

Einsatzpotenzial des Hochenergiemahlens für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe

**(Vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg-Harburg
als Dissertation angenommene Arbeit)**

Einsatzpotenzial des Hochenergiemahlens für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe

**(Vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg-Harburg
als Dissertation angenommene Arbeit)**

Autor:

N. A. Eigen

(Institut für Werkstoffforschung)

Die Berichte der GKSS werden kostenlos abgegeben.
The delivery of the GKSS reports is free of charge.

Anforderungen/Requests:

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH
Bibliothek/Library
Postfach 11 60
D-21494 Geesthacht
Germany
Fax.: (49) 04152/871717

Als Manuskript vervielfältigt.
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

ISSN 0344-9629

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH · Telefon (04152)87-0
Max-Planck-Straße · D-21502 Geesthacht / Postfach 11 60 · D-21494 Geesthacht

GKSS 2004/9

Einsatzpotenzial des Hochenergiemahlens für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe

(Vom Promotionsausschuss der Technischen Universität Hamburg-Harburg als Dissertation angenommene Arbeit)

Nico Alexander Eigen

116 Seiten mit 65 Abbildungen und 9 Tabellen

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Einsatz des Hochenergiemahlens für die industrielle Herstellung nanokristalliner Werkstoffe erprobt, indem der Einfluss unterschiedlicher Mühlen und Mahlparameter auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften der resultierenden Materialien untersucht wurde. Die Arbeiten haben gezeigt, dass sich im Labormaßstab entwickelte, nanokristalline Magnesium-Legierungen als Speichermaterial für Wasserstoff unter industrienahe Herstellungsverfahren bei geringer Prozessdauer reproduzieren lassen. Außerdem führt das thermische Spritzen von optimierten, hochenergiemahlenen Pulvern zu nanokristallinen Schutzschichten, die in weiten Lastbereichen wesentlich geringeren Verschleiß gegenüber konventionellen Schichten aufweisen.

The potential of high-energy milling for the production of nanocrystalline materials

Abstract

In this work the implementation of high-energy milling in an industrial-scale production of nanocrystalline materials is evaluated by investigating the influence of the milling equipment and milling parameters on microstructures and properties of the resulting materials. The work has shown that on a laboratory scale developed nanocrystalline magnesium alloys for hydrogen storage can be reproduced on an industrial scale within short process time. Moreover, thermal spraying of optimized high-energy milled powder leads to nanocrystalline coatings, which show significantly less wear in a wide range of abrasive load as compared to conventional coatings.

Manuskripteingang in TDB: 21. Juni 2004

Inhaltsverzeichnis

1 Motivation und Vorgehensweise.....	7
2 Nanokristalline Materialien	10
2.1 Eigenschaften nanokristalliner Materialien	10
2.1.1 Wasserstoffsorption in nanokristallinen Metallen.....	10
2.1.2 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Werkstoffe	10
2.2 Anwendungsgebiete nanokristalliner Materialien	12
2.3 Herstellung nanokristalliner Werkstoffe.....	13
3 Hochenergiemahlen	17
3.1 Entstehung nanostrukturierter Gefüge und Ausbildung der Pulvermorphologie beim Hochenergiemahlen	17
3.2 Technik des Hochenergiemahlens	19
4 Experimentelle Durchführung.....	26
4.1 Ausgangsmaterialien.....	26
4.2 Hochenergiemahlen	26
4.3 Agglomeration, Sintern und Sichten.....	28
4.4 Thermisches Spritzen.....	29
4.5 Messmethoden	30
4.5.1 Partikelgrößenanalyse	30
4.5.2 Röntgenfeinstrukturanalyse.....	30
4.5.3 Rasterelektronenmikroskopie	31
4.5.4 Härteprüfungen.....	31
4.5.5 Verschleißtests.....	31
4.5.6 Wasserstoffsorptionsmessung	32
5 Mikrostrukturverfeinerung und Morphologie während des Hochenergiemahlens auf industrieähnlichem Maßstab	33
5.1 Mikrostrukturverfeinerung von MgH ₂ in der Schwingmühle.....	33
5.1.1 Mikrostruktur und Pulvermorphologie.....	33
5.1.2 Einfluss der Mahlparameter	37

5.2	Hochenergiemahlen eines Metall-Keramik-Verbundsystems.....	43
5.2.1	Ausbildung von Mikrostruktur und Pulvermorphologie bei Verwendung von 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil	43
5.2.2	Einfluss des MK:MG-Verhältnis und Vergleich zwischen Schwingmühle und Attritor	49
5.2.3	Ausbildung von Mikrostruktur und Pulvermorphologie bei Verwendung von 26 Vol.-% metallischen Phasenanteils.....	59
5.3	Diskussion	65
5.3.1	Im Mahlprozess wirksame Mechanismen.....	65
5.3.2	Einfluss von Mahlparametern auf die Verfeinerung.....	68
5.3.3	Vergleich der Mahlung im Attritor und in der Schwingmühle.....	73
5.3.4	Vergleich mit in Labormühlen erzielten Ergebnissen	74
5.3.5	Weitere Verfahrensentwicklung und technologische Anwendung.....	76
6	Thermisch gespritzte nanokristalline Verschleißschutzschichten aus hochenergiegemahlenem Metall-Keramik-Verbundpulver	79
6.1	Mikrostrukturen Vakuum-Plasma-gespritzter Schichten	80
6.2	Mikrostrukturen HVOF-gespritzter Schichten.....	84
6.3	Verschleißrelevante Eigenschaften der Schichten	86
6.4	Diskussion	88
7	Wasserstoffspeicherung in hochenergiegemahlene Magnesiumlegierungen.....	96
7.1	Wasserstoffsorptionseigenschaften von im industrienahem Maßstab hergestellten nanokristallinen Magnesiumlegierungen	96
7.2	Diskussion	100
8	Zusammenfassung.....	104
9	Literaturverzeichnis.....	106
10	Zeichenerklärung	113

1 Motivation und Vorgehensweise

Die Eigenschaften eines Werkstoffes hängen neben seiner Zusammensetzung und seinem atomaren Aufbau wesentlich von seiner Defektstruktur ab. Bedingt durch den Herstellungsprozess weist der Großteil aller Werkstoffe Korngrenzen im Abstand von einigen Mikrometern bis zu einigen Millimetern auf. Nanokristalline Materialien hingegen zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Dichte an Korngrenzen aus, wodurch sich besondere mechanische und funktionale Eigenschaften ergeben. Da das Verformungsverhalten metallischer Werkstoffe bei Raumtemperatur wesentlich durch Versetzungsbewegung bestimmt wird und diese an Korngrenzen aufgestaut werden, führt die außerordentlich hohe Korngrenzendichte nanokristalliner Werkstoffe zu einer signifikanten Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Vor allem wurden hohe Festigkeit und Härte an nanokristallinen Metallen und Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen nachgewiesen. Die gesteigerte Härte lässt sich beispielsweise für die Verbesserung der Verschleißbeständigkeit von thermisch gespritzten Schutzschichten nutzen. Das thermische Spritzen hat sich für die Beschichtung von großen Bauteilen, wie z.B. Papierwalzen, gegen Korrosion und Verschleiß bereits bewährt. Jedoch besteht hier ein hoher Bedarf nach verschleißbeständigeren Schichten, um eine höhere Standzeit der Bauteile und damit verringerte Instandhaltungskosten zu erhalten. Insbesondere soll eine hohe Verschleißfestigkeit bei korrosionsbeständigen Materialien realisiert werden. TiC-Ni-basierte Werkstoffe weisen zwar eine wesentlich höhere Korrosionsbeständigkeit im Vergleich mit herkömmlichem WC-Co auf, die Verschleißfestigkeit ist jedoch geringer. Durch die Verfeinerung der Mikrostruktur könnten die Härte, und damit die Verschleißfestigkeit gesteigert werden.

Die hohe Anzahl an Korngrenzen lässt darüber hinaus einen stark gesteigerten Anteil an Korngrenzendiffusion zu, die wesentlich schneller abläuft als die Diffusion innerhalb der Körner. So stellt sich beispielsweise eine gesteigerte Diffusionsgeschwindigkeit für Wasserstoff in nanokristallinen Metallen ein, was sich für dessen Speicherung nutzen lässt. Vor dem Hintergrund der schadstofffreien Verbrennung von Wasserstoff ist dessen Verwendung als Brennstoff für die zukünftige Energieversorgung im Automobil von besonderem Interesse. Die Speicherung ist jedoch aufgrund des geringen Siedepunkts (20,4 K) und der geringen Dichte (90 g/m^3) problematisch. Bei der Speicherung in Form von Gas oder Flüssigkeit stehen der breiten Anwendung ein hohes Volumen, hoher Druck oder hoher Energieaufwand zu Kühlung im Wege. Zusätzlich besteht aufgrund der Explosionsgefahr insbesondere bei mobilen Anwendungen ein Sicherheitsrisiko. Daher bietet die Speicherung in Form von Metallhydriden eine interessante Alternative. Der Einsatz von Magnesiumhydriden bietet z. B. aufgrund der Langzeitstabilität des Materials und der geringen Dichte des Materials eine Lösung, wobei das Material jedoch im üblichen, mikrokristallinen Zustand eine sehr geringe Sorptionskinetik aufweist. Diese kann durch die starke Verringerung der Kristallitgröße wesentlich erhöht werden, so dass nanokristallines Magnesium ein Vielfaches der Sorptionsraten gegen-

über mikrokristallinem Material ermöglicht. Der Einsatz von nanokristallinen Materialien als Wasserstoffspeicher ist zudem leicht realisierbar, da für die Konsolidierung von nanokristallinen Pulvern aufgrund der geringen mechanischen Belastung im Tank ein kaltes Pressen ausreicht, und damit ein thermisch bedingtes Kornwachstum vermieden werden kann.

Voraussetzung für die Entwicklung von Bauteilen oder Schichten mit nanokristallinem Gefüge ist die Bereitstellung ausreichender Mengen an nanokristallinem Ausgangsmaterial. Das in nanokristallinem Zustand herrschende extreme thermodynamische Ungleichgewicht stellt jedoch besondere Anforderungen an den Herstellungsprozess. Dabei gilt es zunächst ein nanokristallines Gefüge im Material zu erzeugen und dieses bei der Weiterverarbeitung zu einem Werkstück zu erhalten. Ein einfaches Verfahren für die Herstellung von Pulver mit nanokristallinem Gefüge ist das Hochenergiemahlen. Dieses Verfahren hat sich für die Erzeugung nanokristalliner Materialien auf labortechnischem Maßstab bereits bewährt. Die hierfür verwendeten Labormøhlen lassen allerdings eine großtechnische Herstellung nicht zu. Z. Zt. gibt es jedoch nur wenige Studien über den Einsatz von industrienahen Møhlen in Bezug auf eine effiziente Herstellung nanokristalliner Werkstoffe. Dies ist insbesondere auf fehlende Erkenntnisse über die komplexen Zusammenhänge zwischen den unterschiedlichen Mahlparametern und den erzielten Mikrostrukturen und Eigenschaften des nanokristallinen Materials zurückzuführen.

In dieser Arbeit wird daher untersucht, ob die Einstellung nanokristalliner Gefüge durch Hochenergiemahlen unter industrienahen Bedingungen und damit unter geringem Energie- und Zeitaufwand möglich ist, und inwieweit sich die dabei entstehenden Materialien für verbesserte Eigenschaften eines potenziellen Bauteils nutzen lassen. Dazu wird von einer industriell bereits für die Zerkleinerung erprobten Rohrschwingmøhle ausgegangen, die eine Verarbeitungsmenge von einigen Kilogramm und ein weiteres Up-scaling am gleichen Møhlentyp zulässt. Die unter verschiedenen Mahlparametern hergestellten nanokristallinen Pulver wurden in Hinblick auf ihre Mikrostruktur und Morphologie charakterisiert, wobei die möglichst rasche Einstellung einer feinen Mikrostruktur kombiniert mit einer für die Weiterverarbeitung günstigen Partikelmorphologie angestrebt wurde. Die Auswahl der Modellwerkstoffe in diesen Untersuchungen basierte auf ihren potenziellen Anwendungen als Wasserstoffspeicher und als Verschleißschutzschicht. Dabei handelt es sich zum einen um Magnesiumhydrid, das in nanokristallinem Zustand eine stark gesteigerte Sorptionskinetik aufweist und zum anderen um einen TiC-Ni-basierten Werkstoff als Modell für einen Metall-Keramik-Verbundwerkstoff, der durch eine verfeinerte Mikrostruktur verbesserte Verschleißigenschaften verspricht. Im Falle des Magnesiumhydrids wurden anschließend die Wasserstoffsorptionseigenschaften des unter unterschiedlichen Mahlparametern hergestellten nanokristallinen Materials untersucht. Im Falle des TiC-Ni-basierten Werkstoffes wurde die Verarbeitung der nanokristallinen Pulver durch thermische Spritzverfahren im Hinblick auf die Mikrostruktur-

entwicklung analysiert und die Verschleißigenschaften der auf hochenergiemahlenen Pulvern basierenden Schichten charakterisiert.

2 Nanokristalline Materialien

2.1 Eigenschaften nanokristalliner Materialien

Nanokristalline Materialien zeichnen sich durch eine Mikrostruktur mit typischen Abmessungen von unter 100 nm zwischen Kristallit- und/oder Phasengrenzen aus. Durch die wesentlich geringeren Abstände im Vergleich zu grobkristallinem Material werden die auf diesen Defekten basierenden Mechanismen wesentlich verstärkt und können wichtige Eigenschaften des Materials signifikant verändern. In der Entwicklung nanokristalliner Werkstoffe zurzeit herausragende Eigenschaften sind die stark erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen und eine stark verändertes Verformungsverhalten [1-5].

2.1.1 Wasserstoffsorption in nanokristallinen Metallen

Die Sorption von Gasen in Feststoffen wird von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt. Im Falle von MgH_2 ist dies die Aufspaltung des Wasserstoffmoleküls, die Diffusion innerhalb des Feststoffes, sowie Keimbildung und Wachstum der Hydridphase. Durch die Erhöhung der Kristallitgrenzendichte kann insbesondere die Diffusionsgeschwindigkeit im Material wesentlich erhöht werden. Gleichzeitig kann die Keimbildung auf einer größeren Oberfläche stattfinden. Eine wesentliche Steigerung der Wasserstoffsorptionseigenschaften durch Kristallitverfeinerung in Magnesium wurde erstmals 1995 von Schulz et al. festgestellt [6]. Durch Einbringen eines geeigneten Katalysators kann die Sorptionskinetik zusätzlich gesteigert werden. [7-14]. Dies wird auf die beschleunigende Wirkung bei der Aufspaltung der Wasserstoffmoleküle und der Keimbildung von MgH_2 zurückgeführt [7]. Weiterhin wird die Sorptionskinetik durch den Unterschied in der freien Enthalpie bei der Bildung des Metallhydrids beeinflusst. Sinkt die freie Enthalpie mit der Bildung, bestimmt die Differenz die treibende Kraft für die Absorption. Diese treibende Kraft steigt bei Metallhydriden mit sinkender Temperatur an. Da die Diffusionsgeschwindigkeit allgemein mit sinkender Temperatur abnimmt, lässt sich die hohe treibende Kraft bei niedrigen Temperaturen in der Regel aber nicht für eine gesteigerte Absorptionsgeschwindigkeit nutzen. An nanokristallinem Metallhydrid dagegen kann eine mit sinkender Temperatur abnehmende Absorptionsgeschwindigkeit nachgewiesen werden [15].

2.1.2 Mechanische Eigenschaften nanokristalliner Werkstoffe

Ähnlich wie bei den Sorptionseigenschaften der Metalle unterscheiden sich auch die mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen metallischen Materialien aufgrund der hohen Korngrenzfläche gegenüber dem grobkristallinen Zustand. Durch den Aufstau von Versetzungen an Korngrenzen ist eine Verformung nur unter erhöhter Fließspannung möglich. So werden an Werkstoffen mit Kristallitgrößen im Submikronbereich bei Raumtemperatur ex-

trem hohe Streckgrenzen, Druckfließspannungen und Zugfestigkeiten gemessen [16,17]. TEM-Untersuchungen verformter Werkstoffe ergaben, dass die Verformung auch bei submikronen Kristallitgrößen, neben mechanischer Zwillingsbildung, hauptsächlich durch Versetzungsgleiten getragen wird. Entsprechend zeigt sich, dass die Hall-Petch-Beziehung [18-20] auch bis zu submikroner Kristallitgröße extrapoliert werden kann:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k_m}{\sqrt{d}}, \quad \text{Gl. 1}$$

wobei σ die Streckgrenze des feinkristallinen Materials mit dem mittleren Kristallitdurchmesser d , σ_0 die Streckgrenze eines grobkristallinen Referenzmaterials und k_m eine materialabhängige Konstante sind. Diese Beziehung ist bei nanokristallinen Metallen [21,22] wie auch bei nanokristallinen intermetallischen Materialien [16] zu beobachten und ist bei diesen Werkstoffgruppen auch auf die Härte übertragbar [16,21,22]. Aufgrund der bei keramischen Materialien wesentlich höheren Aktivierungsenergie für die Versetzungsbewegung ist ein signifikanter Anstieg der Härte nicht möglich und wird auch nicht beobachtet [23]. Dagegen ergibt sich in Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen auf der Basis von WC-Co ein Härteanstieg, wenn die Partikelgröße der keramischen Phase (Hartphase) bis in den Submikronbereich verkleinert wird [24-29] (Abb. 1). An WC-Co-Legierungen mit Hartphasendurchmessern bis hinunter zu 300 nm wurde auch die Hall-Petch-Beziehung mit dem Hartphasendurchmesser als charakteristischem Kristallitdurchmesser d für die Härte verifiziert [30,31] obwohl die Härtungsmechanismen noch nicht eindeutig geklärt sind.

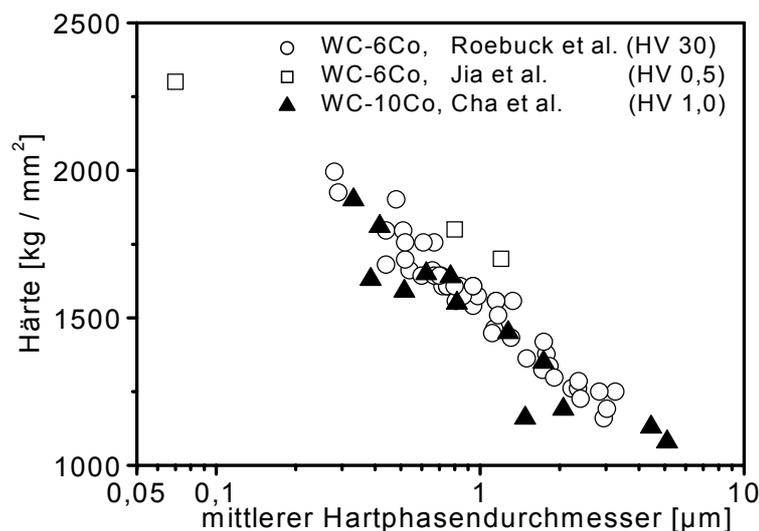


Abb. 1: Härte von Verbundwerkstoffen aus WC-XGew.-%Co in Abhängigkeit vom mittleren Hartphasendurchmesser [24,30,31].

In der Regel zeigt sich bei nanostrukturierten Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen eine geringere Neigung zur Rissbildung [25,27,28] als bei entsprechen mikrostrukturierten

Werkstoffen. Die mit der Indentationsmethode bestimmte Bruchzähigkeit K_{IC} steigt daher üblicherweise mit geringer werdender Hartphasengröße an [24,28]. TEM- und REM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass eine Rissüberbrückung auch bei nanostrukturierten Verbundwerkstoffen stattfindet [24]. Jedoch scheint die Bruchzähigkeit, wie auch in mikrostrukturierten WC-Co-Verbundwerkstoffen stark abhängig von der Phasenverteilung zu sein [32]. Entsprechend wird gelegentlich mit der Verfeinerung der Hartphasen auch ein leichter Abfall des K_{IC} -Wertes beobachtet [33]. Die höhere Härte und teilweise höhere Bruchzähigkeit nanostrukturierter WC-Co-Verbundwerkstoffe führt im Allgemeinen zu einer höheren abrasiven Verschleißbeständigkeit [24,25,28,34].

