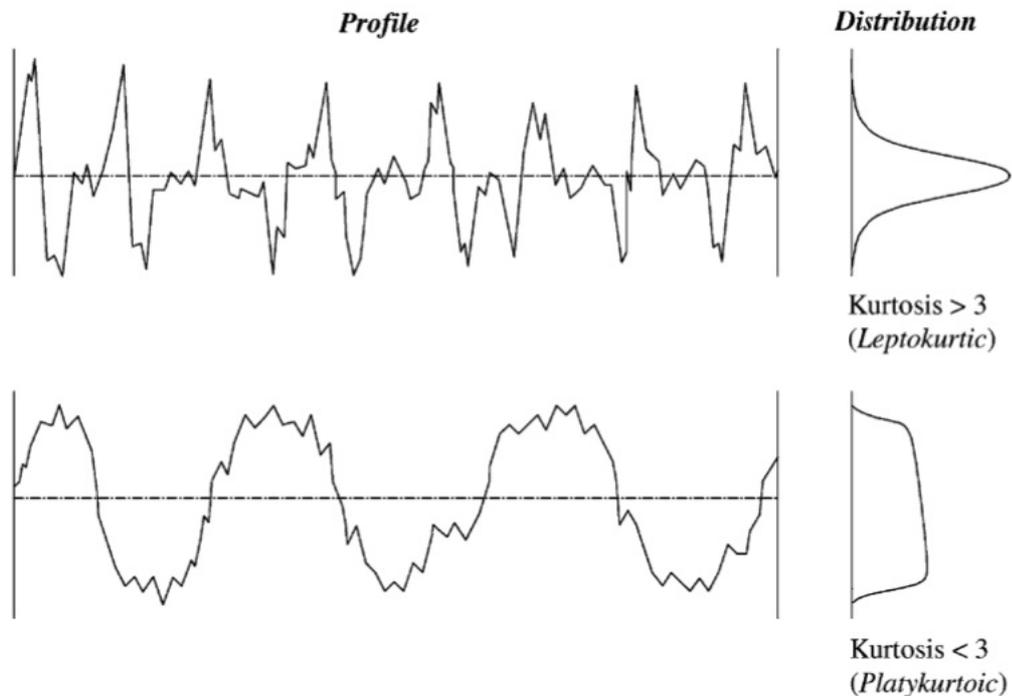


Abbildung 5: Definition der Steilheit des Profils (R_{ku}) [19, S. 137] Fig.7

Äquivalente flächenbezogene Parameter sind gemäß DIN EN ISO 25178 [20] definiert:

- **Mittlere arithmetische Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche**

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x, y)| dx dy$$

- **Mittlere quadratische Höhe der skalenbegrenzten Oberfläche**

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A z^2(x, y) dx dy}$$

- **Schiefe der skalenbegrenzten Oberfläche**

$$S_{sk} = \frac{1}{S_q^3} \left(\frac{1}{A} \iint_A z^3(x, y) dx dy \right)$$

- **Steilheit der skalenbegrenzten Oberfläche**

$$S_{ku} = \frac{1}{S_q^4} \left(\frac{1}{A} \iint_A z^4(x, y) dx dy \right)$$

3. Festschmierstoffe

3.1. Einleitung

In den meisten industriellen Anwendungen werden Öle oder Fette zur Schmierung des tribologischen Kontakts verwendet. Diese Schmiermittel können jedoch unter bestimmten Voraussetzungen nicht verwendet werden. Dazu zählen die vorherrschenden Umgebungsbedingungen wie zum Beispiel sehr hohe oder niedrige Temperaturen, hohe Strahlenbelastung oder der Einsatz im Vakuum. Aber auch wartungs-, sicherheits- und umwelttechnische Gründe können dafür verantwortlich sein, dass auf oben genannte Schmiermittel verzichtet werden muss. Als Alternative können dann Festschmierstoffe zum Einsatz kommen.

Unter dem Begriff Festschmierstoffe versteht man Feststoffe, die eine reibungs- und verschleißminimierende Wirkung haben und unter anderem als Oberflächenbeschichtung, Pulver, aber auch als Additive in flüssigen Schmierstoffen verwendet werden. Etwas genauer definiert ein Lehrbuch [21, S. 27] den Ausdruck folgendermaßen: *„Festschmierstoffe sind alle festen Stoffe, die bewusst eingesetzt werden, um die Reibung zwischen Körpern und den Verschleiß in der Kontaktzone zu verringern. Festschmierstoffe finden als Reinstoffe, Verbindungen oder Gemische in unterschiedlichsten Erscheinungsformen wie Pulver, Pasten, Schichten, Filmen oder Compounds Anwendung.“*

Ein klassischer Anwendungsfall in dem bevorzugt Festschmierstoffe zum Einsatz kommen ist die Raumfahrt. Abbildung 6 illustriert anschaulich die Einsatzgrenzen von Flüssigschmierstoffen in Abhängigkeit von Temperatur, Umgebungsdruck und Strahlung. Als Referenz sind unter anderem die Umgebungsbedingungen von Erde, Mond und Mars aufgetragen. Bei einem Raumfahrzeug wie zum Beispiel dem kürzlich auf dem Mars gelandeten *Perseverance Rover* stellt sich die Herausforderung, dass der Schmierstoff so konzipiert sein muss, dass er sowohl am Zielplaneten, im Weltall, aber auch auf der Erde, wo der Zusammenbau erfolgt, funktionsfähig ist. In dem in der Einleitung bereits genannten Report der NASA zum Thema Festschmierstoffe und Oberflächenbeschichtungen aus dem Jahr 2007 heißt es zu diesen Anforderungen: *„No solid lubricants and coatings and their systems currently exist or have been validated that meet these requirements, so new solid lubricants must be designed and validated for these applications.“* [4].

Weiters muss einleitend erwähnt werden, dass bei der Auslegung eines Festschmierstoffsystems besonderes Augenmerk auf die sensiblen Wechselwirkungen innerhalb des Tribosystems gelegt werden muss. So ist neben den tribologischen Eigenschaften und Wirkungsmechanismen vor allem die Affinität zum

Substratwerkstoff, die Oberflächengeometrie sowie das verwendete Beschichtungsverfahren zu berücksichtigen. [21, S. 27]

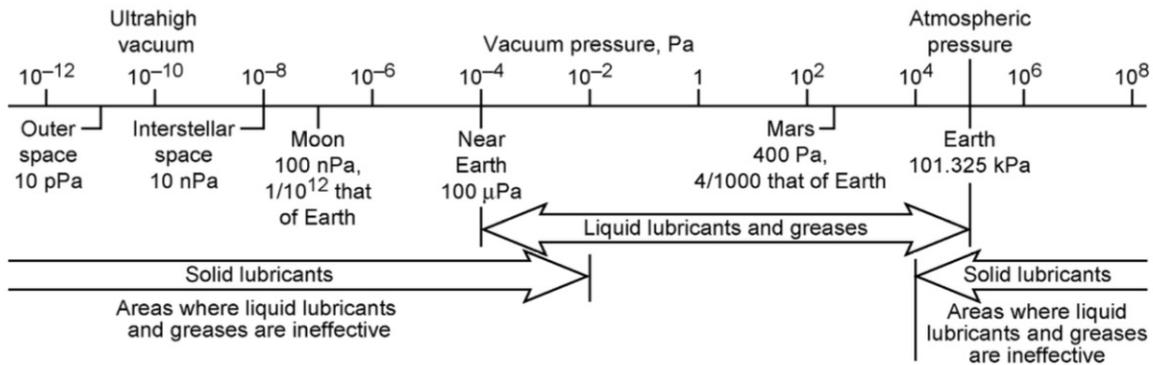


Figure 1.—Ranges of application of various lubricants in vacuum environments. (Figure has both solid and liquid lubricants.)

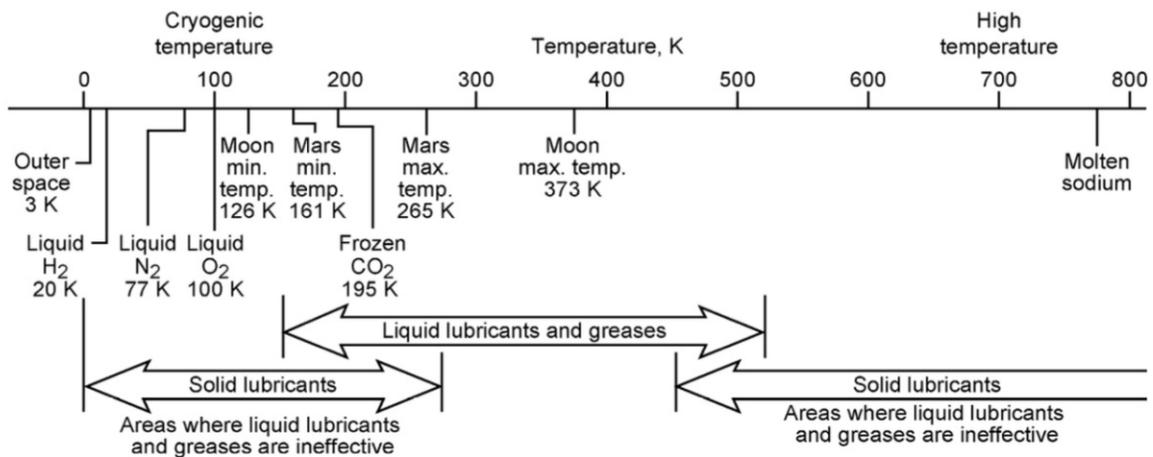


Figure 2.—Ranges of application of various lubricants in cryogenic and high-temperature environments. (Figure has both solid and liquid lubricants.)

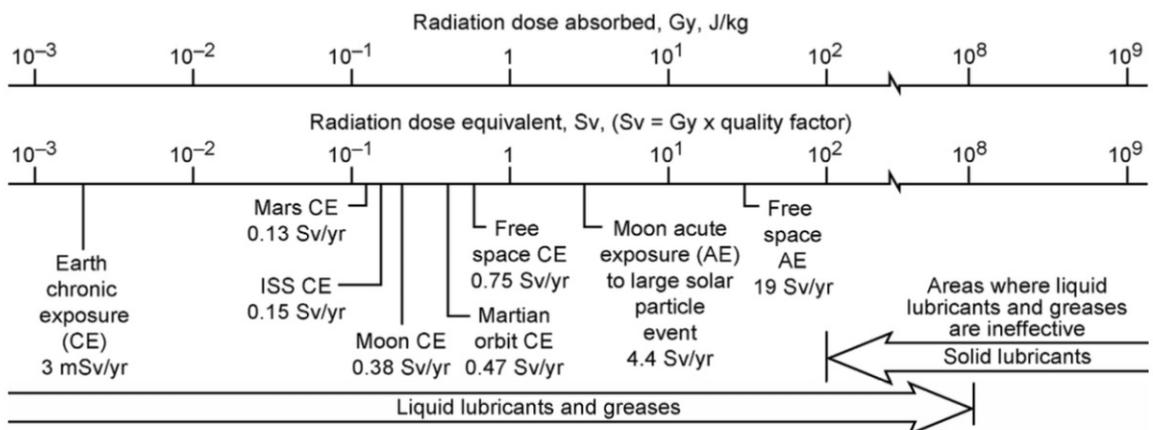


Figure 3.—Ranges of application of various lubricants in radiation environments. (Figure has both solid and liquid lubricants.)

Abbildung 6: Übergang von Flüssig- zu Feststoffschmierung in Abhängigkeit von Temperatur, Umgebungsdruck und Strahlung [4, S. 7]

3.2. Vor- und Nachteile von Festschmierstoffen / Einsatzgebiete

Nachfolgend sollen kurz die wesentlichen Vor- und Nachteile [4, S. 6], [22, S. 788], [23, S. 130–131] von Festschmierstoffen gegenübergestellt werden. Bei der Betrachtung dieser ist es jedoch wichtig zu bedenken, dass aktuell kein Festschmierstoff existiert, auf den alle Vor- bzw. Nachteile zutreffen.

3.2.1. Vorteile

- Einsatz bei sehr hohen und niedrigen Temperaturen möglich
- Für hohe Kontaktdrücke geeignet
- Einige FS (z.B. MoS₂) funktionieren sehr gut im Vakuumumgebung
- Relativ unempfindlich gegenüber Strahlung
- Geringer Verschleiß vor allem bei niedrigen Relativgeschwindigkeiten der Reibpartner
- Einsatz auch in sehr staubigen Umgebungen möglich (z.B. Mars)
- Können für lange Zeit gelagert werden
- Bauteile mit FS sind in der Regel lebensdauergeschmiert
- Gewichtersparnis im Vergleich zu Flüssigschmiernsystemen
- Keine bis nur sehr geringe Kontamination der Umgebung, dadurch vor allem für Industriebereiche geeignet in denen hohe Hygienevorschriften vorgeschrieben sind (z.B.: Lebensmittelindustrie, pharmazeutische Industrie)

3.2.2. Nachteile

- Reibungskoeffizient ist stark von den Umgebungs- und Kontaktbedingungen abhängig
- Schlechte Wärmeleitfähigkeit und damit schlechte Dissipation der Reibungswärme aus dem Reibkontakt
- Höherer Reibungskoeffizient als rein hydrodynamische Schmierung
- Wenn Lebensdauer des FS begrenzt, Austausch gestaltet sich wesentlich aufwendiger als bei flüssigen Schmierstoffen;
- Oxidation und Alterung können mit der Zeit auftreten und die Schmierwirkung verringern

3.3. Einteilung der Festschmierstoffe

Ein Fachbuch [21, S. 29] nimmt folgende Unterteilung vor:

- Organische Festschmierstoffe
 - Metallseifen
 - Polymere
 - Hartstoffschichten

- Anorganische Festschmierstoffe
 - Hartstoffschichten
 - Werkstoffe mit Schichtgitterstruktur
 - Weiche Metalle
 - Oxidische und fluoridische Verbindungen der Übergangs- und Erdalkalimetalle

Jede Kategorie zeichnet sich durch verschiedene Schmiermechanismen, die auf unterschiedlichen physikalischen und chemischen Vorgängen beruhen, aus. Dabei kann man festhalten, dass diese Mechanismen meist stark von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Atmosphäre beeinflusst werden.

Da sich die vorliegende Arbeit auf Festschmierstoffe mit Schichtgitterstruktur fokussiert, wird im Folgenden auch nur auf jene Gruppe näher eingegangen.

Abschließend können noch kurz einige bekannte Festschmierstoffe genannt werden, die in der Regel auch vielen weniger tribologisch interessierten Personen ein Begriff sind. Dazu zählt unter anderem: Molybdändisulfid (MoS_2), Graphit sowie Polytetrafluorethylen (PTFE, auch unter dem Handelsnamen Teflon bekannt).

3.4. Festschmierstoffe mit Schichtgitterstruktur

3.4.1. Funktionsprinzip

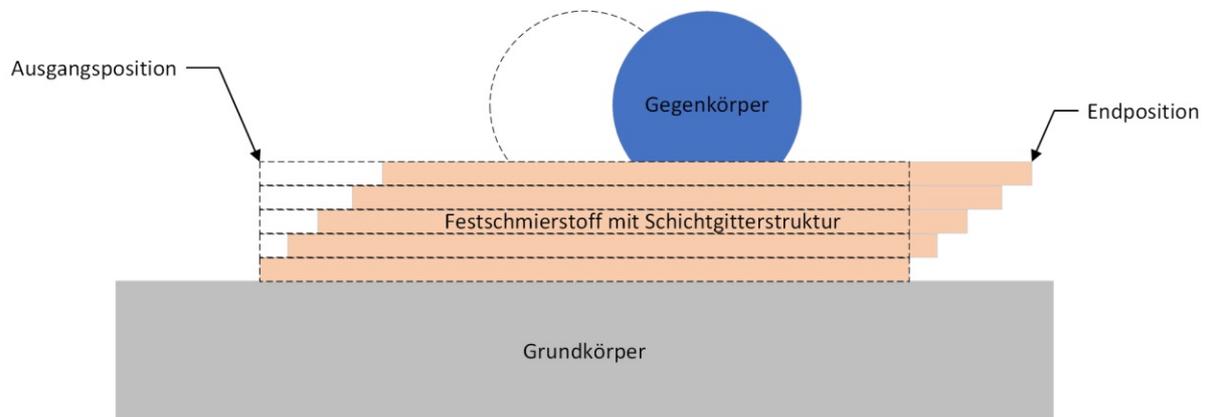


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Funktionsmechanismen von Festschmierstoffen mit Schichtgitterstruktur (in Anlehnung an [24, S. 412] Figure 9.1)

Das Funktionsprinzip dieser Festschmierstoffgruppe beruht auf der schichtförmigen Kristallstruktur und der schwachen Bindung durch Nebenvalenzkräfte zwischen den Schichten. Diese Bindungen sind schwach genug, sodass es schon bei niedrigen Scherkräften zum Abgleiten der Schichten kommt, reichen aber gleichzeitig aus, um ein Auftrennen der einzelnen Schichtlagen zu verhindern. Je geringer diese zwischenmolekularen Bindungskräfte sind und je größer die Kraftaufnahme der Schicht senkrecht zu ihrer Erstreckung ist, desto geringer sind in der Regel Reibung und Verschleiß. [21, S. 35]

Neben der lamellaren Struktur und der damit einhergehenden Deformation bei niedrigen Scherkräften nennen Stachowiak und Batchelor [24, S. 412–413] noch zwei weitere wesentliche Voraussetzungen die essentiell für das Schmierverhalten sind. Sie fordern, dass der Festschmierstoff an der verschlissenen Oberfläche anheften muss. Dieses Verhalten wird als Transferfilmbildung bezeichnet. Ist das nicht der Fall, so wird der Festschmierstoff durch die oszillierende Kontaktkinematik in kürzester Zeit aus dem Schmierkontakt heraus befördert und verliert somit seine Wirksamkeit. Außerdem soll es zu keiner chemischen Zersetzung bei Betriebstemperatur und beim Kontakt mit der Umgebung kommen.

Zu den Vertretern der Werkstoffe mit Schichtgitterstruktur zählen unter anderem: Graphit, die Strukturfamilie der Übergangsmetall-Dichalcogenide (z.B. MoS_2 , WS_2), hexagonales Bornitrid und die Gruppe der Monochalcogenide.

3.4.2. Graphit

Graphit ist eine Modifikation von reinem Kohlenstoff und kann sowohl natürlichen Ursprungs sein als auch synthetisch hergestellt werden. Aufgrund seiner guten Schmiereigenschaften und den niedrigen Herstellungskosten wird es schon lange als Festschmierstoff verwendet.

Dabei sind die einzelnen Kohlenstoffatome in hexagonaler und ebener Ausrichtung kovalent gebunden. Der Atomabstand ist gleichmäßig und beträgt 1,42 Å. Die Ebenen sind untereinander nur mit schwachen van-der-Waals-Kräften gebunden und können in der Abfolge A-B (Graphit-2H) und A-B-C (Graphit-3R) gestapelt sein. Der Abstand zwischen den Ebenen beträgt 6,7 Å. [25, S. 124–125]

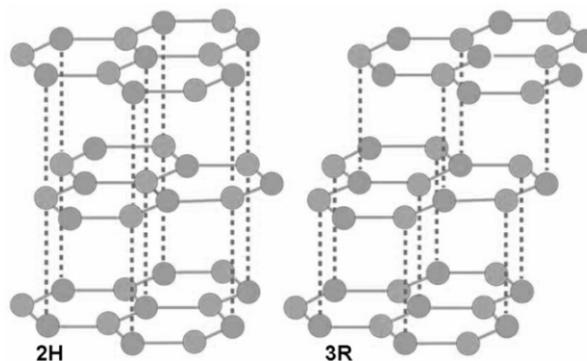


Abbildung 8: Kristalline Struktur von Graphit [26, S. 819] Fig.1

Die Schmierwirkung von Graphit kann jedoch nicht nur auf die schichtartige Anordnung der einzelnen Ebenen („Deck of cards“) zurückgeführt werden. Zusätzlich wird angenommen, dass die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdampf die interlamellare Scherung erleichtert [27]. In Vakuum-, Stickstoff- oder Argonumgebung ist ein starker Anstieg des Reibwerts zu beobachten. Dies wird meist dadurch erklärt, dass die Wassermoleküle zwischen den Schichten eingelagert werden und so für eine Vergrößerung der Zwischenabstände sorgen, womit die Scherung erleichtert wird. Bewiesen konnte diese Theorie jedoch noch nicht werden. Denn diese Änderung müsste auch gemessen werden können. Yen und Schwickert [28], die sich in ihren Untersuchungen ebenfalls mit dieser Theorie auseinandersetzten, greifen stattdessen die Hypothese auf, dass die Wassermoleküle erforderlich sind, um lose Bindungen an den Kanten der Ebenen zu sättigen und damit das geringe Reibungsverhalten aufrechtzuerhalten.

Graphit kann prinzipiell in Umgebungsluft bis etwa 500°C als Schmierstoff eingesetzt werden. Oberhalb dieser Temperatur kommt es zu chemischen Reaktionen mit der Umgebungsluft [8, S. 800]. Dazu gilt es jedoch anzumerken, dass sich bereits beim Einsatz über 200°C die eingelagerten Wassermoleküle verflüchtigen und Reibung und Verschleiß ansteigen [29, S. 36]. Bei manchen Untersuchungen konnten zwischen 350

und 500°C wieder bessere Schmiereigenschaften beobachtet werden, die auf Interaktionen mit Metalloxiden der Substratoberfläche zurückgeführt wurden [30, S. 169]. [21, S. 38]

3.4.3. Molybdändisulfid (MoS_2)

Molybdändisulfid (MoS_2) zählt neben Graphit zu den bekanntesten und am besten untersuchtesten Festschmierstoffen. Es gehört zur Strukturfamilie der Übergangsmetalle-Dichalcogenide und kommt in der Erdkruste häufig vor, kann aber auch synthetisch hergestellt werden. Schon den alten Griechen war MoS_2 bekannt, es wurde jedoch aufgrund des Aussehens oft mit Graphit und Blei verwechselt. In Climax (Colorado, Amerika) befinden sich unter anderem große natürliche Vorkommen, und es ist bekannt, dass Siedler die Räder ihrer Pferdefuhrwerke damit schmierten. [31, S. 7–8]

MoS_2 kann in hexagonaler und rhomboedrischer Zentrierung existieren [25, S. 151], [32]. Dabei bildet sich eine sandwichförmige Anordnung aus. Eine Ebene aus Molybdänatomen wird von zwei Schwefelatomen umschlossen. Die Molybdänatome sind mit den Schwefelatomen kovalent verbunden, während zwischen den Schwefellagen nur van-der-Waals-Kräfte herrschen, wodurch sich die einzelnen S-Mo-S Pakete gegeneinander leicht verschieben können.

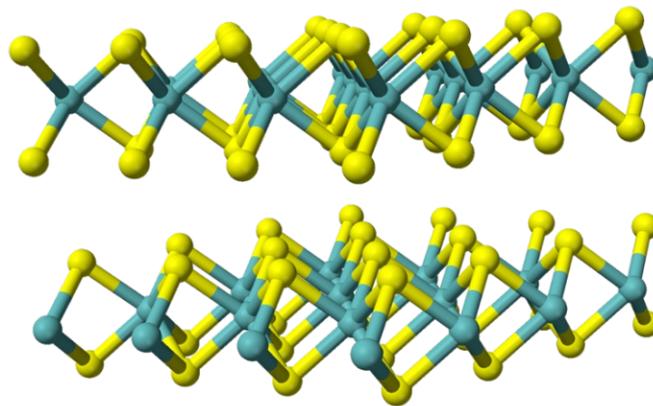


Abbildung 9: Kristalline Struktur von MoS_2 (blau: Mo, gelb: S) [33]

MoS_2 ist unempfindlich gegenüber radioaktiver Strahlung, chemisch stabil und säurefest. In normaler Umgebung kommt es oberhalb von 370°C zur Oxidation und Bildung von Molybdäntrioxid. Feuchte Luft verschiebt diesen Vorgang zu niedrigeren Temperaturen. Dann setzt die Oxidation bereits bei 350°C ein. Verwendet man MoS_2 dagegen im Vakuum kommt es erst oberhalb von 1100°C zur Zersetzung. [34, S. 700]

Die tribologischen Verhalten von MoS_2 ist stark von den Umgebungsbedingungen abhängig [35]. Der Reibwert ist unter trockener Luft und im Vakuum am niedrigsten. In Normalatmosphäre steigt er mit zunehmender Luftfeuchtigkeit an. Es wird vermutet, dass in feuchter Umgebung die Wassermoleküle direkt oder indirekt mit MoS_2

reagieren und dadurch die atomaren Anordnungen und Bindungen verändert werden, was wiederum die Reibung erhöht [8, S. 807][36]. Zusätzlich kann gesagt werden, dass die Gleitgeschwindigkeit des tribologischen Kontakts keinen bedeutenden Einfluss auf den Reibwert hat [37], jedoch höhere Geschwindigkeiten die Lebensdauer wesentlich reduzieren [38]. Erwähnenswert ist außerdem die Fähigkeit von MoS_2 zur Transferfilmbildung [27, S. 527].

3.4.4. Wolframdisulfid (WS_2)

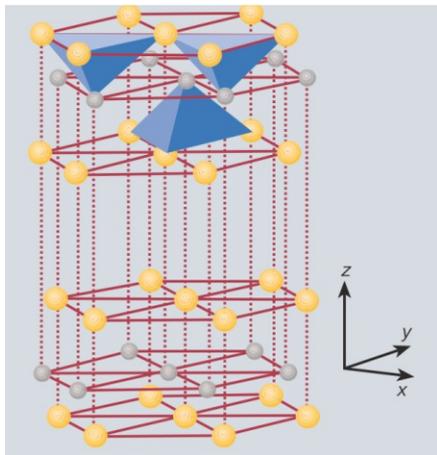


Abbildung 10: Kristalline Struktur von hexagonalem WS_2 [39]

Wolframdisulfid (WS_2) ist wie MoS_2 der Strukturfamilie der Übergangsmetall-Dichalcogenide zuzuordnen. Die Schmierwirkung beruht wie beim MoS_2 auf der hexagonalen Struktur, in welcher die Atome sandwichartigen angeordnet sind. Dabei bilden sich kovalent gebundene S-W-S-Pakete, die mit anderen Paketen nur durch schwache Van-der-Vaals Kräfte gebunden sind und somit ein leichtes Abscheren ermöglichen. [39]

WS_2 wird synthetisch hergestellt und ist somit teurer als MoS_2 . Jedoch wird es aufgrund seiner besseren thermischen Stabilität bevorzugt bei höheren Temperaturen eingesetzt. In der Literatur wird die obere Temperaturgrenze in Bezug auf den Einsatz als Schmierstoff mit 400°C [27, S. 528] und an anderer Stelle mit bis zu 500°C angegeben [40, S. 207].

Wie MoS_2 zeichnet sich WS_2 durch sehr niedrige Reibzahlen und lange Lebensdauer aus, wenn sie in Ultrahochvakuum oder Inertgas-Atmosphäre eingesetzt werden, da die Beschichtung nicht oxidieren oder mit Wasserdampf reagieren kann. Beim Einsatz in feuchter Luft ergeben sich jedoch höhere Reibwerte (0,15-0,2) und eine kurze Verschleißlebensdauer. Zurückzuführen ist das wahrscheinlich auf die ungesättigten, baumelnden Bindungen am Rand der Basalebene mit dem Umgebungssauerstoff oder H_2O Molekülen reagieren. [27, S. 526], [25, S. 139], [41], [42]

3.4.5. Bismutsulfid (Bi_2S_3)

Bismutsulfid ist die chemische Verbindung von Bismut und Schwefel im Verhältnis 2:3. Es ist ein natürlich vorkommendes Mineral, dass in Lagerstätten auf der ganzen Welt zu finden ist und aufgrund des hohen Bismutanteils ein wichtiger Ausgangswerkstoff für die Herstellung von reinem Bismut ist [43]. In Bolivien kann Bismut auch in der nativen Form als Metall gefunden werden. Das treppenartige Erscheinen dieser

Kristalle lässt die Vermutung zu, dass sich das indigene Volk der Inka beim Bau ihrer Tempel von diesen natürlich vorkommenden Kristallen inspirieren haben lassen [44].

Untersuchungen der kristallinen Struktur haben gezeigt, dass Bi_2S_3 Kristalle eine Schichtgitterstruktur besitzen (siehe Abbildung 11). Ausschlaggebend für die Schmierfähigkeit ist das Verhältnis von Zwischenebenenabstand zu Bindungslänge. Für Bi_2S_3 beträgt dieses Verhältnis $3,7\text{\AA}/2,6\text{\AA}$ also 1,5. Als Vergleich kann hier das Verhältnis von MoS_2 genannt werden, dass ebenfalls bei 1,5 liegt. Es ist also naheliegend, dass die Schmiermechanismen auf die interkristalline Scherung der Ebenen zurückzuführen ist. [45]

Der Schmelzpunkt von Bi_2S_3 wird mit 1036K und die Dichte mit 6.81g/cm^3 angegeben [46].

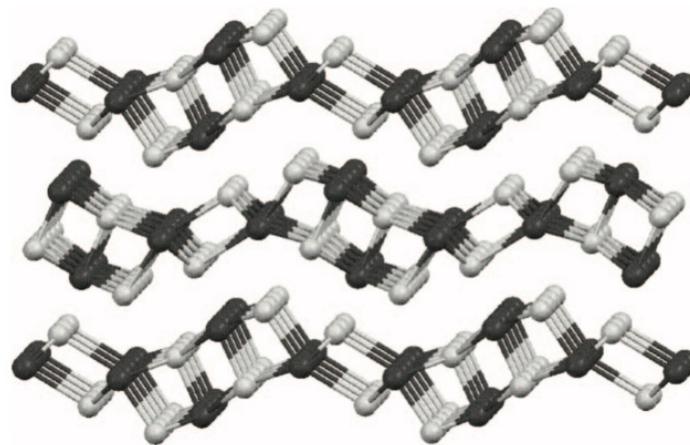


Abbildung 11: Die Kristallstruktur von Bi_2S_3
(Dunkelgrau = Bismut, hellgrau = Schwefel) [45, S. 27] Fig.13

Anwendung findet Bi_2S_3 unter anderem als Extreme-Pressure-Additiv in Schmierölen und ist aufgrund seiner Verträglichkeit für Umwelt und Mensch ein möglicher Ersatz für Bleiadditive [44], [45], [47]. Außerdem wird es in Reibbelägen wie zum Beispiel Brems- und Kupplungsbelägen verwendet [48], [49]. Zuletzt kann noch der Einsatz als wirkungsgradsteigernde Beschichtung in Solarzellen genannt werden [50].

Der Einsatz von Bi_2S_3 als Festschmierstoff ist aufgrund der schichtartigen kristallographischen Anordnung naheliegend, jedoch gibt es erst wenige tribologische Untersuchungen zu diesem Thema. Eine der wenigen Untersuchungen stammt von Rodriguez u. a. [51]. Sie verwendeten Bi_2S_3 als Festschmierstoff in Pulverform. Dazu wurde dieses als Suspension auf die Probenoberfläche aufgetragen und getrocknet. Danach beobachteten sie das tribologische Verhalten über einen Temperaturbereich von $35\text{-}580^\circ\text{C}$. Der gemessene Reibungskoeffizient lag dabei die meiste Zeit über dem des ungeschmierten Kontakts. Jedoch merkten die Autoren eine starke Streuung der Messdaten an. Den Ursprung dafür vermuten sie in der mangelnden Verformbarkeit der Pulver, sodass diese eher die Tendenz haben zwischen den Oberflächenunebenheiten zu Rollen und zu Gleiten als sich zu verformen. Zusätzlich zu den tribologischen Untersuchungen wurden die kristallographischen Änderungen

mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Bei Temperaturen oberhalb von 500°C, traten im gemessenen Diffraktogramm neue Reflexe auf, die der Verbindung Bismutoxysulfat ($\text{Bi}_{28}\text{O}_{32}(\text{SO}_4)_{10}$) zugeordnet werden konnten.

Die jüngste Veröffentlichung [52] zu diesem Thema widmet sich dem tribologischen Verhalten in Abhängigkeit von Luftfeuchtigkeit, Belastung und Gleitgeschwindigkeit. Dazu wurde der Festschmierstoff mithilfe des Polierverfahrens (burnishing process) aufgebracht. Die Autoren hielten fest, dass das tribologische Verhalten von Bi_2S_3 im Gegensatz zu MoS_2 bei Variation von Belastung und Luftfeuchtigkeit über einen wesentlich größeren Bereich konstant blieb. Die Autoren geben den mittleren Reibwert der Bi_2S_3 Beschichtungen bei einer relativen Luftfeuchte im Bereich von 0-43% mit 0,13 an. Eine hohe relative Luftfeuchtigkeit (<75%) führte dagegen zum Versagen durch Abplatzen der Schicht. Weiters wird angemerkt, dass mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit auch eine Zunahme des Reibkoeffizienten zu beobachten war.