2.2 Anwendungsgebiete nanokristalliner Materialien

Eine Reihe nanokristalliner Werkstoffe wird bereits kommerziell hergestellt und vermarktet. Z. B. sind weichmagnetische dünne Filme, die durch Kristallisation aus amorphen, durch PVD hergestellten Materialien gewonnen werden, bereits kommerziell erhältlich [35]. Verbesserte mechanische Eigenschaften werden beispielsweise bei elektrolytisch abgeschiedenem Nickel genutzt. Bei der elektrolytischen Abscheidung mit pulsierendem Strom ist die Kristallitgröße stark abhängig von der Pulsfrequenz und der Zusammensetzung des Elektrolyten. Bei geeigneter Wahl dieser Parameter konnten in Nickelschichten auf einem Stahlsubstrat beispielsweise eine durchschnittliche Kristallitgröße von 13nm eingestellt werden. Die hohe Härte der nanokristallinen Schicht mit homogener Kornverteilung [36], gepaart mit der guten Korrosionsbeständigkeit des Nickels hat zur Anwendung als Verschleiß- und Korrosionsschutzschicht geführt [35,36]. Ebenfalls industriell gefertigt werden nanokristalline Nickelschichten, die durch außerstromlose Abscheidung hergestellt werden. Durch geringe Zusätze z. B. an Phosphor kann die Mikrostruktur bis zu Temperaturen von über 600 K stabilisiert werden [37].

Zukünftig sind weitere Anwendungen für nanokristalline Materialien denkbar, die z. B. die hohe Zugfestigkeit von Aluminiumlegierungen ausnutzen, die durch die schnelle Abkühlung einer Aluminiumschmelze hergestellt werden können. Mit Zusatzstoffen von seltenen Erden und Übergangsmetallen wurde hier eine außerordentlich hohe Zugfestigkeit gemessen. Jedoch ist die Herstellung kostenaufwendig, da hierzu ein hoher apparatetechnischer Aufwand erforderlich ist (siehe folgendes Kapitel). Nanostrukturierte Metall-Keramik-Verbundmaterialien für Schneidplättchen mit hohen Standzeiten sind ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet. Solche wurden bereits durch Sprühtrocknen und Sintern submikroner Partikel, sowie nach dem Spray-Conversion-Verfahren (siehe folgendes Kapitel) auf der Basis von WC-Co, probeweise hergestellt [33,38,39]. Neben Werkzeugen für die Zerspanung besitzt nanostrukturiertes Metall-Keramik-Verbundmaterial vor allem als Verschleißschutzschicht ein hohes Anwendungspotenzial. Bisher werden hierfür überwiegend mikrokristallines WC-Co,

TiC-Ni oder Cr_3C_2 -NiCr eingesetzt, wobei die Korrosionsbeständigkeit der auf Ni-Matrix basierenden Werkstoffe höher ist. Die Verschleißbeständigkeit von TiC-Ni- und Cr_3C_2 -NiCr-Schichten ist jedoch wesentlich geringer als die von WC-Co [40]. Ein verbessertes Abriebverhalten von korrosionsbeständigeren Verbundwerkstoffen aufgrund einer nanoskaligen Mikrostruktur hätte eine starke Erweiterung des Anwendungsfeldes zur Folge. Darüber hinaus haben nanokristalline Metalle für die Wasserstoffspeicherung ein großes Einsatzpotenzial als stationärer und als mobiler Speicher [41].

2.3 Herstellung nanokristalliner Werkstoffe

Für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe existiert eine Vielzahl von Methoden. Im Wesentlichen lassen sich drei Arten unterscheiden:

- Gewinnung aus der Dampfphase (z. B. die Inertgas-Kondensation, das Sputtern);
- Gewinnung aus der flüssigen Phase (z. B. das schnelle Abkühlen aus dem schmelzflüssigen Zustand, nass-chemische Verfahren, die elektrolytische und außenstromlose Abscheidung);
- Gewinnung aus dem festen Zustand (z. B. das Hochenergiemahlen, die Kristallisation amorpher Materialien).

Die Inertgas-Kondensation wird schon seit Ende der dreißiger Jahre untersucht und war in den sechziger Jahren Gegenstand umfangreicher Forschungsprogramme [42]. Kern des Verfahrens sind die Keimbildung und das Wachstum eines verdampften Materials aus einem Inertgas und die anschließende Abscheidung auf einem Substrat. Durch den Gasdruck, die Gasführung sowie durch die Substrateigenschaften lassen sich Kristallitgrößen und die Porosität des entstehenden Produktes beeinflussen. Dieses Verfahren ist jedoch wegen des hohen Energieaufwandes relativ kostenaufwendig. Außerdem führt bei metallischen Werkstoffen die hohe Metall/Gas-Grenzfläche zu starker Kontamination des Produktes durch Sauerstoff. Durch das Ablösen der sich auf dem Substrat bildenden Keime durch einen Abstreifmechanismus können auch nanoskaligen Pulverpartikel hergestellt werden. In dieser Modifikation wird die Inert-Gas-Kondensation deshalb in technischem Maßstab im Wesentlichen für die Herstellung nanoskaliger keramischer Pulver verwendet.

Eine für die Herstellung von nanokristallinen Materialien ausreichend schnelle Abkühlung von Schmelzen wird durch Spritzen einer Schmelze auf ein kühles Substrat oder durch Verdüsung erreicht. Die Bildung der nanokristallinen Gefüge beruht hier im Wesentlichen auf der hohen Keimbildungszahl, hervorgerufen durch eine hohe Unterkühlung der Schmelze. Um einen kontinuierlichen Materialfluss zu realisieren, wird beim Melt-Spinning-Verfahren die Schmelze auf ein rotierendes, gekühltes Rad gespritzt. Das Material löst sich als dünner Film von diesem Rad ab. Die Dicke des auf das Rad aufgetragenen Flüssigkeitsfilmes beeinflusst

stark die Abkühlgeschwindigkeit. Daher ist dieses Verfahren auf die Herstellung dünner Bänder beschränkt. Im Gegensatz dazu lassen sich durch Verdüsung Pulver mit nanokristallinem Gefüge herstellen, die durch Heiß-Isostatisches-Pressen zu kompakten Bauteilen verarbeitet werden können. Bei der Verdüsung wird die Schmelze durch eine Düse in einen Strahl umgewandelt, der durch einen Inertgasstrom in kleine Tröpfchen zerstäubt wird. Die schnelle Wärmeabfuhr erfolgt über die hohe Oberfläche der Tröpfchen in das kontinuierlich zugeführte Inertgas. Die Herstellung nanokristalliner Gefüge über die flüssige Phase erfordert jedoch das Bilden einer homogenen Schmelze. Daher wird dieses Verfahren vorwiegend für metallische Materialien verwendet.

Ein nass-chemisches Verfahren, das sich besonders zur Herstellung von WC-Co Kompositwerkstoffen mit WC-Partikeln <100 nm eignet, ist das Spray-Conversion-Verfahren, bei dem die Komponenten in Form von Salzen vorliegen müssen [36,39]. Die feine Verteilung der Komponenten wird durch schnelles Ausscheiden der Substanzen aus einer gemeinsamen wässrigen Lösung erreicht. Die für die Ausscheidung erforderliche schnelle Trocknung wird in einem Sprühtrockner realisiert. Um die resultierenden salzförmigen Stoffe in die gewünschten Metalle oder Keramiken umzuwandeln, werden die Pulver anschließend pyrolysiert, reduziert bzw. carburisiert. Diese Reaktionen finden in einem Fließbettreaktor statt, da hierbei ein sehr homogener Wärmeeintrag stattfindet und die unerwünschte Vergrößerung der Mikrostruktur kontrolliert werden kann. Aufgrund der Notwendigkeit von löslichen Ausgangsstoffen ist die Übertragung dieses Verfahrens auf neue Materialien jedoch problematisch. Kritisch in Bezug auf die Verarbeitung im Fließbettreaktor ist auch die Einstellung geeigneter Partikelmorphologien während des Sprühtrocknens.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Vorpulver, das die Verarbeitung einer Vielzahl von Werkstoffkombinationen ermöglicht, ist das Hochenergiemahlen. Da dieses Verfahren Thema der vorliegenden Arbeit ist, wird es in Kapitel 3 detailliert beschrieben.

Kritisch bei der Verarbeitung nanokristalliner Materialien ist die Vergrößerung der Mikrostruktur, da durch die hohe Grenzflächenenergie hohe treibende Kräfte für Kornwachstum und Ostwald-Reifung gegeben sind. Einfache theoretische Betrachtungen führen zu einer Proportionalität zwischen der Kornwachstumsrate und dem inversen Krümmungsradius der Korngrenze. Dies führt zu einem Kornwachstum gemäß:

$$d^m - d_0^m = k_K t, \quad \text{Gl. 2}$$

wobei d_0 die Kristallitgröße zur Zeit $t = 0$, d die Kristallitgröße zur Zeit t und m den Wachstumsexponenten bezeichnen. Für den Kornwachstumsparameter k_K kann ein Arrheniusansatz der Form

$$k_K = k_{K0} e^{\left(-\frac{Q_{KW}}{RT}\right)} \quad \text{Gl. 3}$$

gewählt werden, wobei Q_{KW} die Aktivierungsenergie für das Kornwachstum, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur bezeichnen. Für reine Metalle kann $m = 2$ gesetzt werden. Durch Verunreinigungen in Form von Fremdatomen und Poren wird m jedoch meistens größer. Bei mehrphasigen Legierungen wird die Gefügevergrößerung einer Phase von Teilchen der weiteren Phase behindert. So findet nach Zener stetiges Kornwachstum nur so lange statt, bis eine bestimmte maximale Korngröße d_{\max} erreicht wird [43]. Es gilt die Beziehung:

$$d_{\max} = \frac{2d_{HP}}{3f} \quad \text{Gl. 4}$$

Mit d_{HP} wird der Durchmesser von Dispersoiden einer zweiten Phase (Hartphase) bezeichnet, f steht für deren Volumenanteil. Gleichung 4 geht von einer statistischen Verteilung der Hartphasenteilchen aus. Tatsächlich können Hartphasenteilchen jedoch wesentlich effektiver dem Wachstum entgegen wirken, wenn sie überwiegend entlang der Korngrenzen der Matrixphase angeordnet sind. Die rücktreibende Kraft ist in diesem Fall stärker als die von Zener angenommen, was zu einer deutlich geringeren Matrixkorngröße D_{\max} führt. Für Abweichungen von einer statistischen Verteilung wird von Hellmann et al. ein entsprechend korrigierter Ansatz vorgeschlagen [44]. Liegen die Partikel vorwiegend an den Korngrenzen, so kann daraus folgender Zusammenhang abgeleitet werden [45]:

$$d_{\max} = 1,817 \frac{d_{HP}}{\sqrt[3]{f}} \quad \text{Gl. 5}$$

Bei den Gleichungen 4 und 5 ist zu berücksichtigen, dass sich die Teilchen bei der Wärmebehandlung vergrößern und somit d_{\max} nur eine untere Grenze angibt. Eine solche hemmende Wirkung auf das Kornwachstum lässt sich auch bei nanokristallinem Material für den Erhalt der feinen Mikrostruktur einsetzen. An nanokristallinem Eisen zeigte sich, dass durch die Zugabe von Al das Kornwachstum beim Kompaktieren stark eingeschränkt wird [46]. Zusätze von VC, TaC und Cr_3C_2 bewährten sich bei nanostrukturiertem WC-Co, welches durch das Spray-Conversion-Verfahren hergestellt wurde, als wirkungsvolle Wachstumshemmer gegen die Vergrößerung der Karbidteilchen durch Ostwaldreifung während des Heiß-Isostatischen-Pressens [30,33].

Beim thermischen Spritzen ist aufgrund des komplexen Temperaturverlaufs und eventueller Phasenumwandlungen eine Abschätzung des Kornwachstums und der Ostwaldreifung von

nanokristallinen Pulvern schwierig. Bei diesem Verfahren wirkt die hohe Temperatur der kurzen Wärmeeinwirkdauer entgegen. Trotz einer Flugdauer der Partikel in der Größenordnung von einer Millisekunde wird das Pulvermaterial teilweise aufgeschmolzen. Untersuchungen mit reinem Nickel ergaben, dass kleinere Pulverpartikel ($d_{50} < 20 \mu\text{m}$) beim HVOF-Spritzen bis über den Schmelzpunkt aufgeheizt werden, während die Temperatur größerer Fraktionen weit unter der Schmelztemperatur bleibt [46]. Entsprechend kann es während des thermischen Spritzens oder während der Abkühlung auf dem Substrat zur Vergrößerung des nanokristallinen Gefüges kommen. TEM-Untersuchungen von nanokristallinen Pulvern und den resultierenden Schichten zeigen jedoch, dass nanoskalige Gefüge während des Spritzprozesses durch das HVOF-Verfahren weitgehend erhalten bleiben können. Es findet lediglich eine leichte Kornvergrößerung statt [47-49]. Auch beim VPS-Verfahren, bei dem wesentlich höhere Temperaturen auftreten können, zeigen TEM-Aufnahmen von Schichten aus nanokristallinen Pulvern auf WC-Co- und TiC-Ni-Basis nanokristalline und amorphe Bereiche [50]. Lokal kommt es aber zu erheblicher Kornvergrößerung [47]. Das Kornwachstum kann jedoch durch Kühlen des Substrates [27] oder durch Legierungszusätze eingeschränkt werden [30].

3 Hochenergiemahlen

3.1 Entstehung nanostrukturierter Gefüge und Ausbildung der Pulvermorphologie beim Hochenergiemahlen

Erste Versuche mit Hilfe des Hochenergiemahlens wurden für die Herstellung von oxid-partikelverstärkten Superlegierungen durchgeführt [51]. Der Prozess ist gekennzeichnet durch stetiges Verformen, Aufbrechen und Kaltverschweißen von Pulverpartikeln [51]. Durch TEM-Untersuchungen wurden die Entstehungsmechanismen von nanoskaligen Kristalliten vor allem an Metallen untersucht [52-54]. Fecht et al. unterscheidet beispielsweise die folgenden Stadien [52]:

1. Verformungsbedingte Anordnung von Versetzungszellen in Gleitbändern;
2. Aufstau von Versetzungen, Rekombination zu Kleinwinkelkorngrenzen;
3. Wahllose Ausrichtung der Kristallite, eventuell durch Korngrenzengleiten.

Die wahllose Ausrichtung der Kristallite im dritten Stadium ist auch durch dynamische Rekristallisation zu erklären. Hierauf deutet auch ein bei einigen Materialien beobachteter starker Abfall der inneren Spannungen im dritten Stadium hin (siehe nächsten Abschnitt). Zudem gibt es Hinweise auf weitere Mechanismen der Kristallitverfeinerung. He et al. schließen aus TEM-Dunkelfeldaufnahmen von Bruchstücken aus länglichen Kristalliten, dass diese aufgrund von Ermüdung bei der Beanspruchung in beliebige Richtungen brechen [55]. Guerrero-Paz et al. dagegen sehen die Ursache für die Korngrenzenbildung im Aufbrechen und Kaltverschweißen der Pulverpartikel [56]. Dass nicht nur durch Versetzungen bestimmte Mechanismen zur Korngrenzenbildung beim Hochenergiemahlen beitragen, kann auch durch Beispiele belegt werden, in denen Stoffe verfeinert werden, in denen eine Versetzungsbewegung schwer vorstellbar ist. So wird die Verfeinerung von Kristalliten durch den Mahlprozess bis hin zu Abmessungen von einigen Nanometern auch z.B. bei Al_2O_3 beobachtet, dessen Mikrostruktur mit lokal strukturierten Bereichen in breiten, amorphen Korngrenzen beschrieben wird [57]. In MgH_2 wurden nach dem Mahlen ebenfalls nanoskalige Kristallite röntgenographisch [58-60], sowie durch TEM-Untersuchungen [59] nachgewiesen.

Die in TEM-Untersuchungen beobachteten Mikrostrukturen in unterschiedlichen Mahlstadien spiegeln sich in den inneren Spannungen auf atomarer Ebene des Materials wieder. Zunächst bleibt die gemittelte innere Spannung mit ansteigender Mahldauer nahezu konstant. Danach ist durch den Aufstau von Versetzungen ein starker Anstieg zu beobachten [53,54]. Der zunächst konstante Verlauf der inneren Spannungen konnte allerdings häufig aufgrund der Wahl zu großer Mahldauern nicht nachgewiesen werden [46]. Zudem zeigt sich an einigen Materialien, wie z. B. an hexagonalem Magnesium auch schon bei sehr geringen Mahldauern ein An-

stieg der inneren Spannungen. Die maximal erreichbare innere Spannung steigt mit sinkender Schmelztemperatur des Materials an [2,61]. In vielen kfz-Metallen erreichen die inneren Spannungen für die minimale Kristallitgröße ein Maximum [62], während in Untersuchungen an AlRu beispielsweise ein Abfall der inneren Spannungen zur Endkristallitgröße hin stattfindet [2].

Die Bildung einer Endkristallitgröße beim Hochenergiemahlen lässt sich durch das dynamische Gleichgewicht aus den oben beschriebenen Mechanismen zur Korngrenzenbildung und Kornwachstum erklären. Die Neigung zum Kornwachstum beim Hochenergiemahlen wurde z. B. durch Experimente von Morup et al. an Hämatit und Zinksulfid mit unterschiedlichen Ausgangskristallitgrößen demonstriert [63]: Beim Hochenergiemahlen von Ausgangsmaterial, das die beim Verfeinern üblicherweise entstehende Endkristallitgröße unterschritt, wurde eine Steigerung der Kristallitgröße bis zu diesem Endwert beobachtet. Infolge des Kornwachstums beim Hochenergiemahlen hat die im Prozess eingestellte Temperatur daher auch einen steigenden Einfluss auf die Endkristallitgröße [2]. Entsprechend ist die minimale Kristallitgröße auch stark stoffabhängig. Tendenziell nimmt sie bei kfz-Metallen mit steigender Schmelztemperatur ab und ist bei hdp-Metallen wesentlich größer als bei krz- oder kfz-Metallen [2,62]. Während die Endkristallitgrößen von hochschmelzenden Metallen in der Größenordnung von 5-10 nm liegen, weisen Aluminium und Magnesium Endkristallitgrößen in der Größenordnung von etwa 40 nm auf [61]. Gegenüber dem Einfluss der Temperatur relativ zur Schmelztemperatur des Materials wird in vielen labortechnischen Untersuchungen nur ein geringer Einfluss der Mahlenergie auf die Endkristallitgröße festgestellt [2]. Andererseits führt beispielsweise eine starke Erhöhung der Mahlenergie durch Benutzung von Mahlkörpern höherer Dichte in der Planetenkugelmühle am System V-Si zu signifikant feineren Kristallitgrößen [64].

Durch gleichzeitiges Mahlen zweier duktiler Materialien entstehen lamellenförmige Zwei-Phasen-Verbunde, deren Lamellenabmessungen sich mit der Mahldauer verringern [65-68]. Die Bildung nanoskaliger Kristallite beginnt an den Grenzflächen. Durch Interdiffusion der beiden Phasen kann es dabei auch zur Legierungsbildung kommen (mechanisches Legieren). Durch gemeinsames Mahlen eines harten Materials mit einem duktilen entstehen Einlagerungen der Hartphase in einer duktilen Matrix [51,69-72]. Dabei kommt es mit der Mahldauer zu einer stetigen Verringerung der Korngröße der Hartphase und der Matrix. Die Verfeinerungsrate des Gefüges ist dabei wenig abhängig vom Hartphasenanteil. Es zeigte sich lediglich beim Mahlen von Eisen mit mittels Sol-Gel-Technik hergestelltem Al_2O_3 mit variierten Hartphasenanteilen, dass die Endkristallitgröße mit höherem Hartphasenanteil tendentiell geringer ist [71]. Teilweise wird auch eine kontinuierliche Verkleinerung der Hartphaseneinlagerungen mit der Mahldauer beobachtet [69]. Die Mikrostrukturverfeinerung hängt auch stark vom Verformungsverhalten der duktilen Phase ab. Das Hochenergiemahlen

von Hartphasenpartikeln zusammen mit NiAl ergab z.B., dass Partikel nicht eingebettet, sondern nur relativ lose angebunden werden, wobei nur eine geringe Verfeinerung der Mikrostruktur stattfindet [73]. Durch die Verwendung von kleineren Ausgangspartikeln konnten feinere Mikrostrukturen eingestellt werden [70].

Die Ausbildung der Partikelgröße im Mahlprozess wird von den mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflusst. Bei hoher Duktilität der verwendeten Materialien werden Partikel kaltverschweißt, was zu Partikelgrößen von mehreren Millimetern führen kann [66]. Eine Änderung in den mechanischen Eigenschaften, beispielsweise durch Reaktion zweier Komponenten, kann zu einer spontanen Änderung der Partikelgröße führen [66]. Beim gemeinsamen Mahlen einer harten Phase mit einer duktilen kann es, abhängig vom Hartphasengehalt, zu einer Vergrößerung oder einer Verringerung der mittleren Partikelgröße mit der Mahldauer kommen. Gärtner et al. zeigt beispielsweise an Ti(C,N) 50Vol.-% Ni, dass der mittlere volumetrische Partikeldurchmesser d_{50} mit der Mahldauer stark ansteigt [74], während He et al. bei der Mahlung von Cr_3C_2 -25Vol.-%NiCr beobachten, dass der mittlere volumetrische Partikeldurchmesser d_{50} mit der Mahldauer kontinuierlich sinkt [55]. Die wenigen existierenden Untersuchungen von Partikelgrößenverteilungen an gemahlenem Metall-Keramik-Verbundwerkstoff zeigen eine bimodale Verteilung [73,75]. Der Energieeintrag kann einen starken Einfluss auf die Pulvermorphologie haben. So zeigte z. B. der Vergleich von Pulvermorphologien, erzeugt durch eine Mühle mit geringem Energieeintrag eine stark überproportionale Verlängerung der Mahldauer gegenüber der Mühle mit höherem Energieeintrag, um gleiche Partikelmorphologien zu erhalten [51]. Dies wird auf die beim Kaltverschweißen benötigte Energie zurückgeführt [51].

3.2 Technik des Hochenergiemahlens

Obwohl, wie im vorherigen Kapitel beschrieben, in bisherigen Untersuchungen nur ein geringer Einfluss der Mahlenergie auf die Endkristallitgröße festgestellt wurde, kann die Verwendung von unterschiedlichen Mahlverfahren dazu führen, dass eine Verfeinerung der Mikrostruktur gar nicht oder nur nach sehr langen Prozessdauern stattfindet [51,76]. Im Hinblick auf die Auswahl eines Verfahrens für die Kristallitverfeinerung im technischen Großmaßstab werden die hier derzeit im Einsatz befindlichen Mühlentypen gegenübergestellt.

Da für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe ein hoher Verformungsgrad des Mahlgutes notwendig ist (Kap 3.1), ist bei der Auswahl eines Mühlentyps kritisch, welche Energie für die Verformung bereitgestellt werden kann. Die Verformungsenergie e_{verf} errechnet sich aus der auf das Mahlgut wirkenden Kraft und dem dabei zurückgelegten Verformungsweg:

$$e_{\text{verf}} = \int F(s)ds \quad \text{Gl. 6}$$

Dabei stellt $F(s)$ den Kraftverlauf über dem Verformungsweg s dar und wird maßgeblich durch die Krafteinleitung durch das Mahlwerkzeug bestimmt. I. a. werden die in Abb. 2 veranschaulichten Krafteinleitungsarten unterschieden [77,78]:

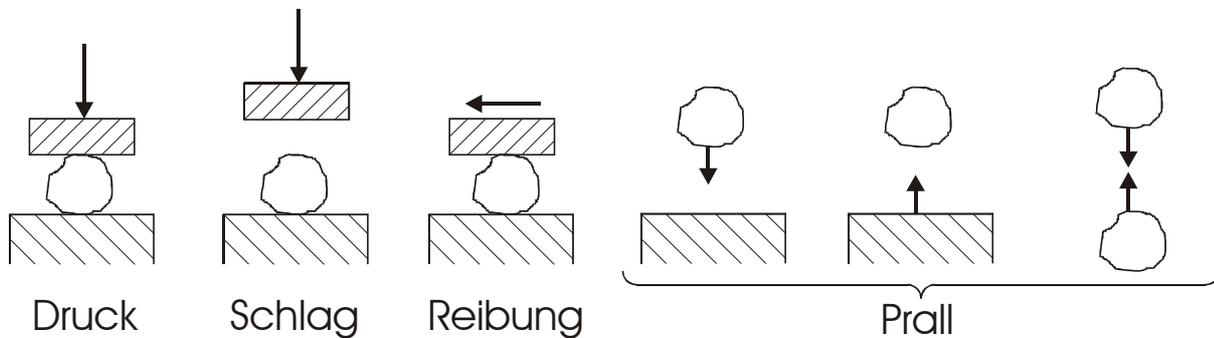


Abb. 2: Veranschaulichung der üblicherweise unterschiedenen Krafteinleitungsarten [77,78].

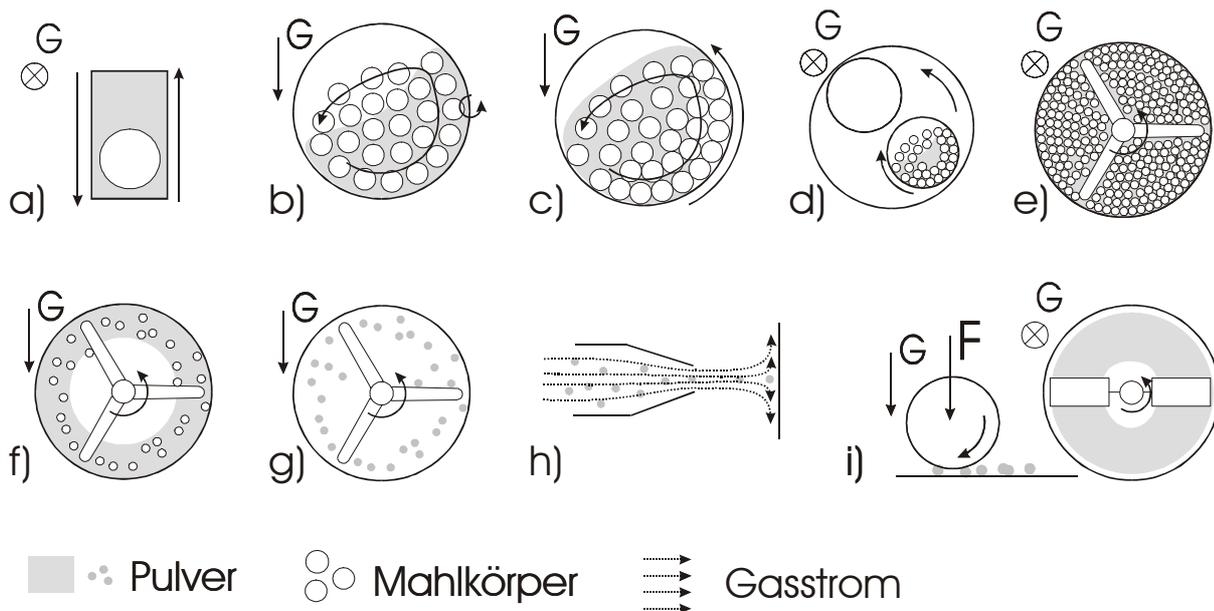


Abb. 3: Schematische Darstellung der Funktionsweise von Mühlen, die bisher für Hochenergiemahlversuche eingesetzt wurden: a) Shaker-Mühle, b) Rohrschwingmühle, c) Schwerkraftmühle (Trommelmühle), d) Planetenkugelmühle, e) horizontaler Attritor, f) vertikaler Attritor, g) Stiftmühle (Desintegrator), h) Strahlmühle, i) Wälzmühle. F = aufgebrachte Kraft, G = Gravitationskraft.

Aufgrund der komplexen Funktionsweise der in Industrie und Forschung eingesetzten Mühlen überlagern sich die Krafteinleitungsarten meistens, so dass eine eindeutige Zuordnung schwer möglich ist. In Abb. 3 ist die Funktionsweise typischer Mühlenbauformen in deren für das Hochenergiemahlen interessanten Betriebszustand schematisch abgebildet. Dabei handelt es

sich um Mühlentypen in denen ein hoher Energieeintrag aufgrund von hohen Aufprallgeschwindigkeiten oder hoher Kraftereinwirkung auf das Mahlgut zu erwarten ist.

In den meisten Mühlen werden Mahlkörper von einem Mahlbehälter in Bewegung gesetzt, in dem sich Mahlgut und Mahlkörper befinden (Abb. 3a-d). Durch die Kollision der Mahlkörper mit der Behälterwand oder mit weiteren Mahlkörpern findet dabei vorwiegend eine schlagende Kraftereinleitung in das dazwischen befindliche Mahlgut statt. Bei der Shaker-Mühle (a) geschieht dies durch eine fast lineare Schwingbewegung des Mahlbehälters, bei der meist nur eine Kugel in Bewegung gesetzt wird. Durch eine kleine Baugröße bedingt, können hier hohe Stoßgeschwindigkeiten bei hoher Stoßfrequenz und damit ein hoher Energieeintrag in das Mahlgut realisiert werden. In größerer Bauweise wird das Prinzip der Schwingbewegung in Rohrschwingmühlen (b) umgesetzt, in denen der rohrförmige Mahlbehälter ein Kollektiv von Mahlkörpern durch eine rotierende Schwingung in Bewegung versetzt. Die rotierende Schwingung führt dabei gleichzeitig zu einer langsamen Rotation des Mahlkörperkollektivs, was eine zusätzliche Durchmischung des Mahlguts bewirkt [79,80]. Bei Schwerkraftmühlen (c) rotiert der Mahlbehälter um seine Mittelachse. In einem mittleren Drehzahlbereich hebt ein großer Teil der Mahlkörper ab, und trifft unter Einwirkung der Schwerkraft auf die gegenüberliegende Behälterwand auf. Die auftretenden Stoßgeschwindigkeiten und realisierbaren Mahlkörpermassen steigen mit dem Durchmesser des Mahlbehälters an, so dass kleine Mühlen nur geringen Energieeintrag in das Mahlgut aufweisen. Bei der Planetenkugelmühle (d) drehen sich meist mehrere Mahlbehälter mit der Winkelgeschwindigkeit ω auf einem Teller, der mit der Winkelgeschwindigkeit Ω gegenläufig rotiert. Hierdurch können wesentlich höhere Mahlkörpergeschwindigkeiten als bei Schwerkraftmühlen realisiert werden. In Attritoren (e und f) werden die Mahlkörper durch einen rotierenden Rührarm in Bewegung gesetzt. Ein Attritor mit vertikaler Welle (e) wurde zuerst von Szegvari 1928 vorgestellt [81]. Hier wird das Kugelbett von der Schwerkraft nach unten und durch die Fliehkräfte nach außen an die Behälterwand gedrückt, so dass die Kugeln sich ständig berühren. Die Kraftereinleitung in das dazwischen liegende Mahlgut geschieht daher vorwiegend durch Reibung und Druck. Bei Attritoren mit horizontaler Welle (f) werden die Mahlkörper und das Mahlgut von dem Rührarm auf eine Kreisbahn mit einer horizontalen Mittelachse gebracht. Kinematographische Aufnahmen zeigen, dass ähnlich wie bei Schwerkraftmühlen in einem mittleren Drehzahlbereich die Mahlkörper fast das ganze Mahlbehältervolumen durchkreuzen [82]. Bei diesem Mühlentyp werden schon bei kleinen Behälterdurchmessern wesentlich größere Stoßgeschwindigkeiten als bei Schwerkraftmühlen erreicht. Da hier die Bewegung der Mahlkörper durch Stöße mit dem Rührarm und der Behälterwand aufrechterhalten wird, ist im Gegensatz zu vertikalen Attritoren vorwiegend eine schlagende Beanspruchung vorherrschend. Weitere Möglichkeiten, hohe Auftreffgeschwindigkeiten zu erzielen, bieten Stiftmühlen (g) und Strahlmühlen (h). In Stiftmühlen überträgt ein bei hohen Drehzahlen betriebener Rührarm die Kräfte direkt auf das Mahlgut. In

Strahlmühlen beschleunigt ein Gasstrom das Mahlgut gegen eine harte Wand oder gegen weitere Mahlgut-Ströme (Gegenstrahlmühle). In diesen Mühltypen (g und h) wird Krafteinleitung durch Prallbeanspruchung realisiert. Eine Druckbelastung herrscht dagegen in Wälzmühlen (i) vor, in denen die Kraft durch Abrollen von Walzen oder Kugeln auf ein Mahlgutbett eingetragen wird.

Obwohl das Mahlgut bei Prallbeanspruchung mit sehr hohen Geschwindigkeiten beansprucht wird, weist es nach der Mahlung mit einer Stiftmühle oder einer Strahlmühle nur eine geringfügig verfeinerte Mikrostruktur auf [83,84]. Dies wird dadurch erklärt, dass Mahlgutpartikel beim Prall bevorzugt brechen und dadurch eine Verformung verhindert wird. Eine hohe Verformung der Mahlgutpartikel kann dagegen vor allem in Mühlen erreicht werden, die Schlagbeanspruchung aufbringen, d. h. bei horizontalen Attritoren, Schwingmühlen, Planetenkugelmühlen sowie bei Schwerkraftmühlen. Insbesondere an Planetenkugelmühlen [9,76,85-87] oder Shaker-Mühlen [13,88] wurde eine schnelle Verfeinerung der Mikrostruktur nachgewiesen. Diese ausschließlich im Labormaßstab eingesetzten Apparate zeichnen sich durch eine schnelle Kristallitverfeinerung und schnelle Mischung der Phasen aus. Im industriellen Einsatz, z. B. für die Herstellung von hartmagnetischen Legierungen, werden Schwerkraftmühlen eingesetzt [2,3,82,84]. Die relativ geringe Mahlkörpergeschwindigkeit und die geringen Frequenz der Stöße führt jedoch zu sehr langen Mahldauern [2,51] und größeren Endkristallitgrößen als in den zuvor genannten labortechnischen Mühlen [2]. Die ebenfalls für großen Chargen (bis 400 kg) einsetzbaren horizontalen Attritormühlen eignen sich dagegen für die rasche Herstellung von sehr feinkristallinen Mikrostrukturen [82,84,89,90]. In Rohrschwingmühlen, die bis 1 t Mahlgut verarbeiten können, konnte ebenfalls eine schnelle Verfeinerung der Mikrostruktur erzielt werden [83,84,91].

Erkenntnisse über den Einfluss unterschiedlicher Parameter in Mühlen mit losen Mahlkörpern sind nur durch ein vertieftes Verständnis über deren Wirkungsweise und damit durch eine genaue Analyse der Stoßvorgänge, d. h. der für die Verformung eingebrachten Energie e_{verf} möglich. Bei der Schlagbeanspruchung durch einen Mahlkörper der eine starre Wand trifft kann eine Abschätzung der in das Pulver eingebrachten Stoßenergie aus der kinetischen Energie der Mahlkörper e_{bew} erfolgen:

$$e_{\text{verf}} = k_{\text{St}} \cdot e_{\text{bew}} \quad \text{Gl. 7}$$

wobei die Konstante k_{St} von der Elastizität des Stoßes abhängt und Werte von 0-1 annehmen kann. Für den vollelastischen Stoß ist $k_{\text{St}} = 0$, d. h. es wird keine Verformung oder Bruch erreicht, während beim vollplastischen Stoß ($k_{\text{St}} = 1$) die gesamte Bewegungsenergie in Verformungsenergie umgesetzt wird. Versuche zur Bestimmung von k_{St} wurden z. B. von Magini et al. unternommen [85]. Danach werden bei Stößen mit Mahlgut Werte nahe von 1 erreicht.

Die Bewegungsenergie der Mahlkörper hängt von der Funktionsweise und damit von der Krafteinleitungsart der Mühle ab. Im Falle von frei beweglichen Mahlkörpern kann die Bewegungsenergie eines Mahlkörpers beschrieben werden durch:

$$e_{bew} = \frac{1}{2} m_{MK} \cdot w_{MK}^2 \quad \text{Gl. 8}$$

wobei m_{MK} die Masse eines Mahlkörpers und w_{MK} dessen Geschwindigkeit bezeichnen. Demnach führen Mahlkörper mit einer großen Masse und hoher Geschwindigkeit zu höherer Stoßenergie. Die Fläche, die beim Aufprall Druck auf das Pulver ausübt, kann mit Hilfe der Approximation der Hertz'schen Kollision abgeschätzt werden [85,86]. Mit Hilfe dieser Annahmen kann die Energie berechnet werden, die in einer Mühle von den Mahlkörpern auf das Pulver übertragen wird, wenn die Geschwindigkeiten der Mahlkörper bekannt sind. Diese sind von der Bauweise und der Funktionsweise der Mühle abhängig.

Bei der Planetenkugelmühle lässt sich die Geschwindigkeit w_{MK} durch

$$w_{MK} = k_{Tr} \cdot \Omega \cdot R_T \quad \text{Gl. 9}$$

berechnen [85]. Dabei ist Ω die Winkelgeschwindigkeit des Tellers mit dem Radius R_T . Der Faktor k_{Tr} hängt von der Geometrie sowie vom Drehzahlverhältnis ω/Ω der Mühle ab, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit der Mahlgefäße angibt.

Bei dem horizontalen Attritor erfolgt die Beschleunigung der Mahlkörper durch Stöße des Rührarms, dessen maximale Geschwindigkeit durch

$$w_{RA} = \omega \cdot R_{RA} \quad \text{Gl. 10}$$

gegeben ist, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit des Rührarms mit der Auslegerlänge R_{RA} angibt. Die Geschwindigkeit der Mahlkörper lässt sich durch den Energie- und den Impulserhaltungssatz und der Newton'schen Stoßhypothese abschätzen. Danach kann die Geschwindigkeit eines zentral gestoßenen, ruhenden Körpers M_2 wie folgt aus der Geschwindigkeit des stoßenden Körpers M_1 berechnet werden:

$$w_{M_2} = \frac{m_{M_1}}{m_{M_1} + m_{M_2}} w_{M_1} (1 + e) \quad \text{Gl. 11}$$

Dabei ist e die Stoßziffer, welche definitionsgemäß für den voll elastischen Stoß zu eins und für den voll plastischen Stoß zu null wird.

Die Geschwindigkeit der Mahlkörper w_{MK} ist bei gegebener Geschwindigkeit des Rührarms w_{MB} bei deren Kollision also begrenzt. Die maximal auftretende Geschwindigkeit ergibt sich bei vollen elastischem Stoß ($e = 1$) und großem Verhältnis von m_{M1}/m_{M2} :

$$w_{MK,max} = 2w_{RA} \quad \text{Gl. 12}$$

Während ein großes Verhältnis m_{M1}/m_{M2} durch $m_{RA} \gg m_{MK}$ grundsätzlich gegeben ist, kommt es in der Realität ebenfalls zu einem hohen Anteil inelastischer, und dezentraler Stöße, so dass die mittlere Geschwindigkeit wesentlich geringer ist.

Bei Rohrschwingmühlen und Schaker-Mühlen gelten analoge Bedingungen für die Berechnung der Mahlkörpergeschwindigkeiten. Die maximale Geschwindigkeit w_{MB} des Mahlbehälters lässt sich durch Gleichung 10 errechnen, indem für R_{RA} die maximale Auslenkung des Mahlbehälters R_{MB} eingesetzt wird. Analog ergibt sich die maximale Mahlkörpergeschwindigkeit $w_{MK,max}$ nach Gleichung 12, indem die maximale Rührarmgeschwindigkeit w_{RA} durch die maximale Mahlbehältergeschwindigkeit w_{MB} ersetzt wird. Da im Mahlkörperbett einer Rohrschwingmühle lediglich eine äußere Schale an Mahlkörpern direkt vom Mahlbehälter getroffen wird, wird die Bewegung der Mahlkörper im inneren des Bettes durch Mahlkörper/Mahlkörper-Kollisionen bewirkt.

Bei der Kollision zwischen zwei Mahlkörpern MK1 und MK2 gleicher Masse kann es nach Gleichung 11 nur maximal zu der gleichen Geschwindigkeit kommen:

$$w_{MK2,max} = w_{MK1} \quad \text{Gl. 13}$$

Eine Erhöhung der Geschwindigkeit bei der Kollision zweier Mahlkörper ist nur möglich, wenn Mahlkörper unterschiedlicher Masse aufeinander treffen. Im günstigsten Falle des zentralen, elastischen Stoßes mit $m_{M1} \gg m_{M2}$ ist dann auch maximal eine Geschwindigkeitssteigerung nach Gleichung 12 möglich. Da aber in der Regel kein zentraler Stoß und Mahlkörper gleicher Größe vorliegen, nehmen die Geschwindigkeiten zum Inneren des Mahlbehälters hin ab [80]. Genauer werden die Geschwindigkeits- und Stoßenergieverteilungen für die Schwingmühle durch ein kinetisch-kinematisches Modell nach Kurrer beschrieben, dass durch Videoaufnahmen und Kraftmessungen verifiziert wurde [79,80].