3.4.6. Versagensmechanismen

Versagensmechanismen welche bei MoS_2 beobachtet werden konnten [21, S. 41–42], [24, S. 416–418]:

- **Abblättern von Partikel (Blistering)**
Durch elastische Verformungen kann es zu Mikroablösungen kommen. Die Anzahl dieser nimmt mit der Dauer der Belastung zu, sodass es letztendlich zu großflächigen Abblätterungen kommt. Bevorzugt tritt dieses Phänomen bei schlechter Schichthftung auf.
- **Kristallbruch**
Tritt ein, wenn es beim Beschichtungsprozess zu einer zu groben Kristallitbildung kommt. In Zusammenhang mit mechanischer Überbeanspruchung kann es dann zur partiellen Zerstörung kommen.
- **Tribo-Oxidation**
Beschreibt die Reaktion mit Sauerstoff, wodurch die Gleitebenen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden.
- **Chemische Reaktionen**
Durch chemische Reaktionen, die vor allem bei höheren Temperaturen ablaufen, kommt es zur Zersetzung des Festschmierstoffs.

4. Thermisches Spritzen

4.1. Grundlagen

DIN EN ISO 14917 definiert das thermische Spritzen als Beschichtungsverfahren, „bei dem Spritzzusätze innerhalb oder außerhalb der Spritzpistole/des Brenners bis zum plastischen oder geschmolzenen Zustand aufgeheizt und dann auf eine vorbereitete Oberfläche geschleudert werden“ [53]. Das Verfahrensprinzip ist anschaulich in Abbildung 12 dargestellt. Als Energiequelle können unter anderem gasförmige oder flüssige Brennstoffe, aber auch elektrische Energie, die zur Erzeugung eines Lichtbogens oder Plasmas benötigt wird, verwendet werden. Sehr niedrigschmelzende Spritzzusätze, zum Beispiel Polymere, können mittels Kaltgasspritzern aufgetragen werden. Dabei findet in der Düse keine Verbrennung statt, sondern die Spritzzusätze werden außerhalb der Düse auf die gewünschte Temperatur erhitzt, dieser dann zugeführt und durch die Expansion eines komprimierten Gases beschleunigt.

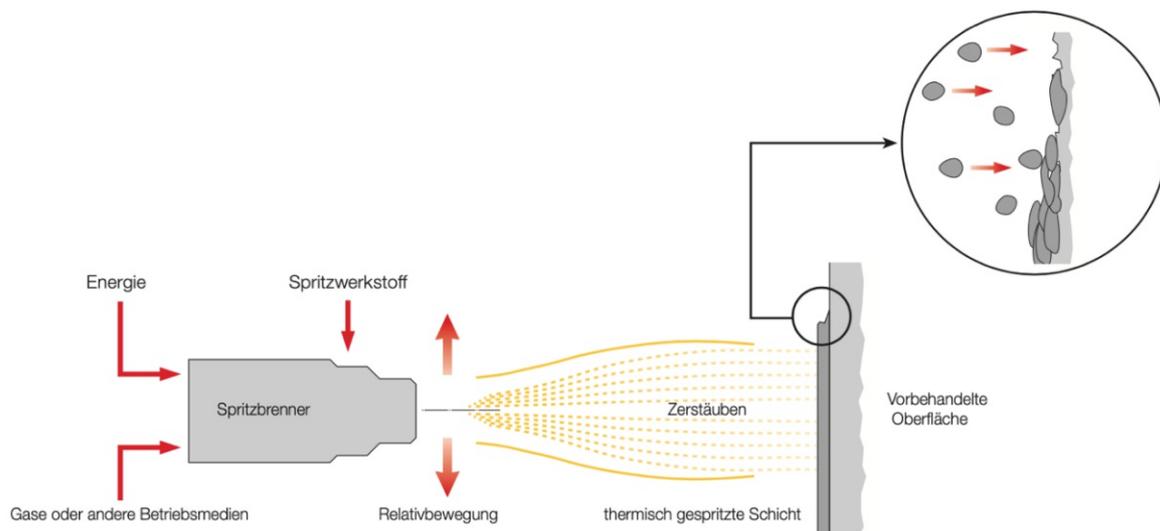


Abbildung 12: Prinzip des thermischen Spritzens [54, S. 3]

Zu den wichtigsten thermischen Spritzverfahren zählen das Flammsspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzern, Kaltgasspritzern, Lichtbogenspritzern und Plasmaspritzern. Je nach eingesetztem Verfahren lassen sich unterschiedliche Prozesstemperaturen und Partikelgeschwindigkeiten erreichen. In Abbildung 13 ist eine Übersicht der einzelnen Verfahren in Bezug auf die kinetische und thermische Energie der Spritzpartikel ersichtlich. Diese Prozessparameter sind ausschlaggebend für die Zusammensetzung und Qualität der gespritzten Schicht. „Die kinetische Energie, [...], ist direkt gekoppelt an die Partikelgeschwindigkeit und beeinflusst die Dichte der Schicht, die Haftzugfestigkeit der Spritzschicht in sich sowie die Haftzugfestigkeit der Schicht zum Grundwerkstoff. [55], [56]“ [12, S. 414]

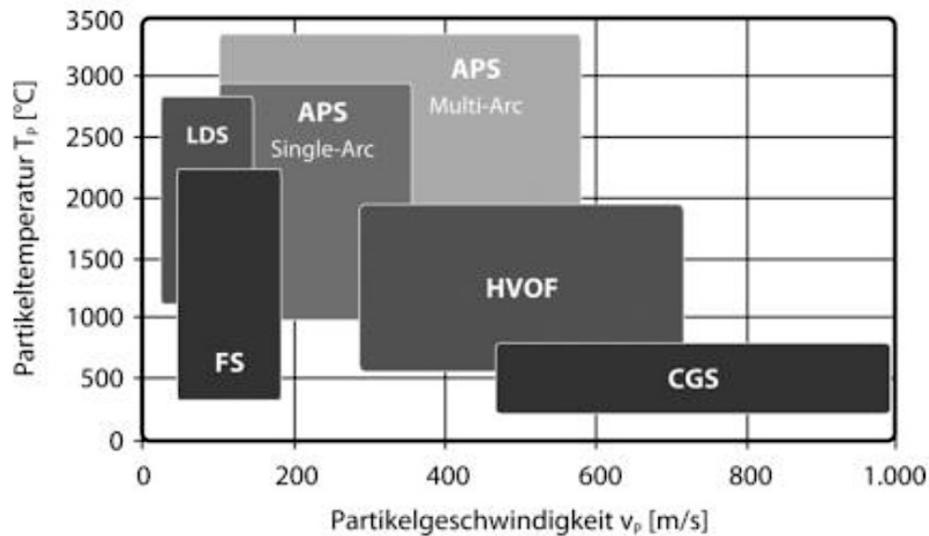


Abbildung 13: Einteilung der Thermischen Spritzverfahren nach kinetischer und thermischer Energie der Spritzpartikel [12, S. 423] Abb. 11.8
(FS... Flammspritzen, LDS... Lichtbogendrahtspritzen, APS... Atmosphärisches Plasmaspritzen, HVOF... High Velocity Oxy-Fuel Spraying, CGS... Kaltgasspritzen)

Im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren bietet das thermische Spritzen eine große Variationsbreite bezüglich der Schichtdicken, Schichteigenschaften und Beschichtungsmaterialien. Es können alle Materialien als Spritzzusatz verwendet werden, die sich ohne Zersetzung aufschmelzen lassen. Auch bei der Kombination von Substrat und Schichtwerkstoff gibt es nahezu keine Begrenzungen. [54]

In Abbildung 14 ist der Vergleich unterschiedlicher Beschichtungsverfahren in Bezug auf die Schichtdicke und Substrattemperatur graphisch dargestellt. Typischerweise liegt die Schichtdicke in der Größenordnung von „mehreren zehn μm “ [57, S. 509], konkreter für thermisch gespritzten Funktionsschichten meist etwa zwischen 50-400 μm , kann aber in Einzelfällen auch 3 mm betragen [12, S. 414]. Ferner ist ersichtlich, dass beim thermischen Beschichten die Temperaturbelastung des Substrats gering bleibt. Dadurch kommt es in der Regel zu keiner negativen Beeinflussung des Gefüges [58, S. 1963].

Aus dieser Variationsbreite resultiert ein ebenso breites Anwendungsspektrum. So wird das thermische Spritzen nicht nur für die Beschichtung von Neuteilen sondern auch als Reparaturverfahren verwendet.

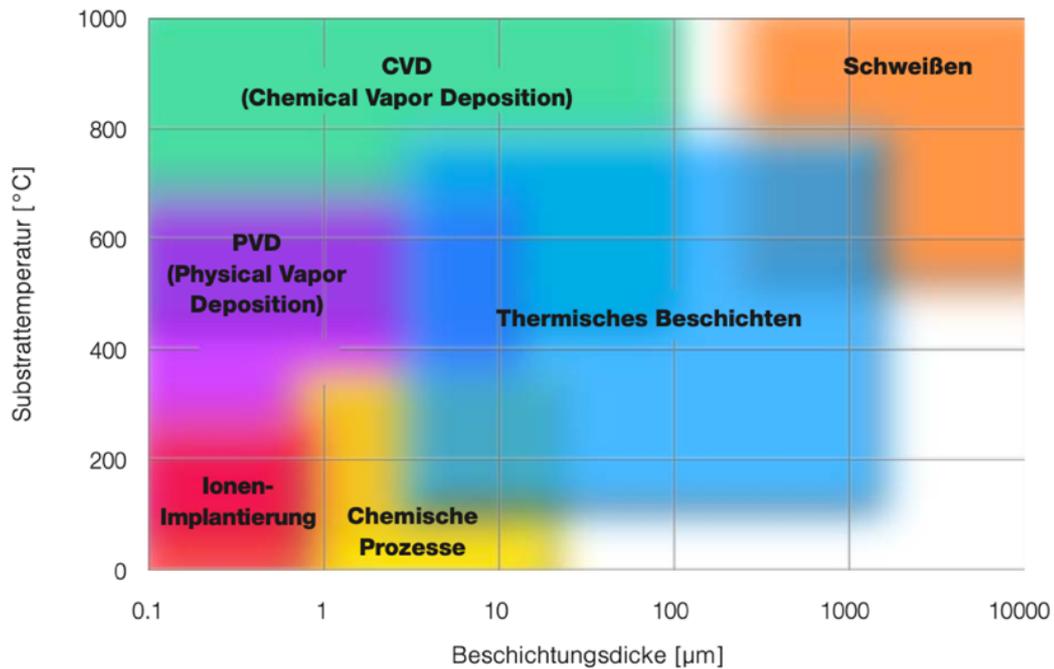


Abbildung 14: Vergleich verschiedener Beschichtungsverfahren [54, S. 5] Tabelle 1b

4.2. Schichtbildung

Thermisch gespritzte Schichten zeichnen sich durch einen lamellaren Schichtaufbau aus. Dieser kommt durch das wiederholte Überfahren der Oberfläche mit dem Brenner und der daraus resultierenden Überlagerung von Partikeln zustande. Die einzelnen Partikel können dabei im aufgeschmolzenen oder teils-aufgeschmolzenen Zustand auf die Oberfläche auftreffen. Dabei wird die kinetische Energie in Deformations- und Wärmeenergie umgewandelt und es bilden sich sogenannte Spritzfladen (engl. splats). Die Gestalt dieser ist besonders von der Substrattemperatur, Teilchengröße und Spritzgeschwindigkeit abhängig [59], [60]. Infolge der schlagartigen Wärmeleitung am Substrat können Erstarrungszeiten von 10^{-8} – 10^{-4} Sekunden erreicht werden [61]. Bei solch schnellen Abkühlungen spricht man von einem „Rapid Solidification Process“ woraus metastabile Phasen resultieren können, sodass unter anderem metallische Werkstoffe in amorpher Form vorliegen [12, S. 416].

Des Weiteren zeichnen sich thermische gespritzten Schichten durch ihren erhöhten Anteil an Porosität aus. Diese kann sich innerhalb eines Spritzfladens, zwischen einzelnen Partikeln und Schichten bilden. „Die höchsten Porositätswerte entstehen beim Flamm- und Lichtbogenspritzen; beim HVOF-Spritzen hingegen werden sehr dichte Schichten mit Porositäten unter 0,5 % hergestellt. Typische Plasmaschichten weisen ca. 1 bis 2 % Porenanteil auf.“ [54, S. 13]

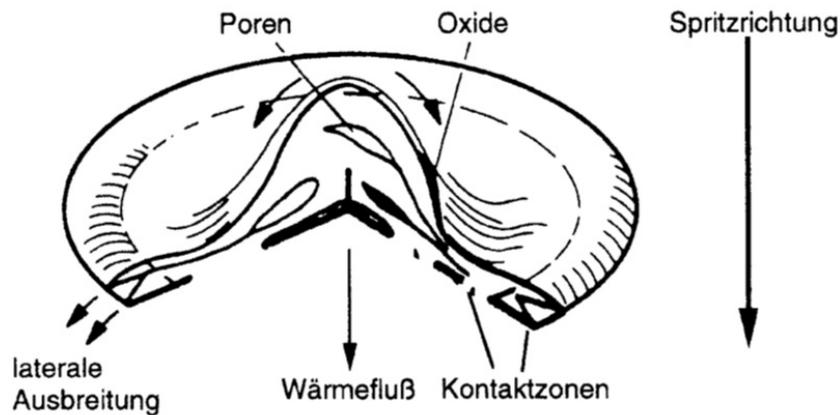


Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Spritzteilchens [60] Abb.13

Der typische Schichtaufbau ist in Abbildung 16 schematisch dargestellt. Neben Porositäten, aufgeschmolzenen und nichtaufgeschmolzenen Teilchen treten in der Regel auch Oxide auf. Die Entstehung dieser wird unter anderem auf die Flugphase zurückgeführt. Aufgrund der hohen Temperaturen und der großen spezifischen Oberfläche, vor allem bei kleinen Spritzteilchen, kommt es zu Reaktionen mit dem in der Umgebung vorkommenden Sauerstoff. Zu dieser Erkenntnis kamen auch Hübsch u.a. [62]. Sie stellten bei der Untersuchung von plasmagespritzten Schichten fest, dass mit zunehmendem Spritzabstand auch der Oxidanteil in der Schicht stieg. Die Oxidation kann verringert werden, indem auf thermische Spritzverfahren ausgewichen wird, die unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum ablaufen.

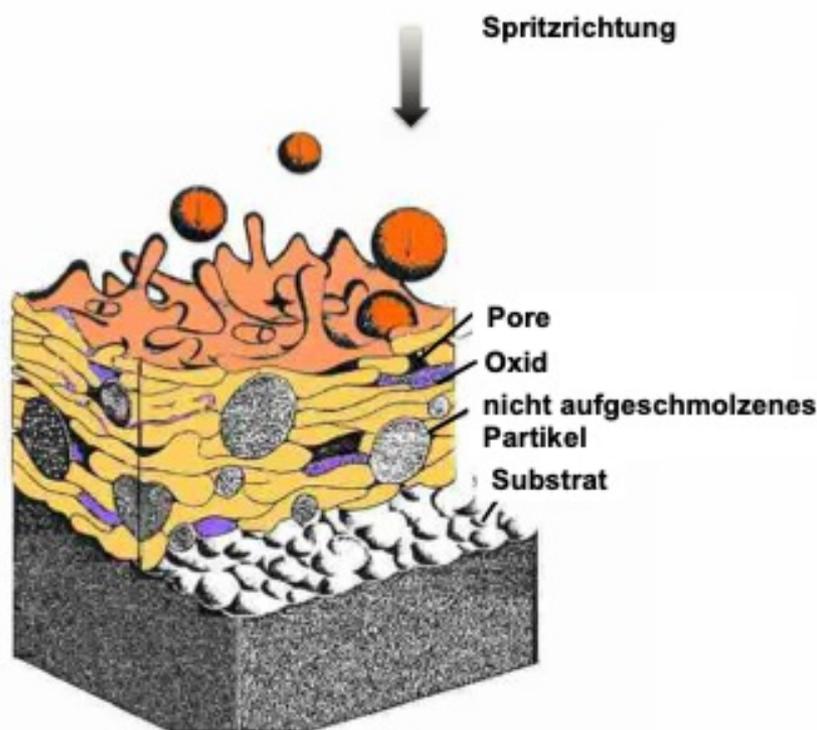


Abbildung 16: Schichtaufbau einer thermisch gespritzten Schicht [63]

Die Oberfläche von thermisch gespritzten Beschichtungen ist im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren rau. Deshalb werden bestimmten Schichtsystemen nach dem Spritzvorgang mit spanenden Verfahren bearbeitet, um geforderte Endmaße zu erreichen. Die Verwendung von sehr feinen Pulvern kann ebenfalls dabei helfen glattere Oberflächen zu erzeugen. Jedoch steigt damit auch der Oxidanteil in der Schicht [58, S. 1971].

Die Schichten zeichnen sich in der Regel durch hohe Eigenspannungen aus. Durch die schlagartige Abkühlung der Spritzpartikel kommt es in der Regel zu Zugeigenspannungen innerhalb der Spritzfladen. Außerdem führt der unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient von Substrat und Beschichtungswerkstoff zu Spannungen innerhalb der Schicht. Durch eine genaue Temperaturführung des Substrats können diese und somit die Schichteigenschaft beeinflusst werden. Für manche Anwendungsfälle erfolgt außerdem eine gezielte Wärmenachbehandlung, da damit Eigenspannungen abgebaut, die Schicht verdichtet und die Haftung zwischen Substrat und Schicht verbessert werden kann. [54, S. 13]

4.3. Schichthaftung

Eine grundlegende Voraussetzung für Beschichtungen stellt die ausreichende Schichthaftung zwischen Schicht und Substrat dar. Untersuchungen von R.C. Dykhuizen [59], H. Fukunuma und N. Ohno [64] lassen darauf schließen, dass besonders die Substrattemperatur einen bedeutenden Einfluss auf die Schichthaftung hat, da dadurch die Gestalt der Spritzfladen und die Benetzung der Oberfläche beeinflusst werden. Auch das Substratmaterial ist von Bedeutung. So hat sich unter anderem gezeigt, dass bei gleicher Substrattemperatur das Substratmaterial Aluminium eine schlechtere Benetzbarkeit aufweist als Stahl. Dafür verantwortlich könnte die höhere Wärmeleitfähigkeit von Aluminium sein.

Eine Berücksichtigung all dieser Einflussfaktoren und das grundlegende Verständnis der vorherrschenden Haftungsmechanismen ist von elementarer Bedeutung, um die technischen Anforderungen zu erfüllen.

Zu den wichtigsten Haftungsmechanismen thermisch gespritzter Schichten [12, S. 419–420] zählen:

- **Mechanisches Verklammern**

Ist der bedeutendste Haftungsmechanismus bei thermisch gespritzten Schichten. Die Spritzteilchen treffen im aufgeschmolzenen Zustand auf die Oberfläche auf, dringen in Hohlräume und Hinterschneidungen ein, umschließen Rauheitsspitzen, erstarren und sorgen so für eine formschlüssige mechanische Verankerung. Um diesen Mechanismus zu begünstigen, ist eine gründliche Reinigung sowie in vielen Fällen eine Vorbehandlung der zu beschichtenden Oberfläche erforderlich. Die Vorbehandlung erfolgt meist mit

Strahlverfahren. Dabei wird die Oberfläche durch Erhöhung der freien Oberflächenenergie „aktiviert“ und durch aufrauen vergrößert.

- **Verschweißung**

Dazu zählen Mikroverschweißungen, die beim Auftreffen der geschmolzenen Partikel auf die Substratoberfläche und den damit einhergehenden Wärmeübergang lokal entstehen können.

- **Diffusion**

Beruhet auf der Ausbildung einer Interdiffusionszone, bei gegenseitiger Löslichkeit von Substrat und Schichtwerkstoff. Die Atome können dabei nach Überschreitung der Aktivierungsenergie ihre Gitterplätze verlassen und in den Substratwerkstoff eindringen, oder umgekehrt. Besonders bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung kommt dieser Mechanismus zum Tragen.

- **Adhäsion**

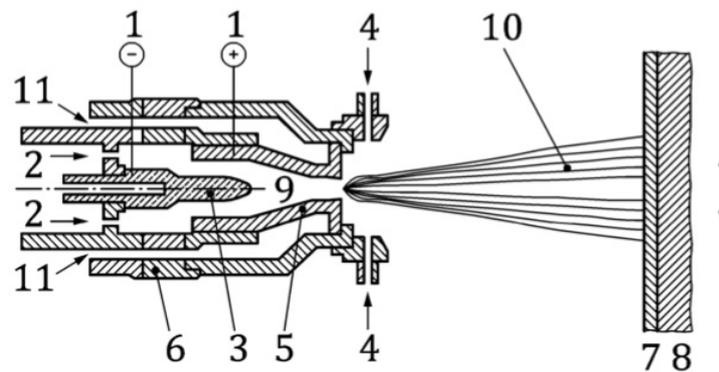
Beruhet auf zwischenmolekularen und atomaren Wechselwirkungen.

4.4. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Beim Atmosphärische Plasmaspritzen handelt es sich um ein Auftragsverfahren, das der Kategorie des Thermischen Spritzens zugeordnet werden kann und als Energiequelle ein Plasma verwendet.

Das Prinzip ist in Abbildung 17 dargestellt. Dabei wird zwischen Elektrode (Kathode) und Düse (Anode) durch eine Hochspannungsentladung ein elektrischer Lichtbogen erzeugt. Das Plasmagas wird dabei beim Durchströmen des Lichtbogens dissoziiert und ionisiert. Nach Passieren des Lichtbogens rekombinieren die Ladungsträger wieder, wobei sehr große Energiemengen freiwerden. Das führt zu sehr hohen lokalen Temperaturen von $>20.000^{\circ}\text{C}$ [57, S. 509] und zu einer schlagartigen Expansion des Gases. Wie stark diese Expansion sein kann, verdeutlichen Untersuchungen von Sickinger u.a., die eine Beschleunigung des Plasmagases auf bis zu dreifacher Schallgeschwindigkeit beim Plasmaspritzen unter Vakuum messen konnten [65].

Die Zufuhr des Spritzzusatzes kann entweder innerhalb (interne Zufuhr) oder außerhalb (extern Zufuhr) der Düse erfolgen. Dieser wird durch die hohen Temperaturen teilweise oder vollständig aufgeschmolzen, durch den Plasmastrahl beschleunigt und gegen die Werkstückoberfläche geschleudert, wo die Spritzpartikel rasch und feinkörnig erstarren. Die Position des Pulverinjektors spielt neben dem Trägergasvolumenstrom eine wichtige Rolle für die Verweildauer der Partikel im Plasma und beeinflusst damit maßgeblich die Temperatur der Partikel [12, S. 440]. Aufgrund der hohen erreichbaren Temperaturen ist das APS vor allem für hochschmelzende Werkstoffe geeignet.



Legende

1	Spannung	7	Spritzschicht
2	Plasmagas	8	Grundwerkstoff
3	Kathode (Elektrode)	9	Plasma
4	Pulver und Trägergas	10	Spritzstrahl
5	Anode (Düse)	11	Kühlwasser
6	Isolator		

Abbildung 17: Prinzipskizze des Atmosphärischen Plasmaspritzens [53, S. 14]

Die Pulverkorngröße ist dem Prozess und gewünschten Ergebnis anzupassen. Geringe Korndurchmesser erleichtern das vollständige Aufschmelzen, andererseits vergrößert sich dadurch auch der Oberflächenanteil, der mit der Umgebungsluft in Kontakt tritt, wodurch vermehrt chemische Reaktionen mit dem vorhandenen Luftsauerstoff auftreten. Sehr feine Partikel haben außerdem den Nachteil, dass sie leichter aus dem Plasmastrahl herausgeschleudert werden und dadurch vermehrt schon vor der Oberfläche wieder erstarren. Das kann dazu führen, dass sich ein störender Spritznebel bildet, der wiederum zu schlecht haftenden porösen Schichten führt [57, S. 509].

Um Reaktionen mit der Umgebungsluft zu minimieren, existieren neben dem APS auch andere Verfahren wie das Vakuumplasmaspritzen, Niederdruck-Plasmaspritzen sowie das Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre.

4.4.1. Prozessparameter

Wesentliche Prozessparameter des atmosphärischen Plasmaspritzens sind dem Fachbuch von B. Heimann [66] entnommen und in Abbildung 18 grafisch dargestellt.

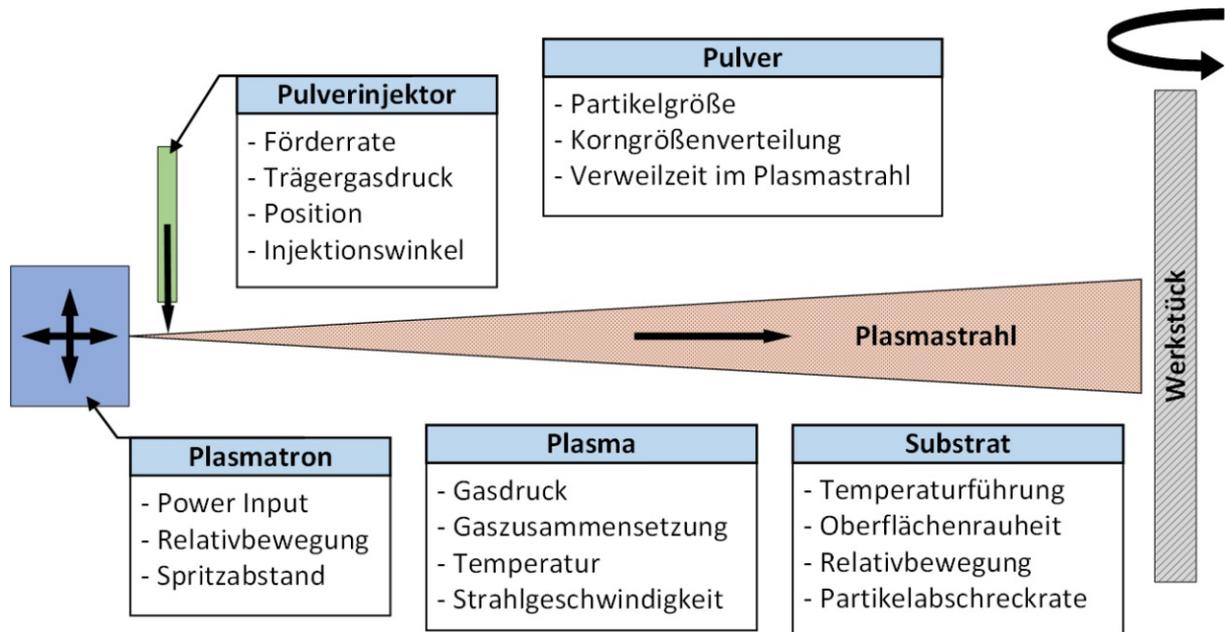


Abbildung 18: Prozessparameter beim Plasmaspritzen
(Darstellung in Anlehnung an [66, S. 21] Figure 2.3)

5. Analytik

5.1. Topographieanalyse

Die Ermittlung der Oberflächenrauheit ist unerlässlich, um Veränderungen der Oberfläche nach tribologischen Beanspruchungen beurteilen zu können. Die Vermessung kann mittels taktiler und optischer Verfahren erfolgen. Anzumerken ist, dass die Vermessung nur für eine kurze Messstrecke oder eine kleine Messfläche repräsentativ erfolgt und daraus geschlossen wird, dass sich die restliche Probenoberfläche statistisch ähnlich verhält.

Zu den taktilen Methoden gehört das Tastschnittverfahren. Dabei wird eine Diamantspitze mit konstanter Geschwindigkeit über die Oberfläche gezogen und deren vertikale Verschiebung aufgezeichnet. Die Geometrie der Tastspitze ist in DIN EN ISO 3274 genormt [18]. Der Kegelwinkel beträgt im Allgemeinen 60° . Der Radius der Spitze ist wesentlich für die Messauflösung der Oberfläche verantwortlich. So können nur Unebenheiten erfasst werden, in welche die Spitze auch eindringen kann.

Zu weiteren Messfehlern kann es kommen, wenn die Spitze mit zu hoher Geschwindigkeit bewegt wird und aufgrund der Trägheit nicht mehr dem Oberflächenverlauf folgen kann und den Kontakt verliert. Außerdem verursacht die Vorspannung der Tastspitze eine elastische Verformung der Oberfläche. Besonders bei Werkstoffen mit geringem E-Modul können diese geringen Verformungen das Ergebnis verfälschen. Ferner kann es in manchen Fällen auch zu plastischen Verformungen kommen, sodass die Diamantspitze die Oberfläche zerkratzt. [10, S. 55–56]

Optische Verfahren haben sich besonders in Bezug auf die Verschleißmessung bewährt. Zu diesen zählen die Weißlichtinterferometrie und die Konfokalmikroskopie.

5.2. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein Analyseverfahren, bei dem die Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl gerastert wird. Beim Auftreffen des Strahls entstehen Wechselwirkungsprodukte, die eine tiefenscharfe Darstellung der Oberfläche mit hoher Auflösung ermöglichen sowie Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des oberflächennahen Probenvolumens zulassen. Dabei wird in der Regel eine Auflösung von 1-5 nm erreicht [67, S. 7].

Als Elektronenquelle wurden ursprünglich Glühkathoden verwendet. Durch das Anlegen einer Spannung werden die Elektronen, auch Primärelektronen (PE) genannt, in Richtung der Anode beschleunigt und mittels Elektronenlinsen gebündelt. Die dabei verwendete Spannung liegt zwischen 1 – 50 kV und der Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von ca. 5 – 10 nm [68, S. 114]. Eine höhere Spannung führt zu einer

höheren Energie der Elektronen und bewirkt damit eine größere Eindringtiefe in die Probe. Neben der Spannung ist auch die Ordnungszahl des untersuchten Probenvolumens ausschlaggebend. Bei kleineren Ordnungszahlen nimmt die Eindringtiefe zu [69, S. 220]. Die Probe muss außerdem elektrisch leitend gemacht werden und hochvakuumfest sein. Letzteres ist erforderlich, da ansonsten Luftmoleküle störende Wechselwirkungen verursachen würden.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe auf, kommt es zu elastischer und inelastischer Streuung der PE mit den Atomen. Dabei treten folgende Wechselwirkungsprodukte auf [69, S. 219–220]:

- **Sekundärelektronen (SE)**
Sind Elektronen, die durch inelastische Streuung der PE aus der Elektronenhülle herausgeschlagen werden. Sie besitzen nur eine geringe Energie und entstammen den obersten Nanometern der Probe.
- **Rückstreuelektronen (BSE)**
Sind Elektronen, die durch elastische Streuung abgelenkt werden und an der Probenoberfläche wieder austreten. Sie sind energiereicher als SE. Die Anzahl der BSE hängt von der Ordnungszahl des Probenmaterials ab. Schwere Elemente reduzieren die Eindringtiefe der PE und sorgen so für höhere elastische Wechselwirkungen.
- **Röntgenstrahlung**
Entsteht dadurch, dass die durch inelastische Strahlung entstandenen Elektronenlücken von Elektronen höherer Energieniveaus nachbesetzt werden. Dabei wird charakteristische Röntgenstrahlung frei.
Außerdem sorgt die Abbremsung der Elektronen in der Nähe der Atomkerne für das Auftreten von Bremsstrahlung.
- **Augerelektronen (AE)**
Der Entstehungsprozess ähnelt dem der Röntgenstrahlung, nur dass dabei die freigewordene Energie nicht als Strahlung abgegeben wird, sondern auf ein Elektron desselben Atoms übertragen wird. Ist dieses nur schwach gebunden, so kann die zusätzliche Energie dafür sorgen, dass dieses Elektron (AE) vom Atom emittiert wird.
- **Kathodolumineszenz**
Tritt auf, wenn in die inelastischen Streuprozesse Valenzelektronen involviert sind und es zur Aussendung von Licht im sichtbaren bzw. ultravioletten Bereich kommt.

In Abbildung 19 sind das Anregungsvolumen des Elektronenstrahls, manchmal auch Anregungsbirne genannt, und die Entstehungstiefe der einzelnen Wechselwirkungsprodukte schematisch dargestellt. Detektiert man diese, so bekommt man Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche und des untersuchten Probenvolumens. Für die Generierung von rasterelektronischen Abbildungen wird die Signalinformation der SE und RE verwendet. Der SE-Kontrast wird dabei meist zur Abbildung der Oberflächentopographie und der BSE-Kontrast für Materialkontrastbilder verwendet.

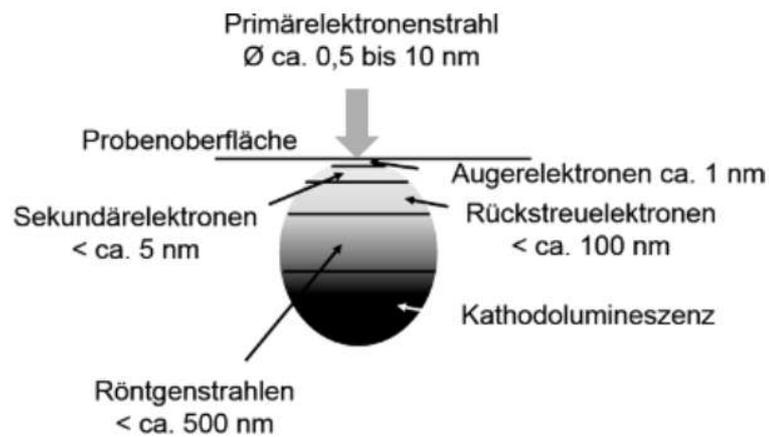


Abbildung 19: Wechselwirkungsprodukte und Anregungsvolumen des Elektronenstrahl
[69, S. 219] Abb. 7.1 b

5.2.1. Energiedispersive Spektralanalyse (EDS)

Die Energiedispersive Spektralanalyse (EDS) ist ein zerstörungsfreies Elementaranalyseverfahren. Prinzipiell können damit alle Elemente außer Wasserstoff nachgewiesen werden, wobei die Nachweisempfindlichkeit für leichte Elemente schlechter ist [67, S. 61]. Das Verfahren nutzt Röntgenstrahlung, die als Wechselwirkungsprodukt auftritt, wenn ein Elektronenstrahl auf einen Festkörper trifft. Meist wird sie deshalb auch in Kombination mit einem Rasterelektronenmikroskop verwendet.

Die Entstehung der Röntgenstrahlung ist in II.5.2 näher beschrieben. Die Energie des freiwerdenden Röntgenquants ist elementspezifisch und kann mit dem Moseley'schen Gesetz beschrieben werden. Die emittierte Strahlung wird dann von einem energiedispersiven Halbleiterdetektor erfasst. „Dieser wandelt die Röntgenstrahlung in elektrische Impulse um, deren Höhe proportional zur Energie der Röntgenstrahlung ist. [...] Aus der Lage der charakteristischen Spektrallinien folgt daraus die chemische Zusammensetzung (qualitative Analyse), während sich die Menge der vorhandenen Elemente aus der integralen Intensität der Spektrallinien ermitteln lässt (quantitative Analyse).“ [68, S. 124–125] Das Volumen, aus dem die Röntgenstrahlen stammen, ist

von der Beschleunigungsspannung der Elektronen und dem Probenmaterial abhängig. Typischerweise ist dieser Bereich etwa einen Mikrometer breit und tief [70, S. 170].

Die Messungen können dabei punktuell für eine Mikrobereichsanalyse durchgeführt werden, aber auch Linien- und Flächenmessungen sind möglich. Bei Letzteren besteht zusätzlich die Möglichkeit die Ergebnisse mit REM-Bildern zu überlagern. Dabei können sogenannte Elementverteilungsbilder erzeugt werden.

5.3. Focused Ion Beam (FIB)

Mittels Focused Ion Beam Technik ist es möglich mikro- und nanoskalige Abscheidungen sowie Abtrag von Material zu erzeugen. Für die folgenden Untersuchungen ist jedoch nur letztgenanntes Verfahren relevant.

Die Funktionsweise ähnelt der Rasterelektronenmikroskopie (siehe II.5.2). Jedoch werden als Primärteilchen meist Galliumionen aus einer Flüssigmetallionenquelle verwendet, da diese einen niedrigen Schmelzpunkt und genügend Masse besitzen [71, S. 7]. Die Galliumionen werden dann mit 2-50kV in Richtung der Probe beschleunigt und gebündelt. Beim Auftreffen der Ionen kommt es durch die hohe Masse der Primärteilchen zum Abtrag von Material. Die Abtragungsrate kann dabei zwischen 0,001 und $50 \mu\text{m}^3/\text{s}$ betragen. [67, S. 17]

Die durch die Wechselwirkung zwischen Ionenstrahl und Materie entstehenden Sekundärelektronen ermöglichen die Abbildung der Probe während des Abtragungsvorgangs [71, S. 2]. Meist werden jedoch sogenannte Dual-beam Systeme verwendet. Diese stellen eine Kombination von REM und FIB dar. Elektronen- und Ionenstrahl sind dabei um einen Winkel von $45\text{-}52^\circ$ verdreht zueinander. Durch diese Anordnung ist es möglich die nahezu artefaktfreien Seitenwände des abgetragenen Querschnitts hochauflösend mittels REM zu untersuchen, ohne die Probe dabei neu platzieren zu müssen. [71, S. 2, 26–28]

5.4. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie, englisch: X-Ray Diffraction (XRD), ist eine zerstörungsfreie Untersuchungsmethode und wird zur qualitativen und quantitativen Analyse von kristallinen Materialien verwendet, also zur Identifizierung der vorkommenden kristallinen Phasen und deren Volumenanteile. Die zu untersuchende Probe kann dabei als Festkörper oder Pulver vorliegen. Ist letzteres der Fall, so spricht man von der sogenannten Röntgenpulverdiffraktometrie.

Das Verfahrensprinzip [72, S. 74–78] beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Netzebenen in Kristallen. Dazu wird monochromatische Röntgenstrahlung erzeugt, die unter einem bestimmten Winkel auf die Probenoberfläche auftrifft, an den Gitterebenen

gebeugt und von einem Detektor wieder erfasst wird. Durch die Beugung an mehreren Netzebenen kommt es aufgrund der Wegstreckendifferenz zu destruktiver oder konstruktiver Interferenz. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Weglängendifferenz zwischen zwei Netzebenen gerade einem Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht. Dieser mathematische Zusammenhang wird auch als Bragg-Gleichung bezeichnet.

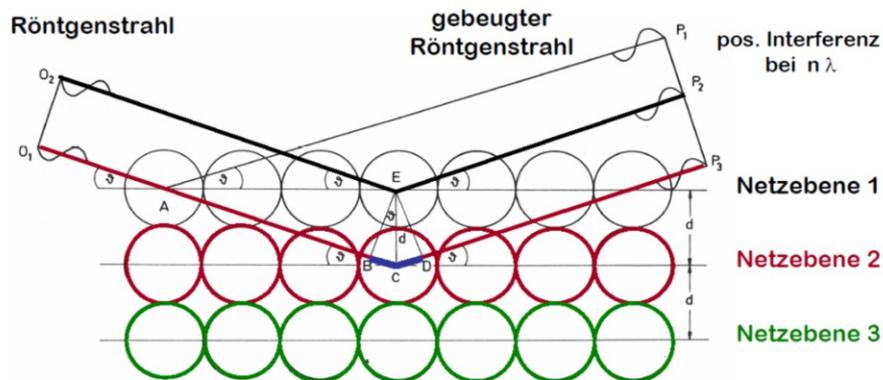


Abbildung 20: Beugung an Netzebenen kristalliner Gitter [73]

$$\Delta = BC + CD$$

$$\Delta = 2BC = 2 * d * \sin(\theta)$$

$$n * \lambda = 2 * d * \sin(\theta)$$

Δ ... Wegstreckendifferenz

λ ... Wellenlänge der Röntgenstrahlung

d ... Netzaufstand

Zeichnet man die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung über einen größeren Winkelbereich auf, so erhält man eine winkelabhängige Intensitätsverteilung, auch Diffraktogramm genannt. Die Intensitätsmaxima treten unter bestimmten Bragg-Winkeln auf und werden als Reflexe bezeichnet.

Da jede kristalline Substanz ein charakteristisches Atomgitter mit unterschiedlichen Netzaufständen besitzt, ergibt sich auch ein ganz charakteristisches Diffraktogramm für jedes Material.

Die Bragg-Gleichung ist dabei eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Beugung. Sie beschreibt das Beugungsverhalten für primitive Einheitszellen wie z.B. kubisch oder einfach tetragonal. Kristallstrukturen, die Atome an zusätzlichen Gitterstellen besitzen, können phasenverschobene Streuung oder das Ausbleiben einer mittels Bragg-Gleichung vorhergesagten Beugung bewirken [74, S. 106–107].

5.4.1. Hardware für die Röntgenbeugung

Zu den wesentlichen Bestandteilen eines Diffraktometers gehören:

- **Strahlungsquelle**
In einer Röntgenröhre werden Elektronen von der Kathode aus beschleunigt und beim Auftreffen auf die Anode so stark abgebremst, dass dabei Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung entsteht. Die Wellenlänge der charakteristischen Strahlung ist dabei vom Material der Anode abhängig. Verwendet wird in der Regel Cu, aber auch Ag, Mo, und Cr.
- **Röntgenspiegel**
Dieser fokussiert den Röntgenstrahl auf die Probenoberfläche und richtet die Röntgenstrahlen so aus, dass nur eine bestimmte Wellenlänge zum Messen verwendet wird. Das ist wichtig, da ungenügende Monochromatisierung dazu führen kann, dass mehr Interferenzen gemessen werden, als tatsächlich auftreten dürfen.
- **Probenhalter**
Dieser soll die Probe fixieren und die exakte Fokusebene einhalten, ohne dabei die Probe zusätzlich mechanisch zu verspannen. Deshalb weist der Probenhalter meist die Geometrie eines Hohlzylinders mit bestimmter Tiefe auf. Unter Zuhilfenahme von Knetmasse, die als Abstandshalter dient, wird die Probe mit einer ebenen Platte eingedrückt, sodass die Probenoberfläche plan mit dem Rand des Zylinders ist.
- **Goniometer**
Der Goniometer ist dafür verantwortlich, dass sich Probe und Detektor definiert zueinander bewegen lassen.
- **Detektor**
Dieser erfasst die reflektierten Röntgenstrahlen und generiert einen Stromfluss, der proportional zu den gesammelten Röntgenstrahlen ist.

5.4.2. Messanordnungen

Bragg-Brentano

Bei dieser Anordnung bewegen sich bei fixiertem Probenhalter sowohl die Strahlungsquelle als auch der Detektor um denselben Winkel θ . Da nur Kristalle, deren Netzebenen parallel zur Oberfläche sind, die Beugungsbedingung erfüllen, beschränken sich die Informationen auch auf diese Ebenen.

Zu den Vorteilen dieser Messanordnung zählen die hohe Signalintensität und die Schnelligkeit der Messung.

Grazing incidence

Bei dieser Anordnungsgeometrie sind die Strahlungsquelle ($\alpha \sim 1-3^\circ$) und der Probenhalter fixiert. Der Detektor bewegt sich um den Winkel 2θ . Dadurch ist es möglich, die Probe mit geringen Eindringtiefen zu vermessen. Außerdem werden nicht nur die Netzebenen erfasst, die parallel zur Probenoberfläche sind, sondern alle Gitterebenen werden miteinbezogen. Besonders geeignet ist dieses Verfahren für Dünnschichtmessungen.

Als Nachteile können der große Intensitätsverlust in der Probe und die lange Messdauer angegeben werden.

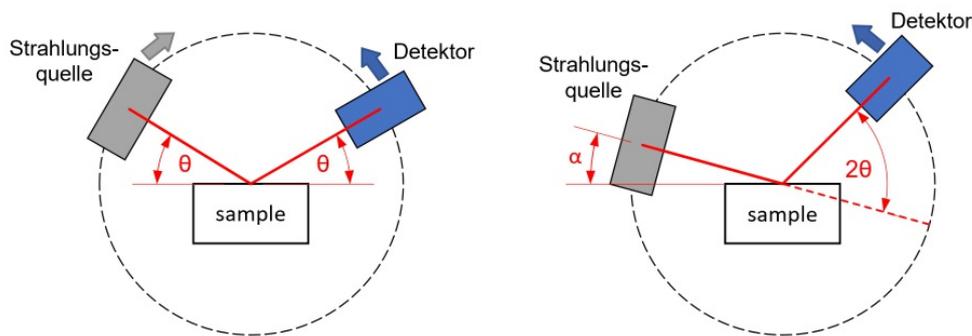


Abbildung 21: Messanordnungen, Bragg-Brentano (links), Grazing incidence (rechts)

5.4.3. Messinformationen und Interpretation

Mithilfe einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung können wesentlich Informationen über folgende Punkte gewonnen werden:

- Gitterparameter
- Kristallstruktur
- Kristallorientierung
- Kristallgröße
- Spannungen innerhalb des Kristalls

Ein ideales Diffraktogramm würde sehr scharfe und schmale Reflexe aufweisen. Sieht man sich jedoch reale Messungen an, so treten Abweichungen auf. Zu den auftretenden Phänomenen [75]gehören:

- **Peak shift**
Beschreibt die Verschiebung der Reflexe (peaks) zu anderen 2θ -Winkeln. Das lässt sich unter anderem dadurch erklären, dass bei den meisten Beschichtungen Substrat und Schichtwerkstoff einen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten besitzen und der Beschichtungsprozess im Allgemeinen bei höheren Temperaturen stattfindet. Dadurch kommt es nach dem Abkühlungsvorgang zu Eigenspannungen in der Schicht. Diese Spannungen sorgen dafür, dass sich die Abstände innerhalb der Einheitszelle verändern. Da der Abstand der Netzebenen aber ausschlaggebend für die Position der Reflexe ist, kommt es zum *peak shift*.

- **Peak broadening**

Beschreibt die Verbreiterung der Reflexe. Tritt dieses Phänomen auf, so deutet das in der Regel auf kleine Korngrößen hin. Große Körner erzeugen scharfe Reflexe. Bei kleineren Körnern wird ein erhöhter Anteil an Korngrenzen mitgemessen, die zu lokalen Spannungen und Verzerrungen an der Einheitszelle führen.

Außerdem kann eine Verbreiterung bei niedrigen 2θ Winkeln auch auf nicht monochromatische Röntgenstrahlung hindeuten.

- **Peak absence**

Beschreibt das Ausbleiben eines Peaks. Das kann zum Beispiel dann der Fall sein, wenn eine Probe vermessen wird, die eine bevorzugte kristalline Orientierung aufweist.

5.4.4. Tribologische Prüfung

Die tribologische Mess- und Prüftechnik, kurz *Tribometrie* genannt, umfasst ein breites Spektrum an Prüfungen. So können technische Gesamtsysteme unter realen Betriebsbedingungen als auch Modellversuche an einfachen Probekörpern durchgeführt werden. Dazu werden tribologische Prüfungen in sechs Kategorien mit unterschiedlichem Abstraktionsgrad unterteilt [11]. Dabei stellt Kategorie eins den niedrigsten Abstraktionsgrad dar und ist somit dem realen System am nächsten. Mit aufsteigendem Abstraktionsgrad steigt auch die Kontrolle über das tribologische System, da die Anzahl an Einfluss- und Störgrößen verringert wird. Daraus resultierten eine leichtere Interpretation und bessere Vergleichbarkeit der Messergebnisse sowie eine Einsparung an Kosten und Zeitaufwand.

Nachfolgend sind die sechs Kategorien tribologischer Versuche aufgelistet [11, S. 41–43]. Grob unterteilt stellen die Kategorien eins bis drei Betriebs- oder betriebsähnliche Versuche dar, während Kategorie drei bis sechs Versuche mit Modellsystemen beschreiben.

- Kategorie 1: Betriebsfeldversuche
- Kategorie 2: Prüfstandversuche mit kompletter Maschine
- Kategorie 3: Prüfstandversuche mit Aggregat oder Baugruppe
- Kategorie 4: Versuch mit unverändertem Bauteil oder verkleinertem Aggregat
- Kategorie 5: Beanspruchungsähnlicher Versuch mit Probekörpern
- Kategorie 6: Modellversuch mit einfachen Prüfkörpern

Für grundlegende tribologische Untersuchungen, wie es auch in dieser vorliegenden Arbeit der Fall ist, haben sich die Prüfverfahren der Kategorie 6 bewährt. Diese erfolgen mit einfachen Probengeometrien unter definierten Prüfbedingungen. Typische Modellversuche dieser Kategorie sind Stift-Scheibe- (Pin-on-Disc) und Schwingverschleißversuche [70, S. 121–124].

III. PRAXISTEIL VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

1. Vorbereitung

1.1. Substrat

Für die Beschichtungsversuche wurde als Substratwerkstoff ein austenitischer korrosionsbeständiger Stahl mit der Kurzbezeichnung X5CrNi18-10 und der Werkstoffnummer 1.4301 verwendet. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 1 ersichtlich.

Der Werkstoff lag in Stahlstangenware mit einem Durchmesser von 25mm vor. Der Zuschnitt erfolgte durch Laserstrahlschneiden in 5mm dicke Scheiben. Die finalen Abmessungen des Substrats betragen somit: $\varnothing=25\text{mm}$, $h=5\text{mm}$.

Tabelle 1: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung des Stahlsubstratwerkstoffs [76, S. 13]

Stahlbezeichnung							
Kurzname				Werkstoffnummer			
X5CrNi18-10				1.4301			
Massenanteil in %							
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
0,07	1	2	0,045	0,03	17,5-19,5	8-10,5	0,1

1.2. Pulver

Als Beschichtungs-/Spritzwerkstoff wurden die Metallsulfidpulver *Tribotecc-WS5* und *Tribotecc-BIS83* der Firma Tribotecc verwendet.

1.2.1. Tribotecc-WS5

Das Wolframdisulfidpulver *Tribotecc-WS5* ist ein synthetisches Pulver, welches eine garantierte Reinheit von mindestens 98,5% aufweist. Es besitzt laut Tribotecc [77] einen hohen Schmelzpunkt, und Oxidation soll erst bei Temperaturen über 450°C auftreten. Gemäß Herstellerankunft wird es unter anderem in Brems- und Kupplungsbeläge, in der Pulvermetallurgie, beim Metallumformung sowie als Additive in Fetten, Pasten und Ölen verwendet.

Das Pulver hat eine dunkelgraue Erscheinung. In Abbildung 22 ist eine REM-Aufnahme ersichtlich, welche die plättchenartige Geometrie der einzelnen Körner zeigt. Die Aufnahme ist dem originalen Datenblatt entnommen und verfügt über keine Maßstabsangaben.

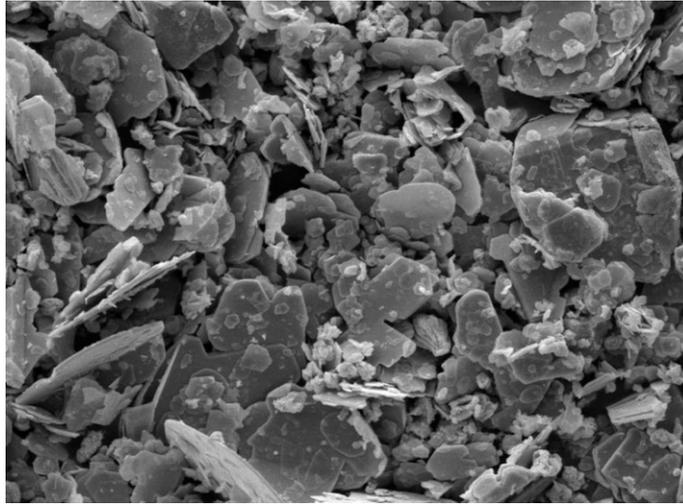


Abbildung 22: REM-Aufnahme des Tribotecc-WS5 Pulvers [77]

Das zugesendete Pulver wurde der Charge *S007001* entnommen. Die wichtigsten Analysewerte weichen nur geringfügig vom regulären Verkaufsdatenblatt des Pulvers ab und sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2: Analysewerte der Wolframdisulfid-Charge

WS 5 (S007001)		
Parameter	Analysenwert	Einheit
flüchtige Anteile 105°C	0,1	%
SR 45µm (Siebrückstände)	0,3	%
STAV (Stampfvolumen)	66	ml/100g
Dichte	7,7	g/cm ³
W	75,6	%
S	24,8	%
KGV D50 (Korngrößenverteilung)	7	µm
KGV D90 (Korngrößenverteilung)	14	µm

1.2.2. Tribotecc-BIS83

Das Bismutsulfidpulver *Tribotecc-BIS83* weist eine garantierte Reinheit von mindestens 98,5% auf und zeichnet sich laut Tribotecc [78] durch einen geringen Schmelzpunkt und eine geringe Mohs-Härte aus. Oxidation soll erst bei Temperaturen über 400°C stattfinden. Darüber hinaus bilden sich beim Einsatz des Pulvers in den Kontaktzonen Schutzschichten an den Kontaktflächen. Dies geschieht über einen großen Temperatur- und Kontaktdruckbereich. Daraus sollen exzellente Verschleißseigenschaften resultieren.

Zu den möglichen Einsatzgebieten zählen unter anderem Brems- und Kupplungsbeläge, die Pulvermetallurgie und die Verwendung als Additiv in Ölen und Fetten.



Abbildung 23: REM-Aufnahme des Tribotec- BIS83 Pulvers [78]

Das Pulver hat eine graue Färbung und wie in Abbildung 23 ersichtlich eine kornartige Geometrie. Die Aufnahme ist dem originalen Datenblatt entnommen und verfügt über keine Maßstabsangaben. Der Vergleich mit Abbildung 22 zeigt also nur die unterschiedliche Korngestalt, nicht aber den Unterschied der Korngröße. Tatsächlich geht aus den Tabelle 2 und Tabelle 3 hervor, dass die durchschnittliche Korngröße des Bismutpulvers größer ist.

Das zugesendete Pulver wurde der Charge S007017 entnommen. Die wichtigsten Analysewerte weichen nur geringfügig vom Verkaufsdatenblatt des Pulvers ab und sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3: Analysewerte der Bismutsulfidpulvercharge

BIS 83 (S007017)		
Parameter	Analysenwert	Einheit
flüchtige Anteile 105°C	0,1	%
SR 45µm (Siebrückstand)	12	%
SR 100µm	<0,1	%
STAV (Stampfvolumen)	29	ml/100g
Dichte	6,9	g/cm ³
Bi	80,9	%
S	18,6	%
KGV D50 (Korngrößenverteilung)	18	µm
KGV D90 (Korngrößenverteilung)	41	µm

2. Plasmaspritzen

Das Beschichten der Stahlsubstrate mittels Plasmaspritzen wurde von der INOCON Technologie GmbH abgewickelt. Insgesamt wurden im Zuge dieser Diplomarbeit zwei Beschichtungsreihen durchgeführt. Die Parameter (siehe Tabelle 4) der ersten Charge wurden aufbauend auf Vorversuche vom 17.12.2018 (Auftraggeber Tribotec) gewählt. Der Fokus der ersten Versuchsreihe lag dabei darauf, ausreichend haftende und geschlossene Schichten mit annähernd gleicher Schichtdicke herzustellen.

Um die Förderbarkeit der Pulver zu verbessern wurden 3g *Aerosil R 8200* [79] mit jeweils 100g *WS5* und 160g *BIS83* Pulver vermischt. Der Handelsname *Aerosil* bezeichnet dabei pyrogene Kieselsäure. Diese besteht vollständig aus amorphen Siliciumdioxid-Partikeln (SiO_2).

Als Dosiersystem wurde ein Pulverförderer mit oszillierender Förderrinne der Firma Medicoat eingesetzt. Als Plasma- und Pulverfördergas wurde Argon verwendet.

Tabelle 4: Beschichtungsparameter der ersten Versuchsreihe (November 2020)

Beschichtungsversuche November 2020				
Pulver	Stromstärke (A)	Beschichtungs-geschw. (mm/s)	Pulvermenge (g/min)	Anzahl der Überfahrten
WS5	180	50	2-2,5	2
WS5	180	50	2-2,5	4
WS5	180	50	2-2,5	6
BIS83	180	50	7,5	2
BIS83	180	50	7,5	4
BIS83	180	50	7,5	6

In Abbildung 24 ist der wesentliche Teil des Plasmaspritz-Setups ersichtlich. Dabei ist der sogenannte Beschichtungskopf zu sehen, in dem das Plasma gezündet wird. Die Zuführung des Pulvers in das Plasma erfolgt über die beiden angeschlossenen schwarzen Schläuche. Die Positionsführung übernimmt ein Industrieroboter, an welchem der Beschichtungskopf montiert ist. Weiters sind die Substrate ersichtlich, welche auf einer gekühlten Vakuumplatte (20°C) angeordnet sind.

Der Beschichtungskopf wurde bei allen Versuchen im Abstand von 50mm mäanderförmig mit einem Bahnversatz von 3mm vom Industrieroboter über das Substrat geführt.

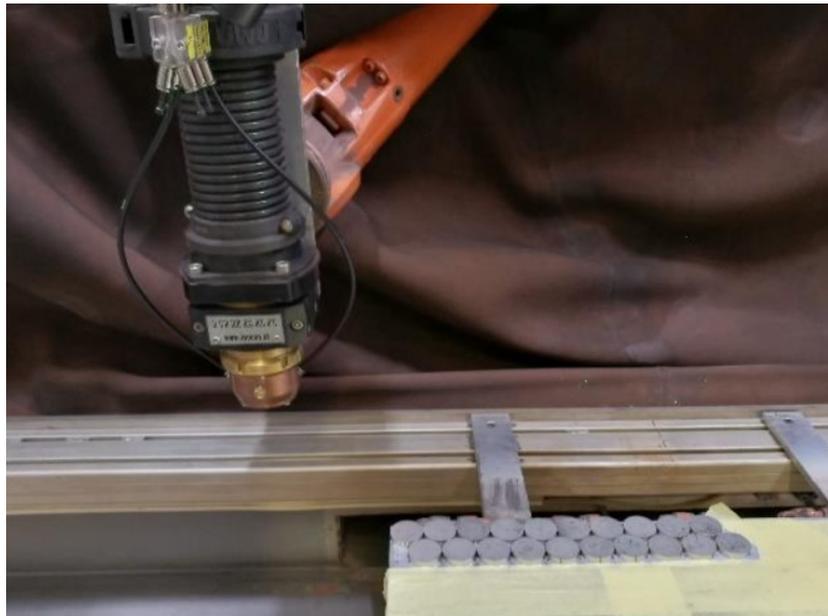


Abbildung 24: Setup Plasmaspritzen

Die von INOCON zu Beginn der ersten Versuchsreihe durchgeführten Abzugtests zeigten, dass eine ausreichende Schichthftung gegeben war, sodass keine Oberflächenbehandlung der Stahlsubstrate vorab erforderlich wurde.

Nach der Analyse der chemischen Zusammensetzung der plasmagespritzten Proben (siehe IV.2.4) wurde im Mai eine zweite Versuchsreihe gestartet mit dem Ziel durch Reduktion der Leistung die chemischen Eigenschaften zu verbessern sowie die Schichtdicken der beiden Schichtsysteme besser anzugleichen (siehe Tabelle 5). Dazu wurde in Absprache mit INOCON die Leistung des Spritzbrenners reduziert, indem die Stromstärke zweistufig um bis zu 22% abgesenkt wurde. Zusätzlich wurde die Anzahl der Überfahrten für die WS_2 Proben erhöht und für die Bi_2S_3 Beschichtungen gesenkt. Bei letztgenannten erfolgte außerdem eine Erhöhung der Verfahrensgeschwindigkeit.

Tabelle 5: Beschichtungsparameter der zweiten Versuchsreihe (Mai 2021)

Beschichtungsversuche Mai 2021				
Pulver	Stromstärke (A)	Beschichtungsgeschw. (mm/s)	Pulvermenge (g/min)	Anzahl der Überfahrten
WS5	140	50	2-2,5	6
WS5	160	50	2-2,5	6
BIS83	140	250	3	1
BIS83	160	250	3	1

3. Schichtherstellung mittels Airbrush-Verfahren

Aufgrund anhaltender starker thermischer Zersetzung der Spritzwerkstoffe beim Plasmaspritzen wurden alternativ Proben mit Hilfe des Airbrush-Verfahrens hergestellt. Dieses Verfahren eignete sich besonders für die tribologischen Untersuchungen, aufgrund der damit verbundenen niedrigen Prozesstemperaturen und -kosten.

In der Literatur dokumentierte ähnliche Versuche dienten als Orientierung für die Vorbereitung der Suspensionen und die Versuchsdurchführung. [51], [80]–[82]

3.1. Trägermedium

Zur Verarbeitung der Pulver mittels Airbrush-Pistole wurde zunächst ein geeignetes Trägermedium gesucht. Dieses soll sich dadurch auszeichnen, dass es die einzelnen Pulverpartikel möglichst lange in Schwebelage hält. In Anlehnung an die Angaben in der Literatur wurden als mögliche Kandidaten Ethanol, Isopropanol, Aceton und destilliertes Wasser ausgewählt und Suspensionen mit jeweils 0,25wt.-% Pulver hergestellt. Danach wurden die Behältnisse händisch geschüttelt und für 10min in ein Ultraschallbad gelegt, sodass die Pulverpartikel in Schwebelage gelangten. Nach der Entnahme dieser wurde das Entmischungsverhalten über einen Zeitraum von 24h beobachtet. Die Tendenzen zur Sedimentation der Suspensionen war jedoch bereits nach 1h deutlich ersichtlich (siehe Abbildung 25 und Abbildung 26).

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse wurde als Trägermedium für beide Pulver Ethanol gewählt.

Prinzipiell war zu beobachten, dass sich das *WS5* Pulver deutlich langsamer entmischte als das *B/S83* Pulver. Bei Letzterem konnten trotz Ultraschallbad und kräftigem händischen Schütteln nicht ausreichend viele Pulverpartikel in Schwebelage gebracht werden, sodass von Beginn an ein wesentlicher Pulveranteil als Sedimentation vorlag. Zurückzuführen lässt sich dieses Verhalten auf die unterschiedliche Partikelgröße und Form der Pulver. Je größer die Partikel sind desto schneller geht die Sedimentation vonstatten. Zusätzlich zeigt sich anhand der Aceton-Suspensionen der Einfluss der Viskosität des Trägermediums. Je niedriger diese ausfällt desto schneller kommt es zur Entmischung des heterogenen Stoffgemisches.