In der Regel werden für die Abschätzung der Stoßenergie jedoch integrale Größen angegeben, die sich für die Schwingmühle aus den Gleichungen 8, 10 und 12 ableiten. Die integrale Beanspruchungsenergie E_{St} pro Mahlgutmasse und Mahldauer in der Rohrschwingmühle wird z. B. von Heegn et al. [92] angegeben durch:

$$E_{St} = \frac{\omega}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{MK}{MG} \cdot (2 \cdot \omega \cdot R_{MB})^2 \quad \text{Gl. 14}$$

Dabei sind MK die Gesamtmasse der Mahlkörper, MG die Masse des Mahlguts, ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotationsschwingung des Mahlbehälters und R_{MB} die Auslenkung des Mahlbehälters. Daran lässt sich ablesen, dass der Einfluss der Drehzahl und der Amplitude sehr groß ist. Diese Abhängigkeiten wurden bei der Zerkleinerung auch qualitativ nachgewiesen [92-94]. Eine Begrenzung dieser Größen ergibt sich jedoch durch die mit einer Vergrößerung dieser Parameter sinkenden Lebensdauer der Apparate [95,96]. Daher werden heute Rohschwingmühlen mit typischerweise 1000 oder 1500 U/min. verwendet. Die Amplitude beträgt bis zu etwa 12 mm bei 1000 U/min. Gleichfalls wird analog zu Gleichung 14 ein Anstieg der Zerkleinerungsrate mit der Gesamtmasse der Mahlkörper beobachtet, wobei sich eine Begrenzung durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Mahlkörper bei zu hoher Füllung des Mahlbehälters ergibt. [93]. Ein Optimum ergibt sich daher, wenn das Mahlkörperbett ein Volumen von 80–90% gegenüber dem Mahlbehältervolumen einnimmt [93].

Über den Einfluss von Mahlkörpergröße und -form liegen nur wenige experimentelle Daten mit unterschiedlichen Ergebnissen vor. Einerseits können geringere Mahlkörpergrößen zu geringeren Mahldauern führen, da die Anzahl der Kollisionen pro Zeiteinheit steigt [93]. Andererseits wird nach dem oben bereits erwähnten kinematisch-kinetischen Modell von Kurrer der Impuls der Mahlkörper nur in den äußersten Mahlkörperlagen übertragen, so dass die Zonen höherer Energie mit abnehmendem Kugeldurchmesser kleiner werden. Eine Erhöhung des Verhältnisses der gesamten Mahlkörpermasse MK zur Mahlgutmasse MG führt dagegen zu einer Erhöhung der Zerkleinerungsrate [91-94,97], da die Stöße der Mahlkörper auf eine geringere Mahlgutmenge verteilt werden. Laut Gleichung 14 ist ein proportionaler Anstieg der eingebrachten Energie mit dem Verhältnis der gesamten Mahlkörpermasse zur Mahlgutmasse MK:MG zu erwarten. Einige Untersuchungen [91,92] zeigen allerdings eine überproportionale Zunahme der Verfeinerungsrate zu größerem MK:MG-Verhältnis hin. Heegn et al. interpretieren dies mit der Vergrößerung der Beanspruchungsintensität eines Einzelpartikels, wenn er einer einzelnen Lage von Partikeln anstatt in einem Partikelbett vorliegt, und damit ein geringerer Anteil der eingebrachten Energie in Reibung zwischen den Partikeln umgewandelt wird [92]. Gleichung 14 gibt keinen Aufschluss über den Einfluss der Mischung und der Inhomogenität des Mahlgutes. So kann es z. B. beim Mahlen unter Gasatmosphäre zu strömungsmechanischen Effekten kommen, die bei der Kollision zweier Mahlkörper das dazwischen liegende Mahlgut vor dem Zusammenstoß aus der Kontaktzone der Mahlkörper entfernen [94].

4 Experimentelle Durchführung

4.1 Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien für Hochenergie-Mahlversuche (Kapitel 4.2) und für die Herstellung von mikrokristallinen Referenzpulvern nach einem konventionellen Verfahren (Kapitel 4.3) wurden mikrokristalline Materialien mit Partikelgrößen verwendet, die durch herkömmliche Methoden mit geringem Energieaufwand hergestellt werden können. Für die Herstellung von Legierungen für die Wasserstoffspeicherung handelt es sich dabei um Magnesiumhydrid mit einem Anteil an MgH_2 von ca. 95 At.-% mit einer Partikelgröße von FSSS („Fisher-SubSieve-Sizer“- Methode) $12\ \mu\text{m}$ der Fa. Th. Goldschmidt AG, Essen und Vanadiumoxid (V_2O_5) der Fa. Johnson Matthey GmbH, Karlsruhe. Für die Herstellung von Cermet-Material wurde Pulvermaterial der Fa. H. C. Starck, Goslar verwendet. Dabei handelt es sich um (Ti, Mo)(C,N) mit einer nominalen Partikelgröße von FSSS $1,5\ \mu\text{m}$ und Ni und Co der Partikelgröße mit FSSS $2,5\ \mu\text{m}$.

4.2 Hochenergiemahlen

Mahlversuche wurden in einer Rohrschwingmühle (im Folgenden Schwingmühle) und einem horizontalen Attritor (im Folgenden Attritor) durchgeführt. Die wichtigsten Kenndaten der Mühlen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Kenndaten und konstant verwendete Parameter der verwendeten Mühlen.

Mühle	Firma, Modell	Abmessungen, Rauminhalt des Mahlbehälters	Antriebsleistung	konstante Parameter
Schwingmühle	Siebtechnik, ESM 236-1bs	$\varnothing 230\text{mm} \times 460\text{mm} = \text{ca. } 19\ \text{l}$	ca. 1,1 kW	1000 U/min. 12mm Schwingweite
Attritor	Zoz, Simoloyer, CM08	$\varnothing 160\text{mm} \times 220\text{mm} = \text{ca. } 8\ \text{l}$	ca. 1,7 kW	500 U/min.

Bei der Schwingmühle wurde eine Parametervariation vorgenommen. Es wurden Form und Größe der Mahlkörper, Mahlatmosphäre und der Pulverfüllgrad, d. h. die Menge an Mahlgut in Bezug auf das freie Volumen im Mahlbehälter, variiert. In Anlehnung an die beim Hochenergiemahlen und mechanischen Legieren übliche Größe „ball-to-powder ratio“ wird im Folgenden der Pulverfüllgrad durch das Verhältnis der Mahlkörpermasse MK zur Mahlgutmasse MG angegeben.

Durch das Umrüsten einer kommerziell erhältlichen Schwingmühle vom Typ ESM 236-1bs der Fa. Siebtechnik, Mühlheim a. d. Ruhr, wurde eine Prozessführung unter einem tech-

nischen Vakuum mit einem absoluten Druck von weniger als 1mbar ermöglicht. Zum Eliminieren des Restsauerstoffs vor der Mahlung wurde der Mahlbehälter mit Argon der Reinheit 4.6 gespült. Als Mahlkörper wurden Kugeln aus Edelstahl mit 13 Gew.-% Cr und kalt gewalzte Stangen aus Stahl mit den Abmessungen $\varnothing 30 \times 430$ mm verwendet, die ca. 30 mm kürzer sind als der Mahlbehälter, so dass ein Verkanten verhindert wird. Die Masse von 86 kg Stangen und 70 kg Kugeln ergibt sich jeweils aus einer 80 %-igen Befüllung des Mahlbehälters. Die Drehzahl von 1000 U/min. und die Schwingweite von ca. 12 mm wurden als typische Parameter gewählt, die der Auslegung der Mühle entsprechen und somit eine übliche Lebensdauer garantieren sollten. Die Kühlung erfolgte mit Öl mit einer Vorlauftemperatur von 25 °C über einen Doppelmantel um den Mahlbehälter.

Tabelle 2: An der Schwingmühle eingestellte Parameter und Zusammensetzungen des Mahlgutes (Ni20Co = Ni20Vol.-%Co).

Mahlreihe	Mahlgut-zusammensetzung	Mahlgut-masse [g]	Mahlkörper	Mahlkörper-masse [kg]	MK:MG	Behälter-Atmosphäre
MGH1	MgH ₂	300	Stangen, $\varnothing 30$ mm	86	288:1	Vakuum
MGH2	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	1000	Stangen, $\varnothing 30$ mm	86	86:1	Vakuum
MGH3	MgH ₂	300	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	233:1	Vakuum
MGH4	MgH ₂ -0,2Vol.-%V ₂ O ₅	500	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	140:1	Vakuum
MGH5	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	1000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	70:1	Vakuum
MGH6	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	2000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	35:1	Vakuum
MGH7	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	3000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	23:1	Vakuum
MGH8	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	2000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	35:1	Argon
MGH9	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	2000	Kugeln, $\varnothing 15$ mm	70	35:1	Vakuum
MGH10	MgH ₂ -0,2Mol.-%V ₂ O ₅	2000	Kugeln, $\varnothing 50$ mm	65	33:1	Vakuum
MKV1	(Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni20Co)	1800	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	39:1	Vakuum
MKV2	(Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%Ni	3000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	23:1	Vakuum
MKV3	(Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni20Co)	6000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	12:1	Vakuum
MKV4	(Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni20Co)	1800	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	39:1	Vakuum
MKV5	(Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni20Co)	6000	Kugeln, $\varnothing 30$ mm	70	12:1	Vakuum
MKV6	(Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni20Co)	3000	$\varnothing 50$ mm +6%($\varnothing 15$ mm)	70	23:1	Vakuum
MKV7	(Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni20Co)	3000	$\varnothing 50$ mm +31%($\varnothing 30$ mm) +8%($\varnothing 15$ mm)	70	23:1	Vakuum

Die für die Mahlversuche in der Schwingmühle verwendeten Parameter und Mahlgutzusammensetzungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Für jede Mahlreihe, z. B. MGH A, wurden Proben nach unterschiedlichen Mahldauern entnommen. Die Entnahme erfolgte durch eine speziell für diesen Zweck verkleinerte Öffnung von 5 mm x 10 mm bei schwingendem Mahlbehälter. Dadurch wurde gewährleistet, dass bei der Entnahme eine kontinuierliche Mahlkör-

perbewegung stattfand, wodurch das Mahlgut aus verschiedenen Stellen des Mahlkörper-Mahlgutbettes entnommen wurde. Bei auf Magnesiumhydrid basierenden Proben (MGH) wurden jeweils 10-100 g, im Falle des Metall-Keramik-Verbundwerkstoffes (MKV) 30-300 g entnommen.

Als horizontaler Attritor wurde ein Gerät vom Typ Simoloyer der Fa. Zoz Maschinenbau GmbH eingesetzt. Die Rotationsgeschwindigkeit wurde mit 500 U/min. so gewählt, dass eine maximale Auftreffgeschwindigkeit der Attritorarme auf die Mahlkörper erreicht wird, d. h. dass das in Kap. 3 beschriebene Regime herrscht. In diesem mittleren Drehzahlfeld ist die beste Energieausnutzung zu erwarten [76,82]. Als Mahlkörper wurden Kugeln von 5 mm Durchmesser gewählt, um ein Verkanten der Kugeln zwischen den Rotorarmen und der Behälterwand zu verhindern. Die Kühlung erfolgte über Wasser mit einem Vorlauf von ca. 15 °C, welches im Doppelmantel des Mahlbehälters geführt wurde. Der Austrag des Mahlgutes wurde über eine Öffnung an der Unterseite des Mahlbehälters beim Betrieb der Mühle unter den in Tabelle 3 angegebenen Parametern vorgenommen.

Tabelle 3: Am Attritor eingestellte Parameter und Zusammensetzung des Mahlgutes (Ni20Co = Ni20Vol.-%Co).

Mahlreihe	Mahlgut-zusammensetzung	Mahlgut-masse [g]	Mahlkörper	Mahlkörper-masse [kg]	MK:MG	Behälter-Atmosphäre
MKV8	(Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni20Co)	500	Kugeln,Ø5mm	10	20:1	Argon

Vor dem Mahlen wurden die pulverförmigen Komponenten an Umgebungsluft gemischt und diese Mischung in die jeweilige Mühle gegeben. Danach wurde der Mahlbehälter mehrmals alternierend auf ca. 1mbar evakuiert und mit Argon befüllt, um die Anhaftung von Sauerstoff insbesondere an der Oberfläche des Pulvers zu minimieren. Die anschließende Mahlung und die Entnahme des Pulvers wurden im Inertgasbetrieb bei 20-100mbar Überdruck oder unter Vakuum (Siehe Tabelle 2+3) durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon der Reinheit 4.6 verwendet.

4.3 Agglomeration, Sintern und Sichten

Für das thermische Spritzen der Metall-Keramik-Verbundpulver wurde eine Klassierung nach Partikelgrößen vorgenommen. Der Anteil an Pulverpartikeln <45 µm wurde mit Hilfe von Analyseschwingsieben getrennt. Die Klassierung hochenergiegemahlener Pulvers mit hohem Feinanteil von <5 µm wurde durch Sichten vorgenommen. Dazu wurde ein Turbo Classifier TC-15M, Nisshin, Japan verwendet.

Für die Herstellung von Referenzschichten wurde das in Kapitel 4.1 beschriebene Ausgangsmaterial durch ein herkömmliches Sprühtrockenverfahren agglomeriert. Die Agglomeration wurde mittels eines Sprühtrockners Mobile Minor HiTec, Niro A/S, Dänemark, durchgeführt. Die dafür erforderliche Suspension wurde durch Zugabe von Wasser und einem wasserlöslichen Polymerbinder in einer Kugelmühle bei einer Mahldauer von ca. 15min. hergestellt. Die Sprühparameter Förderrate, Sprühgasdruck und Gastemperatur wurden so eingestellt, dass eine möglichst große Fraktion der ca. 5 kg großen Chargen im Bereich von 10-45µm entstand. Das für das Entfernen des Polymerbinders und für die Stabilität der Agglomerate notwendige Sintern wurde in Chargen von lose auf Graphit verteiltem Pulver durchgeführt. Während die Sinterdauer von einer Stunde konstant gehalten wurde, wurde die Temperatur variiert. Da sich bei ca. 1350 °C Sinterhalse zwischen den Primärpartikeln erkennen ließen, die Agglomerate aber untereinander noch nicht hafteten, wurde diese Temperatur für die Herstellung der Referenzpulver verwendet. Die Agglomeration und Sinterung und das Klassieren der sprühtrockneten Pulver wurden am Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe (IKTS) Dresden durchgeführt.

4.4 Thermisches Spritzen

Versuche zum thermischen Spritzen wurden mittels des Vakuum-Plasma-Spritz-Verfahrens (VPS) und des Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahrens (HVOF) durchgeführt. Die Probeschichten wurden jeweils auf Stahlbleche der Abmessungen 70 mm x 50 mm x 5 mm aufgebracht, die in eine Halterung für jeweils 6 Bleche eingespannt wurden. Für eine bessere Haftung der Schicht auf dem Substrat wurde die Substratoberfläche durch Sandstrahlen aufgeraut. Das jeweilige Pulver wurde ebenfalls getrocknet und in einem Taumelmischer

Tabelle 4: Optimierte Parameter aus den HVOF- und VPS-Spritzversuchen.

	VPS	HVOF
Spritzpistole	Medicoat Mach 3 (modifiziert)	Diamond Jet 2700
Plasma-/Brenn-Gas	Ar/He/H ₂ 30:5:30 NI/min	Ethylen/Sauerstoff/Luft 110:230:550 NI/min
Spritzabstand	200 mm	300 mm
Atmosphäre	Argon, 100mbar	Luft
Kühlung	ohne	CO ₂ -Kühlung

homogenisiert. Das VPS-Spritzen wurde am Institut für Technische Thermodynamik, Stuttgart mit einem modifizierten Medicoat Mach 3-System durchgeführt. Die Spritzparameter wurden jeweils für das Referenzpulver sowie für die hochenergiegemahlene Pulver durch die Variation von Abstand, Plasma-Leistung und Plasmagaszusammensetzung optimiert. Kriterien für die Optimierung waren eine minimale Porosität der Schichten, sowie eine hohe Auftragsrate, gemessen an der Masse und der Dicke der Schicht, sowie die Härte, getestet mittels

Vickers-Härteprüfer. Die Versuche zum HVOF-Spritzen wurden im Applikationszentrum der Fa. Linde Gas AG, Unterschleißheim bei München, durchgeführt. Hierbei wurde ebenfalls eine Optimierung der Parameter in Hinblick auf eine hohe Auftragsrate, gemessen an der Masse und der Dicke der Schicht vorgenommen. Die nach beiden Verfahren mit den in Tabelle 4 aufgeführten, optimierten Parametern hergestellten Schichten wurden für die Charakterisierung der Mikrostruktur und der Eigenschaften der Cermets herangezogen.

Tabelle 5: Durch HVOF- und VPS-Spritzen hergestellte Schichten.

Pulver	Vorpulver (Herstellungparameter)	Klassierung des Vorpulvers	Beschichtungs- verfahren	Schicht
P1	MKV8 (Attritor, 20h, MK:MG = 20:1)	Sieben, <45µm	VPS	VPS1
P1	MKV8 (Attritor, 20h, MK:MG = 20:1)	Sieben, <45µm	HVOF	HVOF1
P2	MKV1 (Schwingmühle, 20h, MK:MG = 39:1)	Sieben, <45µm	VPS	VPS2
P3	MKV2 (Schwingmühle, 20 h, MK:MG = 23:1)	Sichten, 5µm bis 50µm	VPS	VPS3
P4	agglomeriert und gesintert (s. Kap. 4.3)	Sieben, <45µm	VPS	VPS4
P4	agglomeriert und gesintert (s. Kap. 4.3)	Sieben, <45µm	HVOF	HVOF4

4.5 Messmethoden

4.5.1 Partikelgrößenanalyse

Für die Partikelanalyse wurde ein Laser-Diffraktometer des Typs LA-910, Horriba, Japan eingesetzt, welches mit einer Laser-Wellenlänge von 405 nm arbeitet. Die Suspension der Metall-Keramik-Partikel in entmineralisiertem Wasser wurde mit dem Dispergierungsmittel Natriumpyrophosphat verstärkt. Magnesiumhydridpulver wurden in Ethanol suspendiert. Hier war eine Verstärkung der Suspension aufgrund der geringen Dichte des Materials nicht notwendig. Die Umwälzgeschwindigkeit der Suspension und die Rührergeschwindigkeit wurden so gewählt, dass die Ergebnisse bei einer Variation der Messparameter stabil blieben.

4.5.2 Röntgenfeinstrukturanalyse

Die Röntgenfeinstrukturanalyse wurde für die Charakterisierung der Phasen in Pulvern und Schichten, sowie für die Bestimmung der Kristallitgröße und der inneren Dehnungen eingesetzt. Die Analysen wurden an Luft in einem Röntgendiffraktometer vom Typ Siemens D5000 durchgeführt. Die Beugungsspektren wurden in Bragg-Brentano-Reflexionsgeometrie mit Cu-K α -Strahlung ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), sekundärseitigem Einkristall-Monochromator und V6-Blende aufgenommen. Aus den Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe und den Braggwinkeln

wurden mit Hilfe der Methode von Scherrer die Kristallitgrößen abgeschätzt. Da die Kristallitgröße nach Scherrer eine Peakverbreiterung durch innere Spannungen nicht berücksichtigt und damit einen starken systematischen Fehler aufweist, wird sie nur vergleichend in die Diskussion einbezogen. Für die Berechnung der inneren Dehnungen („root mean square strain“) und für eine präzisere Ermittlung der Kristallitgröße wurde, sofern dies die Intensität der Bragg-Reflexe zuließ, die Methode nach Williamsen & Hall [98] angewandt. Als Referenz für die instrumentellen Peakbreiten wurden die Werte einer Fe-Legierung mit sehr groben Kristallitgrößen und minimalen Spannungen herangezogen [65].

4.5.3 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden zur Ermittlung der Pulvermorphologien im Sekundärelektronenmodus an lose auf ein leitfähiges Klebeplättchen geschüttetem Pulver durchgeführt. Für die Charakterisierung der Mikrostruktur wurden Pulver und Schnitte von beschichteten Substraten in Epoxydharz eingebettet, geschliffen und poliert. Für eine bessere Ableitung des Elektronenflusses wurden die eingebetteten Proben mittels Ionenzerstäubung (PVD) mit Gold beschichtet. Die Aufnahme der rasterelektronenmikroskopischen Bilder erfolgte in diesem Fall im Rückstreuelektronenmodus (BSE).

4.5.4 Härteprüfungen

Härtetests wurden an eingebetteten Schnitten von beschichteten Substraten durchgeführt. Dabei wurden Eindrücke in der Schichtmitte mittels eines Vickershärteprüfers unter einer Last von 3 N bei einer Haltezeit von 30 s erzeugt. Die angegebenen Werte zeigen den Durchschnitt aus jeweils 10 Eindrücken.