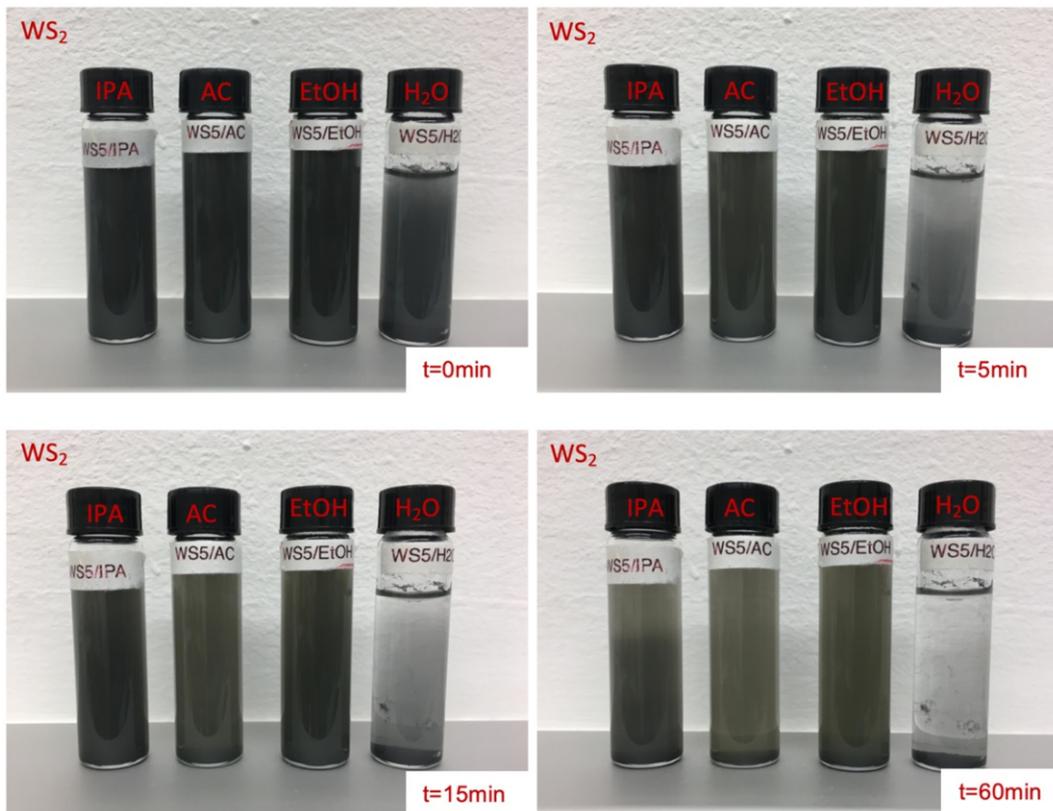


Abbildung 25: Suspensionsen des Tribotec-WS5 Pulvers
(Trägermedium von links nach rechts: Isopropanol, Aceton, Ethanol, destilliertes Wasser)

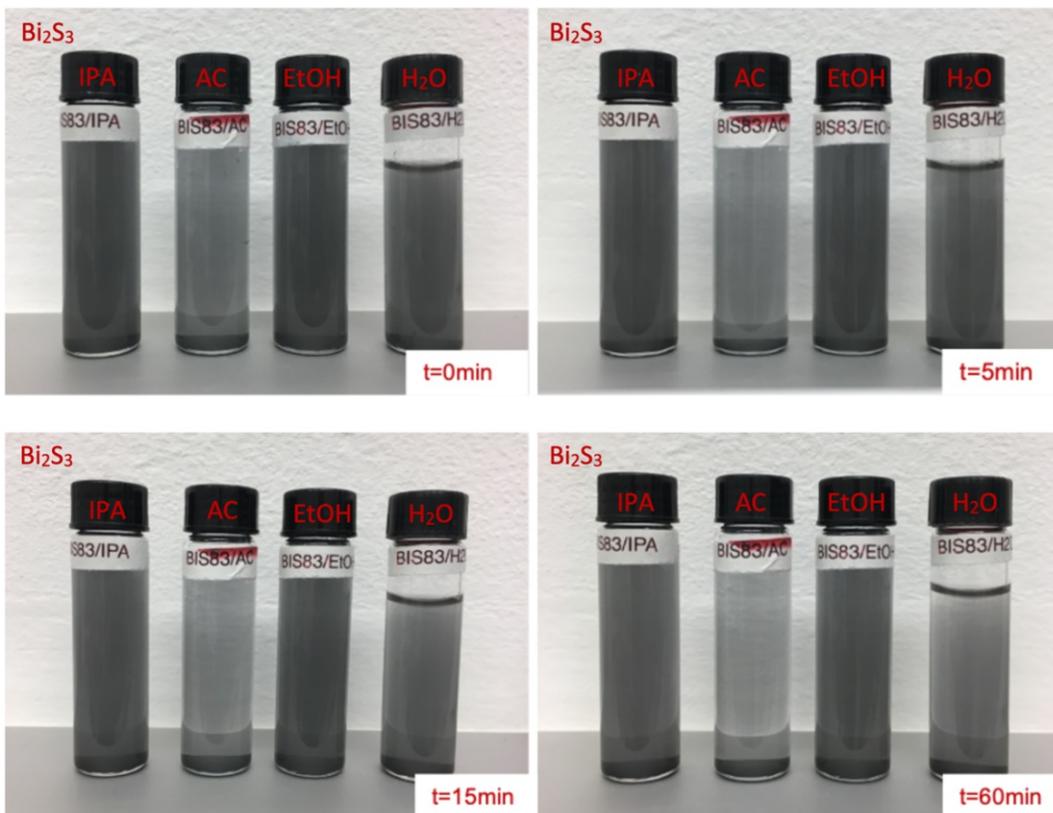


Abbildung 26: Suspensionsen des Tribotec-BIS83 Pulvers
(Trägermedium von links nach rechts: Isopropanol, Aceton, Ethanol, destilliertes Wasser)

3.2. Setup und Beschichtungsprozess

Das Beschichtungssetup bestand aus einem ölfreien Kolbenkompressor, einer Airbrush-Pistole mit einem Düsendurchmesser von 0,2mm und einer regelbaren Heizplatte.

Nach der Reinigung der Substrate wurden diese auf die Heizplatte gelegt, welche auf eine Temperatur von 100°C eingestellt war. Nach kurzer Wartezeit wurde unter einem Betriebsdruck von 2 bar die Airbrush-Pistole mit einem Düsenabstand von 10 - 12cm in Schwenkbewegungen mäanderförmig über das Substrat geführt.



Abbildung 27: Beschichtungssetup des Airbrush-Verfahrens bestehend aus Kompressor, Pistole und Heizplatte

Aufgrund der schlechteren Mischungseigenschaften und der damit einhergehenden schnelleren Sedimentation des Tribotecc-BiS83 Pulvers, kam es zu unerwünschten Pulveransammlungen im Inneren der Airbrush-Pistole, was unter anderem zur Verlegung der Düse und bei Lösung dieser zu stoßartigen Entladungen führte. Dies erschwerte den Beschichtungsprozess und den gleichmäßigen Pulverauftrag.

4. Analyse und Beschreibung

Für Beschreibung und Charakterisierung der Beschichtungen wurden verschiedene Analyse- und Messmethoden verwendet, die im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen:

4.1. Profilometrie

Für die Erfassung und Vermessung der Oberfläche und der Verschleißspuren wurde das VK-X1100 3D-Laserscanning-Mikroskop des Herstellers Keyence verwendet. Dieses besitzt ein duales Messsystem, sodass Messungen sowohl mithilfe der Fokusvariation als auch mithilfe des konfokalen Lasers durchgeführt werden können. Das verwendete Mikroskop verfügt über 5, 10, 20 und 50-fache Vergrößerungsoptiken. Zusätzlich können Bilder automatisch aneinandergereiht werden, um einen größeren Bildausschnitt mit der jeweiligen Vergrößerung abzubilden. Die dazugehörige Analysesoftware *MultiFileAnalyzer* ermöglicht eine schnelle Verarbeitung und Filterung der Daten.

4.2. XRD-Messungen

Alle Röntgendiffraktometrischen Messungen wurden am Röntgenzentrum der TU Wien durchgeführt. Zur Schichtcharakterisierung wurde je nach Verfügbarkeit auf die Diffraktometersysteme MPD Pro (Luthien) und XPERT-Pro (Empyrean) des Herstellers PANalytical zurückgegriffen. Gemessen wurde in Bragg-Brentano Anordnung mit Kupfer K_{α} Strahlung bei 45kV Spannung und 40mA Stromstärke der Röntgenröhre. Das Messfeld auf der Probe hatte dabei eine rechteckige Geometrie mit 14mm Breite und in Abhängigkeit vom 2θ -Winkel eine Länge von 7 - 4mm.

Die Pulverdiffraktometrischen Messungen wurden ausschließlich auf dem Diffraktometersystem MPD Pro (Luthien) ebenfalls mit Kupfer K_{α} Strahlung und einer Spannung von 45kV und Stromstärke von 40mA durchgeführt.

Die Auswertung erfolgte mit der Analysesoftware *XPert HighScore Plus* und der im System hinterlegten Datenbank [83]–[85].

4.3. EDS-Messungen

Zur weiteren Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden die plasmagespritzten Proben der ersten Charge mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) in Top-View-Konfiguration (EDAX EDS-Detektor, 15 kV Beschleunigungsspannung) charakterisiert. Das EDS-System wurde in einem Rasterelektronenmikroskop (FEI Philips, XL 30) verwendet.

4.4. FIB-Schnitte

Zur Beurteilung des Schichtaufbaus der plasmagespritzten Proben der ersten Charge wurden an der *Universitären Service-Einrichtung für Transmissions-Elektronenmikroskopie (USTEM)* der TU Wien mittels Focused-Ion-Beam-Technik Abschnitte des Schichtquerschnitts freigelegt und rasterelektronenmikroskopisch in Head-on-View (ETD-SE Detektor, 10kV Beschleunigungsspannung) abgebildet. Verwendet wurde dafür das *Scios 2 Dual Beam System* von Thermo Fischer.

4.5. Raman-Spektroskopie

Der für die Raman-Messung verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 532nm und wurde mit einer Leistung von 13,5mW betrieben. Die Messfeldgröße betrug 20µm. Die Messzeit belief sich auf 15 Sekunden, wobei sich diese aus 3s Integrationszeit bei fünf Akkumulationen ergab.

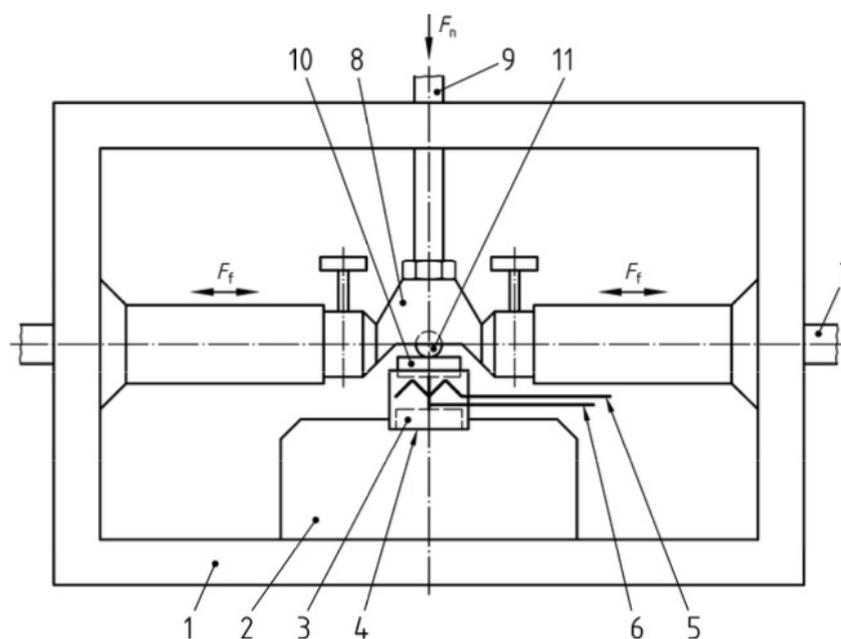
5. Tribometrie

5.1. Tribometer

Die tribologischen Versuche wurden mit dem Testsystem SRV4 von Optimol Instruments in Zusammenarbeit mit der AC2T Research GmbH durchgeführt.

Das SRV4 System ist ein translatorisches Oszillationsprüfgerät. Es verfügt über einen elektromagnetischen Linearantrieb, der eine periodische, sinusförmige Translationsbewegung generiert. Die Testvariablen Frequenz, Hub, Prüfkraft, Prüftemperatur und Prüfdauer können vom Anwender vorgegeben werden. Während der oszillierenden sinusförmigen Bewegung des Gegenkörpers über den Grundkörper wird über Piezomess Elemente die laterale Reibkraft ermittelt. Diese variiert über den Bewegungszyklus und nimmt in der Regel in den Umkehrpunkten den Höchstwert an. Der mit diesem System ermittelte Reibkoeffizient bezieht sich auf diese Höchstwerte und ist deshalb als Spitzenwert zu verstehen.

Der Aufbau der Prüfkammer ist nach DIN 51834-1 [86, S. 6–7] genormt. Das Prinzip ist in Abbildung 28 dargestellt.



Legende

- | | | | |
|---|--------------------------------|-------|------------------------------------|
| 1 | Prüfkammer | 8 | Gegenprüfkörper-Halter |
| 2 | Aufnahmeblock | 9 | Gestänge der Belastungseinrichtung |
| 3 | Piezokraftmesselement | 10 | Grundprüfkörper |
| 4 | Grundprüfkörper-Halter | 11 | Gegenprüfkörper |
| 5 | Elektrische Widerstandsheizung | F_N | Prüfkraft |
| 6 | Widerstandsthermometer | F_f | Reibungskraft |
| 7 | Oszillationsantriebs-Gestänge | | |

Abbildung 28: Aufbau der Prüfkammer des Tribometers gemäß DIN 51834-1 [86, S. 7] Bild 1

5.2. Versuchsparmeter

Die Parameter der tribologischen Versuche wurden folgendermaßen gewählt:

Als Last wurden 5N mit dem SRV4 200N Lastmodul aufgebracht. Der Hub betrug 1mm, die Frequenz 5Hz. Als Gegenkörper wurden 100Cr6 Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 10mm eingesetzt.

Getestet wurde bei insgesamt drei Temperaturniveaus. Diese waren Raumtemperatur, 100°C und 200°C wobei hierzu die Temperatur an der Probenoberseite nahe der Kontaktstelle gemessen wurde. Da nur die Probe erhitzt wurde, blieb die Temperatur in der Prüfkammer konstant im Bereich der Raumtemperatur.

Die relative Luftfeuchtigkeit wurde während der Versuche in einem Fenster von 10-30% konstant gehalten. Dazu wurde die Kammer mit einem Luftstrom an gefilterter Druckluft durchgehend gespült.

Die Regelzeit der Versuche betrug 900s (15min), ausgenommen davon waren die Langzeittests, welche bis zu 2400s (40min) liefen.

5.3. Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden in Anlehnung an DIN 51834-2 [87] durchgeführt.

Dazu wurden die Gegenkörper zunächst optisch auf Beschädigungen untersucht, in einem Ultraschallbad gereinigt, danach an der Luft getrocknet und in den Gegenprüfkörper eingebaut. Anschließend wurden die zu vermessende Probe und der Gegenprüfkörperhalter in die Prüfkammer eingebaut und alle Verschraubungen leicht angezogen.

Bei Versuchen mit Temperatureinbringung erfolgte daraufhin die Aufheizphase des Grundkörpers auf Zieltemperatur. Nach dem Erreichen dieser, wurden die Probe mit 50N Prüfkraft belastet, alle Einspannungsstellen handfest angezogen und die Kammer mit Druckluft gespült. Sobald die relative Luftfeuchtigkeit im geforderten Bereich lag, konnte der Versuch gestartet werden.

5.4. Versuchsplan

Nachfolgend ist der Versuchsplan ersichtlich. Darin ist jedem Versuch eine Versuchs- und Spurnummer zugeordnet. Dadurch können, falls in der späteren Auswertung angegeben, die Verschleißspuren bzw. dazugehörigen Messungen dem jeweiligen Triboversuch zugewiesen werden. Des Weiteren gibt er Auskunft über Ablauf, Dauer und Temperatur der Versuche.

Tabelle 6: Versuchsplan der tribologischen Versuche am SRV4 Testsystem

Nr.	SRV Versuchsnummer	Spur Nr. Scheibe	Time [s]	T- Kammer [°C]	T- Probenoberfläche [°C]	Anmerkung
1	SRV4_07131	1	900	RT	RT	Stahlsubstrat
2	SRV4_07132	2	900	RT	RT	Stahlsubstrat
3	SRV4_07133	3	900	RT	RT	Stahlsubstrat
4	SRV4_07134	1	900	RT	RT	WS2 6 140A
5	SRV4_07135	2	900	RT	RT	WS2 6 140A
6	SRV4_07136	3	900	RT	RT	WS2 6 140A
7	SRV4_07137	1	900	RT	RT	Bi2S3 1 140A
8	SRV4_07138	2	900	RT	RT	Bi2S3 1 140A
9	SRV4_07139	3	900	RT	RT	Bi2S3 1 140A
10	SRV4_07140	4	900	RT	100	Stahlsubstrat
11	SRV4_07141	5	900	RT	100	Stahlsubstrat
12	SRV4_07142	6	900	RT	100	Stahlsubstrat
13	SRV4_07143	4	900	RT	100	WS2 6 140A
14	SRV4_07144	5	900	RT	100	WS2 6 140A
15	SRV4_07145	6	900	RT	100	WS2 6 140A
16	SRV4_07146	1	900	RT	RT	WS2 AB
17	SRV4_07147	2	2400	RT	RT	WS2 AB
18	SRV4_07148	3	900	RT	RT	WS2 AB
19	SRV4_07149	1	900	RT	RT	Bi2S3 AB
20	SRV4_07150	2	900	RT	RT	Bi2S3 AB
21	SRV4_07151	3	2400	RT	RT	Bi2S3 AB
22	SRV4_07152	4	900	RT	100	Bi2S3 1 140A
23	SRV4_07153	5	900	RT	100	Bi2S3 1 140A
24	SRV4_07154	6	900	RT	100	Bi2S3 1 140A
25	SRV4_07155	7	900	RT	200	Stahlsubstrat
26	SRV4_07156	8	900	RT	200	Stahlsubstrat
27	SRV4_07157	9	900	RT	200	Stahlsubstrat
28	SRV4_07158	4	900	RT	200	WS2 AB
29	SRV4_07159	5	900	RT	200	WS2 AB
30	SRV4_07160	6	2400	RT	200	WS2 AB
31	SRV4_07161	4	900	RT	200	Bi2S3 AB
32	SRV4_07162	5	900	RT	200	Bi2S3 AB
33	SRV4_07163	6	1800	RT	200	Bi2S3 AB

IV. AUSWERTUNG, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Einleitung

Vor der Präsentation und Auflistung der gewonnenen Ergebnisse soll nochmals ein Überblick über die nachfolgenden Kapitel gegeben und auf die Entstehung bzw. Entwicklung der vorliegenden Forschungsfrage eingegangen werden.

Anfängliches Ziel der Untersuchungen war es, Festschmierstoffbeschichtungen mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens herzustellen und daran tribologische Untersuchungen durchzuführen. Besonderes Augenmerk lag außerdem von Beginn an auf der tribologischen Performance des Festschmierstoffs Bi_2S_3 im Vergleich zum besser erforschten WS_2 .

Erste Analysen (XRD, EDS) der plasmagespritzten Schichten ließen jedoch auf eine starke thermische Dissoziation während des Plasmaspritzens schließen. Zusätzlich wurde zur Beurteilung des Schichtaufbaus der Schichtquerschnitt mittels FIB-REM abgebildet. Die gewonnenen Erkenntnisse veranlassten zur Herstellung einer weiteren Charge an plasmagespritzten Schichten, wobei einige Spritzparameter, darunter die Leistung des Spritzbrenners, verändert wurden. Bei der Vermessung (XRD) dieser zeigte sich jedoch in Bezug auf die chemische Zusammensetzung ein nahezu identes Bild.

Die gewonnenen Erkenntnisse reichten zwar aus, um die Eignung des Plasmaspritzens für diesen konkreten Anwendungsfall beurteilen zu können, jedoch war es aufgrund der starken chemischen Veränderungen nicht möglich, Rückschlüsse auf die tatsächlichen Schmiereigenschaften der beiden Festschmierstoffe zu ziehen. Aufgrund dessen wurden zusätzlich mit Hilfe des einfach zu kontrollierenden Airbrush-Verfahrens Proben in Eigenregie hergestellt. Die Beschichtungen dazu wurden ebenfalls chemisch (XRD) und optisch analysiert und im Anschluss tribologisch vermessen.

Die vorliegende Auswertung umfasst somit die Analyse und Präsentation der Schichten in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren und deren tribologische Eigenschaften bei unterschiedlichen Temperaturniveaus. Die Ergebnisse werden immer wieder in Bezug zueinander gebracht, sodass die herstellungsbedingten Unterschiede noch deutlicher ersichtlich sind. Daraus kann auf die Vor- und Nachteile bzw. auf das mögliche Potenzial des jeweiligen Verfahrens geschlossen werden. Die tribologischen Ergebnisse der Airbrush-Proben eignen sich zusätzlich zur Bewertung des tribologischen Verhaltens der beiden Festschmierstoffpulver und zum Vergleich mit Werten aus der der Literatur.

Die Ergebnispräsentation ist folgendermaßen strukturiert: Kapitel IV.2 umfasst die zur chemischen Charakterisierung verwendeten Verfahren wie XRD und EDS, als auch bildgebende Verfahren wie FIB-REM und mikroskopische Aufnahmen der Oberfläche. In diesem Kapitel finden sich Ergebnisse der beiden plasmagespritzten Chargen. Die tribologischen Messungen, welche in IV.3 behandelt werden, beinhalten dagegen, neben den Airbrush Proben, nur Messungen an den Proben der zweiten Charge. Der einfacheren Terminologie geschuldet bezieht sich, wenn nicht anders gekennzeichnet, der Ausdruck plasmagespritzte Schichten in der weiteren Betrachtung auf Proben der zweiten Charge welche mit 140A Stromstärke hergestellt wurden. In Kapitel IV.4 erfolgt die Auswertung der Verschleißstellen mittels Mikroskopie und Raman-Spektroskopie.

2. Charakterisierung

2.1. Mikroskopische Untersuchung der Oberflächen

Um eine bessere Vorstellung der Schichtkomposition zu bekommen, wurden die Proben mithilfe des Keyence Laserscanning-Mikroskop untersucht. Dabei zeigt sich je nach Herstellungsverfahren ein charakteristisches Bild.

In Abbildung 29 und Abbildung 30 sind die plasmagespritzten Schichten zu erkennen. Dabei weist die Bi_2S_3 -Schicht die für das Herstellungsverfahren charakteristische Erscheinung auf. Es zeigt sich eine unregelmäßige Oberfläche mit Aufwürfen und den typischen Spritzfladen. Das Oberflächenabbild der WS_2 -Schicht ist dagegen wesentlich feiner. Trotz der 50-fachen Vergrößerung können keine klassischen „Spritzfladen“ ausgemacht werden. Dies ist höchstwahrscheinlich der geringeren Pulverkorngröße als auch den unterschiedlichen Spritzparametern geschuldet. Generell entsteht der Eindruck, dass es beim Plasmaspritzen zu einer sehr feinen Zerstäubung des WS_2 -Pulvers kam und eine Art Sprühnebel entstand, welcher sich auf der Oberfläche ablegte.

Die Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen die Schichten, welche mithilfe des Airbrush-Verfahrens hergestellt wurden. Dabei ist auf den ersten Blick ersichtlich, dass dieser Beschichtungsvorgang ohne das Aufschmelzen des Pulvers erfolgt. Die Pulverkörner sind dabei nur lose bzw. durch schwache adhäsive Kräfte an das Substrat gebunden. In den Abbildungen ist der bereits erwähnte Unterschied in Größe und Geometrie der einzelnen Pulver ersichtlich. Die Schichten sind nicht komplett geschlossen, sodass das darunterliegende Substrat an mehreren Stellen zu erkennen ist.

Zusätzlich ist in Abbildung 33 als Referenz zu den Beschichtungsaufnahmen die gereinigte Oberfläche des unbeschichteten Stahlsubstrats abgebildet.

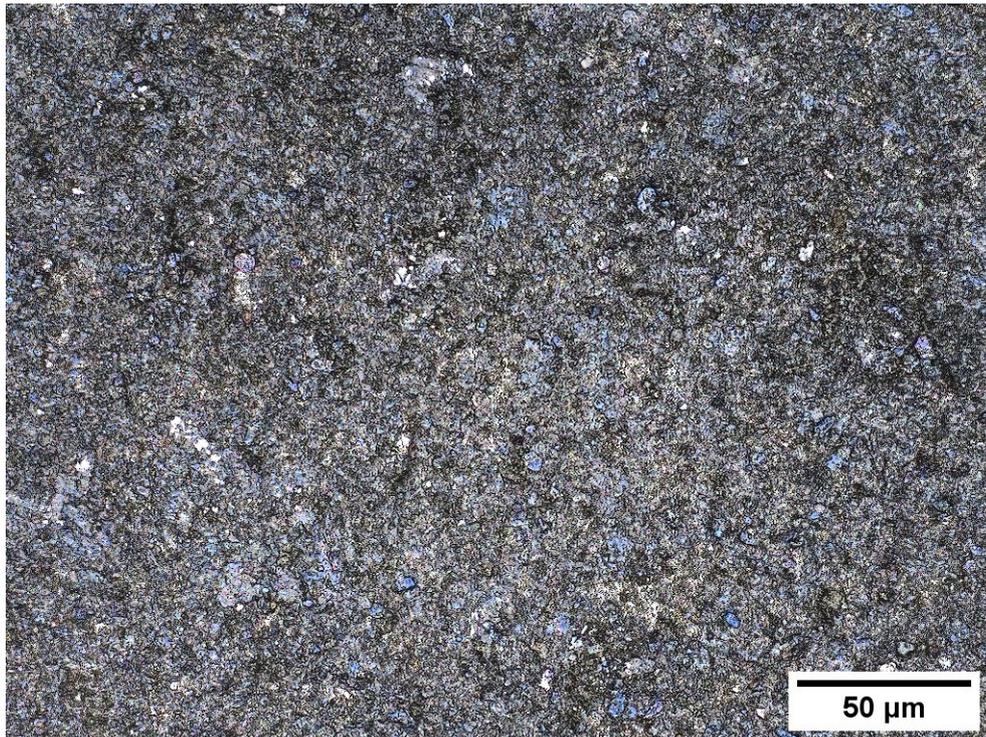


Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahme der plasmagespritzten WS_2 -Schicht
(Top-View, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

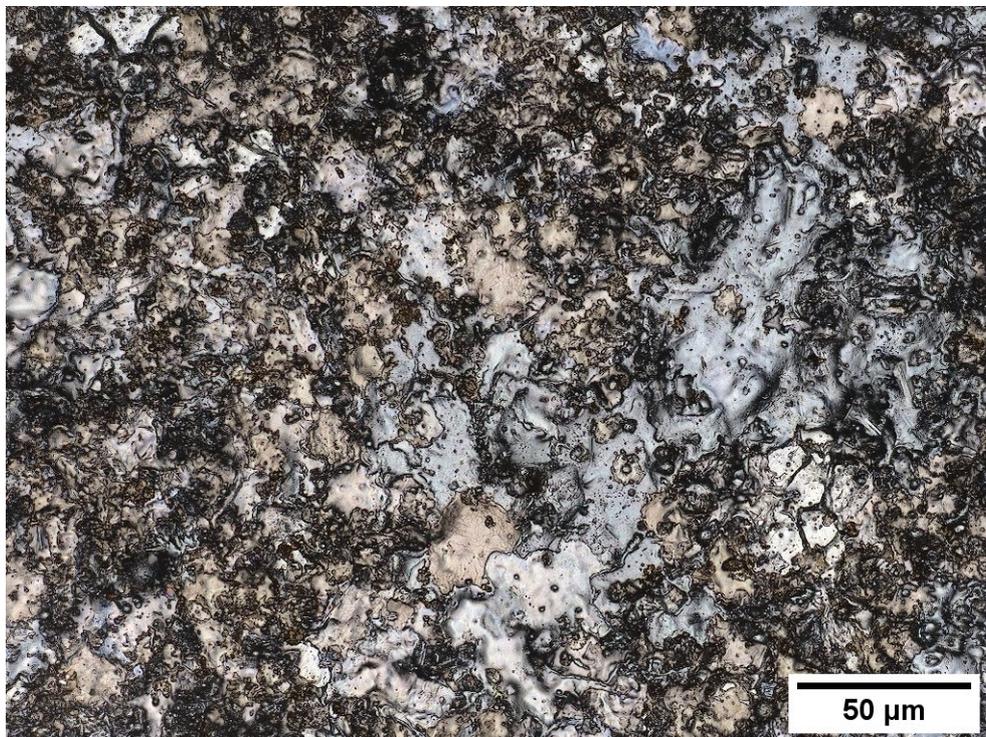


Abbildung 30: Mikroskopische Aufnahme der plasmagespritzten Bi_2S_3 Schicht
(Top-View, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

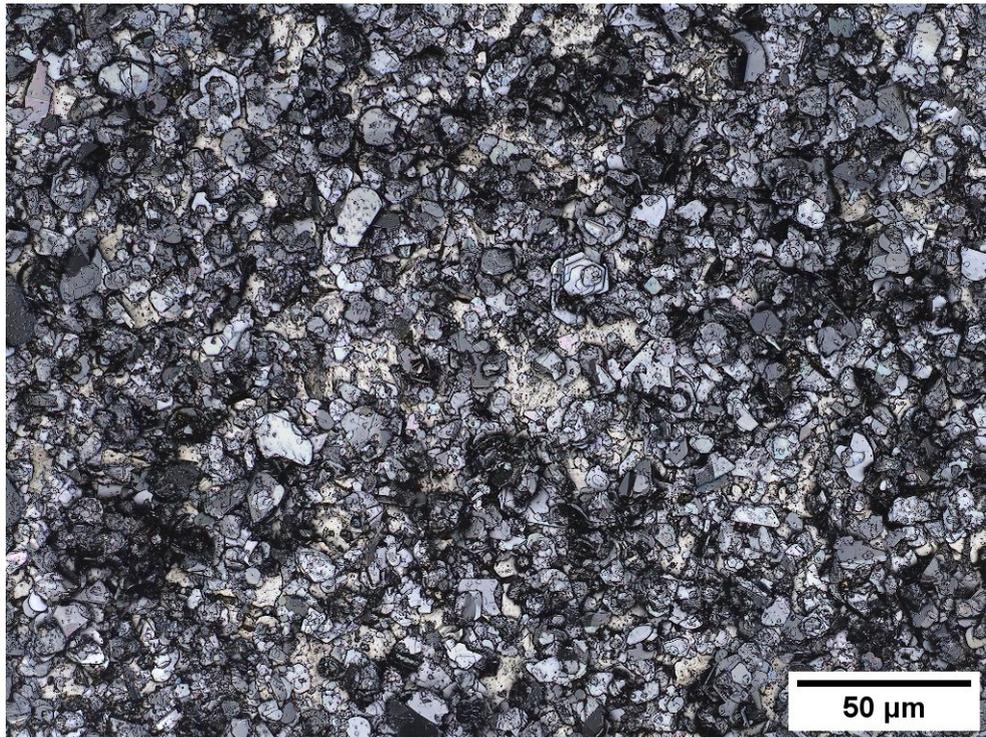


Abbildung 31: Mikroskopische Aufnahme der Airbrush WS₂ Schicht
(Top-View, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

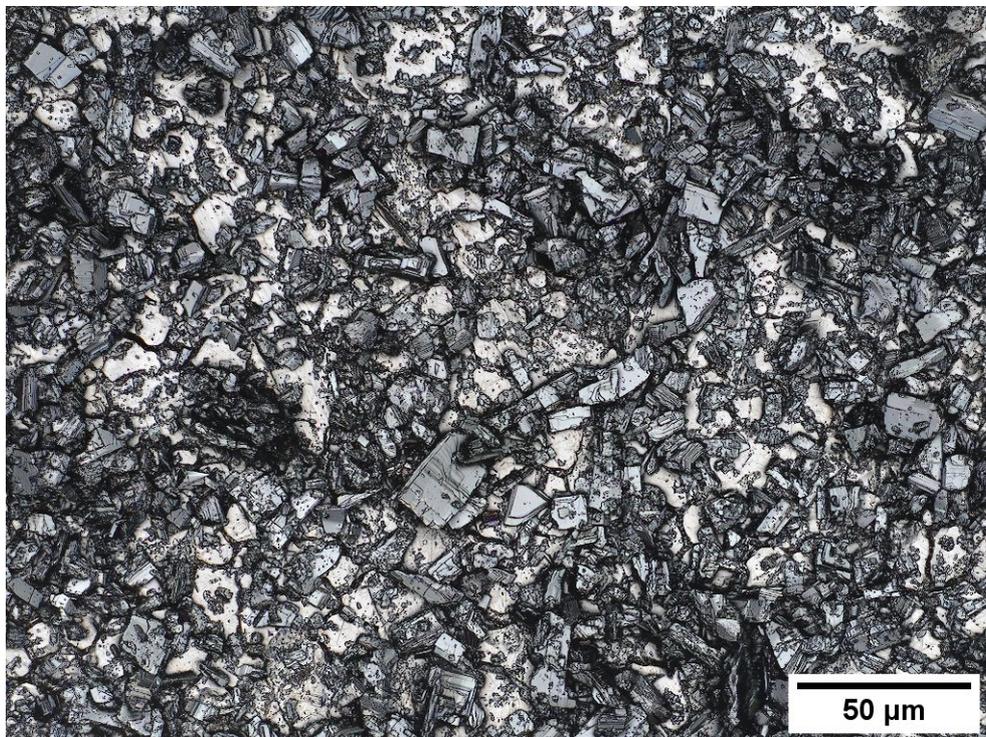


Abbildung 32: Mikroskopische Aufnahme der Airbrush Bi₂S₃ Schicht
(Top-View, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Laser + Optisch)

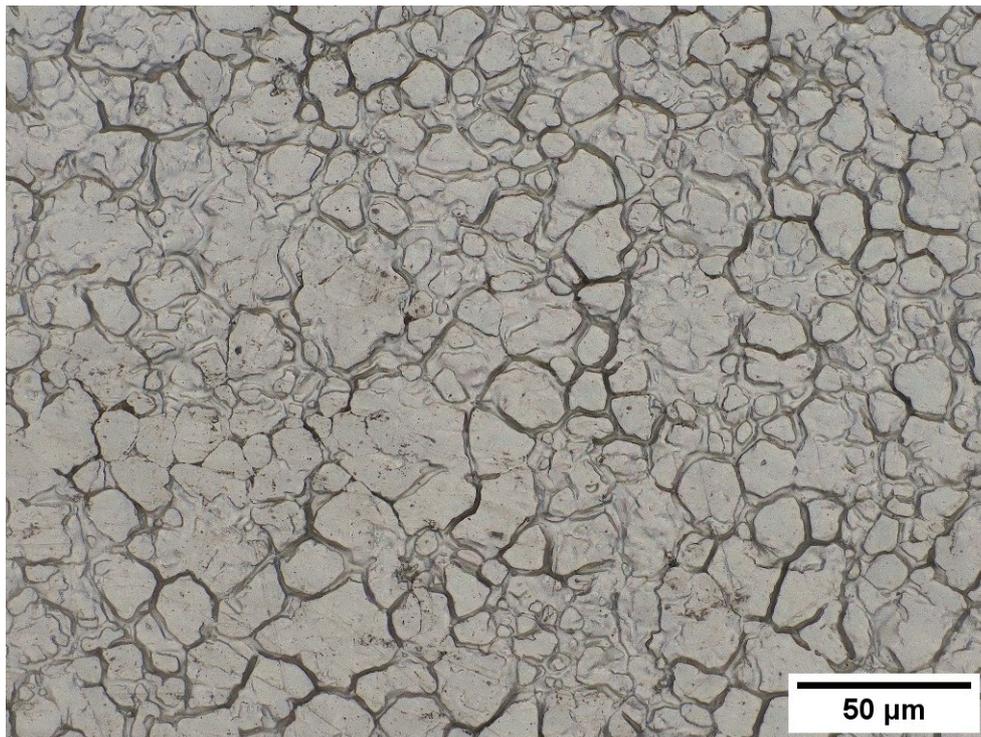


Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahme des unbeschichteten Stahlsubstrats
(Top-View, 50-fache Vergrößerung, Aufnahmemodus: Optisch)

2.2. Bestimmung der Oberflächenrauheit

Zur Bestimmung der flächenbezogenen Rauheitsparameter wurde jeweils eine Probe mit Hilfe des Keyence 3D-Laserscanning-Mikroskops an vier Stellen mit 20-facher Vergrößerung vermessen. Die Mittelwerte der Messungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Darin gibt S_z die maximale, S_a die mittlere arithmetische und S_q die mittlere quadratische Höhe wieder. S_{sk} steht für den Neigungsgrad und S_{ku} für die Schärfe des Rauheitsprofils.