4.5.5 Verschleißtests

Um das Verschleißverhalten nanokristalliner Schichten zu untersuchen, wurde der Abtrag bei 2-Körper- und bei 3-Körper-Belastung durch genormte Verschleißtests ermittelt. Der 2-Körper-Verschleißtest (Abb. 4a) arbeitet nach JIS H8615 mit einem SiC-Schleifpapier (320 grit, mittlere Abrasivteilchengröße $\sim 45 \mu\text{m}$), welches unter einer Anpresskraft von 30 N gegen die Oberfläche der Probe gedrückt wird. Die Probe wird 30 mm linear vor und zurück (Doppelhub) bewegt. Das Schleifpapier ist auf einem Trägerrad von 12 mm Breite und 50 mm Durchmesser aufgeklebt, welches nach jedem Doppelhub, um $0,9^\circ$ verdreht wird, so dass neues Schleifpapier zum Eingriff gebracht wird. Durch die Drehung des Rades und durch dessen Anordnung unter der Probe werden zusätzlich abgeriebene Partikel aus der Interaktionszone zwischen Schleifpapier und Probe entfernt, so dass der Einfluss der abgeriebenen Partikel auf den Verschleiß gering gehalten wird. Der Abrieb wurde aus der Differenz der Probenmasse

vor und nach der Belastung mit 400 Doppelhüben bestimmt. Im Folgenden angegeben ist der Masseverlust nach 1200 Doppelhüben.

Der 3-Körper-Verschleißtest (Abb. 4b) arbeitet nach ASTM G65 mit einem Rad von 12mm Breite und etwa 200 mm Durchmesser, welches mit 200 U/min. gedreht wird. Daran wird die Probe unter der Last von 130 N horizontal angepresst. Zwischen Rad und Probe werden kontinuierlich SiO₂-Partikel von 100-300 µm mit einer Förderrate von 370g/min. von oben aufgegeben. Das Rad ist mit einer Gummischicht überzogenen, damit lediglich die Abrasivpartikel Verschleiß verursachen. Als Abrieb wurde der Masseverlust nach 2000 Umdrehungen gemessen.

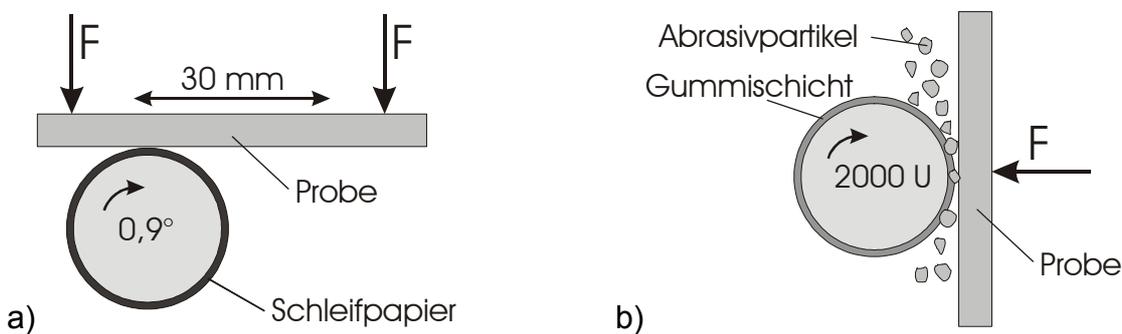


Abb. 4: Schematische Darstellung der Verschleißtest-Apparaturen: (a) 2-Körper-Verschleißtest nach JIS H8615 und (b) 3-Körper-Verschleißtest nach ASTM G65.

4.5.6 Wasserstoffsorptionsmessung

Die Charakterisierung der Wasserstoffsorptionseigenschaften wurde an einem von der Fa. Hydro-Quebec entwickelten Wasserstoff-Titrationssystem[®] durchgeführt, welches speziell für die Erfassung schneller Absorptionskinetiken entwickelt wurde [99]. Es arbeitet nach der druckvolumetrischen Methode in Kombination mit dem Prinzip der Differenzdruckmessung. Proben von 100-150mg Pulver wurden in einer Argonbox gasdicht verschlossen und anschließend an das Titrationssystem angeflanscht, um den Einfluss von Sauerstoff und Stickstoff aus der umgebenden Luft möglichst gering zu halten. Messungen wurden bei 300 °C und einem Wasserstoffdruck von 0,84 MPa durchgeführt. Für die Messung der Desorptionskinetik wurde die Anlage vorher evakuiert. Sorptionsraten wurden nach Oelerich [7] bestimmt durch:

$$\dot{c}_S = \left| \frac{c_{H,80\%} - c_{H,20\%}}{t_{80\%} - t_{20\%}} \right| \quad \text{Gl. 15}$$

wobei sich die Konzentrationen $c_{H,80\%}$ und $c_{H,20\%}$ und die Sorptionszeiten $t_{80\%}$ und $t_{20\%}$ jeweils auf 80 % und 20 % Be- oder Entladung beziehen, die sich an der maximal erreichbaren Kapazität der Legierung in Gew.-% Wasserstoff orientieren.

5 Mikrostrukturverfeinerung und Morphologie während des Hochenergiemahlens auf industrieähnlichem Maßstab

In diesem Kapitel wird die beim Hochenergiemahlen unter industrienahen Bedingungen gebildete Mikrostruktur und Pulvermorphologie von MgH_2 - und $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})$ -NiCo-Pulver, insbesondere im Hinblick auf den Einfluss verschiedener Prozessparameter, charakterisiert.

5.1 Mikrostrukturverfeinerung von MgH_2 in der Schwingmühle

5.1.1 Mikrostruktur und Pulvermorphologie

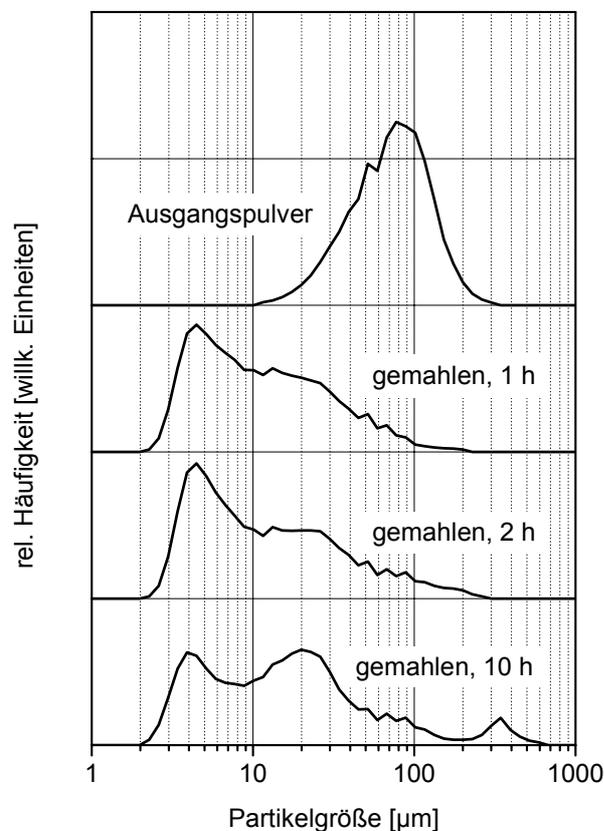


Abb. 5: Partikelgrößen (Volumenverteilung) von Pulver aus MgH_2 mit 0,2 Mol.-% V_2O_5 nach unterschiedlicher Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle, $\varnothing 30\text{mm}$ -Kugeln, MK:MG = 35:1).

In Abb. 5 werden für unterschiedliche Mahldauern relative Häufigkeiten verschiedener Partikelgrößen gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Partikelgrößen der Ausgangspulver von 20-200 μm bereits nach einer Stunde Mahldauer zum größten Teil auf wenige Mikrometer zerkleinert werden. Dabei liegt eine breite Partikelgrößenverteilung vor, die ein Maximum bei etwa 5 μm aufweist und sich bis zu Partikelgrößen von 100 μm erstreckt. Nach 10 h Mahldauer bildet sich eine bimodale Partikelgrößenverteilung aus, die neben dem Maximum bei etwa 5 μm ein weiteres Maximum bei ca. 20 μm aufweist. Während sich der Anteil

an Partikeln von 5 μm gegenüber 2 h Mahldauer wesentlich verringert hat, hat sich Menge und Größenverteilung größerer Partikel mit Durchmessern von $\text{\O}30\ \mu\text{m}$ -100 μm nicht verändert. Daraus lässt sich schließen, dass sich Partikel von 20 μm durch Agglomeration aus kleineren Partikeln bilden.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Pulver spiegeln die in Abb. 5 dargestellte bimodale Partikelgrößenverteilung nach langer Mahldauer wieder (Abb. 6). Es sind sowohl Agglomerate mit einer Größe von 20 μm als auch eine Vielzahl von kleinen Partikeln um etwa 5 μm Durchmesser zu erkennen. Daneben liegen wenige Partikel mit einem Durchmesser bis etwa 100 μm vor. Typisch sind nahezu äquaxiale Partikel von kantiger Form.

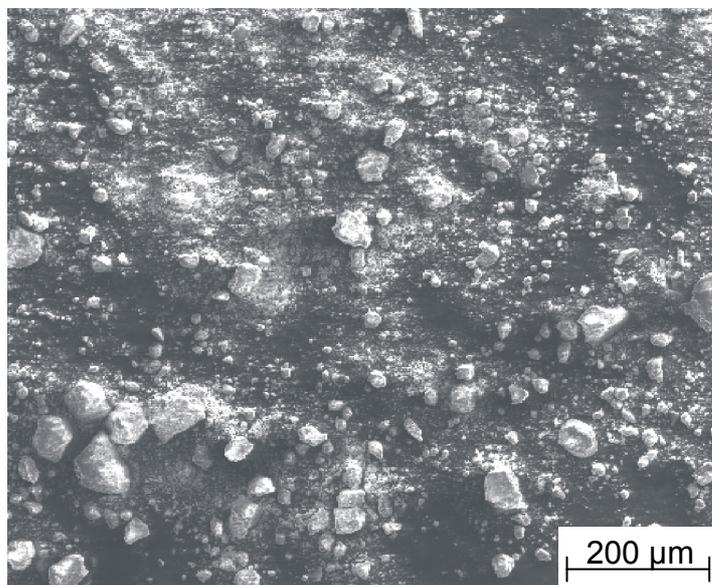


Abb. 6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (SE-Modus) von Pulver aus MgH_2 -0,2Mol.-% V_2O_5 nach 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\text{\O}30$ -mm-Stangen, MK:MG = 86:1).

Abb. 7a zeigt typische Partikel mit Durchmessern von etwa 20 μm . Diese zeigen eine dichte Morphologie und eine kantige Form. Abb. 7b zeigt dagegen ein typisches Agglomerat von etwa 100 μm . Die insbesondere im Inneren des Agglomerats offene Morphologie zeigt Primärpartikel von 5 μm bis hinunter zu submikronen Größen.

Zur näheren Untersuchung der Mikrostruktur ist in Abb. 8 ein Schnitt durch ein relativ dichtes Pulveragglomerat dargestellt. Durch den BSE-Kontrast bedingt sind hell- und dunkelgraue Stellen erkennbar, die Bereiche dichten Materials umgeben von Bereichen nicht vollständig dicht gepresster Primärpartikel erkennen lassen. Zusätzlich sind in die Magnesiumhydridmatrix eingebettete V_2O_5 -Partikel von typisch etwa 1 μm Durchmesser zu sehen, die aufgrund der wesentlich höheren Elektronendichte von V_2O_5 gegenüber MgH_2 weiß erscheinen. Diese sind homogen über die Bereiche dichten und weniger dichten Materials verteilt.

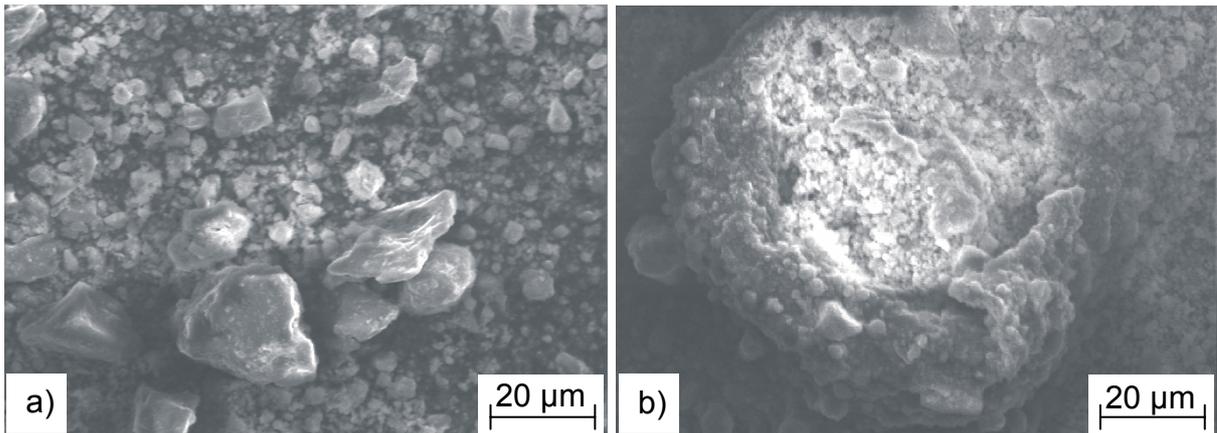


Abb. 7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SE-Modus) von Pulverpartikeln aus MgH_2 0,2Mol.- V_2O_5 nach 2 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\text{Ø}30\text{-mm}$ -Stangen, MK:MG = 86:1): (a) kleinere Partikel von bis zu $5\ \mu\text{m}$ Größe und typische größere, dichte Agglomerate, (b) großes, loses Agglomerat.

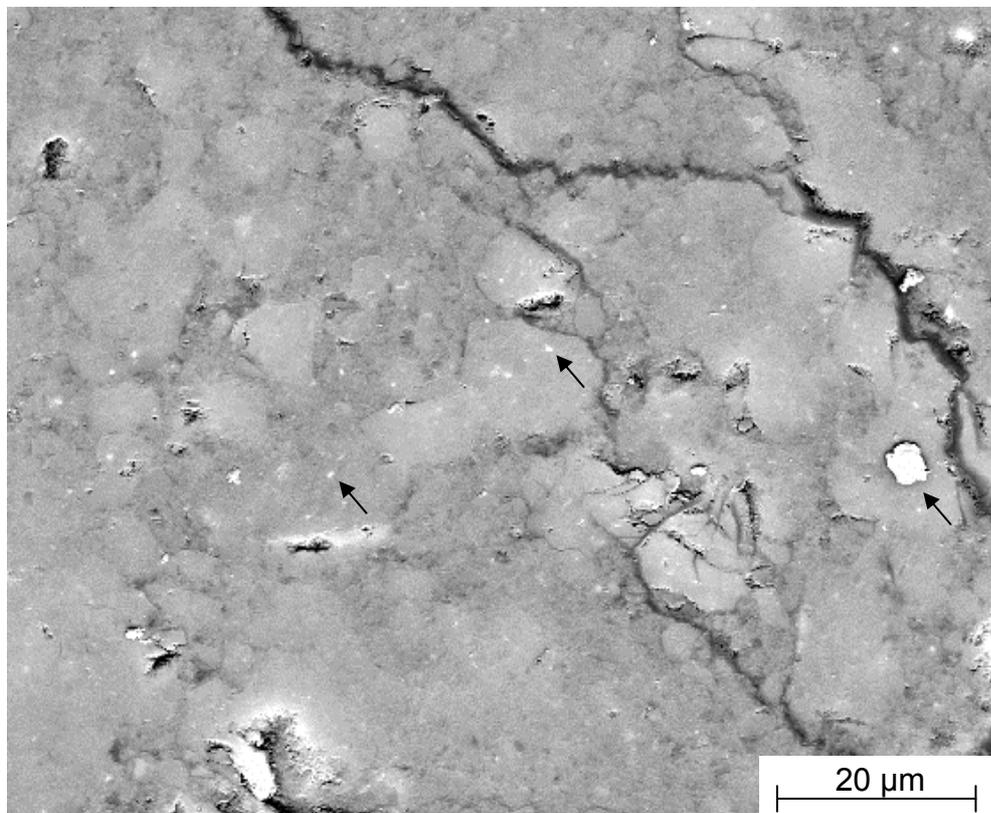


Abb. 8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Querschnitt, BSE-Modus) eines großen Pulverpartikels aus MgH_2 0,2Mol.- V_2O_5 , nach 10 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle, $\text{Ø}30\text{-mm}$ -Kugeln, MK:MG = 35:1), Pfeile zeigen in MgH_2 eingelagerte V_2O_5 -Phase.

Die Röntgenfeinstrukturanalyse (Abb. 9) zeigt die Phasenentwicklung von Magnesiumhydrid während des Mahlens. Das tetragonale $\beta\text{-MgH}_2$ ist sowohl im Ausgangspulver als auch nach dem Mahlen mit unterschiedlicher Dauer die dominierende Phase. Zusätzlich bildet sich bereits nach kurzer Mahldauer ein geringer Anteil der orthorombischen Phase ($\gamma\text{-MgH}_2$). Eine

signifikante Zunahme des Anteils an γ -MgH₂ findet mit zunehmender Mahldauer aber nicht statt. Darüberhinaus wird MgO beobachtet, welches in sehr geringen Mengen schon im Ausgangspulver vorhanden ist, dessen Gehalt aber leicht mit der Mahldauer ansteigt. Die starke Verbreiterung der Bragg-Reflexe zeigt an, dass sich die Kristallitgrößen während des Mahlens signifikant verringern.

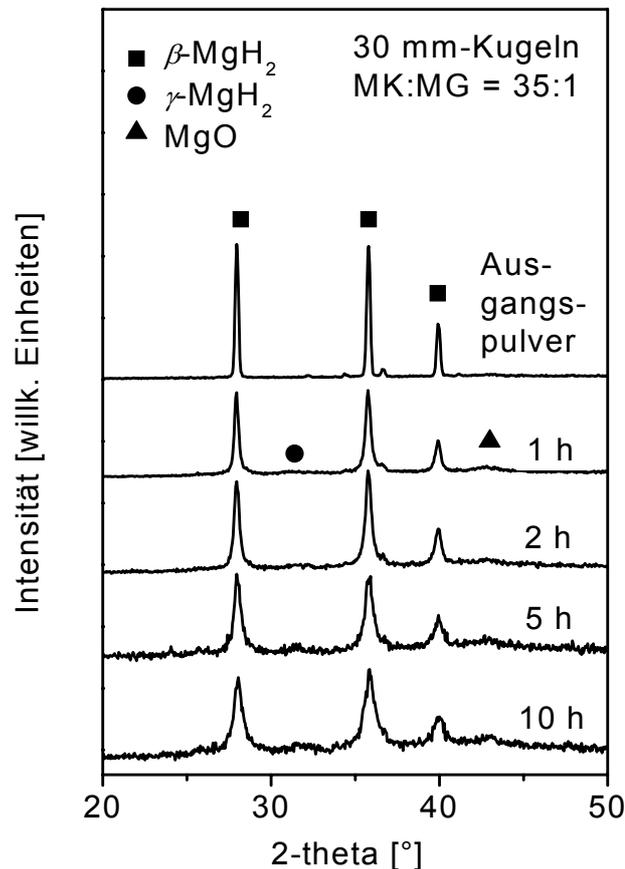


Abb. 9: Röntgendiffraktogramme von Pulver aus MgH₂0,2Mol.-%V₂O₅ nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle, Ø30-mm-Kugeln, MK:MG = 35:1).

In Abb. 10 sind die nach der Williamson- und Hall-Methode berechneten Kristallitgrößen und gemittelten inneren Dehnungen des β -MgH₂ im Ausgangszustand und nach unterschiedlichen Mahldauern dargestellt. Im Vergleich zum Ausgangszustand hat nach 1 h Mahldauer kaum eine signifikante Verringerung der Kristallitgröße stattgefunden. Nach 2 h hat bereits eine Verfeinerung der Kristallitgröße eingesetzt, nach 5 h liegt eine Kristallitgröße von 40 nm vor. Nach längerer Mahldauer stehen für die Anwendung der Williamson- und Hall-Methode nur noch wenige Reflexe der Röntgendiffraktogramme mit ausreichender Intensität zur Verfügung, so dass die Kristallitgröße nach der Scherrer-Methode abgeschätzt wurde. Hiernach ergibt sich eine Endkristallitgröße von 12 nm nach ca. 20 h Mahldauer. Die gemittelten inneren Dehnungen sind bereits nach 1 h signifikant gegenüber dem Ausgangszustand von <0,1 % auf etwa

0,4 % angestiegen. Danach ist nur noch eine geringe Änderung der gemittelten inneren Dehnung mit der Mahldauer zu beobachten.