Auffallend ist der geringe S_q Wert der plasmagespritzten WS_2 Probe. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass es beim Plasmaspritzen zu einer feinen Zerstäubung des WS_2 -Pulvers kam und ein Sprühnebel entstand welcher sich auf der Oberfläche ablegte. Dabei kam es zum Ausfüllen der Rauheitstäler des unbeschichteten Substrats, wodurch die Negativität des S_{sk} -Werts aufgehoben wird. Zusätzlich zeigt sich, dass das Plasmaspritzen mit höheren S_{ku} -Werten einhergeht.

Tabelle 7: Rauheitsparameter der Oberflächen unterteilt nach Herstellungsverfahren

	S_z	S_a	S_q	S_{sk}	S_{ku}
	(μm)	(μm)	(μm)	-	-
Unbeschichtetes Stahlsubstrat	10,26	0,47	0,65	-1,30	8,28
WS_2 (plasmagespritzt, 140A)	15,42	0,64	0,95	0,02	11,25
Bi_2S_3 (plasmagespritzt, 140A)	38,20	2,31	3,73	2,89	15,62
WS_2 (Airbrush-Schicht)	28,26	1,79	2,37	1,34	7,40
Bi_2S_3 (Airbrush-Schicht)	41,84	2,85	3,86	1,81	8,36

2.3. Aufbau und Dicke der plasmagespritzten Schichten

Zur Beurteilung des Schichtaufbaus der plasmagespritzten Proben (Charge 1) wurde mittels Focused Ion Beam (FIB) ein Abschnitt des Schichtquerschnitts freigelegt und rasterelektronenmikroskopisch abgebildet.

Die Bi_2S_3 -Schicht (siehe Abbildung 34 und Abbildung 35) weist die für das Plasmaspritzen typische Erscheinung auf. Dabei ist an der Oberfläche die unebene Topografie und innerhalb der Schicht die eingebettete Porosität ersichtlich. Weiters ist der Übergang von erster zu zweiter Überfahrt und der bedeutendste Schichthaftungsmechanismus, das mechanische Verklammern mit der Oberfläche, erkennbar. Die Dicke der Schicht liegt für die Proben der ersten Charge bei ca. 84 μm .

Bei der WS_2 Schicht (siehe Abbildung 36 und Abbildung 37) zeigt sich, wie auch schon bei den mikroskopischen Untersuchungen ersichtlich, ein wesentlich feineres Erscheinungsbild, welches neben der unterschiedlichen Spritzparameter auf die feine Zerstäubung bzw. Bildung eines Sprühnebels schließen lässt. Die Schichtdicke ist gering und liegt bei 0,5-1,7 μm .

Zur Ermittlung der ungefähren Schichtdicken der zweiten Versuchsreihe (Charge 2) wurden mehrere Proben vor und nach dem Plasmaspritzen mit einer Bügelmessschraube vermessen. Dabei ergab sich für die WS_2 Schichten eine Dicke von 3-4 μm und für die Bi_2S_3 Beschichtung ein Wert von ca. 10 μm .

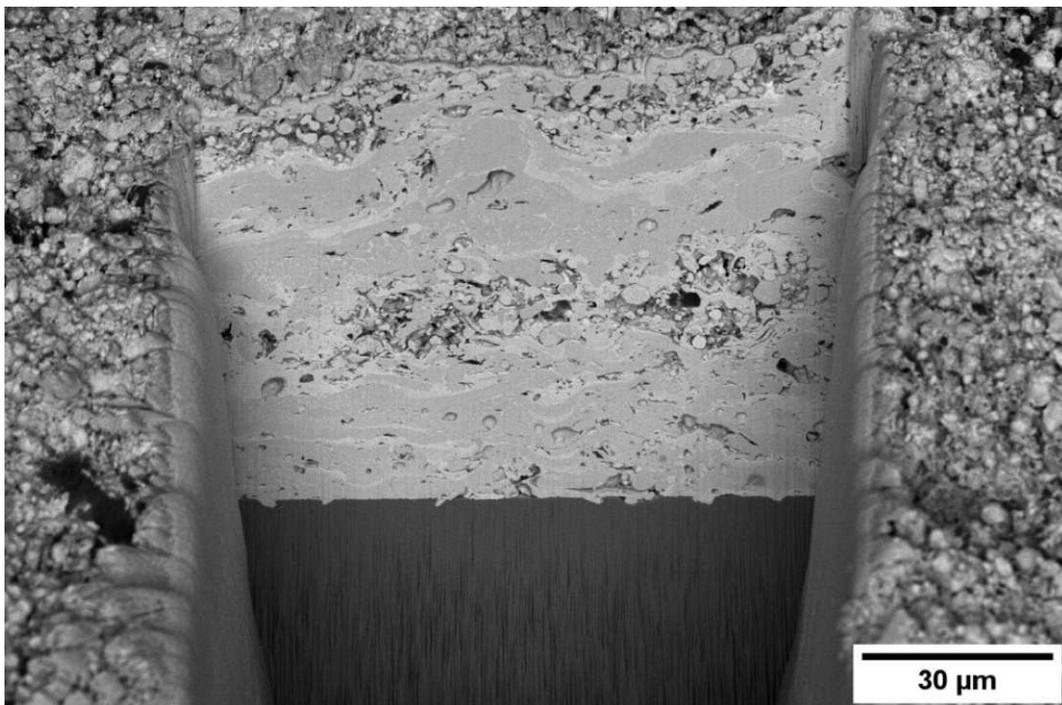


Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer plasmagespritzten Bi_2S_3 Probe (Charge 1)

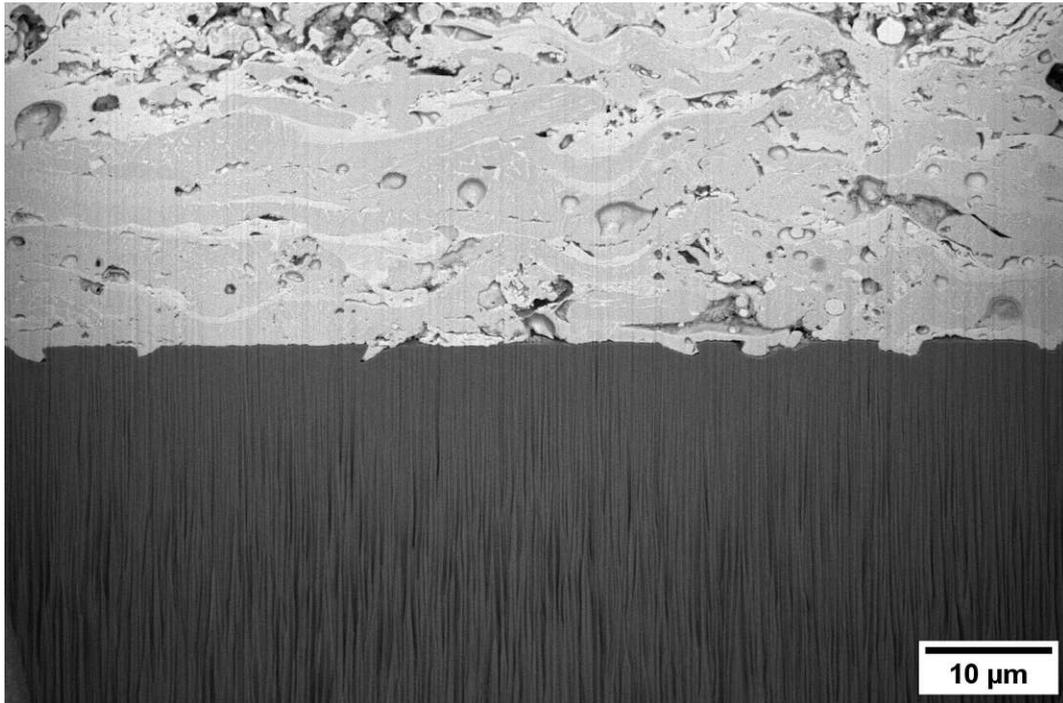


Abbildung 35: Detailansicht des Schichtaufbaus einer plasmagespritzten Bi_2S_3 Probe (Charge1)

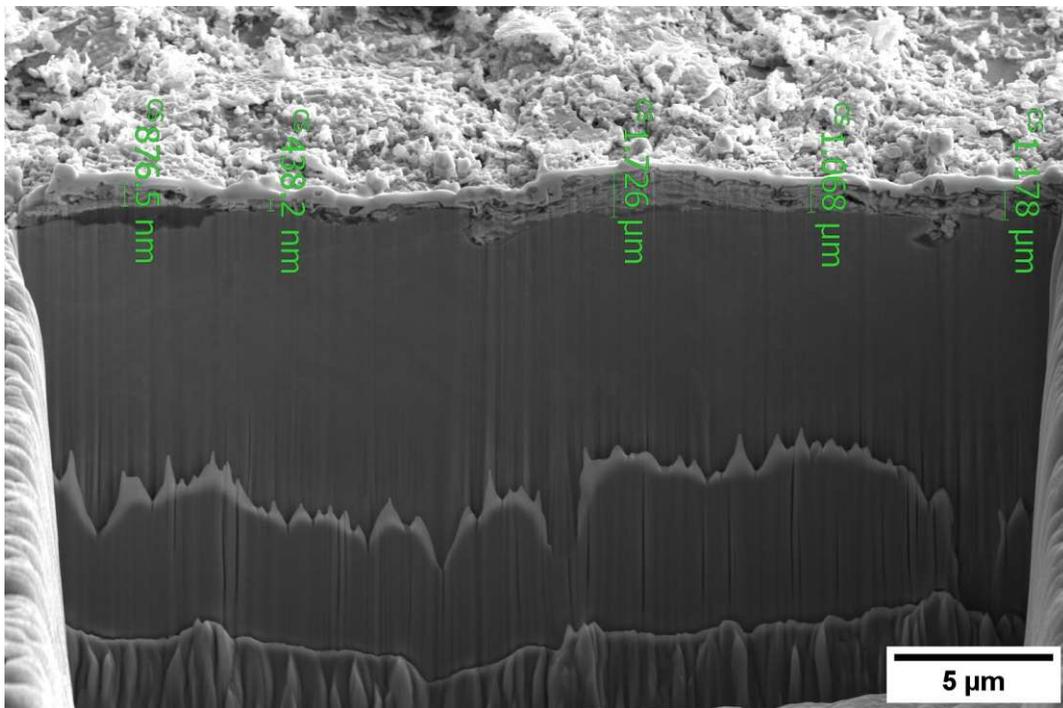


Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer plasmagespritzten WS_2 Schicht (Charge 1)

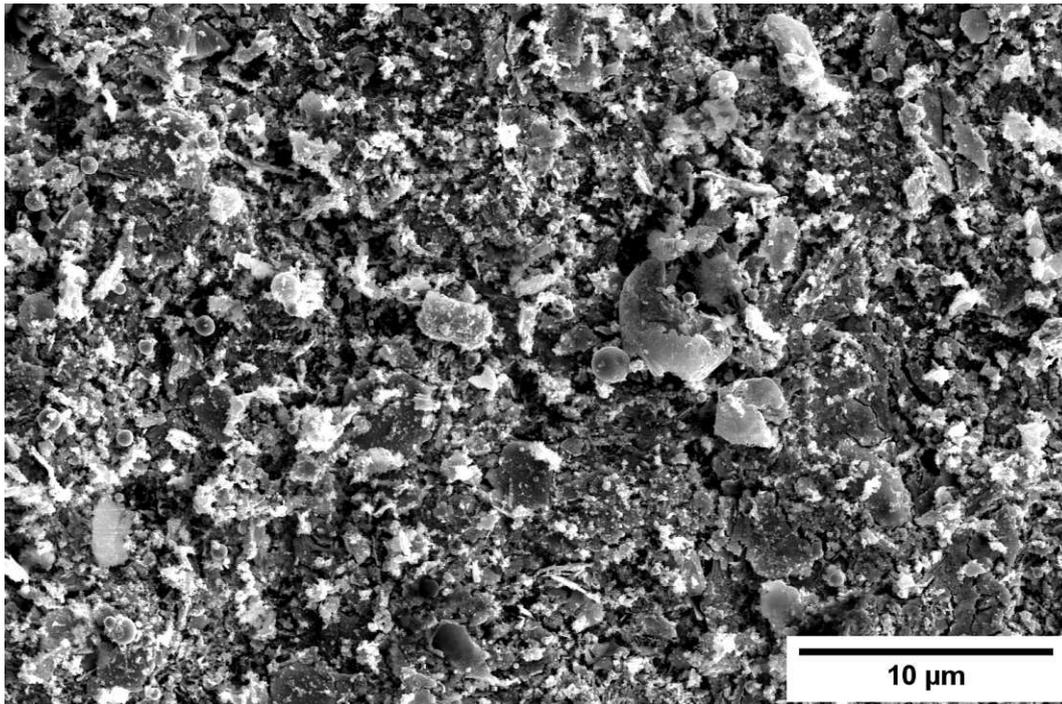


Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme einer plasmagespritzten WS₂ Schicht (Charge 1)

2.4. XRD-Analyse

Für die chemische Analyse wurde auf die Röntgendiffraktometrie zurückgegriffen.

Dazu wurden sowohl die Pulver als auch die unterschiedlichen Schichten analysiert. Dabei zeigt sich bei den plasmagespritzten Proben eine starke thermische Dissoziation der ursprünglichen Pulver. So treten bei diesen Messungen die Reflexe des elementaren Wolframs bzw. des Bismuts wesentlich dominanter in Erscheinung als bei den anderen Messungen. (siehe dazu Abbildung 38 und Abbildung 39)

Beim Vergleich der verschiedenen plasmagespritzten Proben hinsichtlich der unterschiedlichen Spritzparameter lassen sich keine großen Unterschiede erkennen. Das Beschichtungsverfahren liefert trotz geänderter Parameter eine sehr ähnliche chemische Schichtkomposition. (siehe dazu auch Tabelle 8 und Tabelle 9).

Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie zeigen den jeweils hohen Anteil an WS₂ bzw. Bi₂S₃ im ursprünglichen Ausgangswerkstoff. Auch die Airbrush-Proben wurden zusätzlich vermessen und es zeigt sich, dass es aufgrund des geringen Temperatureintrags während der Herstellung zu keinen deutlichen Veränderungen der chemischen Zusammensetzung kam. (siehe dazu auch Tabelle 10)

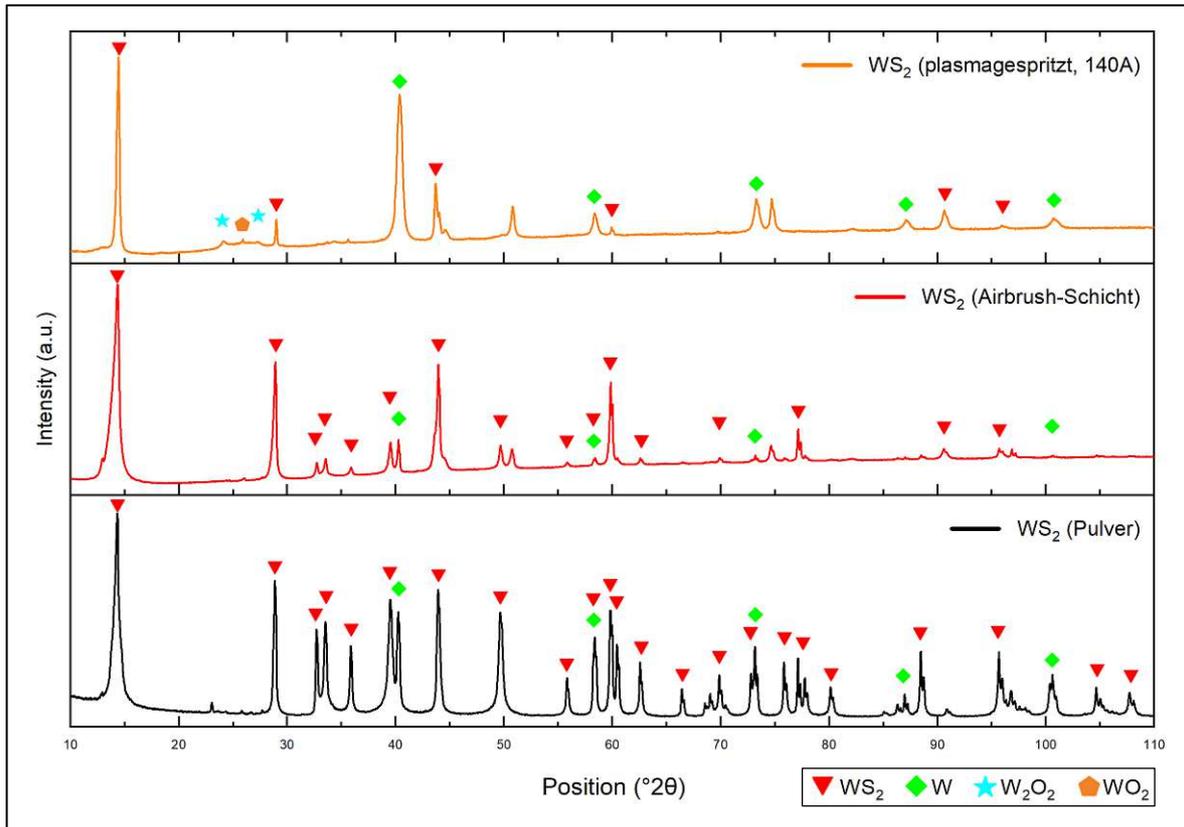


Abbildung 38: XRD-Diagramme für die WS₂ Beschichtungen

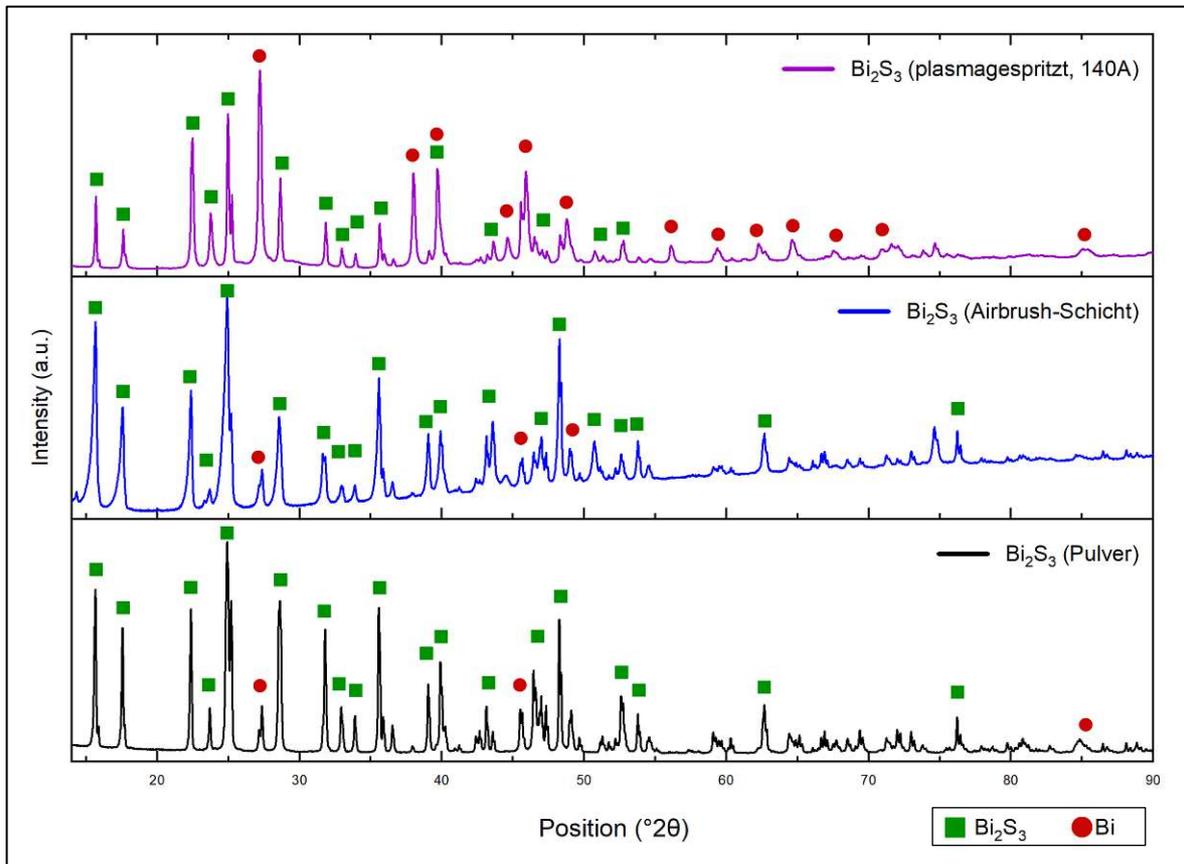


Abbildung 39: XRD-Diagramme für die Bi₂S₃ Beschichtungen

Mithilfe der verwendeten Analysesoftware können die ungefähren Anteile der einzelnen Phasen errechnet werden. Die Genauigkeit dieser Analyse ist von verschiedenen Faktoren wie z.B. Signalstärke, Peak-Erkennung und dem Peak-Fitting abhängig. Hinzu kommt, dass beide Festschmierstoffe im Diagramm eine Vielzahl an Reflexe aufweisen. Diese grenzen bzw. fallen teilweise mit Peaks anderer Stoffe zusammen und können die Auswertung somit verfälschen. Dennoch zeigt sich anhand dieser Daten die annäherungsweise Änderung der Schichtzusammensetzung.

Aus Tabelle 8 und Tabelle 9 geht hervor, dass das Plasmaspritzen trotz veränderter Parameter sehr ähnliche Ergebnisse liefert. Die Schwankungen der W_2O_2 und WO_2 Anteile sind auf die geringe Signalstärke dieser Reflexe zurückzuführen.

Tabelle 10 zeigt die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie und der Vermessungen der Airbrush-Proben.

Tabelle 8: Quantitative Bestimmung des WS_2 Anteils der plasmagespritzten Schichten

Pulver	Charge	Stromstärke (A)	Anzahl der Überfahrten	WS_2 (wt.-%)	W (wt.-%)	W_2O_2 (wt.-%)	WO_2 (wt.-%)
WS_2	1	180A	2	13,5	86,5	-	-
WS_2	1	180A	6	13,5	65,5	16,5	4,7
WS_2	2	160A	6	12,6	75	7	5,6
WS_2	2	140A	6	12,3	70	9	6,8

Tabelle 9: Quantitative Bestimmung des Bi_2S_3 Anteils der plasmagespritzten Schichten

Pulver	Charge	Stromstärke (A)	Anzahl der Überfahrten	Bi_2S_3 (wt.-%)	Bi (wt.-%)
Bi_2S_3	1	180A	2	50,1	49,9
Bi_2S_3	1	180A	6	50,1	49,9
Bi_2S_3	2	160A	1	44,1	55,9
Bi_2S_3	2	140A	1	49	51

Tabelle 10: Quantitative Anteilbestimmung des Pulvers und der Airbrush-Schichten

	WS_2 (wt.-%)	W (wt.-%)		Bi_2S_3 (wt.-%)	Bi (wt.-%)
Pulver	88,1	11,9	Pulver	98,8	1,2
Airbrush-Schicht	96,7	3,3	Airbrush-Schicht	93,1	6,9

2.5. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS)

Zusätzlich zu den XRD-Messungen wurde an den plasmagespritzten Proben der ersten Charge EDS-Messungen durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 15kV. Pro Schicht wurden drei Messungen durchgeführt. Die gemittelten Werte sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Die detektierten Elemente stützen die Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchung, wenn auch der Schwefelanteil in den Schichten sehr niedrig erscheint. Da die Dicke der WS₂ Beschichtung deutlich geringer als die der Bi₂S₃ Schicht ist, ist bei dieser Messung auch der Signalanteil vom Substrat wesentlich dominanter.

Bei der Messung der Bi₂S₃ Beschichtung konnte zusätzlich Silizium detektiert werden. Dies erklärt sich damit, dass beim Plasmaspritzen zur besseren Förderbarkeit der Pulver Aerosil [79] hinzugemischt wurde, welches als amorphes SiO₂ in der Schicht vorliegt.

Tabelle 11: Ergebnisse der EDX Messungen

WS ₂ (plasmagespritzt, Charge 1)			Bi ₂ S ₃ (plasmagespritzt, Charge 1)		
Elemente	Mittelwert		Elemente	Mittelwert	
	wt.-%	at.-%		wt.-%	at.-%
C	0,81	4,71	C	1,06	9,66
O	6,87	30,00	O	4,30	29,54
W	60,03	22,81	Fe	0,04	0,23
S	1,61	3,50	Si	1,13	4,42
Cr	6,93	9,30	S	2,35	8,04
Fe	23,75	29,68	Bi	91,12	48,11

3. Tribologische Messungen

Wie bereits in Kapitel III.5 erläutert, wurden die Versuche auf einem SRV4 Testsystem durchgeführt. Dabei wurden als Prüfkörpergeometrie Kugeln gewählt, welche in linear oszillierender Bewegung mit konstanter Last über die Proben geführt wurden. Der dabei ermittelte Reibkoeffizient bezieht sich auf die Höchstwerte und ist deshalb als Spitzenwert zu verstehen. Insgesamt wurden Versuche bei drei Temperaturniveaus (RT, 100°C, 200°C) absolviert. Die Versuchsdauer betrug 15min, wobei sich die Langzeitversuche über einen Zeitraum von 40min erstreckten.

Abgesehen von den beiden Langzeitversuchen, die sich nur auf jeweils eine Messung beziehen, zeigen die nachfolgenden Reibkurven jeweils den Mittelwert aus drei Messungen. Die Standardabweichung ist ebenfalls als farblich gekennzeichnetes Band um die Kurve dargestellt.

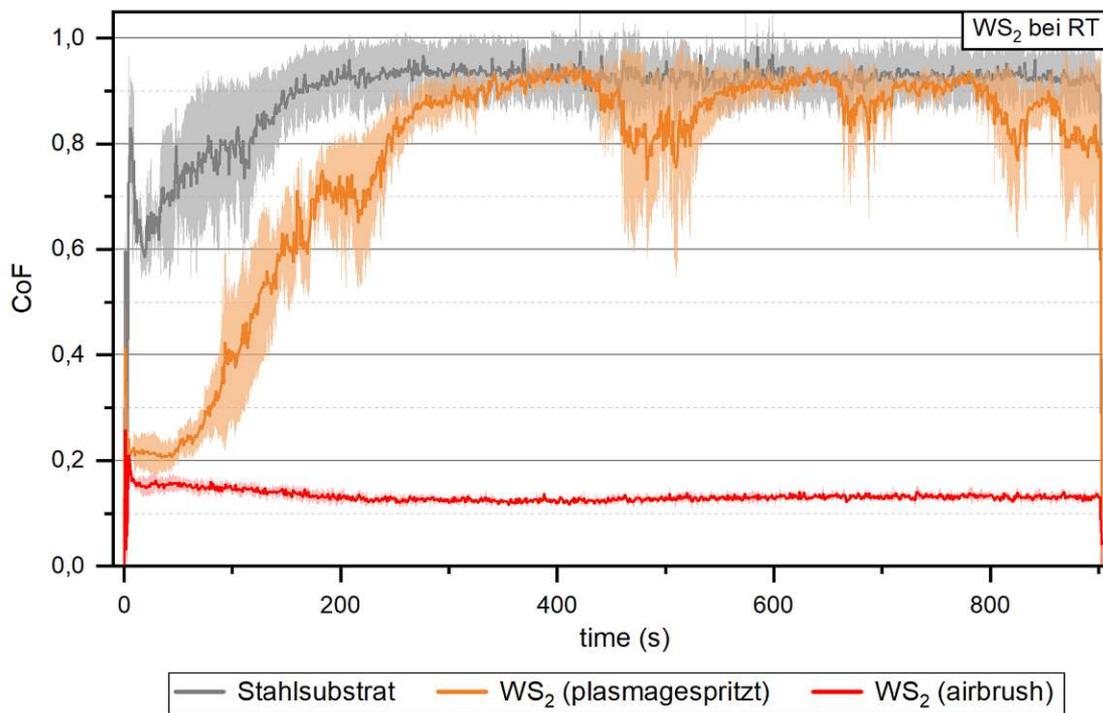
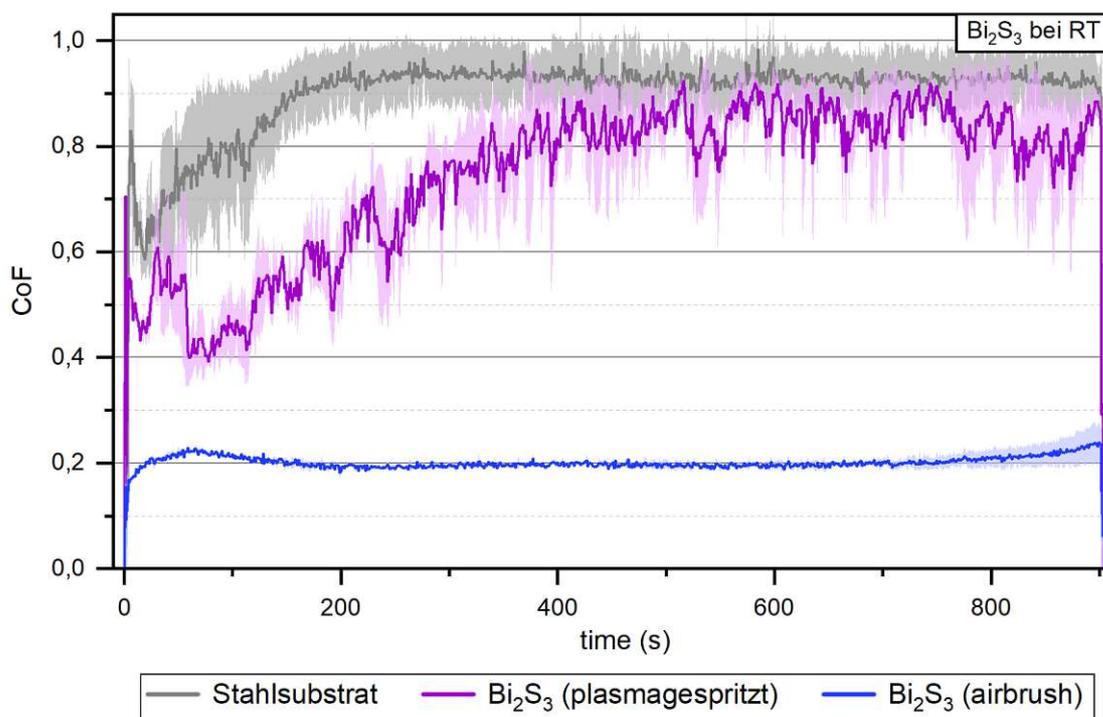
3.1. Reibkurven bei Raumtemperatur

Die tribologischen Messungen bei Raumtemperatur wurden an den plasmagespritzten und den Airbrush-Proben durchgeführt und in Referenz mit Messungen am unbeschichteten Substrat gebracht.

Das Verhalten des Festschmierstoffs WS_2 ist in Abbildung 40 ersichtlich. Dabei sind sofort die Auswirkungen des Beschichtungsprozesses auf den Verlauf der Reibkurve auffallend. Die Airbrush-Schicht zeigt über die gesamte Versuchsdauer ein sehr konstantes Verhalten der Reibzahl. Diese liegt nach den ersten Sekunden der Messung bei ca. 0,15 und fällt im ersten Drittel der Messung auf 0,12 leicht ab. Im Mittel kann über den Versuch ein COF von 0,12 angegeben werden. Weiters ist die nahezu verschwindende Standardabweichung der dargestellten Reibkurve und die damit einhergehende gute Reproduzierbarkeit der Messungen auffallend. Aus dem Verlauf der Reibkurve kann außerdem auf die Bildung eines Tribofilms geschlossen werden, da es bei linear oszillierender Bewegung des Prüfkörpers ansonsten meist nach kurzer Zeit zum Herausbefördern des Schmierstoffs aus der Kontaktstelle kommt. Auch nach 15min zeigen sich keine Anzeichen, die auf einen Anstieg des Reibwerts oder ein Versagen des Tribofilms schließen lassen würden.

Im Gegensatz dazu zeigt die Reibkurve der plasmagespritzten WS_2 Schicht einen völlig konträren Verlauf. Der Reibwert liegt hierbei in den ersten 40 Sekunden der Messung bei ca. 0,21, wächst jedoch danach an, bis er letztendlich nach 300 Sekunden im Bereich des unbeschichteten Substrats liegt. Auffallend ist im Diagramm das immer wieder schlagartige Abfallen des Reibwerts. Dieses Verhalten lässt sich womöglich darauf zurückführen, dass Schmierstoff wieder in die Kontaktstelle eingebracht wird und kurzfristig für niedrigere Werte sorgt.

Als Referenz muss letztendlich noch der Reibwert des unbeschichteten Substrats angegeben werden. Dieser liegt nach einer Einlaufphase von 200 Sekunden nahezu konstant bei ca. 0,93.

Abbildung 40: Reibdiagramm WS₂ bei RaumtemperaturAbbildung 41: Reibdiagramm Bi₂S₃ bei Raumtemperatur

In Abbildung 41 ist das tribologische Verhalten des Festschmierstoffs Bi_2S_3 abgebildet. Der Reibwert der Airbrush-Schicht liegt auch hier deutlich unter dem Wert der plasmagespritzten Beschichtung. Dabei steigt der COF zu Beginn der Messung auf 0,23 an, fällt wieder ab und bleibt plateauartig bis gegen Ende der Messung stabil auf einem Wert von ca. 0,2. Auch bei dieser Reibkurve ist die verschwindend geringe Standardabweichung auffallend. Gegen Ende der Messung zeigt sich ein Anstieg des Reibwerts bei gleichzeitiger Vergrößerung der Standardabweichung. Dies lässt sich damit erklären, dass der Reibwert einer der drei Messungen zu diesem Zeitpunkt anstieg, was möglicherweise auf den Anfang des Versagens des Tribofilms hindeuten könnte.

Die plasmagespritzte Schicht zeigt dagegen einen weniger stabilen Verlauf. Der minimale Reibwert wurde nach 75 Sekunden gemessen und betrug ca. 0,4. Danach kommt es zum Anstieg, bis sich der Reibwert knapp unterhalb des Stahlsubstrates einpendelt. Der Wert schwankt dabei stark, sodass der Verlauf der Reibkurve zackenartig erscheint.

Zusätzlich wurde aufgrund der guten Performance der beiden Airbrush-Schichten, die Versuchsdauer einer Messung auf 40min erhöht. Beide Schichten zeigen ein konstantes Verhalten des Reibwertes. Im Zeitraum von 200 und 1600 Sekunden liegt der mittlere COF für WS_2 bei 0,13 und Bi_2S_3 bei 0,19. Nach 28min kommt es zum Anstieg und anschließendem Versagen des Bi_2S_3 geschmierten Kontakts. Auch der Reibwert der WS_2 Schicht steigt ab diesem Zeitpunkt auf ca. 0,16 leicht an. Es sind jedoch nach 40min immer noch keine Anzeichen erkennbar, die auf ein zeitnahes Versagen der Schicht schließen lassen würden.

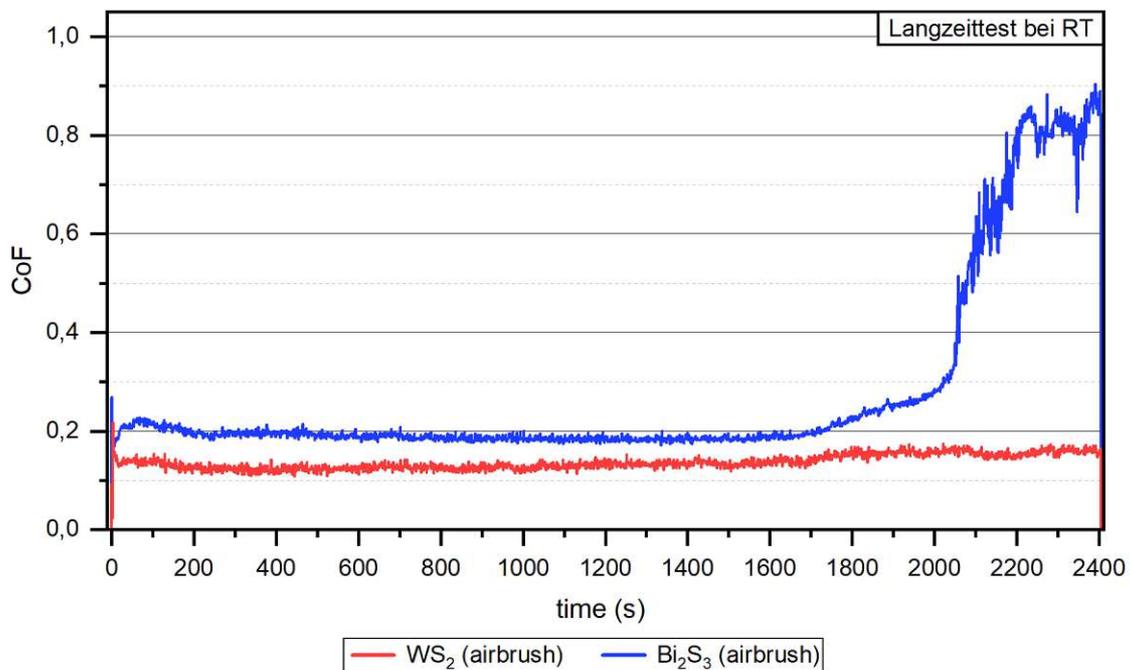


Abbildung 42: Reibdiagramm Langzeittest (40min) bei Raumtemperatur

3.2. Reibkurven bei 100°C

Für die Temperatur 100°C wurden die plasmagespritzten Schichten und als Referenz dazu das unbeschichtete Stahlsubstrat untersucht.

Das Stahlsubstrat weist anfänglich einen Reibwert von 0,6 auf. Dieser nimmt im Verlauf der Messung zu, bis er sich schließlich nach etwa 250 Sekunden um einen Wert von 0,85 einpendelt.

Die WS₂ Beschichtung sorgt in den ersten 75 Sekunden für einen Reibwert von ca. 0,2 und steigt bis Sekunde 140 auf 0,24 leicht an. Somit bleibt im Vergleich zur Reibkurve bei Raumtemperatur der Reibwert um den Faktor 3,5 länger in diesem Wertebereich. Danach kommt es zum allmählichen Schichtversagen bis nach etwa 630 Sekunden der Wert des Stahlsubstrats erreicht wird. Das breite Band der Standardabweichung rührt daher, dass der Versagenszeitpunkt bei den Messungen verschieden ist.

Die Reibwert der Bi₂S₃ Schicht liegt in den ersten Sekunden in einem Bereich von 0,31. Es kommt aber zum schnellen Anstieg des Reibwertes, sodass dieser für einen kurzen Zeitraum höher liegt als der des Stahlsubstrats. Nach dem anschließenden Abfall des Wertes, steigt dieser ziemlich gleichmäßig ab Sekunde 140 von 0,46 auf Substratniveau.

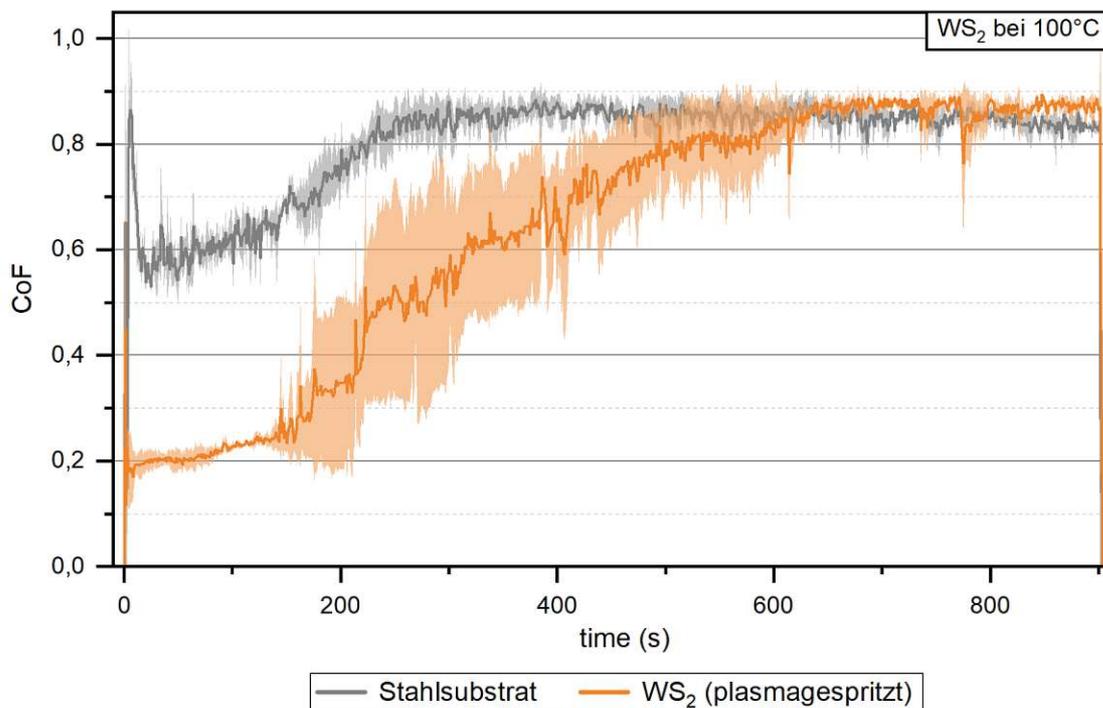


Abbildung 43: Reibdiagramm WS₂ bei 100°C

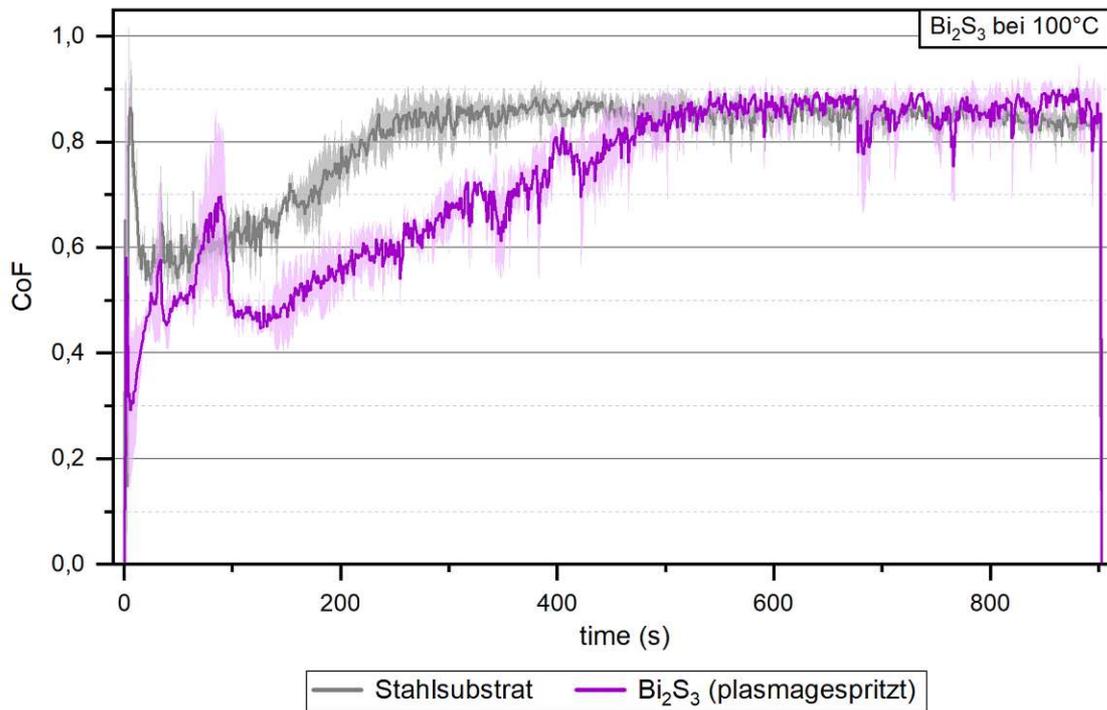


Abbildung 44: Reibdiagramm Bi_2S_3 bei 100°C

3.3. Reibkurven bei 200°C

Die tribologischen Messungen welche bei 200°C durchgeführt wurden umfassen die Untersuchung der beiden Airbrush-Schichten sowie als Referenz des unbeschichteten Stahlsubstrat.

Die Reibzahl des Stahlsubstrat liegt bei 200°C etwa im Bereich von 0,8. Dieser Wert wird im Gegensatz zu den Messungen bei niedriger Temperatur sehr früh, schon nach ca. 100 Sekunden erreicht.

Für die WS_2 Airbrush-Schicht ergibt sich über die gesamte Versuchsdauer ein mittlerer Reibungskoeffizient von 0,15. Der Verlauf ist dabei weniger konstant als bei Raumtemperatur. So liegt der Wert anfänglich bei 0,1, steigt im ersten Drittel auf 0,19 an und fällt gegen Ende hin wieder auf 0,13 ab. Die Versuche zeigen ein sehr reproduzierbares Verhalten, sodass die Standardabweichung gering bleibt. Nach 15min ist die Schmierwirkung immer noch gegeben und es sind keine Anzeichen auf baldiges Versagen zu erkennen.

Die Bi_2S_3 Airbrush Proben zeigen dagegen bei 200°C ein völlig anderes Verhalten als bei Raumtemperatur. Der Reibwert liegt von Beginn an etwa doppelt so hoch bei 0,4. Nach etwa 250 Sekunden ist das allmähliche Versagen des Tribofilms zu erkennen. Das große Band der Standardabweichung zeigt das der Zeitpunkt als auch die Versagensgeschwindigkeit bei den einzelnen Messungen sehr unterschiedlich

ausfielen. Nach spätestens 700 Sekunden liegen dann aber alle Messungen im Bereich des ungeschmierten Kontakts.

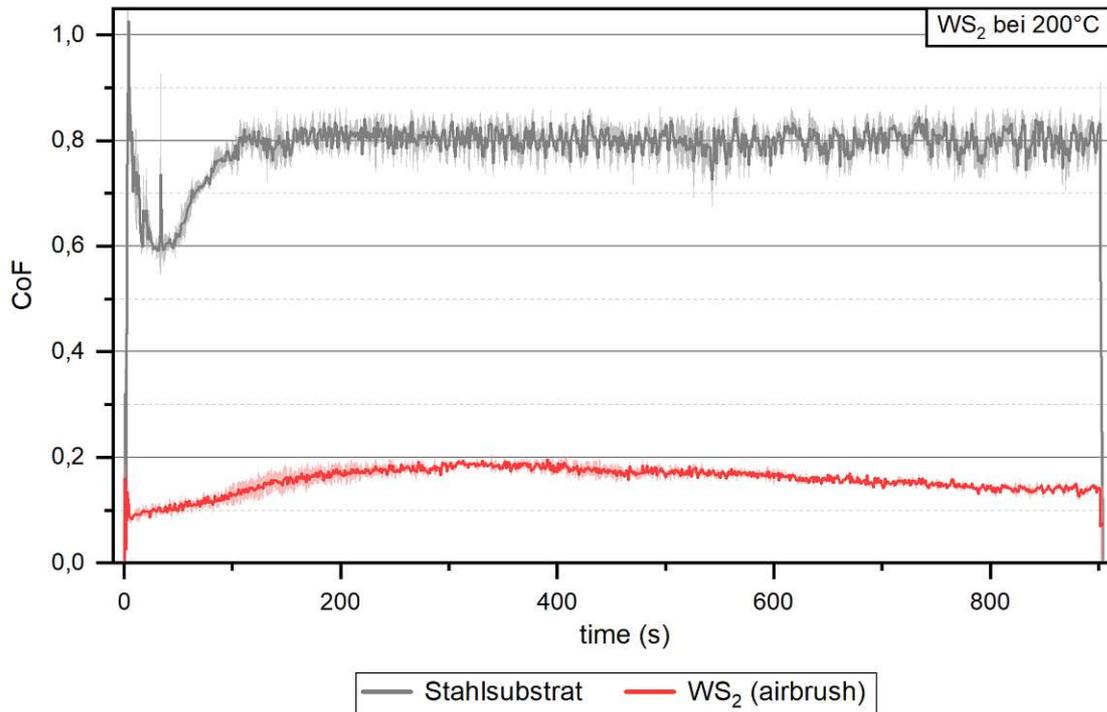


Abbildung 45: Reibdiagramm WS_2 bei $200^\circ C$

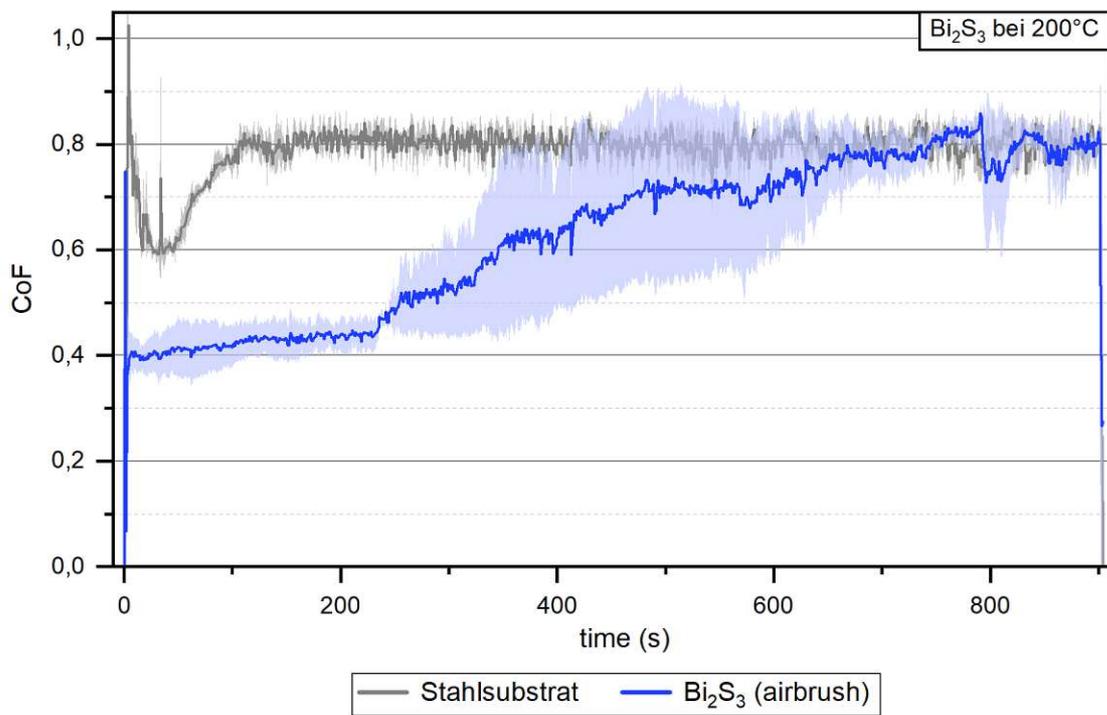


Abbildung 46: Reibdiagramm Bi_2S_3 bei $200^\circ C$

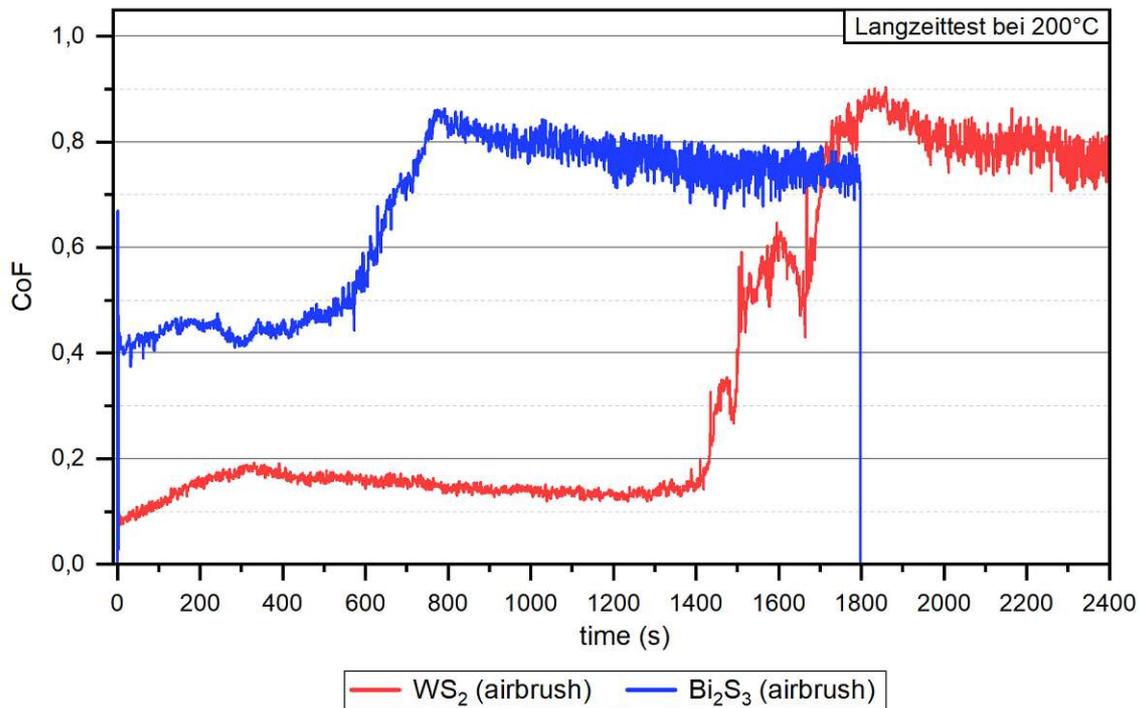


Abbildung 47: Reibdiagramm Langzeittest (40min) bei 200°C

Wie auch schon bei Raumtemperatur wurde die Versuchsdauer jeweils einer Messung auf 40min erweitert. Dabei zeigen sich für die Bi₂S₃ Schicht keine neuen Erkenntnisse, da das Schichtversagen schon in den ersten 15min stattfand. Bei 200°C kam es bei der WS₂ Probe nach etwa 24min zum Versagen. Im Gegensatz zur Messung bei Raumtemperatur bewirkt hier das höhere Temperaturniveau eine Verkürzung der Lebensdauer.

3.4. Zusammenfassung

Die tribologischen Versuche haben zu folgenden Erkenntnissen geführt:

Vergleicht man die Schichten in Bezug auf das Herstellungsverfahren, so zeigt sich für die plasmagespritzten Proben ein schlechteres Reibverhalten. Hierbei muss selbstverständlich der geringere Festschmierstoffanteil in der Schicht aufgrund der thermischen Zersetzung des Pulvers beim Spritzvorgang berücksichtigt werden. Umso überraschender ist der niedrige Reibkoeffizient der plasmagespritzten WS₂ Schicht in den ersten Sekunden. Dieser liegt nahe dem Wert der WS₂ Airbrush-Schicht. Mit steigender Temperatur steigt auch die Dauer dieser anfänglichen Phase an. Konkret verlängert sich diese bei 100°C um den Faktor 3,5.

Anders verhält es sich bei der plasmagespritzten Bi₂S₃ Schicht. Dort liegen die Reibwerte von Beginn an hoch. Jedoch dauert es länger, bis sich diese dem Niveau des unbeschichteten Substrats annähern. Ausschlaggebend dafür könnte die deutlich

höhere Schichtdicke sein. Zusätzlich zeigen sich im Verlauf der Reibkurve starke lokale Schwankungen.

Die Airbrush-Schichten liefern hingegen niedrigere Reibwerte und sehr reproduzierbare Ergebnisse. Darüber hinaus zeichnen sich diese Schichten durch eine lange Lebensdauer aus.

Aus tribologischer Sicht hat sich somit klar gezeigt, dass das teurere Plasmaspritzen in unserem Anwendungsfall keine Vorteile gegenüber dem einfach zu handhabenden Airbrush-Verfahren bietet.

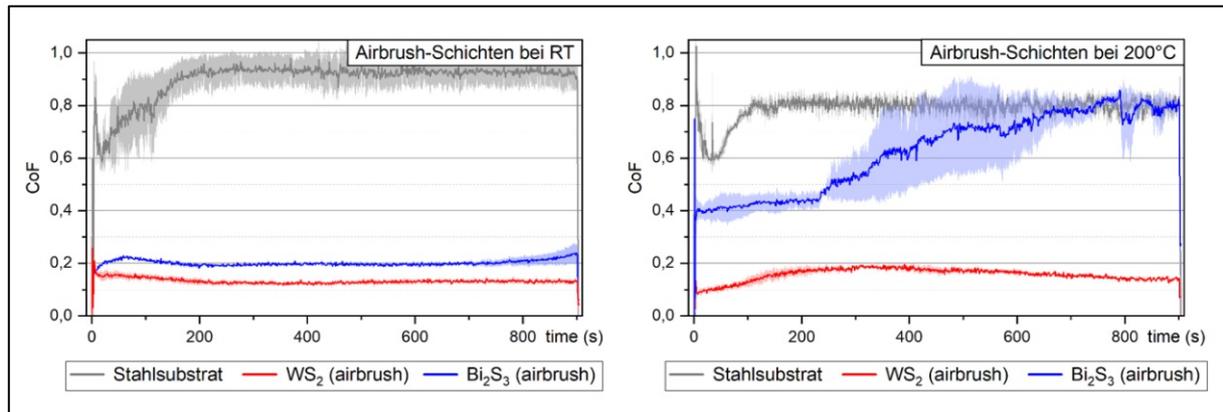


Abbildung 48: Gegenüberstellung der Reibkurven der Airbrush-Schichten bei RT und 200°C

Möchte man einen Vergleich zwischen den beiden Festschmierstoffen WS_2 und Bi_2S_3 ziehen, so eignen sich dafür die Ergebnisse der Airbrush-Proben (Abbildung 48).

Generell wird aufgezeigt, dass sich die WS_2 Schichten durch eine längere Lebensdauer auszeichnen und der Reibwert bei allen Versuchen niedriger liegt als beim Bi_2S_3 . Konkret liegen die Werte bei Raumtemperatur für WS_2 bei 0,12 und für Bi_2S_3 bei 0,2. Bei 200°C steigt der mittlere Reibwert über die Versuchsdauer für WS_2 auf 0,15 an. Für Bi_2S_3 zeigt sich überraschenderweise eine Verdoppelung des Reibwerts und ein frühes Schichtversagen.

Vergleicht man die gemessenen Werte mit der Literatur so scheinen die Ergebnisse für WS_2 aussagekräftig zu sein. Der Reibwert wird dort für Messungen bei Raumtemperatur und in Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit mit 0,15 - 0,2 angegeben [27, S. 526]. Die Ergebnisse der Bi_2S_3 -Versuche stützen die Untersuchungen von Pilotti u.a. [52]. Diese geben bei Raumtemperatur einen ermittelten Reibwert im Bereich von 0,12 - 0,22 an. Die Untersuchungen von Gonzalez-Rodriguez u.a. [51] entsprechen wiederum den Werten, welche bei 200°C gemessen wurden. Da beide Quellen konträre Angaben zum Reibwert bei Raumtemperatur machen und sich in Bezug auf Testsetup, Beschichtung und Versuchsdurchführung unterscheiden, bedarf es weiterer Untersuchungen, um vor allem das Verhalten bei höheren Temperaturen weiter zu untersuchen.

Es kann jedoch ausgeschlossen werden, dass der höhere Reibwert der Bi_2S_3 Airbrush-Schicht bei 200°C auf die Veränderung des Pulvers, zum Beispiel durch Reaktionen mit dem umgebenden Luftsauerstoff, zurückzuführen ist. Denn Oxidation soll gemäß Datenblatt und Literatur erst bei Temperaturen über 400°C stattfinden [51], [78]. Um diesen Sachverhalt zu untermauern, wurde die bei 200°C gelaufene Probe mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie erneut vermessen. Im Vergleich mit der Messung, welche vor den tribologischen Versuchen getätigt wurde, zeigen sich keine Veränderungen im Diffraktogramm und es sind keine neuen Reflexe ersichtlich. (siehe Abbildung 49)

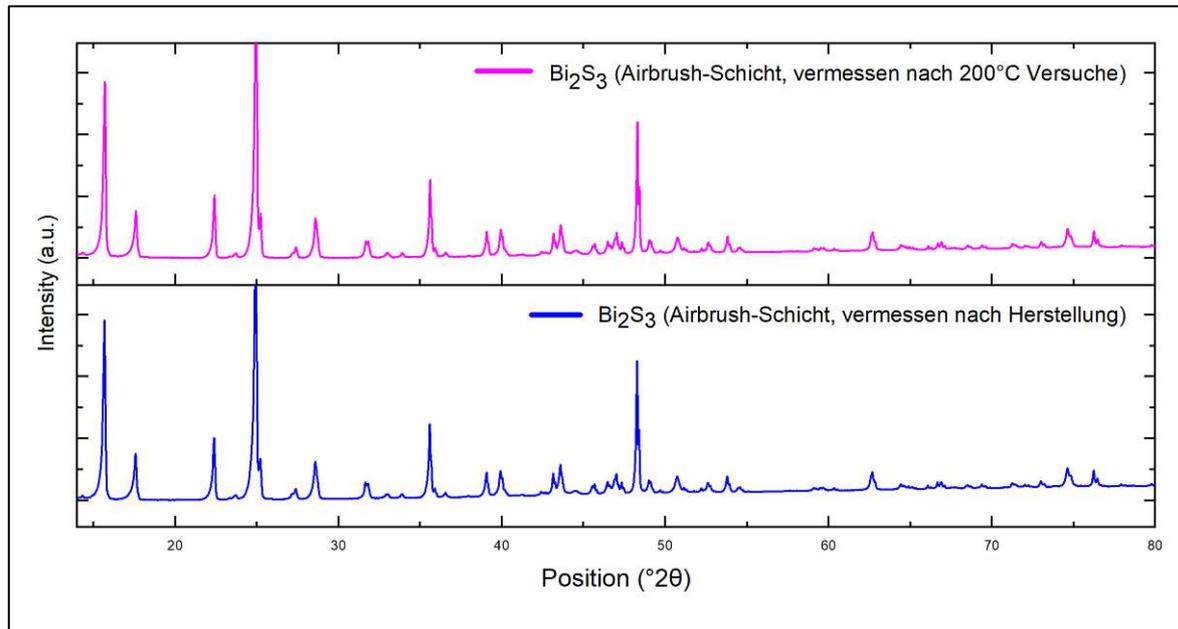


Abbildung 49: XRD-Messungen der Airbrush-Proben vor und nach den 200°C Tests

Die Reflexe der beiden Messungen stimmen überein. Es können keine neuen Peaks ausgemacht werden. Somit finden sich auch keine Anzeichen für eine chemische Veränderung der Airbrush-Schicht.