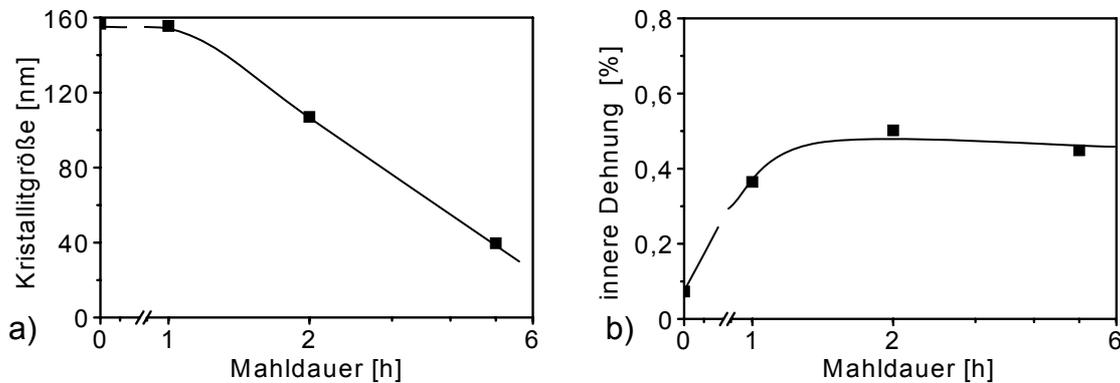


Abb. 10: (a) Kristallitgröße und (b) gemittelte innere Dehnung, berechnet nach der Williamson- und Hall-Methode, von MgH_2 0,2 Mol.-% V_2O_5 nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle, $\varnothing 30$ -mm-Kugeln, MK:MG = 35:1).

5.1.2 Einfluss der Mahlparameter

Abb. 11 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Mahlparameter auf die Phasenbildung während der Mahlung. β - MgH_2 ist in allen Pulverproben vorhanden. Die Verwendung von Kugeln im Gegensatz zu Stangen, sowie die Verwendung von großen MK:MG-Verhältnissen hat einen positiven Einfluss auf die Bildung von γ - MgH_2 . Dies könnte durch die punktuell höheren Kräfte bei der Verwendung von Kugeln und bei der Verwendung von hohen MK:MG-Verhältnissen bedingt sein. Generell steigt der Gehalt an Fe und MgO mit höherer Mahldauer an und ist mit erhöhtem MK:MG-Verhältnis verstärkt zu beobachten. Der Eisengehalt ist für Stangen wesentlich höher als für Kugeln, was hauptsächlich auf die Verschleißigenschaften der unterschiedlichen Materialien zurückzuführen ist. Während die Kugeln aus gehärtetem Chromstahl bestehen, handelt es sich bei den Stangen um ungehärteten Baustahl. Neben dem Material ist wahrscheinlich auch die Form der Stangen für einen höheren Abrieb verantwortlich, da die Kanten der Stangen während des Mahlens stark deformiert werden. Die Wahl der Mahlkörper hat erwartungsgemäß keinen Einfluss auf die Sauerstoffaufnahme und die daraus resultierende Bildung von MgO. Mit steigender Mahldauer und steigendem MK:MG-Verhältnis zeigt sich eine zunehmende Verbreiterung der Bragg-Reflexe. Unterschiede in der Verbreiterung der Reflexe in Abhängigkeit der einzelnen Parameter sind anhand der Röntgendiffraktogramme nicht klar ersichtlich. Um die Unterschiede quantitativ zu erfassen, wird die Verfeinerung der Mikrostruktur in Abhängigkeit von den einzelnen Parametern im Folgenden durch den Vergleich der Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Methode, nach unterschiedlichen Mahldauern dargestellt.

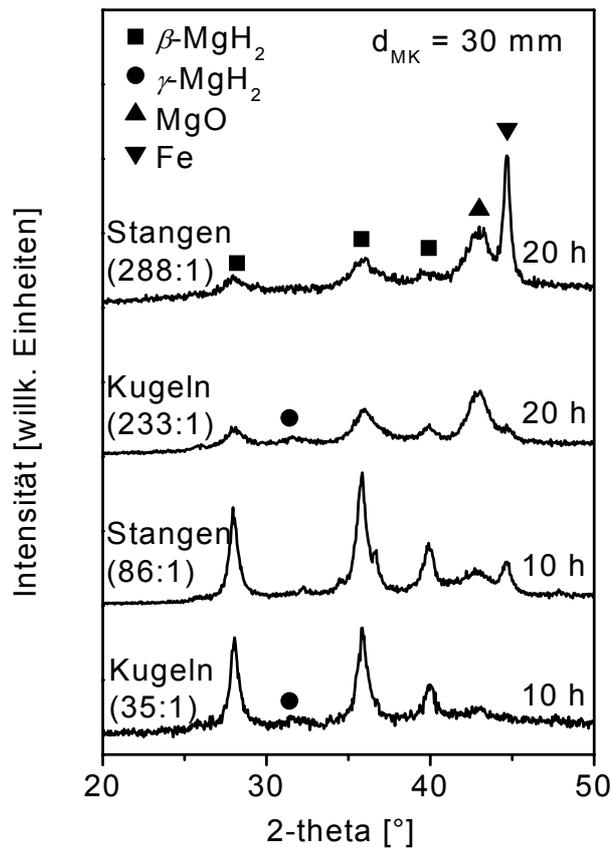


Abb. 11: Röntgendiffraktogramme von MgH₂0,2Mol.-%V₂O₅ nach Mahlung in der Schwingmühle für unterschiedliche MK:MG-Verhältnisse (in Klammern), Mahlkörpergeometrien und Mahldauern.

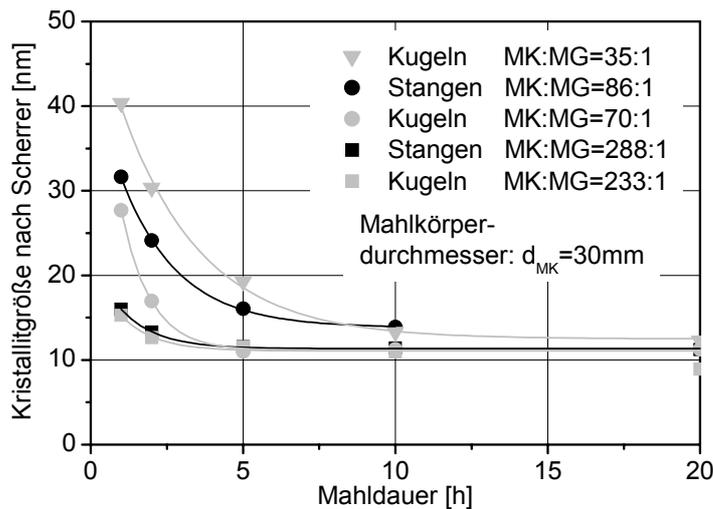


Abb.12: Einfluss der Mahlkörperform auf die Kristallitverfeinerung von MgH₂0,2Mol.-%V₂O₅ in der Schwingmühle bei unterschiedlichen MK:MG-Verhältnissen (gleiche Symbolformen geben gleiche Pulvermengen an).

In Abb.12 sind Ergebnisse aus Verfeinerungsversuchen dargestellt, die in der Schwingmühle mit Kugeln und Stangen als Mahlkörper durchgeführt wurden, um die Eignung der jeweiligen Mahlkörper für die Verfeinerung von Magnesiumhydrid zu untersuchen. Dabei wurden unterschiedliche MK:MG-Verhältnisse untersucht. Bei hohen MK:MG-Verhältnissen (MK:MG = 288:1 bzw. MK:MG = 233:1) verläuft Kristallitgröße über der Mahldauer bei der Verwendung von Kugeln und Stangen annähernd gleich. Bei höheren Pulvermengen zeigt sich dagegen ein Unterschied: bei MK:MG-Verhältnissen von 70:1 bzw. 86:1 ist die Kristallitverfeinerung mit Stangen erheblich langsamer als mit Kugeln. Eine Endkristallitgröße im Bereich von 12 nm stellt sich bei der Verwendung von Stangen im Gegensatz zur Verwendung von Kugeln bei geringem MK:MG-Verhältnis innerhalb der untersuchten Mahldauer auch nicht ein. Für eine bessere apparatetechnische Auslastung ist jedoch ein geringes MK:MG-Verhältnis anzustreben. Daher wurden für die Untersuchung zum Einfluss weiterer Parameter Kugeln als Mahlkörper verwendet.

Abb. 13 zeigt den Einfluss des Kugeldurchmessers auf den Verlauf der Kristallitgröße über der Mahldauer. Die Kristallitverfeinerungsgeschwindigkeit steigt mit dem Mahlkörperdurchmesser an. Insbesondere wird bei Verwendung von $\varnothing 30$ -mm-Kugeln eine etwa viermal kürzere Mahldauer für die Einstellung einer bestimmten Kristallitgröße benötigt, wie bei der Verwendung von $\varnothing 15$ -mm-Kugeln. Da der Unterschied in den Verfeinerungsraten zwischen $\varnothing 30$ -mm- und $\varnothing 50$ -mm-Kugeln nur gering ist und ein starker Verschleiß an der Innenwand des Mahlbehälters bei $\varnothing 50$ -mm-Kugeln auftrat, wurden $\varnothing 30$ -mm-Kugeln für die weiteren Untersuchungen verwendet.

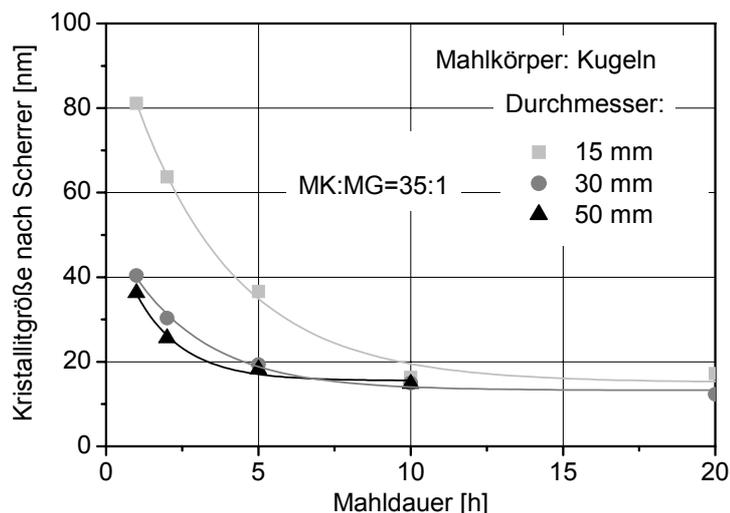


Abb. 13: Einfluss der Mahlkörpergröße auf die Kristallitverfeinerung von MgH_2 0,2 Mol.-% V_2O_5 bei Verwendung der Schwingmühle und MK:MG = 35:1.

Im Folgenden wird der Einfluss des MK:MG-Verhältnisses auf den Verlauf der Kristallitgröße über der Mahldauer dargestellt. In der vorliegenden Literatur [91,92] zeigt sich eine

Verringerung der Zerkleinerungsrate mit dem MK:MG-Verhältnis. Um diesen Zusammenhang genauer zu untersuchen, wurde dieser Parameter über eine Größenordnung variiert, um eventuell ein optimales MK:MG-Verhältnis zu finden. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 dargestellt.

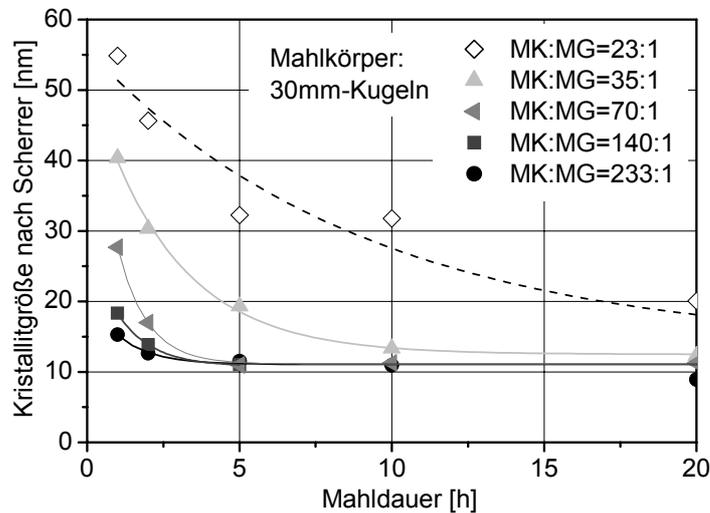


Abb. 14: Einfluss des MK:MG-Verhältnisses auf die Kristallitverfeinerung von MgH_2 -0,2Mol.-% V_2O_5 bei Verwendung der Schwingmühle mit 30-mm-Mahlkörpern.

Die Verfeinerungsrate nimmt erwartungsgemäß mit steigendem MK:MG-Verhältnis kontinuierlich zu. Für das höchste gewählte MK:MG-Verhältnis von MK:MG = 233:1 wird eine Verfeinerung auf die Endkristallitgröße von ca. 10 nm schon nach weniger als 5 h erreicht. Bei dem geringsten gewählten Verhältnis von MK:MG = 23:1 dagegen wird auch nach 20 h noch kein Sättigungswert in der Kristallitgröße beobachtet. Als erste Näherung kann angenommen werden, dass die Mahldauer für das Erreichen einer bestimmten Kristallitgröße umgekehrt proportional zum MK:MG-Verhältnis ist, oder bei konstanter Mahlkörpermasse MK

$$\frac{t}{MG} = \text{const.} \quad \text{Gl. 16}$$

ist, wobei t die Mahldauer ist, in der eine bestimmte Kristallitgröße erreicht ist, und MG die Masse des Mahlguts darstellt. Andere Untersuchungen fanden einen stärkeren Anstieg der Verfeinerungsrate zu höheren MK:MG-Verhältnissen hin [91,92]. Dabei ist jedoch unklar, ob die Vergrößerung des Verhältnisses von MK:MG aufgrund der Probenentnahme berücksichtigt wurde, was bei den in diesen Untersuchungen verwendeten geringen Mengen starken Einfluss haben könnte. Daher wurde eine exaktere, auf die Mahlgutmasse bezogene Mahldauer errechnet nach:

$$\left(\frac{t}{MG}\right)^* = \frac{t_1}{MG_0} + \sum_{i=1}^n \frac{t_{i+1} - t_i}{MG_0 - \sum_{j=1}^i MG_j} \quad \text{Gl. 17}$$

wobei MG_0 die Pulvermasse bei der Anfangsbeladung und MG_j die jeweils bei der j -ten Entnahme abgezogene Pulvermasse ist. Um einen Vergleich zwischen der Kristallitverfeinerung bei verschiedenen Stoffen und verschiedenen Mühlen anzustreben, wird daraus eine normierte Mahldauer mit Hilfe der Mahlkörpermasse MK und der bis zur Endkristallitgröße notwendigen Zeit τ berechnet:

$$t^* = \left(\frac{t}{MG}\right)^* \frac{MK}{\tau_{35:1} \cdot (35:1)} \quad \text{Gl. 18}$$

wobei $\tau_{35:1}$ die Mahldauer ist, die zum Erreichen der Endkristallitgröße bei $MK:MG = 35:1$ notwendig ist. Die Kristallitgröße als Funktion der normierten Mahldauer t^* ist für verschiedene Anfangs-MK:MG-Verhältnisse in Abb. 15 aufgetragen.

Abgesehen von den Untersuchungen mit $MK:MG = 23:1$ zeigen die Punkte eine eindeutige Korrelation zur normierten Mahldauer t^* . Dies bestätigt die lineare Abhängigkeit, wie sie in Gleichung 16 ausgedrückt wird, gibt aber auch gleichzeitig eine Grenze an, die zwischen $MK:MG = 35:1$ und $MK:MG = 23:1$ liegen muss. Während bei $MK:MG = 35:1$ in etwa die Zwischenräume zwischen den Mahlkörpern gefüllt sind, ist bei $MK:MG = 23:1$ auch ein großer Teil des Freiraumes über dem Mahlkörperbett mit Pulver ausgefüllt. Daher ist anzunehmen, dass bei $MK:MG = 23:1$ die Bewegung Mahlkörper durch eine zu große Pulvermasse eingeschränkt wird und damit der Mahlfortschritt stark gehemmt wird.

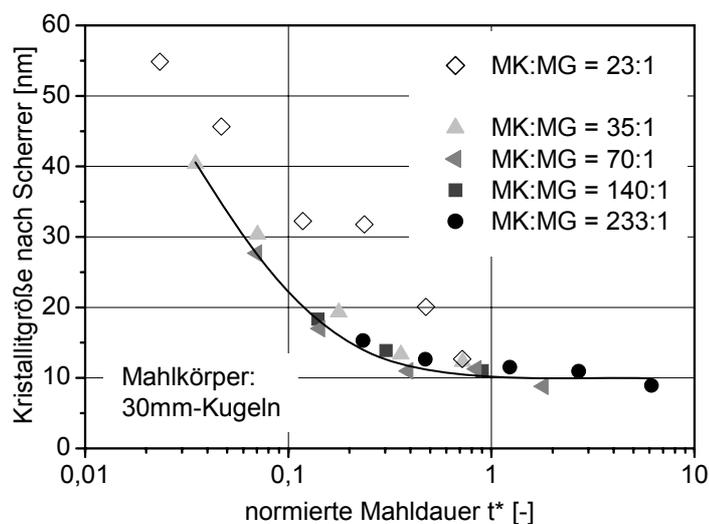


Abb. 15: Kristallitgrößen (berechnet nach der Scherrer-Methode) von MgH_2 mit 0,2 Mol.-% V_2O_5 in Abhängigkeit der normierten Mahldauer t^* bei unterschiedlichen MK:MG-Verhältnissen in der Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Mahlkörpern.

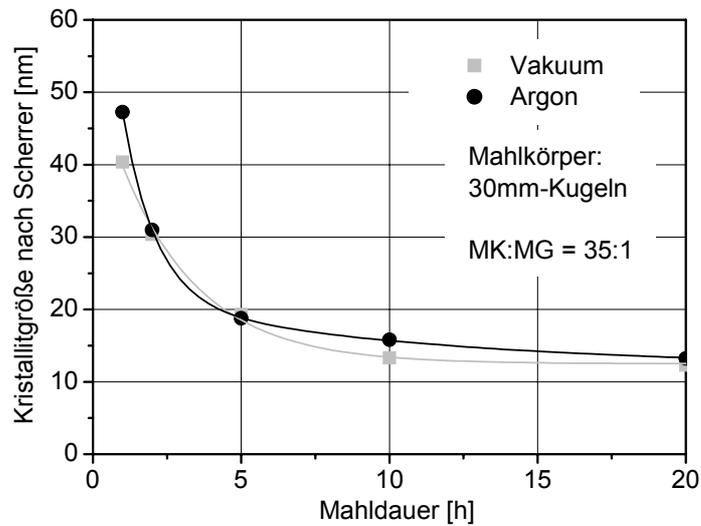


Abb. 16: Einfluss der Mahlatmosphäre auf die Kristallitverfeinerung von MgH_2 0,2 Mol.-% V_2O_5 bei Verwendung der Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Mahlkörpern.

Weitere Untersuchungen zielen auf den Einfluss der Mahlatmosphäre, d. h. Inertgas oder Vakuum ab. Durch die Verwendung eines Gases könnte der Mahlprozess durch strömungsmechanische Effekte (s. Kapitel 3.2) beeinträchtigt werden. Wie aus Abb. 16 ersichtlich ist, wird der Mahlprozess jedoch nicht signifikant langsamer, wenn Argon anstelle von Vakuum verwendet wird.

5.2 Hochenergiemahlen eines Metall-Keramik-Verbundsystems

Wie bereits anfangs erwähnt soll im Folgenden das Verfeinerungsverhalten von Metall-Keramik-Verbundsystemen mit unterschiedlichem Anteil an metallischer Phase untersucht werden.

5.2.1 Ausbildung von Mikrostruktur und Pulvermorphologie bei Verwendung von 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil

Die Ausbildung der Morphologie und der Mikrostruktur des untersuchten Metall-Keramik-Verbundwerkstoffes während des Hochenergiemahlens wird zunächst unter Verwendung von Parametern untersucht, die an der Magnesiumhydridlegierung eine sehr hohe Verfeinerungsrate zur Folge haben. Die Parameter beinhalten die Verwendung von $\varnothing 30$ -mm-Kugeln und ein hohes MK:MG-Verhältnis von 39:1. Bei diesem Verhältnis entspricht das Volumen des Metall-Keramik-Verbundpulvers in etwa dem der Magnesiumhydridlegierung bei MK:MG = 233:1.

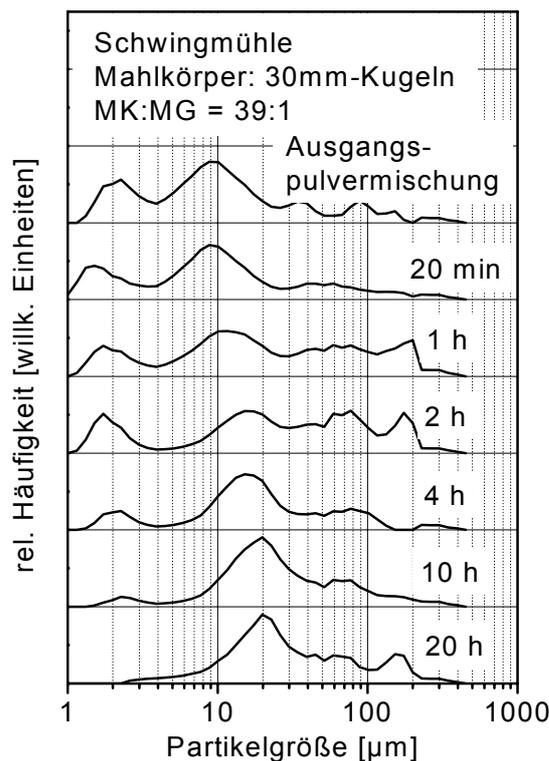


Abb. 17: Partikelgrößen (Volumenverteilung) von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -45Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach unterschiedlicher Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Kugeln, MK:MG = 39:1).