4. Auswertung der vermessenen Proben

4.1. Allgemeines

Im Anschluss an die tribologischen Messungen wurden alle Verschleißstellen mikroskopisch untersucht und vermessen. Zum Vergleichen der einzelnen Versuche wurde der mittlere Karottendurchmesser der Kugeln als Verschleißparameter festgelegt. Zusätzlich wurden mittels Raman-Spektroskopie Messungen außer- und innerhalb der Spuren durchgeführt und die Unterschiede dokumentiert.

Prinzipiell können alle Verschleißspuren in zwei Kategorien unterteilt werden. Die erste Kategorie umfasst all jene Versuche bei denen es zum Versagen der Schicht kam. War dies der Fall so sind deutliche Verschleißspuren zu erkennen und im Inneren der Spuren und am Gegenkörper finden sich rot-bräunliche Abriebpartikel. Die Raman-Analyse dieser ergab, dass es sich dabei um oxidierte Eisenpartikel ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [88]) handelt (siehe Abbildung 50). Wie bereits erwähnt finden sich diese in allen verschlissenen Spuren, unabhängig bei welchem Temperaturniveau getestet wurde. Die dazugehörigen Raman-Signale enthalten keine weiteren Spitzen, sodass, wie mikroskopisch auch ersichtlich, davon ausgegangen werden kann, dass kein Schmierstoff in der Kontaktstelle verblieben ist.

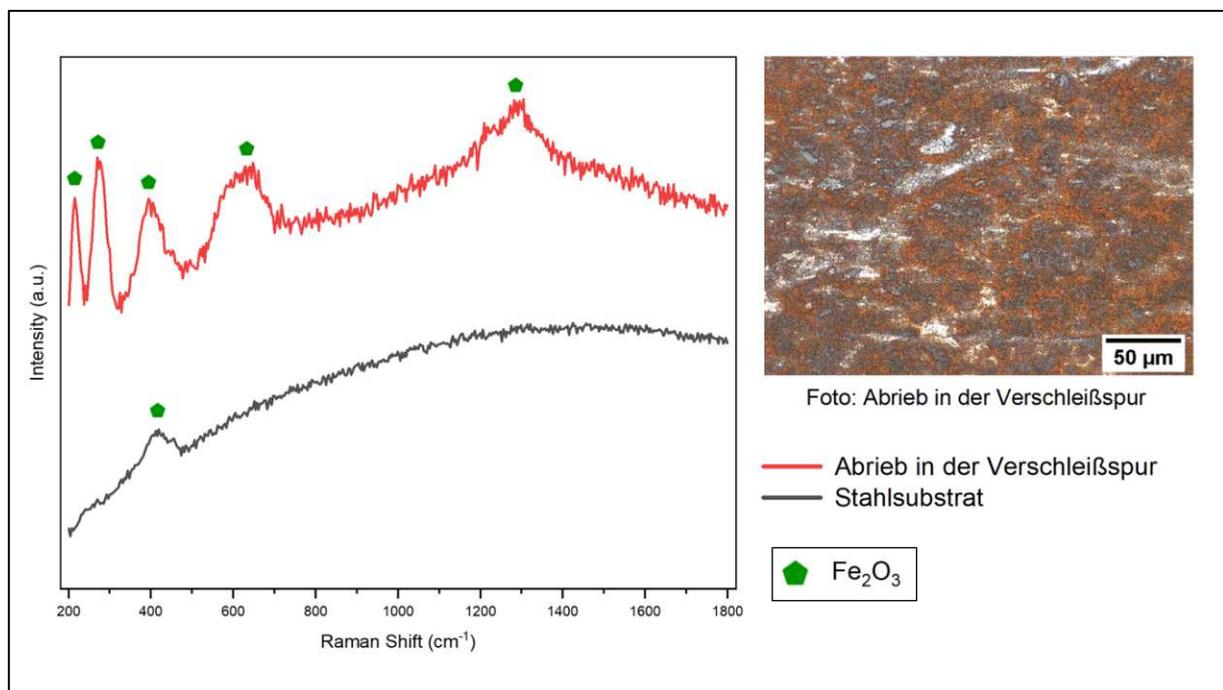


Abbildung 50: Raman-Analyse des unbeschichteten Stahlsubstrats und der in den Verschleißstellen auftretenden Abriebpartikel

Die zweite Kategorie umfasst all jene Spuren, bei denen sich ein Schmierfilm in der Kontaktstelle gebildet hat und dieser bis zum Ende des Versuchs intakt blieb. War dies der Fall so ist am Grund- und Gegenkörper kein wesentlicher Verschleiß zu erkennen. Zusätzlich ist bei all diesen Spuren zu beobachten, dass es zur Transferfilmbildung, also zum Übertrag von Schmierstoff auf den Gegenkörper, kam.

Nachfolgend sollen die Verschleißstellen je nach Testtemperatur kategorisiert besprochen werden.

4.2. Verschleißspuren der RT Versuche

Die mikroskopischen Aufnahmen der Verschleißstellen sind in Abbildung 51 aufgelistet. Daraus wird der Unterschied in Bezug auf das Herstellungsverfahren ersichtlich. Während alle plasmagespritzten Beschichtungen über die Versuchsdauer versagt haben und deutliche Verschleißmarken aufweisen, liegt in den Kontaktstellen der Airbrush-Proben ein intakter Tribofilm vor. An den Gegenkörpern dieser konnte trotz der nächsthöher gewählten Vergrößerungsstufe kein nennenswerter Verschleiß ausgemacht werden. Zusätzlich sind als Referenz in der Grafik die Verschleißstellen des ungeschmierten Kontakts erfasst.

Die am Grundkörper gebildeten Tribofilme wurden mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Dazu wurde jeweils eine Messung außerhalb und zwei Messungen innerhalb der Verschleißstelle getätigt.

Die Raman-Analyse des WS_2 -Films ist in Abbildung 52 dargestellt. Diese zeigt zusätzlich eine mikroskopische Detailansicht des Films und der einzelnen Messspots. Zu erkennen ist, dass der Film großflächig deckend ist. Die Messsignale dazu zeigen die Anwesenheit von WS_2 und WO_3 . An jenen Stellen, an denen es zu Unterbrechungen kommt, ist die Erscheinung dunkelgrau schimmernd (siehe dazu Spot 3) und das Signal von WO_3 ist deutlich prägnanter.

Die Analyse des Bi_2S_3 -Films ist in Abbildung 53 ersichtlich. Die Messkurve der Beschichtung zeigt Informationen vom Substrat (vergleiche mit Abbildung 50) und Pulver. Das ist nachvollziehbar, da die Airbrush Schichten nicht vollkommen deckend sind. Das zeigt auch die mikroskopische Ansicht des dazugehörigen Messfelds. Die Messungen innerhalb des Films zeigen die Anwesenheit von Bi_2S_3 . Je nach Messposition kommt es zusätzlich zu Signalspitzen welche dem $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ [88] zugeordnet werden können.

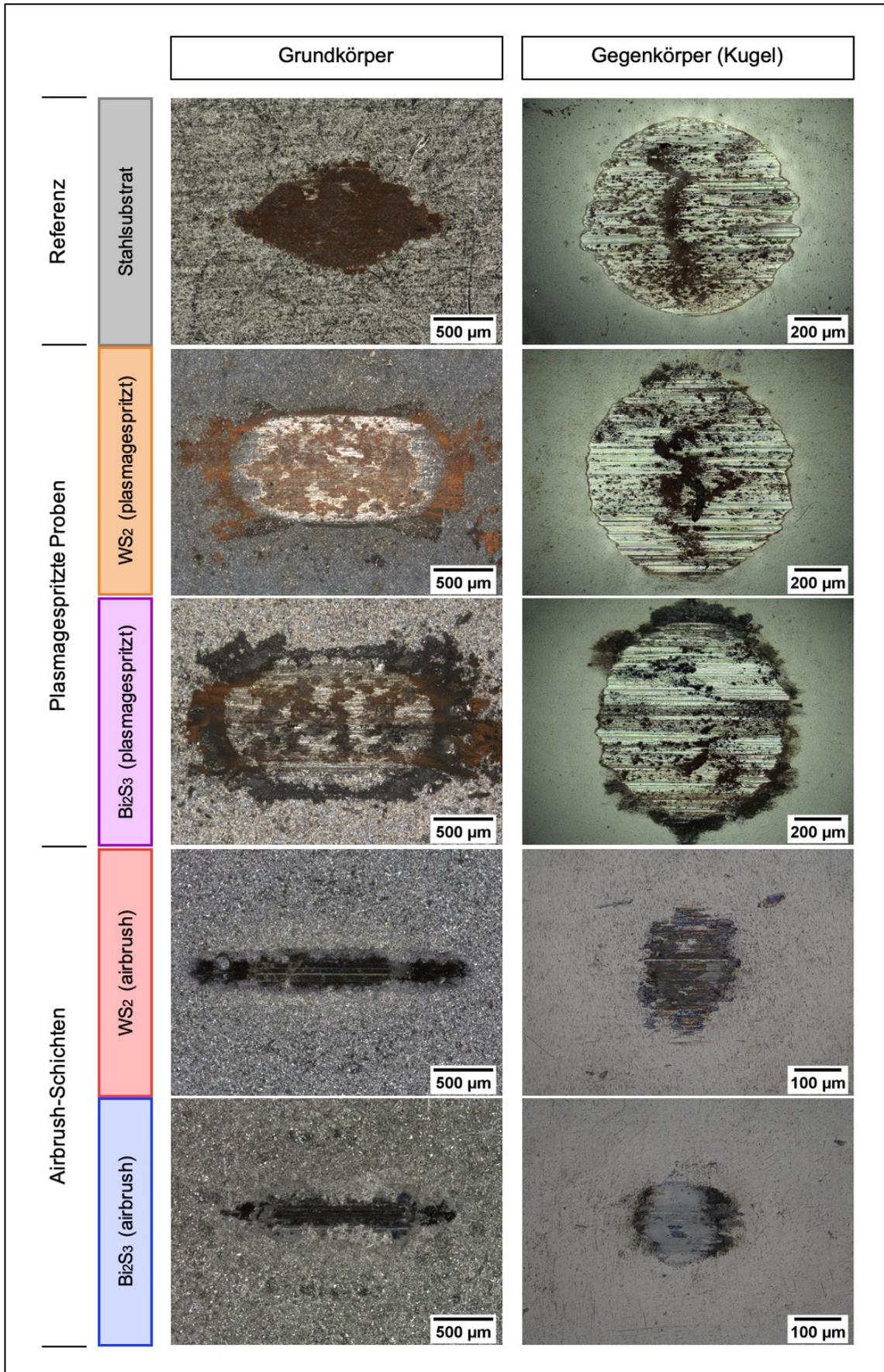


Abbildung 51: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei RT
 (Mikroskopische Aufnahmen in Top-View Konfiguration)

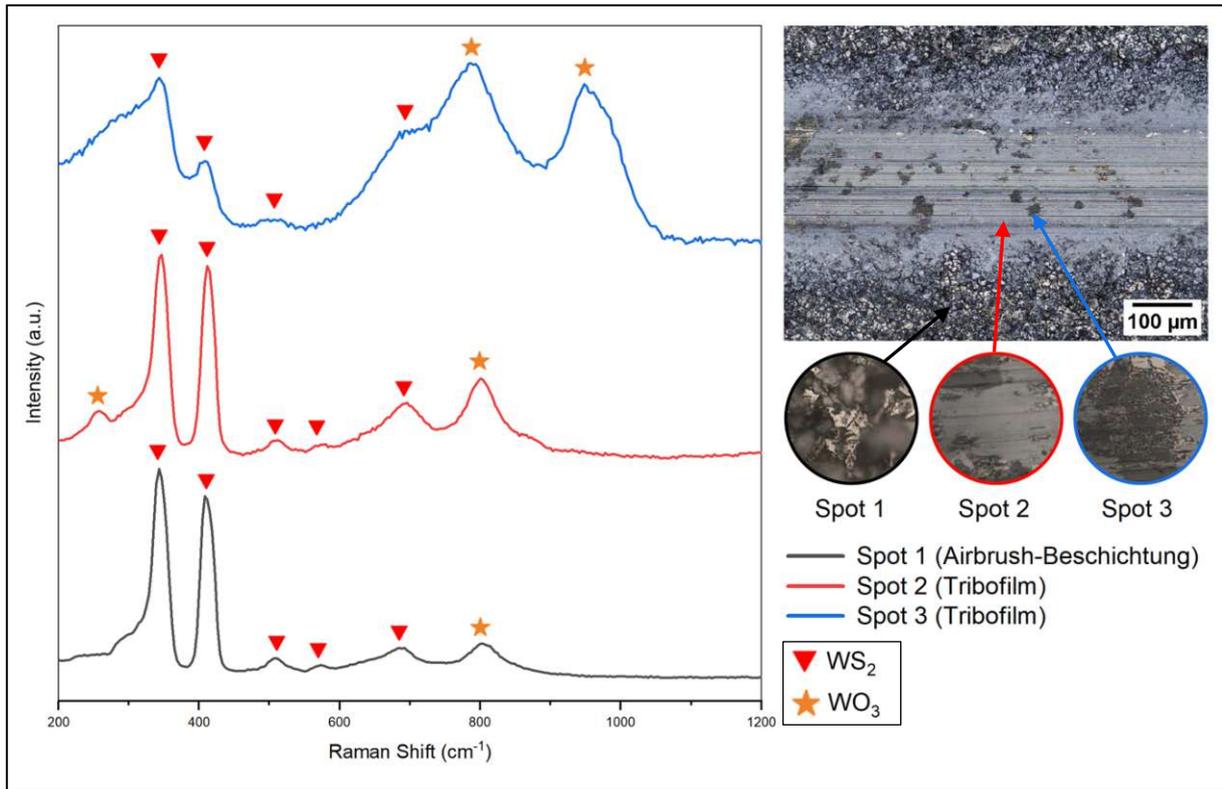


Abbildung 52: Raman-Analyse des WS_2 -Tribofilms in der Kontaktzone

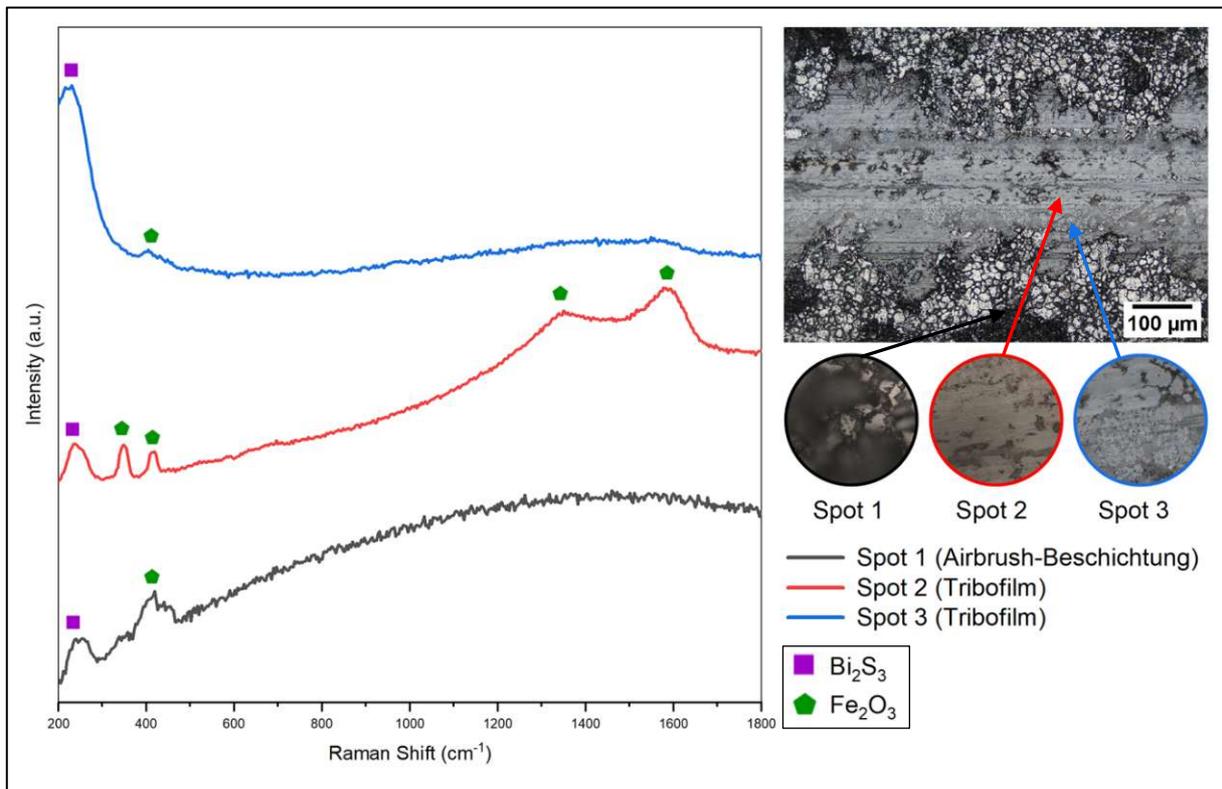


Abbildung 53: Raman-Analyse des Bi_2S_3 -Tribofilms in der Kontaktzone

4.3. Verschleißspuren der 100°C Versuche

Bei den 100°C Versuchen wurden das unbeschichtete Substrat und die beiden plasmagespritzten Proben untersucht. Die Verschleißstellen dazu lassen erkennen, dass es wie auch schon bei Raumtemperatur zum Versagen der Beschichtungen kam. Auffallend ist, dass die Größe der Verschleißkarlotten für das Stahlsubstrat und die Bi_2S_3 Schicht zugenommen hat. Für WS_2 fällt der Parameter ähnlich wie bei RT aus. Begründen lässt sich das mit der besseren tribologischen Performance bei 100°C. So verlängerte sich die Zeit bis zum Schichtversagen um den Faktor 3,5. Der somit später einsetzende Verschleiß dürfte den Einfluss der höheren Temperatur kompensieren. Innerhalb aller Verschleißspuren finden sich erneut rot-bräunlichen Verschleißpartikel. Die Raman-Analyse dieser ergab, dass es sich hierbei um $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Partikel handelt.

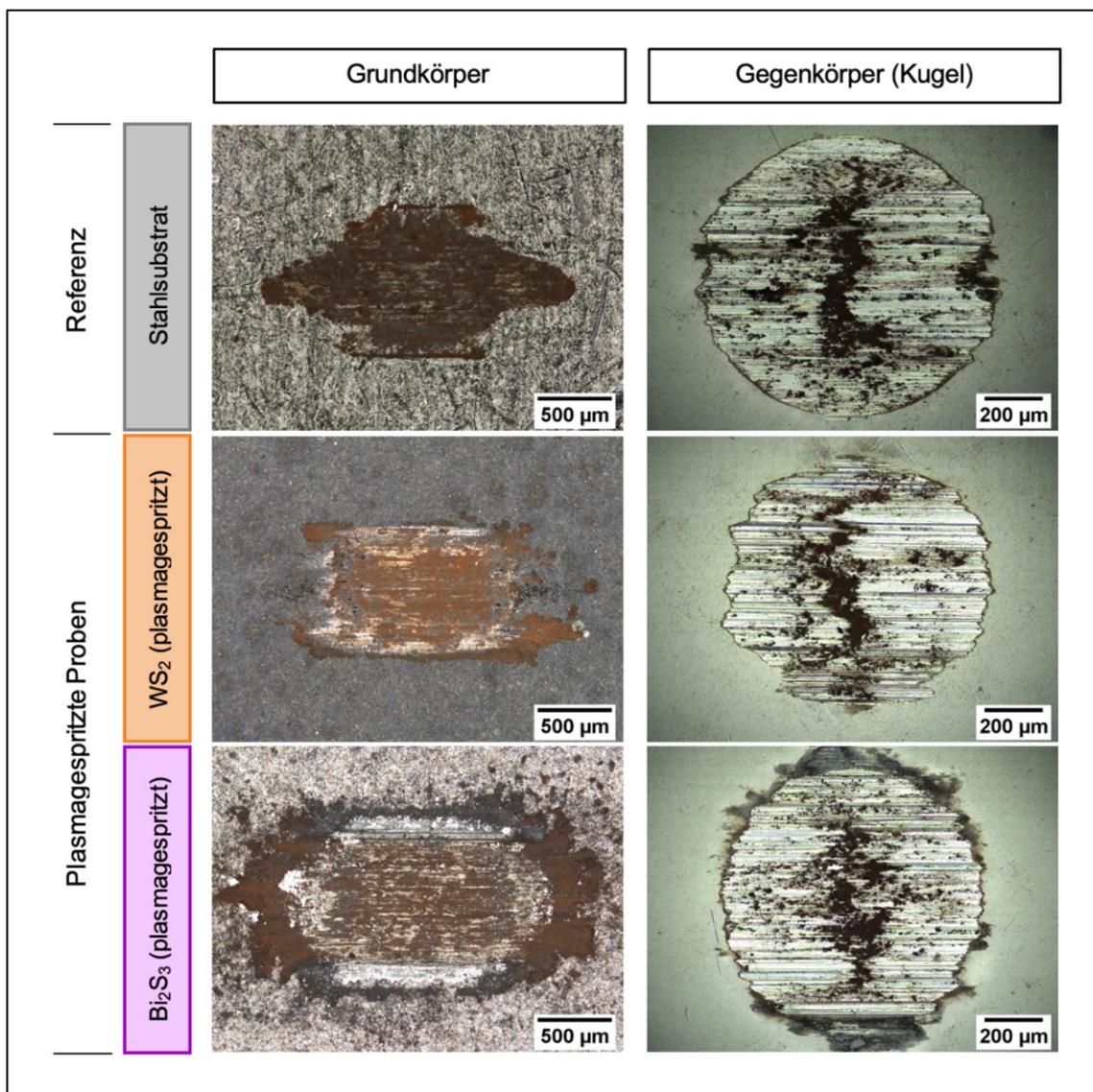


Abbildung 54: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei 100°C
(Mikroskopische Aufnahmen in Top-View Konfiguration)

4.4. Verschleißspuren der 200°C Versuche

Bei 200°C wurden die Airbrush-Proben und als Referenz dazu das unbeschichtete Substrat getestet. Zu erkennen ist, dass der Verschleiß des Stahlsubstrats im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturen weiter angestiegen ist.

Bei den WS₂ Proben überlebten alle Schichten die Versuchsdauer von 15min. Wie auch bei Raumtemperatur kam es bei diesen zur Ausbildung eines Tribofilms und zur Transferfilmbildung. Die Raman-Analyse der Filme zeigte wie auch schon bei Raumtemperatur das Vorhandensein von WS₂ und WO₃.

Im Gegensatz zu den Messungen bei RT haben bei 200°C alle Bi₂S₃-Schichten versagt. Die Verschleißkarlotten fallen deutlich kleiner aus als beim unbeschichteten Substrat, da über die anfängliche Versuchsdauer die Schmierwirkung vorhanden war. Die Raman Analyse der verschlissenen Stellen zeigt erneut die Präsenz von α -Fe₂O₃.

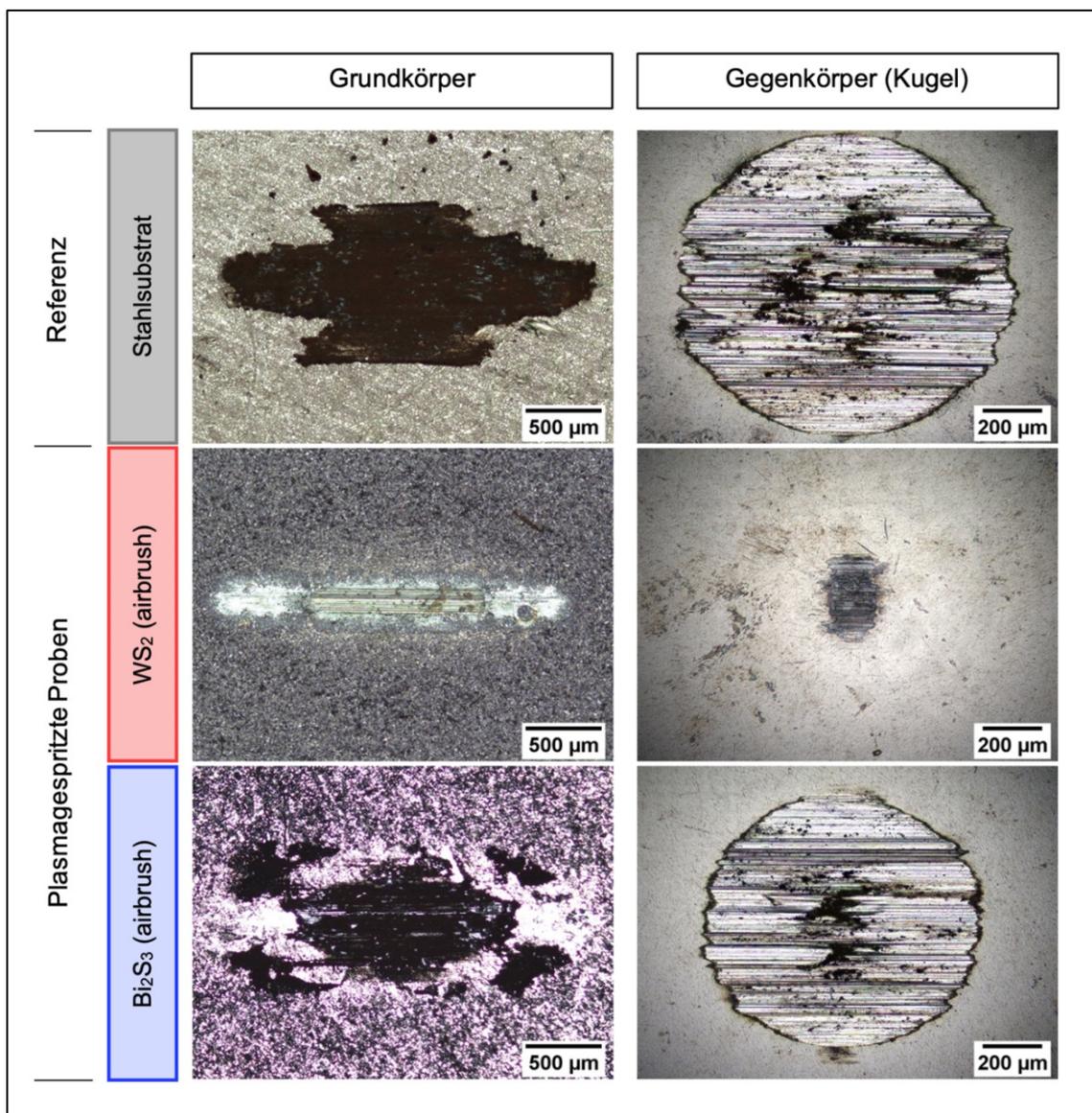


Abbildung 55: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei 200°C
(Mikroskopische Aufnahmen in Top-View Konfiguration)

4.5. Zusammenfassung

Stellt man die Ergebnisse der Verschleißanalyse zusammengefasst dar (siehe Abbildung 56), so gelangt man zu der Erkenntnis, dass alle Beschichtungen eine Reduktion des Verschleißparameters bewirken. Die Airbrush-Beschichtungen sind hierbei den plasmagespritzten jedoch weit überlegen. Bei Raumtemperatur verhindert der ausgebildete Schmierfilm, dass es zu Verschleiß am Gegenkörper kommt. Generell zeigt sich die Tendenz, dass es bei höheren Temperaturen auch zu vermehrtem Verschleiß kommt. Dieses Verhalten wird vor allem anhand der ungeschmierten Proben deutlich. Zusätzlich korrelieren die Analysen mit den Verläufen der Reibkurven. So lässt sich der geringere Verschleiß der plasmagespritzten Bi_2S_3 im Vergleich zu den WS_2 Proben damit erklären, dass es trotz höherem Reibwert länger dauerte, bis dieser die Werte des unbeschichteten Substrats erreichte. Der geringere Verschleißparameter der plasmagespritzten WS_2 Probe bei 100°C erklärt sich damit, dass sich die Zeit bis zum Schichtversagen im Gegensatz zu den Versuchen bei Raumtemperatur um den Faktor 3,5 erhöht hat. Der somit später einsetzende Verschleiß kompensiert hier den „Trend“ Einfluss der Temperatur.

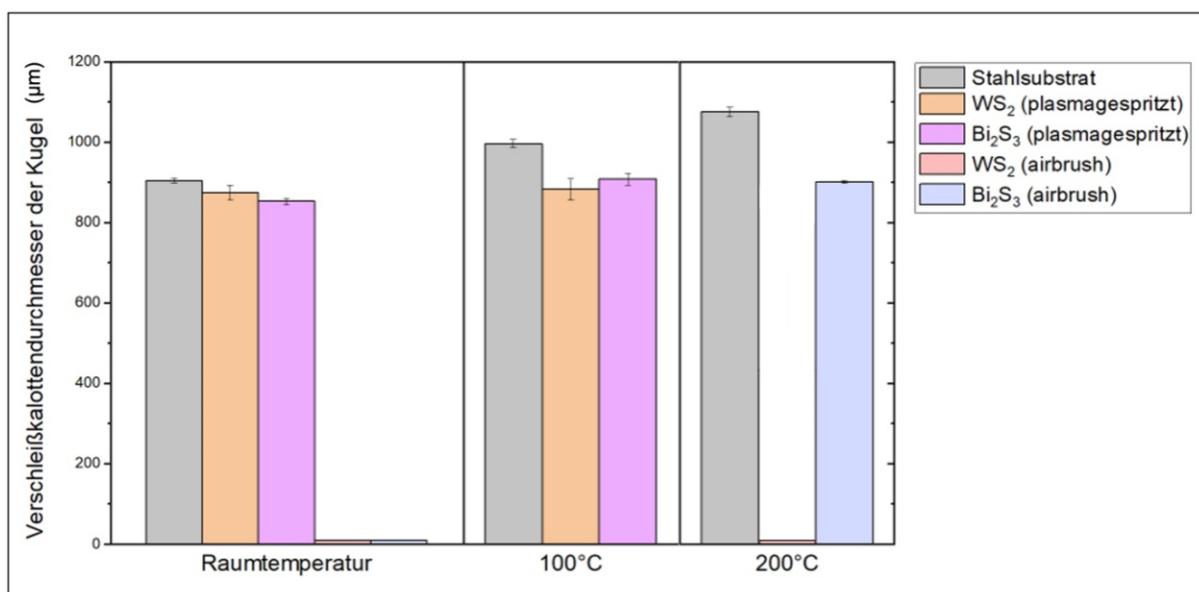


Abbildung 56: Gegenüberstellung der ermittelten Verschleißparameter dargestellt über die unterschiedlichen Temperaturniveaus

Zusätzlich wurden mittels Raman-Spektroskopie Messungen außer- und innerhalb der Spuren durchgeführt. Dabei liegen in den Spuren mit Schichtversagen oxidierte Eisenpartikel ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) vor. Im WS_2 -Tribofilm konnte WO_3 und im Bi_2S_3 -Film $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nachgewiesen werden.

V. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit lag in der Eignungsprüfung des Plasmaspritzens für die Herstellung von tribologischen Schichten und auf der genaueren Untersuchung der tribologischen Eigenschaften des Festschmierstoffs Bi_2S_3 .

Die ursprüngliche Frage nach der Eignung des Plasmaspritzens kann bei Verwendung der beiden Festschmierstoffpulver unter den vorgegebenen Parametern verneint werden. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen kam es zur chemischen Zersetzung der Pulver, sodass die ursprünglich gewollte Schichtzusammensetzung nicht erreicht wurde. Außerdem zeigen sich sehr unterschiedliche Schichtdicken und die Oberflächen der WS_2 -Proben legen die Vermutung nahe, dass es während des Spritzvorgangs zur feinen Zerstäubung der aufgeschmolzenen Partikel und zur Bildung eines Sprühnebels gekommen sein muss. Sollte das Plasmaspritzen als Beschichtungsverfahren weiterverfolgt werden so müssen zunächst in einer umfassenden Studie die Auswirkungen der einzelnen Stellgrößen auf das Endergebnis besser untersucht werden.

Im Verlauf dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Schichtherstellung mittels Airbrush-Pistole ein einfach handzuhabendes kostengünstiges Verfahren ist, welches sich auf jeden Fall für weitere tribologische Untersuchungen eignet, denn gerade in der Grundlagenforschung ist man stets bestrebt die Anzahl möglicher Stör- bzw. Einflussgrößen gering zu halten. So konnten bei den Airbrush-Schichten aufgrund des nur geringen Temperatureintrags keine chemischen Veränderungen durch die Herstellung beobachtet werden. Außerdem zeichnen sich die damit erlangten tribologischen Messungen durch eine hohe Reproduzierbarkeit aus.

Widmet man sich den tribologischen Ergebnissen der Airbrush-Schichten zu, zeigt sich, dass der Reibwert von Bi_2S_3 unter den gewählten Randbedingungen durchgehend über dem von WS_2 lag. Konkret ergab sich bei Raumtemperatur für WS_2 ein mittlerer Wert von 0,12 und für Bi_2S_3 von 0,2. Außerdem konnte bei niedriger Temperatur beobachtet werden, dass es zur Transferfilmbildung kam und Verschleiß an Grund- und Gegenkörper erfolgreich verhindert wurde. Anders verhielt es sich bei 200°C. Während der Reibwert von WS_2 nur geringfügig stieg, sorgte die Temperaturerhöhung bei Bi_2S_3 für eine Verdoppelung des Werts und für ein deutlich früheres Schichtversagen. Es konnte bewiesen werden, dass dieser Anstieg nicht auf chemische Veränderungen der Pulver z.B. durch Oxidationsreaktionen zurückgeführt werden kann.

Zusammengefasst machen die gewonnenen tribologischen Erkenntnisse deutlich, dass Bi_2S_3 als Festschmierstoff eingesetzt werden kann und bei Raumtemperatur niedrige Reibwerte liefert. Es bleibt jedoch die Frage offen, warum es bei höheren

Temperaturen zu einem starken Anstieg des Reibwerts kommt. Zusätzlich kann in diesem Zusammenhang auf die geringe Anzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen in diesem Themengebiet verwiesen werden, so dass weiterhin Forschungspotenzial in der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit und des Einflusses der Luftfeuchtigkeit besteht.

VI. ANHANG



Tribotecc®

TECHNICAL DATA SHEET

Tribotecc® - WS 5

Name: Tungsten Disulfide

CAS No.: 12138-09-9

EC No.: 235-243-3

Purity: min. 98.5%

Colour: dark grey

Oxidation: > 450°C

Description:
Fully synthetic powder system
High melting point
High temperature and load stability
Layer lattice structure

Application:

Friction: Disc brake pads, clutch facings, aircraft brakes, racing applications, high tech friction materials, sintered brake pads to improve pad and disc wear

Lubricants: Greases, pastes and oils to reduce coefficient of friction and wear and improve emergency running properties

Plastics: Highly engineered thermoplastics to improve wear and durability

Powder metallurgy: Reduces wear in sintered parts

Other applications: Diamond/CBN tools, coatings, powder metallurgy, metal forming, carbon brushes,....

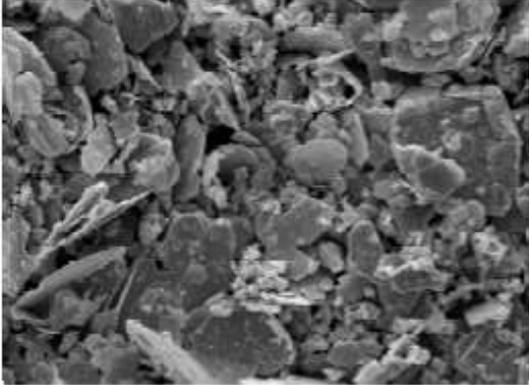
Typical data:	Density	8.0	g/cm ³
	Particle size D ₅₀	9	µm
	Particle size D ₉₀	17	
	M. volatile at 105°C	0.1	%
	W	74	%

Packaging: Steel drums of 20 kg net, others upon request

Shelf life: At least 12 months, when kept dry at room temperature.

The safety instructions are described in the safety data sheet according to 1907/2006/EC, Article 31.
This data sheet is based on the general conditions attached.

Issue: Date: 19.05.2017



1/2

TECHNICAL DATA SHEET
Tribotecc®



Tribotecc® - BIS 83

Name: Bismuth Sulfide
CAS No.: 1345-07-9
EC No.: 215-716-0
Purity: min. 98.5%
Colour: grey
Oxidation: > 400°C

Description:
 Low melting Point
 Low Mohs hardness
 Forms protective layers of different contact surfaces over a wide temperature and pressure range
 Excellent wear characteristics

Application:

Friction: Disc brake pads, linings and clutch facings to improve pad and disc wear.
 Reduces noise and vibrations

Lubricants: Greases, pastes and oils to reduce coefficient of friction and wear and improve emergency running properties

Plastics: Highly engineered thermoplastics to improve wear and durability

Other applications: Diamond/CBN tools, coatings, powder metallurgy, release agent, ...

Typical data:	Density	6.8	g/cm ³
	M. volatile at 105°C	0.1	%
	Particle size D50	18	µm
	Particle size D90	46	µm
	Bi	80	%

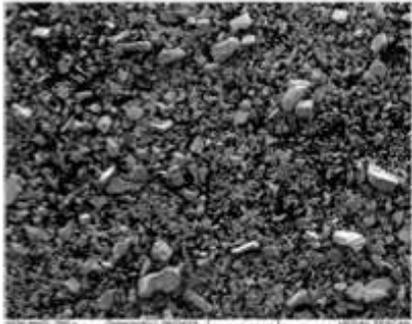
Packaging: Bags of 25 kg net
 Big bags of 1,000 kg net

Shelf life: At least 18 months, when kept dry at room temperature

Before applying our products please make yourself fully acquainted with the safety instructions described in the safety data sheet according to 1907/2006/EC, Article 31, accompanying the delivery.

This technical data sheet is based on the General Conditions of Sale and Delivery attached, which will be provided upon request and also can be downloaded at <https://www.tribotecc.com/general-terms-conditions/>

Issue: 3
 Date: 27.05.2020



20kV x500.0k 20.0um Secondary Electron Det. 02/04/20
 100.00um Det. 02 Detector 200µm
 Det. 02 Detector Device: T30155L2

VEEGA TESCAN

1/2

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Great Britain, Department of Education and Science. *Lubrication (tribology), Education and Research: A Report on the Present Position and Industry's Needs*. H.M. Stationery Office, 1966.
URL: https://books.google.at/books?id=lkRUAAAAYAAJ&redir_esc=y&hl=de.
- [2] H. Czichos und K.H. Habig. *Tribologie-Handbuch*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-2236-9>.
- [3] K. Holmberg und A. Erdemir. „Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions“. in *Friction*, Bd. 5, Nr. 3, S. 263–284, Sep. 2017. URL: <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.
- [4] Kazuhisa Miyoshi, „Solid Lubricants and Coatings for Extreme Environments: State-of-the-Art Survey“. in *NASA Technical Memorandum*. NASA, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 2007.
URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20070010580>.
- [5] K.H. Grote und J. Feldhusen. *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38891-0>.
- [6] V. L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer Berlin Heidelberg, 2010.
URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13302-2>.
- [7] K. C. Ludema und L. Ajayi. *Friction, wear, lubrication: A Textbook in Tribology*, Second edition. Taylor & Francis, CRC Press, 2019.
URL: <https://doi.org/10.1201/9780429444715>.
- [8] B. Bhushan. *Modern Tribology Handbook, Volume 1*. CRC Press, 2001. ISBN: 978-0-8493-8403-5.
- [9] F. P. Bowden und D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford Clarendon Press, 2001. ISBN: 978-0-19-850777-2.
- [10] B. Bhushan. *Introduction to tribology*, Second edition. Wiley, 2013. ISBN: 978-1-119-94453-9.
- [11] GFT, Gesellschaft für Tribologie. „Arbeitsblatt 7 - Tribologie Definitionen, Begriffe, Prüfung“. 2002.
URL: https://neu.gft-ev.de/wp-content/uploads/2002_AB_7_Tribologie.pdf.

- [12] K. Bobzin. *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*, 1. Auflage. Wiley-VCH, 2013. ISBN: 978-3-527-33018-8.
- [13] P. Sahoo. „Surface topography“, in *Tribology for Engineers*. Elsevier, 2011, S. 1–32. URL: <https://doi.org/10.1533/9780857091444.1>.
- [14] *DIN 4760:1982-06 Gestaltabweichungen, Begriffe, Ordnungssystem*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/1110827>.
- [15] *DIN EN ISO 1302:2002-06 Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Angabe der Oberflächenbeschaffenheit in der technischen Produktdokumentation, (ISO 1302:2002); Deutsche Fassung EN ISO 1302: 2002*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/9227726>.
- [16] *DIN EN ISO 8785:1999-10, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenunvollkommenheiten - Begriffe, Definitionen und Kenngrößen (ISO 8785:1998); Deutsche Fassung EN ISO 8785:1999*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/7560116>.
- [17] *DIN EN ISO 4287:2010-07, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997 + Cor 1:1998 + Cor 2:2005 + Amd 1:2009); Deutsche Fassung EN ISO_4287:1998 + AC:2008 + A1:2009*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/1699310>.
- [18] *DIN EN ISO 3274:1998-04, Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten (ISO 3274:1996); Deutsche Fassung EN ISO 3274:1997*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/7433972>.
- [19] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, und H. H. Soliman. „Roughness parameters“, in *Journal of Materials Processing Technology*, Bd. 123, Nr. 1, S. 133–145, Apr. 2002. URL: [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(02\)00060-2](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00060-2).
- [20] *DIN EN ISO 25178-2:2012-09, Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO 25178-2:2012); Deutsche Fassung EN ISO 25178-2:2012*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/1754208>.
- [21] H. Birkhofer und T. Kümmerle. *Feststoffgeschmierte Wälzlager*. Springer Berlin Heidelberg, 2012. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16797-3>.
- [22] B. Bhushan. *Modern tribology handbook*, Volume 2. CRC Press, 2001. ISBN: 978-0-8493-8403-5.

- [23] A. Abdelbary. *Extreme tribology: fundamentals and challenges*, First edition. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2020.
URL: <https://doi.org/10.1201/9780429448867>.
- [24] G. W. Stachowiak und A. W. Batchelor. *Engineering tribology*. Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN: 978-0-7506-7304-4.
- [25] E. R. Braithwaite. *Solid lubricants and surfaces*. Pergamon Press, 1964.
URL: <https://permalink.catalogplus.tuwien.at/AC04842913>.
- [26] M. S. Seehra, U. K. Geddam, D. Schwegler-Berry, und A. B. Stefaniak. „Detection and quantification of 2H and 3R phases in commercial graphene-based materials“, in *Carbon*, Bd. 95, S. 818–823, Dez. 2015.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.08.109>.
- [27] T. W. Scharf und S. V. Prasad. „Solid lubricants: a review“, in *Journal of Materials Science*, Bd. 48, Nr. 2, S. 511–531, Jan. 2013.
URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2>.
- [28] B. K. Yen, B. E. Schwickert, und M. F. Toney. „Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction“, in *Applied Physics Letters*, Bd. 84, Nr. 23, S. 4702–4704, Juni 2004.
URL: <https://doi.org/10.1063/1.1760597>.
- [29] I. Madan. *Ermittlung der Lebensdauer feststoffgeschmierter Wälzkontakte durch Prognose des Wälzverschleißes*. VDI-Verlag, 2006. ISBN: 978-3-18-338701-4
- [30] A. R. Lansdown. *High temperature lubrication*. Mechanical Engineering Publications, 1994. ISBN: 978-0852988978
- [31] M. Kazuhisa. „Solid Lubrication Fundamentals and Applications“, in *NASA Technical Memorandum*. NASA, Glenn Research Center, Cleveland, Ohio, 1996. URL: <https://ntrs.nasa.gov/citations/19960045816>.
- [32] B. Schönfeld, J. J. Huang, und S. C. Moss. „Anisotropic mean-square displacements (MSD) in single-crystals of 2H- and 3R-MoS₂“, *Acta Crystallographica*, Bd. 39, Nr. 4, S. 404–407, Aug. 1983.
URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768183002645>.
- [33] Ben Mills. „Crystal structure of TMDs“, in *Wikipedia*. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Transition_metal_dichalcogenide_monolayers#/media/File:Molybdenite-3D-balls.png (zugegriffen 10.4.2021).

- [34] T. Mang. *Lubricants and lubrication*, 2. Wiley-VCH, 2007. ISBN: 978-3-527-31497-3
- [35] M. R. Vazirisereshk, A. Martini, D. A. Strubbe, und M. Z. Baykara. „Solid Lubrication with MoS₂: A Review“, in *Lubricants*, Bd. 7, Nr. 7, S. 57, Juli 2019. URL: <https://doi.org/10.3390/lubricants7070057>.
- [36] „Lubricating Properties of Molybdenum Disulphide“, in *Lubrication and Tribology*, Bd. 7, Nr. 6, S. 34–36, Juni 1955. URL: <https://doi.org/10.1108/eb052343>.
- [37] A. J. Haltner und C. S. Oliver. „Frictional Properties of Some Solid Lubricant Films under High Load.“, in *Journal of Chemical Engineering Data*, Bd. 6, Nr. 1, S. 128–130, Jan. 1961. URL: <https://doi.org/10.1021/je60009a026>.
- [38] W. J. Bartz und X. Jinfen. „Wear behaviour and failure mechanism of bonded solid lubricants“, in *Wear*, Bd. 150, Nr. 1–2, S. 231–246, Okt. 1991. URL: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(91\)90319-P](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90319-P).
- [39] S. Prasad und J. Zabinski. „Super slippery solids“, in *Nature*, Bd. 387, Nr. 6635, S. 761–763, Juni 1997. URL: <https://doi.org/10.1038/42820>.
- [40] S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, und J. Yang. „High temperature solid-lubricating materials: A review“, in *Tribology International*, Bd. 133, S. 206–223, Mai 2019. URL: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.037>.
- [41] H. E. Sliney. „Solid lubricant materials for high temperatures - a review“, in *Tribology International*, Bd. 15, Nr. 5, S. 303–315, 1982. URL: [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(82\)90089-5](https://doi.org/10.1016/0301-679X(82)90089-5).
- [42] S. V. Prasad und J. S. Zabinski. „Tribology of tungsten disulphide (WS₂). Characterization of wear-induced transfer films“, in *Journal of materials science letters*, Bd. 12, Nr. 18, S. 1413–1415, 1993. ISBN: ISBN: 0261-8028.
- [43] V. A. Krenev, N. F. Drobot, und S. V. Fomichev. „Bismuth: Reserves, applications, and the world market“, in *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Bd. 49, Nr. 4, S. 532–535, Juli 2015. DOI: 10.1134/S0040579515040120.
- [44] O. Rohr. „Bismuth – the new ecologically green metal for modern lubricating engineering“, in *Industrial Lubrication and Tribology*, Bd. 54, Nr. 4, S. 153–164, Aug. 2002. URL: <https://doi.org/10.1108/00368790210431709>.

- [45] R. T. Hart, A. A. Kerr, und N. A. Eckert. „Bismuth Sulfide (Bi_2S_3) as the Active Species in Extreme Pressure Lubricants Containing Bismuth Carboxylates and Sulfur Compounds“, in *Tribology Transactions*, Bd. 53, Nr. 1, S. 22–28, Dez. 2009. URL: <https://doi.org/10.1080/10402000903154816>.
- [46] O. Madelung, U. Rössler und M. Schulz. „Bismuth sulfide (Bi_2S_3) heat capacity, density, melting point“, in *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, Bd. 41C, S. 1–2. Springer-Verlag, 1998.
DOI: 10.1007/10681727_942.
- [47] C. Müller, F. L. Redondo, M. Dennehy, A. E. Ciolino, und W. R. Tuckart. „Bismuth (III) sulfide as additive: towards better lubricity without toxicity“, in *Industrial Lubrication and Tribology*, Bd. 70, Nr. 2, S. 347–352, März 2018.
URL: <https://doi.org/10.1108/ILT-03-2017-0051>.
- [48] Sunil Kumar Kesavan. „Solid lubricants containing bismuth sulfide for use in friction lining“. US Patent, US 6228815B1, 2001
URL: <https://patents.google.com/patent/US6228815B1/en>.
- [49] K. Sathickbasha, A. S. Selvakumar, M. A. S. Balaji, und B. Surya Rajan. „The dual role of metal sulfides as lubricant and abrasive: an interface study in friction composite“, in *Materials Research Express*, Bd. 6, Nr. 4, S. 045315, Jan. 2019.
DOI: 10.1088/2053-1591/aafd5a.
- [50] A. Stadler. *Photonik der Solarzellen II: Solarzellen mit schwefelhaltigen Absorberschichten*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018.
URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-658-23026-5>.
- [51] P. Gonzalez-Rodriguez, K. J. H. van den Nieuwenhuijzen, W. Lette, D. J. Schipper, und J. E. ten Elshof. „Tribochemistry of Bismuth and Bismuth Salts for Solid Lubrication“, in *ACS Applied Materials & Interfaces*, Bd. 8, Nr. 11, S. 7601–7606, März 2016. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02541>.
- [52] B. A. Pilotti, G. Prieto, A. Juan, R. Faccio, E. Broitman, M. Dennehy und W. Tuckart. „ Bi_2S_3 and MoS_2 Soft Coatings: A Comparative Study of Their Frictional Behavior Under Different Humidity Levels, Contact Stresses, and Sliding Speeds“, in *Tribology Letters*, Feb. 2021.
URL: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-239639/v1>.
- [53] *DIN EN ISO 14917:2017-08, Thermisches Spritzen - Begriffe, Einteilung (ISO 14917:2017); Deutsche Fassung EN ISO 14917:2017*. Beuth Verlag.
URL: <https://dx.doi.org/10.31030/2588876>.
- [54] Oerlikon Metco. „Einführung Thermisches Spritzen“, in *BRO-0005.6*, Juli 2016.
URL: www.oerlikon.com/metco.

- [55] M. Fukumoto und Y. Huang. „Flattening Mechanism in Thermal Sprayed Nickel Particle Impinging on Flat Substrate Surface“, in *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 8, Nr. 3, S. 427–432, Sep. 1999.
URL: <https://doi.org/10.1361/105996399770350386>.
- [56] L. Bianchi, F. Blein, P. Lucchese, M. Vardelle, A. Vardelle, und P. Fauchais. *Effect of particle velocity and substrate temperature on alumina and zirconia splat formation*. ASM International, 1994.
URL: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:27034493.
- [57] H. J. Maier, T. Niendorf und R. Bürgel. *Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen und -beschichtungen*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-658-25314-1>.
- [58] H. D. Steffens. „Thermische Spritzverfahren“, in *Korrosion und Korrosionsschutz* von E. Kunze, S. 1963–1983. WILEY-VCH Verlag, 2001.
DOI: 10.1002/9783527625659
- [59] R. C. Dykhuizen. „Review of impact and solidification of molten thermal spray droplets“, in *Journal of Thermal Spray Technology*, Bd. 3, Nr. 4, S. 351–361, Dez. 1994. URL: <https://doi.org/10.1007/BF02658980>.
- [60] H. D. Steffens, B. Wielage, und J. Drozak. „Grenzflächenphänomene und Haftung bei thermisch gespritzten Verbundwerkstoffen“, in *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Bd. 21, Nr. 5, S. 185–194, 1990. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mawe.19900210507>.
- [61] C. Herbst. „Grundlagen des thermischen Spritzens“, in *Handbuch der thermischen Spritztechnik: Technologien - Werkstoffe – Fertigung* von E. Lugscheider und F.-W. Bach. DVS-Verlag, 2002. ISBN: 978-3-87155-186-4.
- [62] C. Hübsch, M. Erne, K. Möhwald, Fr. W. Bach, M. Bretschneider, M. Kästner, E. Reithmeier. „Optische Oberflächencharakterisierung von plasmagespritzten stochastischen Strukturen“, in *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Bd. 42, Nr. 6, S. 519–530, Juni 2011.
URL: <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.201100717>.
- [63] H. Herman. „Plasma-sprayed coatings“, in *Scientific American*, 1988, S. 112–117. URL: <https://www.jstor.org/stable/24989234>.
- [64] H. Fukunuma und N. Ohno. „Influences of Substrate Roughness and Temperature on Adhesive Strength in Thermal Spray Coatings“, in *Proceedings of Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, 2003. URL: <http://www.plasma.co.jp/pdf/2003-2.pdf>.

- [65] A. Sickinger und E. Mühlberger. „Advanced low pressure plasma application in powder metallurgy.“, in *Powder Metallurgy International*, 1992, S. 91–94.
- [66] R. B. Heimann. *Plasma spray coating: principles and applications*. Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-32050-9.
- [67] J. Bauch und R. Rosenkranz. *Physikalische Werkstoffdiagnostik: Ein Kompendium wichtiger Analytikmethoden für Ingenieure und Physiker*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53952-1>.
- [68] G. W. Ehrenstein. *Mikroskopie: Lichtmikroskopie, Polarisation, Rasterkraftmikroskopie, Floureszenzmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (Erlanger Kunststoff-Schadensanalyse)*. Hanser Verlag, 2020. ISBN: 978-3446461307.
- [69] H. Biermann und L. Krüger. *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley-VCH, 2015. ISBN: 978-3-527-33413-1.
- [70] M. Torbacke, A. K. Rudolphi, und E. Kassfeldt. *Lubricants: introduction to properties and performance*. Wiley, 2014. ISBN: 978-1-118-79974-1.
- [71] N. Yao. *Focused Ion Beam Systems: Basics and Applications*. Cambridge University Press, 2007. ISBN: 978-0-521-83199-4.
- [72] W. D. Callister und D. G. Rethwisch. *Materials science and engineering: An Introduction*. Wiley, 2011. ISBN: 978-0-470-50586-1.
- [73] R. M. Bolanz. *Grundlagen zur Röntgenbeugung und Pulverdiffraktometrie*. Onlinequelle (zugegriffen am Jan. 10, 2021). URL: http://www.mingeoch.uni-jena.de/igwminmedia/Lehre_InstrAnalytik/IA+Grundlagen+der+Pulverdiffraktometrie.pdf.
- [74] J. F. Shackelford. *Introduction to Materials Science for Engineers*, 6th Edition. Pearson/Prentice Hall, 2005. ISBN: 978-0-13-142486-9.
- [75] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, und C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019. URL: <https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8232-5>.

- [76] DIN EN 10088-3:2014-12, *Nichtrostende Stähle – Teil 3: Technische Lieferbedingungen für Halbzeug, Stäbe, Walzdraht, gezogenen Draht, Profile und Blankstahlerzeugnisse aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung; Deutsche Fassung EN 10088-3:2014*. Beuth Verlag.
URL: <https://dx.doi.org/10.31030/2102108>.
- [77] Tribotec GmbH. *Tribotec-WS 5, Technical Data Sheet*. Mai 19, 2017.
- [78] Tribotec GmbH. *Tribotec-BIS 83, Technical Data Sheet*. Mai 27, 2020.
- [79] Evonik Operations GmbH. *Aerosil R 8200 - Produktinformation*. Apr. 2021.
URL: <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-R-8200-DE.pdf>.
- [80] M. Eslamian und F. Soltani-Kordshuli. „Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films“, in *Journal of Coatings Technology and Research*, Bd. 15, Nr. 2, S. 271–280, März 2018.
URL: <https://doi.org/10.1007/s11998-017-9975-9>.
- [81] S. Hillier. „Use of an air brush to spray dry samples for X-ray powder diffraction“, in *Clay Minerals*, Bd. 34, Nr. 1, S. 127–135, März 1999.
URL: <https://doi.org/10.1180/000985599545984>.
- [82] C. E. Morstein und M. Dienwiebel. „Graphite lubrication mechanisms under high mechanical load“, in *Wear*, Bd. 477, S. 203794, Juli 2021.
URL: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203794>.
- [83] J. Faber und T. Fawcett. „The Powder Diffraction File: present and future“, in *Acta Crystallographica*, Section B, Bd. 58, Nr. 3 Part 1, S. 325–332, Juni 2002.
URL: <https://doi.org/10.1107/S0108768102003312>.
- [84] T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, und G. Nénert. „The HighScore suite“, in *Powder Diffraction*, Bd. 29, Nr. S2, S. S13–S18, 2014,
URL: <https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>.
- [85] S. N. Kabekkodu, J. Faber, und T. G. Fawcett. „New Powder Diffraction File in relational database format: advantages and data-mining capabilities.“, in *Acta crystallographica*, Section B, Structural science, Bd. 58 Pt 3 Pt 1, S. 333–7, 2002.
- [86] DIN 51834-1:2010-11, *Prüfung von Schmierstoffen - Tribologische Prüfung im translatorischen Oszillations-Prüfgerät - Teil 1: Allgemeine Arbeitsgrundlagen*. Beuth Verlag. URL: <https://dx.doi.org/10.31030/1719511>.

- [87] *DIN 51834-2:2017-05, Prüfung von Schmierstoffen - Tribologische Prüfung im translatorischen Oszillations-Prüfgerät – Teil 2: Bestimmung von Reibungs- und Verschleißmessgrößen für Schmieröle*, Beuth Verlag.
URL: <https://dx.doi.org/10.31030/2643102>.
- [88] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, und M. T. de Oliveira. „Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides“, in *Journal of Raman Spectroscopy*, Bd. 28, Nr. 11, S. 873–878, Nov. 1997.
URL: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199711\)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11%3C873::AID-JRS177%3E3.0.CO;2-B).

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schematische Darstellung eines tribologischen Systems (in Anlehnung an [5, S. E92] Bild 3)	3
Abbildung 2: Aufbau einer technischen Oberfläche[2] Abb.3.1	8
Abbildung 3: Ablaufplan zur Auswertung des Oberflächenprofils	10
Abbildung 4: Definition der Schiefe des Profils (R_{sk}) und der Verteilung [19, S. 137] Fig. 6	12
Abbildung 5: Definition der Steilheit des Profils (R_{ku}) [19, S. 137] Fig.7	13
Abbildung 6: Übergang von Flüssig- zu Feststoffschmierung in Abhängigkeit von Temperatur, Umgebungsdruck und Strahlung [4, S. 7]	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Funktionsmechanismen von Festschmierstoffen mit Schichtgitterstruktur (in Anlehnung an [24, S. 412] Figure 9.1)	19
Abbildung 8: Kristalline Struktur von Graphit [26, S. 819] Fig.1	20
Abbildung 9: Kristalline Struktur von MoS_2 (blau: Mo, gelb: S) [33]	21
Abbildung 10: Kristalline Struktur von hexagonalem WS_2 [39]	22
Abbildung 11: Die Kristallstruktur von Bi_2S_3	23
Abbildung 12: Prinzip des thermischen Spritzens [54, S. 3]	25
Abbildung 13: Einteilung der Thermischen Spritzverfahren nach kinetischer und thermischer Energie der Spritzpartikel [12, S. 423] Abb. 11.8	26
Abbildung 14: Vergleich verschiedener Beschichtungsverfahren [54, S. 5] Tabelle 1b	27
Abbildung 15: Schematische Darstellung eines Spritzteilchens [60] Abb.13	28
Abbildung 16: Schichtaufbau einer thermisch gespritzten Schicht [63]	28
Abbildung 17: Prinzipskizze des Atmosphärischen Plasmaspritzens [53, S. 14]	31
Abbildung 18: Prozessparameter beim Plasmaspritzen	32
Abbildung 19: Wechselwirkungsprodukte und Anregungsvolumen des Elektronenstrahl	35
Abbildung 20: Beugung an Netzebenen kristalliner Gitter [73]	37
Abbildung 21: Messanordnungen, Bragg-Brentano (links), Grazing incidence (rechts)	39
Abbildung 22: REM-Aufnahme des Tribotecc-WS5 Pulvers [77]	42

Abbildung 23: REM-Aufnahme des Tribotecc- BIS83 Pulvers [78].....	43
Abbildung 24: Setup Plasmaspritzen	45
Abbildung 25: Suspensionen des Tribotecc-WS5 Pulvers.....	47
Abbildung 26: Suspensionen des Tribotecc-BIS83 Pulvers.....	47
Abbildung 27: Beschichtungssetup des Airbrush-Verfahrens bestehend aus Kompressor, Pistole und Heizplatte	48
Abbildung 28: Aufbau der Prüfkammer des Tribometers gemäß DIN 51834-1 [86, S. 7] Bild 1	51
Abbildung 29: Mikroskopische Aufnahme der plasmagespritzten WS ₂ -Schicht	56
Abbildung 30: Mikroskopische Aufnahme der plasmagespritzten Bi ₂ S ₃ Schicht	56
Abbildung 31: Mikroskopische Aufnahme der Airbrush WS ₂ Schicht	57
Abbildung 32: Mikroskopische Aufnahme der Airbrush Bi ₂ S ₃ Schicht	57
Abbildung 33: Mikroskopische Aufnahme des unbeschichteten Stahlsubstrats	58
Abbildung 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer plasmagespritzten Bi ₂ S ₃ Probe (Charge1).....	59
Abbildung 35: Detailansicht des Schichtaufbaus einer plasmagespritzten Bi ₂ S ₃ Probe (Charge1).....	60
Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer plasmagespritzten WS ₂ Schicht (Charge 1).....	60
Abbildung 37: Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme einer plasmagespritzten WS ₂ Schicht (Charge 1).....	61
Abbildung 38: XRD-Diagramme für die WS ₂ Beschichtungen.....	62
Abbildung 39: XRD-Diagramme für die Bi ₂ S ₃ Beschichtungen	62
Abbildung 40: Reibdiagramm WS ₂ bei Raumtemperatur.....	66
Abbildung 41: Reibdiagramm Bi ₂ S ₃ bei Raumtemperatur.....	66
Abbildung 42: Reibdiagramm Langzeittest (40min) bei Raumtemperatur	67
Abbildung 43: Reibdiagramm WS ₂ bei 100°C.....	68
Abbildung 44: Reibdiagramm Bi ₂ S ₃ bei 100°C	69
Abbildung 45: Reibdiagramm WS ₂ bei 200°C.....	70
Abbildung 46: Reibdiagramm Bi ₂ S ₃ bei 200°C	70
Abbildung 47: Reibdiagramm Langzeittest (40min) bei 200°C	71
Abbildung 48: Gegenüberstellung der Reibkurven der Airbrush-Schichten bei RT und 200°C	72

Abbildung 49: XRD-Messungen der Airbrush-Proben vor und nach den 200°C Tests	73
Abbildung 50: Raman-Analyse des unbeschichteten Stahlsubstrats und der in den Verschleißstellen auftretenden Abriebpartikel	74
Abbildung 51: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei RT	76
Abbildung 52: Raman-Analyse des WS ₂ -Tribofilms in der Kontaktzone.....	77
Abbildung 53: Raman-Analyse des Bi ₂ S ₃ -Tribofilms in der Kontaktzone	77
Abbildung 54: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei 100°C.....	78
Abbildung 55: Gegenüberstellung der Verschleißspuren getestet bei 200°C.....	79
Abbildung 56: Gegenüberstellung der ermittelten Verschleißparameter dargestellt über die unterschiedlichen Temperaturniveaus	80

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Bezeichnung und chemische Zusammensetzung des Stahlsubstratwerkstoffs [76, S. 13]	41
Tabelle 2: Analysewerte der Wolframdisulfid-Charge	42
Tabelle 3: Analysewerte der Bismutsulfidpulvercharge	43
Tabelle 4: Beschichtungsparameter der ersten Versuchsreihe (November 2020)	44
Tabelle 5: Beschichtungsparameter der zweiten Versuchsreihe (Mai 2021)	45
Tabelle 6: Versuchsplan der tribologischen Versuche am SRV4 Testsystem	53
Tabelle 7: Rauheitsparameter der Oberflächen unterteilt nach Herstellungsverfahren	58
Tabelle 8: Quantitative Bestimmung des WS ₂ Anteils der plasmagespritzten Schichten	63
Tabelle 9: Quantitative Bestimmung des Bi ₂ S ₃ Anteils der plasmagespritzten Schichten	63
Tabelle 10: Quantitative Anteilbestimmung des Pulvers und der Airbrush-Schichten	63
Tabelle 11: Ergebnisse der EDX Messungen	64

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AE	Augerelektronen
BSE	Rückstreuelektronen
EDS	Energiedispersive Spektralanalyse
FIB	Focused Ion Beam
FS	Festschmierstoff
FSS	Festschmierstoffsystem
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SE	Sekundärelektronen
XRD	Röntgendiffraktometrie
a.u.	arbitrary unit