Abb. 17 zeigt die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung beim Mahlen von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ mit 45 Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ bei Verwendung des MK:MG-Verhältnisses von MK:MG = 39:1. In

der Ausgangspulvermischung liegen hauptsächlich Partikelgrößen von etwa 1-20 μm in einer bimodalen Verteilung mit Maxima bei 2 μm und etwa 10 μm vor. Das Maximum bei 2 μm ist dabei hauptsächlich auf die Hartphasenanteil im Pulver zurückzuführen, während das zweite Maximum durch die Mischung von größeren Hartphasenpartikeln und metallischen Partikeln gebildet wird. Dementsprechend ist durch die Zerkleinerung der Hartphasenpartikel nach 20 min. Mahldauer eine Verschiebung des ersten Maximas von 2 μm auf etwa 1,5 μm zu erkennen, während keine Änderung in der Verteilung bei Partikelgrößen größer als 5 μm zu erkennen ist. Nach 2 h Mahldauer ist gegenüber 20 min. Mahldauer keine weitere Verschiebung des ersten Maximas mehr zu erkennen. In diesem Zeitraum hat aber eine Agglomeration von Partikeln größer 5 μm stattgefunden, die in einer breiten Partikelverteilung von ca. 1 μm bis etwa 200 μm resultiert. Im Zeitraum von 2 h Mahldauer bis 20 h wird dann der Anteil an größeren Partikeln geringer. Gleichzeitig verringert sich der Anteil der Partikel $<5 \mu\text{m}$. D. h. ab ca. 2 h bildet sich zunehmend eine unimodale Verteilung aus, die nach 20 h Mahldauer ein Maximum bei ca. 20 μm aufweist. Neben diesem ausgeprägten Maximum ist jedoch auch nach 20 h Mahldauer noch ein geringer Anteil an Partikeln von bis zu 200 μm enthalten.

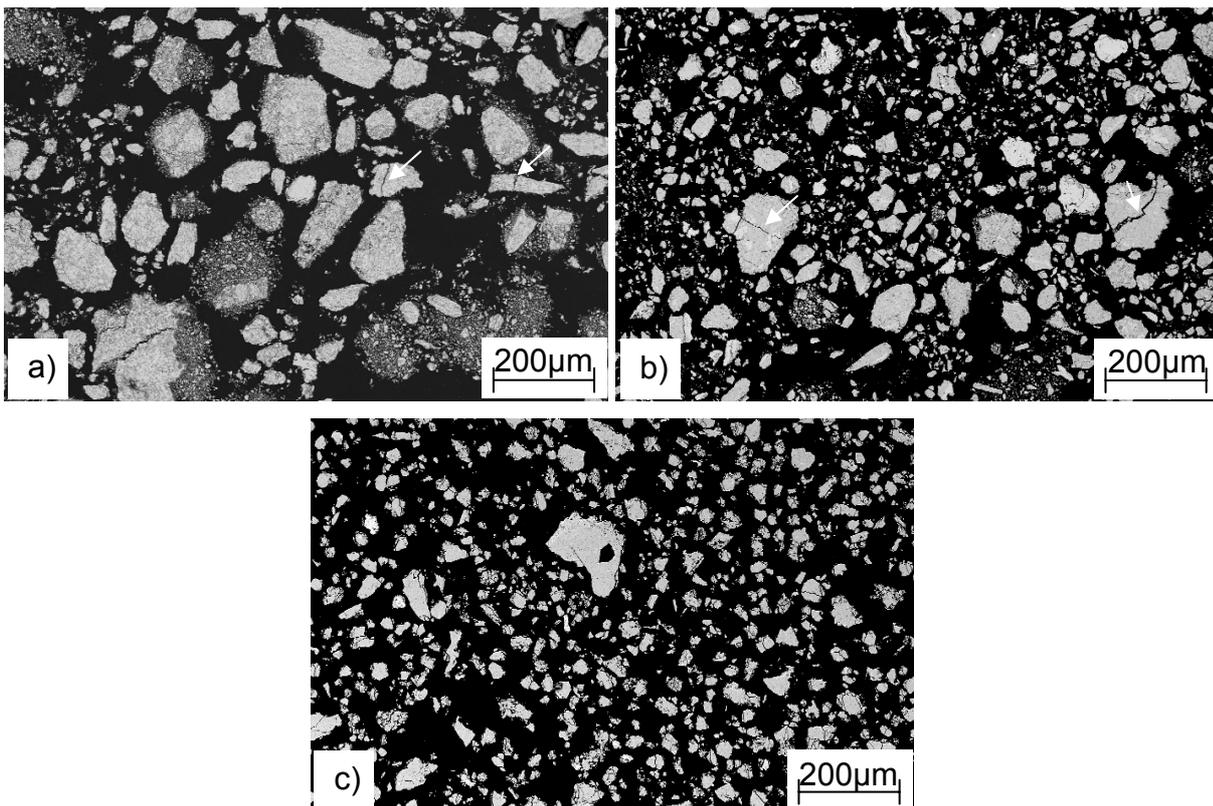


Abb. 18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Partikelmorphologie von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-}45\text{Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a) 1 h, (b) 4 h, und (c) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln, MK:MG = 39:1). Pfeile markieren gebrochene Partikel.

Die laserdiffraktometrisch gemessene Entwicklung der Partikelgrößenverteilung wird durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt. Abb. 18 zeigt die Pulvermorphologie

nachdem die Agglomeration gerade eingesetzt hat (1h), nachdem die Homogenisierung der Partikelgröße eingesetzt hat (4 h) und im Endzustand (20 h). Nach 1h sind lose und dichte Agglomerate in allen Größen vorhanden. Einige Partikel zeigen Risse bzw. liegen als Bruchstücke vor. Nach 4 h Mahldauer ist der Anteil der losen und der großen Agglomerate stark zurückgegangen. Dichte Agglomerate zeigen vermehrt Risse. Im Endzustand befinden sich dann überwiegend Partikel von 20 μm Durchmesser und nur noch vereinzelt Partikel bis zu 200 μm Durchmesser im Pulver. Abb. 19 gibt Aufschluss über die Phasenverteilung, die nach diesen Mahldauern vorherrschen.

In der Anfangsphase des Mahlens (Abb. 19a) zeigen sich Agglomerate aus zu Plättchen deformierten Metallpartikeln, zwischen denen Hartphasenpartikel eingelagert sind, so dass sich eine lamellare Mikrostruktur ergibt. Brüche treten überwiegend senkrecht zu den Lamellen auf. Abb. 19b zeigt, dass große Hartstoffteilchen vorwiegend in Form von Bruchstücken zwischen den Lamellen liegen. Kleine Hartstoffteilchen sind typischerweise homogen zwischen den Lamellen verteilt. Abb. 19c zeigt ein typisches Agglomerat nach 4 h Mahldauer. Hier zeigen sich Hartphasen bis 5 μm eingebettet in die Matrix. Zusätzlich befinden sich einzelne metallische Lamellen in der überwiegend dichten Mikrostruktur. Die willkürliche Ausrichtung der Lamellen zeigt, dass solche Partikel aus kleineren Agglomeraten zusammengesetzt sind. Das Auftreten von Rissen belegt, dass diese Partikel erneut aufbrechen. Die höhere Vergrößerung (Abb. 19d) zeigt, dass nach 4 h Mahldauer größtenteils Hartphasenpartikel in der Größenordnung von 100 nm homogen in der metallischen Phase verteilt sind. Vereinzelt sind Stellen zu finden, an denen ein unvollständiges Kaltverschweißen von Primäragglomeraten stattgefunden hat. Nach 20 h Mahldauer (Abbildung Abb. 19e) sind Agglomerate mit homogen verteilten Hartphasen vorherrschend. Risse zeigen weiterhin ein Aufbrechen der Agglomerate an. Die Entfernung zwischen den Rissen ist typischerweise etwa 20 μm , also in guter Übereinstimmung mit dem Maximum der Partikelgrößenverteilung. Abb. 19f zeigt, dass nach 20 h Mahldauer eine Verfeinerung der Mikrostruktur gegenüber 4 h Mahldauer stattgefunden hat. Es sind nur noch wenige größere Hartphasen bis maximal 0,5 μm zu finden. Metallische Bänder mit typischen Stärken von kleiner 1 μm sind ebenfalls nur selten zu beobachten.

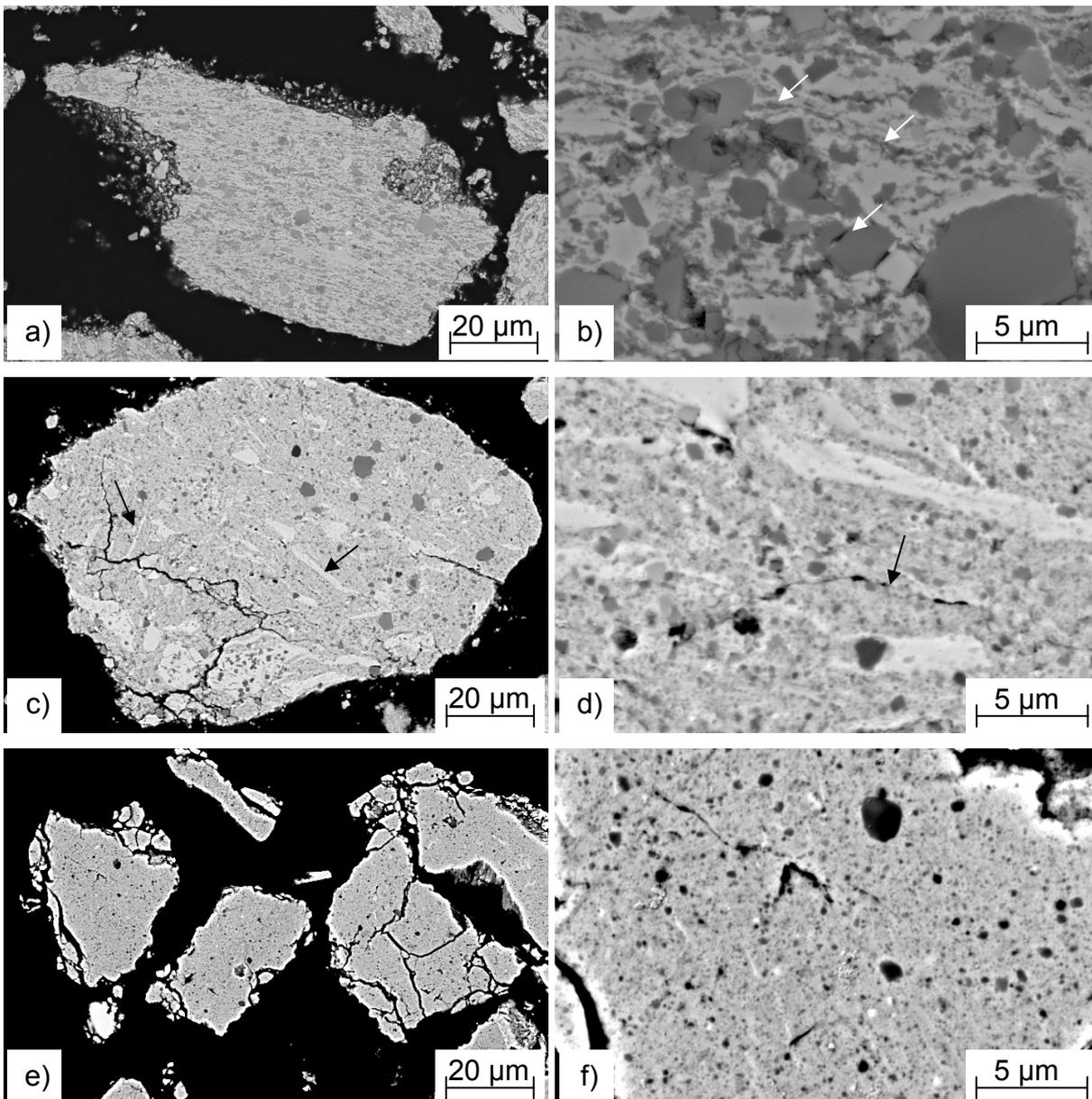


Abb. 19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Mikrostruktur von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-}45\text{Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a+b) 1 h, (c+d) 4 h und (e+f) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln, MK:MG 39:1); weiße Pfeile markieren große, gebrochene Hartphasenpartikel und zwischen metallischen Lamellen homogen verteilte, feine Hartphasenpartikel (b), schwarze Pfeile markieren unterschiedlich ausgerichtete metallische Lamellen (c) und Stellen, an denen ein unvollständiges Kaltverschweißen stattgefunden hat (d).

In Abb. 20 werden die Röntgendiffraktogramme der Pulver nach unterschiedlichen Mahldauern dargestellt. Im Ausgangszustand, sowie auch im Verlauf des Mahlens sind kfz- $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})$ und kfz- $\text{Ni}(\text{Co})$ die vorherrschenden Phasen. Darüberhinaus werden auch nach hohen Mahldauern keine neuen Phasen gebildet. Das Verhältnis der Intensitäten von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})$ - und $\text{Ni}(\text{Co})$ -Phase ändert sich von der Ausgangsmischung zum 10 h gemahlene Pulver nicht. Dennoch deutet die leichte Verschiebung aller im Messbereich erfassten

Bragg-Reflexe von Ni(Co) zu kleinen Winkeln hin auf eine geringe Aufweitung des Gitters der metallischen Phase hin. Dies ist auf geringe Mengen an Ti und Mo zurückzuführen, die in der Matrix gelöst sind. Die beträchtliche Verbreiterung der Bragg-Reflexe mit der Mahldauer deutet auf eine starke Verfeinerung der Kristallitgrößen hin.

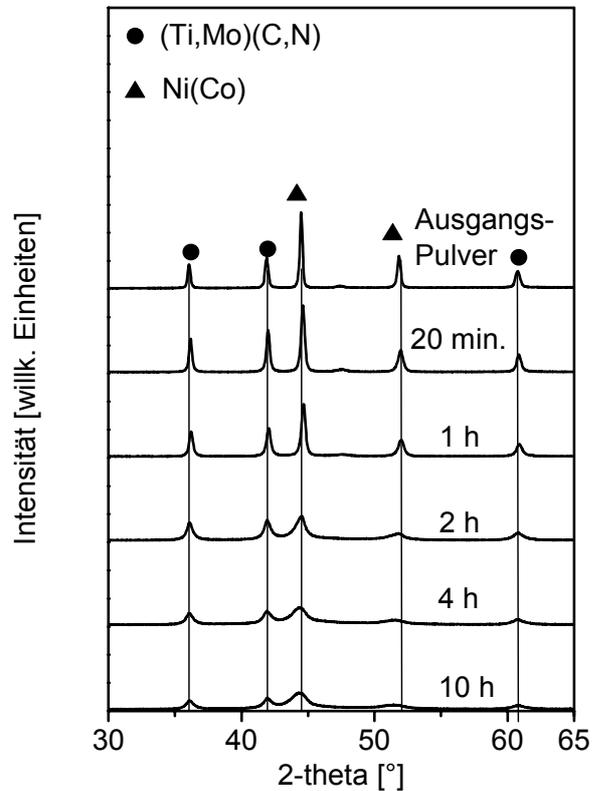


Abb. 20: Röntgendiffraktogramme von (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit Ø30-mm-Kugeln, MK:MG = 39:1).

Der typische Verlauf der aus den Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Scherrer-Methode berechneten Kristallitgrößen über der Mahldauer ist in Abb. 21 dargestellt. Die Kristallitgrößen der Hartphase und der metallischen Phase werden mit fortschreitender Mahldauer verringert, bis sich nach 4 h eine Endkristallitgröße einstellt. Dabei sind Unterschiede zwischen harter und duktiler Phase zu beobachten. Die Hartphase zeigt einen stetigen Abfall, während die Verfeinerung der metallischen Phase erst nach 1 h beginnt.

Der Verlauf der Kristallitgrößen während des Mahlens ist stark an den Verlauf der inneren Dehnung gekoppelt, der in Abb. 22 dargestellt ist. Im Ausgangszustand weist die Hartphase bereits eine leichte innere Dehnung auf, was wohl auf die mechanische Beanspruchung bei der Herstellung (Mahlen) zurückzuführen ist. Dieser Initialwert in der Größenordnung von 0,3-0,4 % bleibt zunächst konstant. Danach steigt die innere Dehnung schnell auf Werte größer 1 % an und bleibt ab ca. 2 h Mahldauer in etwa konstant. Die metallische Phase zeigt

einen ähnlichen Verlauf. Jedoch weist das metallische Ausgangspulver aufgrund des spannungsfreien Gefügebau, der bei der Herstellung durch chemische Fällung eines Hydroxids und die anschließende Reduzierung unter erhöhter Temperatur entsteht, kaum innere Dehnungen auf. Durch die mechanische Beanspruchung beim Mahlen ist aber nach sehr kurzen Mahldauern ein Anstieg der Dehnung auf ca. 0,4 % zu beobachten. Ein steiler Anstieg der inneren Dehnung in der metallischen Phase auf Werte größer 1 % vollzieht sich gleichzeitig mit dem Dehnungsanstieg der Hartphase. Im Gegensatz zur Hartphase ist jedoch in der metallischen Phase ein deutlicher Abfall der inneren Dehnung bei hohen Mahldauern erkennbar.

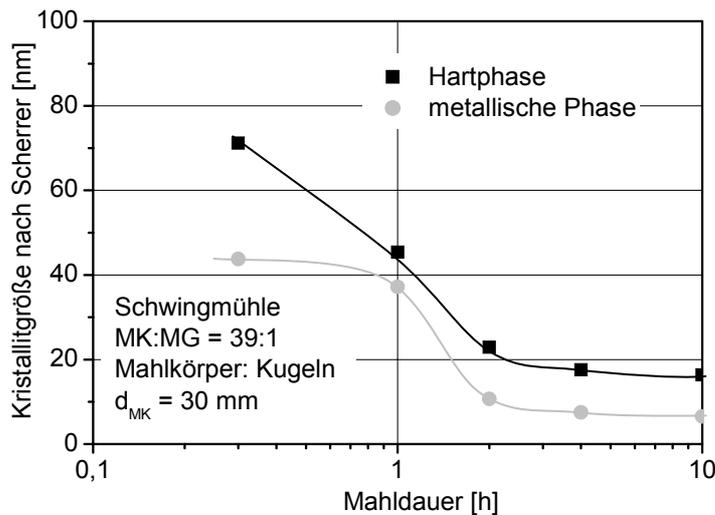


Abb. 21: Kristallitgrößen, berechnet nach der Scherrer-Methode, von (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit Ø30-mm-Kugeln, MK:MG =39:1).

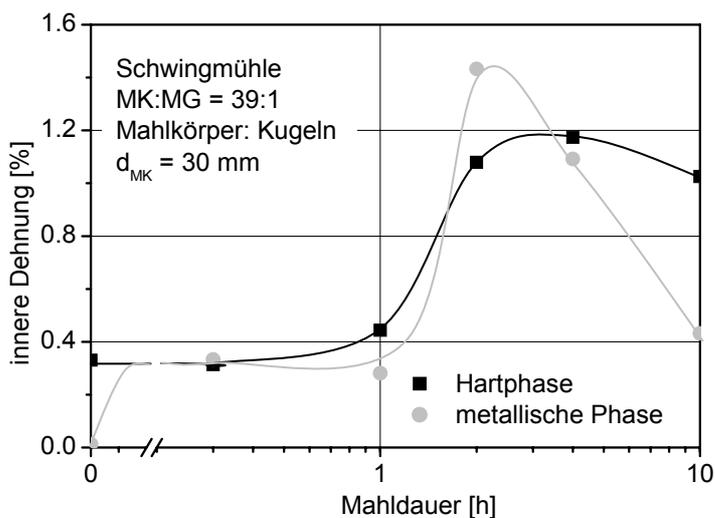


Abb. 22: Gemittelte innere Dehnung, berechnet nach der Williamson- und Hall-Methode von (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit Ø30-mm-Kugeln, MK:MG =39:1).

5.2.2 Einfluss des MK:MG-Verhältnis und Vergleich zwischen Schwingmühle und Attritor

In diesem Kapitel soll evaluiert werden, ob die in Kapitel 5.2.1 unter Verwendung eines hohen MK:MG-Verhältnis in der Schwingmühle beobachtete Ausbildung von Mikrostruktur und Partikelmorphologie auch bei niedrigerem MK:MG-Verhältnis erhalten werden. Dazu wird zunächst die Mikrostruktur und Pulvermorphologie bei Verwendung eines niedrigeren MK:MG-Verhältnis untersucht und mit den in Kapitel 5.2.1 bei MK:MG = 39:1 erzielten Ergebnissen verglichen. Der Vergleich der Mikrostrukturen und der Pulvermorphologie wird bei 4 h und 40 h mit MK:MG = 12:1 vorgenommen, was nach Gl. 17 den Mahldauern 1 h bzw. 10 h bei MK:MG = 39:1 entspricht.

In Abb. 23 sind Übersichtsaufnahmen von Pulvern dargestellt, die bei MK:MG = 12:1 gemahlen wurden. Wie auch bei MK:MG = 39:1 sind Agglomeratgrößen bis zu etwa 200 μm zu erkennen. Im Gegensatz zur Mahlung bei MK:MG = 39:1 nach 1 h (s. Kapitel 5.2.1, Abb. 18), sind die Agglomerate bei Verwendung von MK:MG = 12:1 nach 4 h Mahldauer jedoch unvollständig verdichtet. Die in Abb. 18a und b typischen, bei dichteren Agglomeraten zu beobachtenden Risse werden hier dementsprechend nicht beobachtet. Zusätzlich weist das Mahlgut einen hohen Feinanteil auf. Nach 40 h können dann auch feste Agglomerate nachgewiesen werden, die typischerweise stark abgerundet sind. Lose Agglomerate und Primärpartikel bilden jedoch weiterhin einen großen Anteil des Pulvers.

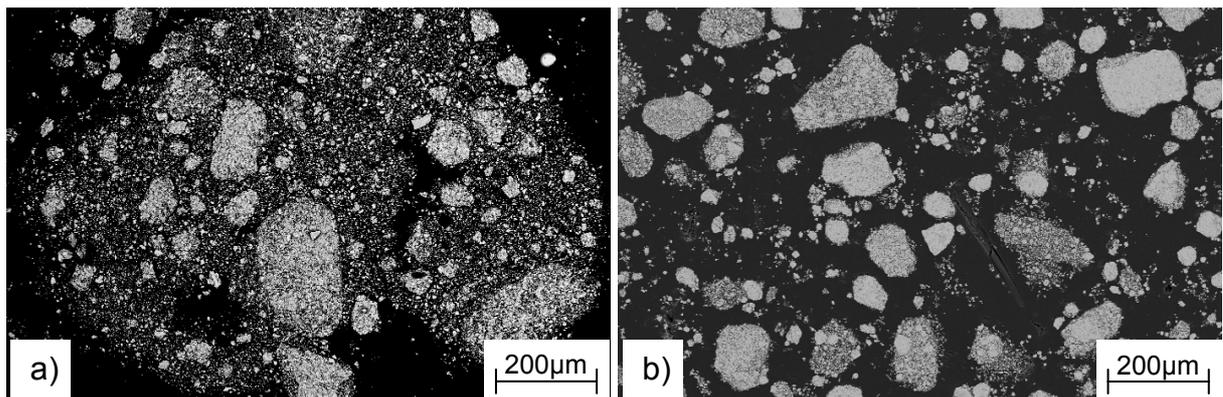


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Morphologie von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -45Vol.-%(Ni20Co) nach (a) 4 h und (b) 40 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Kugeln, MK:MG = 12:1).

In Abb. 24a sind typische Gefügebildungen dargestellt. Auch bei niedrigem MK:MG-Verhältnis lagern sich im Anfangsstadium Hartstoffe zwischen metallischen Lamellen an (vergl. Abb. 19). Abb. 24b zeigt hier analog zu Abb. 19b gebrochene Hartphasenpartikel

sowie metallische Plättchen, zwischen denen submikrone Hartphasenpartikel eingebettet sind. Im Gegensatz zu MK:MG = 39:1 zeigen sich jedoch vermehrt Hohlräume zwischen den Lamellen, was wiederum eine unvollständige Kompaktierung der Agglomerate während des Mahlens anzeigt. In Abb. 24c ist ein typisches, in der Übersichtsaufnahme lose erscheinendes Agglomerat nach 40 h Mahldauer dargestellt, das sich bei 1000facher-Vergrößerung als lockerer Verbund aus dichten, kleineren Agglomeraten herausstellt. Zusätzlich ist ein hoher Anteil von Hartphasen des ursprünglichen Durchmessers zu sehen. Die höhere Vergrößerung zeigt (Abb. 24d), dass die dichten Bereiche wie auch nach 20 h Mahldauer bei MK:MG = 39:1 aus einer metallischen Matrix bestehen, in die Hartphasenpartikel von typisch 100 nm eingebettet sind. Entsprechend dem hohen Anteil von freien Hartphasenpartikeln ist jedoch der Anteil der in die metallische Matrix eingebundenen Hartphasenpartikel geringer.

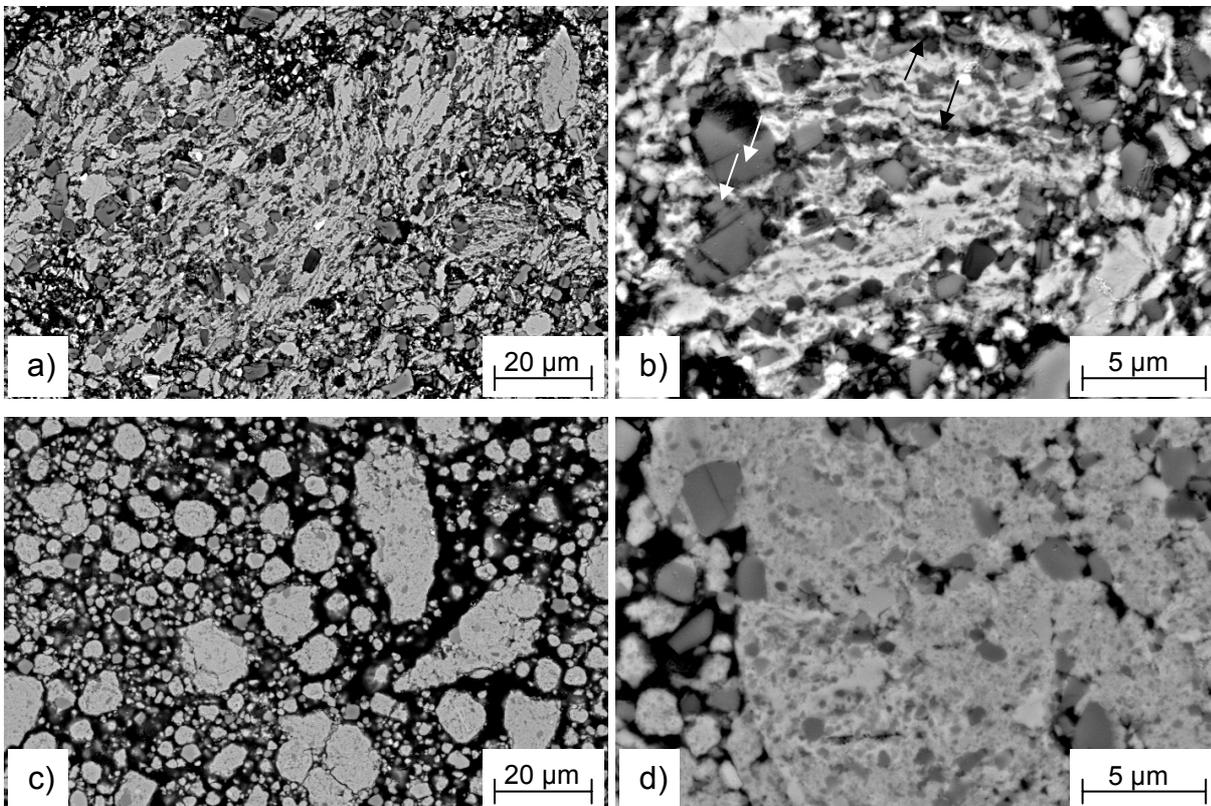


Abb. 24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Mikrostruktur von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -45Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a+b) 4h und (c+d) 40 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Kugeln, MK:MG =12:1), weiße Pfeile zeigen Bruchstücke von großen Hartstoffen und schwarze Pfeile zwischen metallischen Lamellen fein verteilte Hartstoffe und Hohlräume an.

Abb. 25 zeigt, dass die Verfeinerung der Kristallitgröße mit der Mahldauer bei MK:MG = 12:1 qualitativ gleich abläuft wie bei MK:MG = 39:1 (vergl. Abb. 21). Nach 1h Mahldauer hat noch keine Verfeinerung der Hartphasenkristallitgröße stattgefunden. Danach verringert sich die Hartphasenkristallitgröße kontinuierlich. Eine signifikante Verringerung der Kristal-

litgröße der metallischen Phase findet erst nach etwa 10 h Mahldauer statt. Im Gegensatz zu $MK:MG = 39:1$ ist jedoch die Mahldauer zum Erreichen einer bestimmten Kristallitgröße überproportional länger.

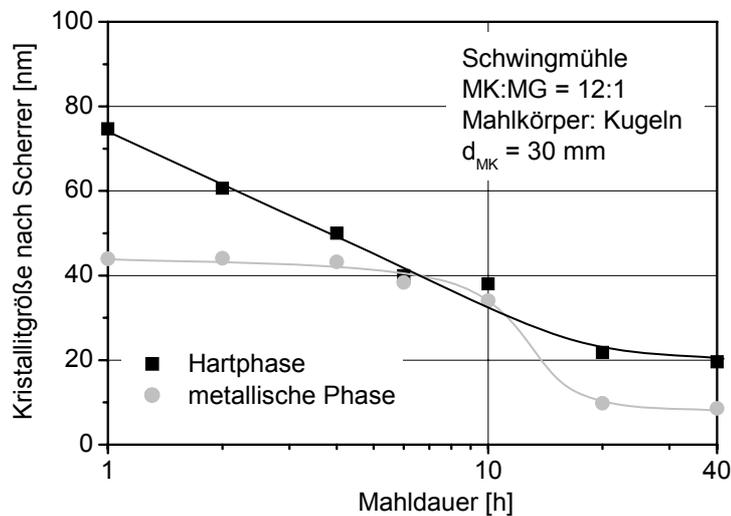


Abb. 25: Kristallitgrößen (berechnet nach der Scherrer-Methode) von $(Ti,Mo)(C,N)$ -45Vol.-% (Ni_2OCo) nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30$ -mm-Kugeln, $MK:MG = 12:1$).

Die inneren Dehnungen (Abb. 26) zeigen wie auch die Kristallitgrößen bei $MK:MG = 12:1$ qualitativ den gleichen Verlauf mit der Mahldauer wie bei $MK:MG = 39:1$ (vergl. Abb. 22): Zunächst findet in sehr kurzer Zeit ein Anstieg der inneren Dehnungen in der metallischen Phase statt, während die inneren Dehnungen in der Hartphase konstant bleiben. Danach bleiben die inneren Dehnungen in Hartphase und metallischer Phase auf dem gleichen Niveau und steigen anschließend, etwa gleichzeitig nach 10 h Mahldauer kontinuierlich an. Der bei Verwendung des höheren $MK:MG$ -Verhältnis beobachtete Abfall der inneren Dehnungen wird innerhalb der untersuchten Mahldauer von 40 h nicht beobachtet.

Bei Verwendung eines geringeren $MK:MG$ -Verhältnisses in der Schwingmühle wird also an dem untersuchten Metall-Keramik-Verbundsystem eine weniger effiziente Mikrostrukturverfeinerung und Homogenisierung erzielt. Dies könnte an der geringen Stoßenergie pro Pulvermenge liegen, die sich bei der Verwendung eines geringeren $MK:MG$ -Verhältnisses ergibt. In einem horizontalen Attritor ist aufgrund der deutlich höheren Mahlkörpergeschwindigkeiten eine wesentlich höhere Stoßenergie pro Pulvermenge zu erwarten. Um den Einfluss der Mahlenergie auf das Verfeinerungsverhalten des Metall-Keramik-Verbundsystems näher zu untersuchen wird daher die Mikrostruktur und Partikelmorphologie nach Mahlung in einem horizontalen Attritor untersucht und mit den in der Schwingmühle erzielten Ergebnissen verglichen.

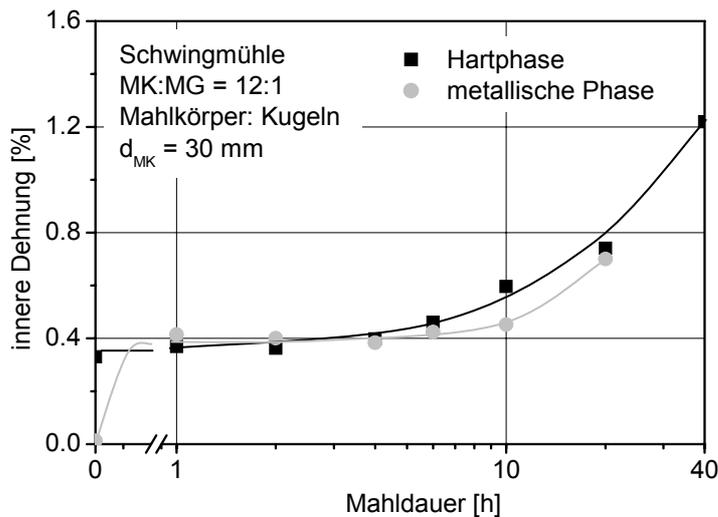


Abb. 26: Gemittelte innere Dehnung, berechnet nach der Williamson- und Hall-Methode von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-}45\text{Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach unterschiedlichen Mahldauern (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln, $\text{MK:MG} = 12:1$).

Im Folgenden werden die Mikrostrukturen von Pulvern dargestellt, die mit dem Attritor bei $\text{MK:MG} = 20:1$ gemahlen wurden. Hier wurden die Mahldauern 2 h, 6 h, und 20 h ausgewählt. Aus den MK:MG -Verhältnissen sollte sich für diese Mahldauern eine Analogie zu den 1 h, 3 h bzw. 10 h mit der Schwingmühle bei $\text{MK:MG} = 39:1$ gemahlene Pulvern ergeben.

Wie in der Schwingmühle bei $\text{MK:MG} = 39:1$ sind bei den im Attritor gemahlene Pulvern bereits in der Anfangsphase des Mahlens dichte Agglomerate erkennbar (Abb. 27a.). Größere Agglomerate von ca. $200\ \mu\text{m}$ sind aber wesentlich seltener als in den in der Schwingmühle gemahlene Pulvern. Entsprechend zeigen die wenigen großen Agglomerate auch häufiger Risse. Die Partikelmorphologie ist zudem spratziger als bei den in der Schwingmühle gemahlene Pulvern. Gleichzeitig liegt auch eine größere Anzahl von kleinen Partikeln vor. Nach 6h Mahldauer (Abb. 27b) hat bereits eine klar erkennbare Homogenisierung der Partikelgrößen eingesetzt. Im Gegensatz zur Schwingmühle gibt es kaum Agglomerate, die lose aus kleinen Verbunden zusammengesetzt sind. Nach 20 h Mahldauer finden sich auch einige Agglomerate mit Größen über $200\ \mu\text{m}$, die aus den typisch $20\ \mu\text{m}$ großen Partikeln überwiegend lose zusammengesetzt sind (Abb. 27c).

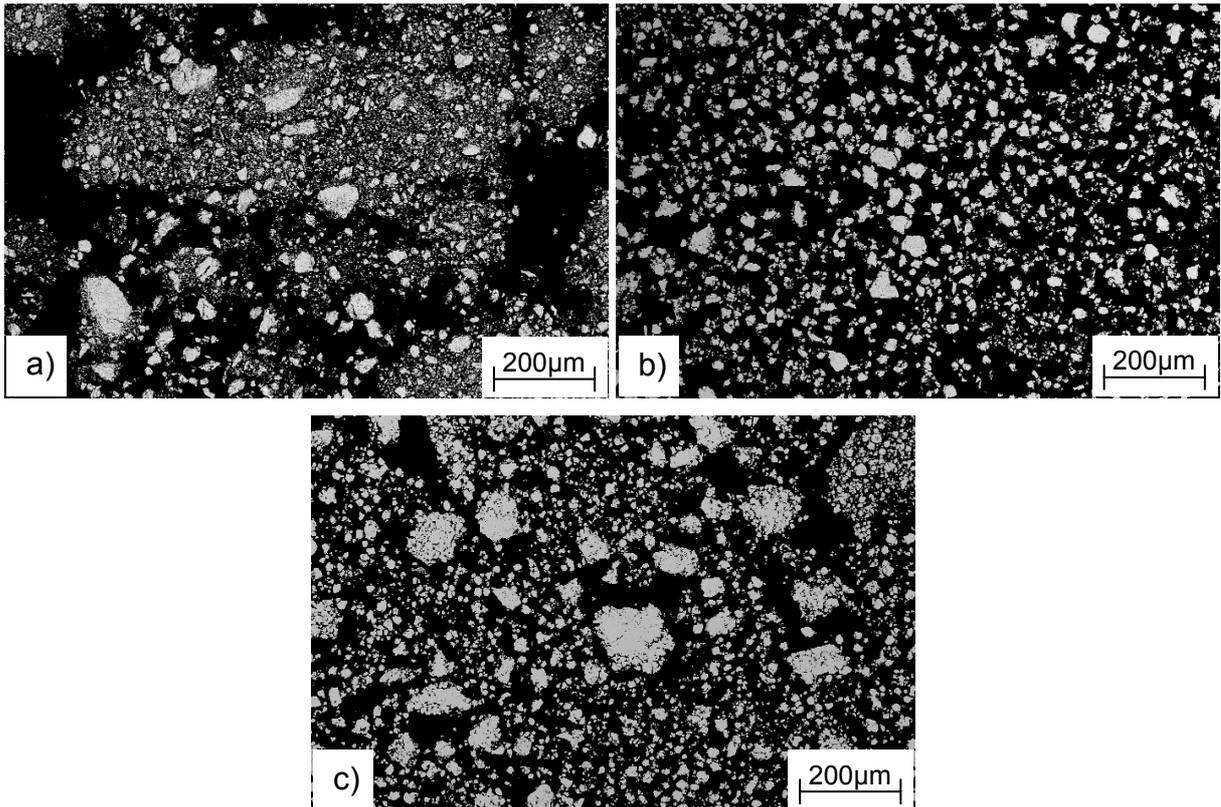


Abb. 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Morphologie von Pulver aus $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})$ -45Vol.-%(Ni₂₀Co) nach (a) 2 h, (b) 6 h und (c) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Attritor mit \varnothing 5-mm-Kugeln, MK:MG = 20:1).

Die nähere Betrachtung eines typischen Agglomerates nach 2 h Mahldauer in Abb. 28a zeigt wie auch das in der Schwingmühle gemahlene Pulver metallische Lamellen, zwischen denen Hartstoffe angeordnet sind. Das gewählte Agglomerat hat eine Abflachung an der Oberseite und an der Unterseite, während die Lamellen mit kleinen Abweichungen parallel zwischen diesen Abflachungen liegen. Dies deutet auf eine Verformung senkrecht zu dieser Abflachung hin. Der in der Mitte befindliche Teil ist wesentlich dichter als die oben und unten anliegenden Lamellen. Abb. 28b zeigt, dass sich auch bei höherer Vergrößerung im mittleren Teil keine Poren zeigen, während die Lamellen in dem übrigen Teil teilweise noch nicht ganz verdichtet sind. Daher muss dieses Agglomerat aus mehreren Stößen entstanden sein. Diese Morphologie deutet darauf hin, dass im Attritor wesentlich kleinere Pulvermengen an einer Kollision beteiligt sind, deren Mikrostruktur sehr effektiv verfeinert wird. Daneben liegen aber auch eine große Anzahl von kleinen Partikeln vor (Abb. 28a), die zu einem großen Teil aus einphasigem Material bestehen, d. h. Hartphasen von wenigen Mikrometern, die teilweise gebrochen sind, und verformte metallische Partikel. Daneben sind auch kleine, zweiphasige Partikeln zu erkennen, in denen bereits eine Lamellenstruktur der metallischen Phase vorhanden ist.

In Abb. 28c sind Agglomerate nach einer Mahldauer von 6 h dargestellt, die die typische Größe von ca. 20 μm aufweisen. Die Partikelmorphologie ist den mit der Schwingmühle 20 h gemahlene Pulvern ähnlich. Es lassen sich auch hier deutliche Anzeichen für das Brechen und Kaltverschweißen der Partikel erkennen. Abb. 28d zeigt, dass die Phasenverteilung wesentlich feiner ist als in den dichten Bereichen nach 2 h Mahldauer.

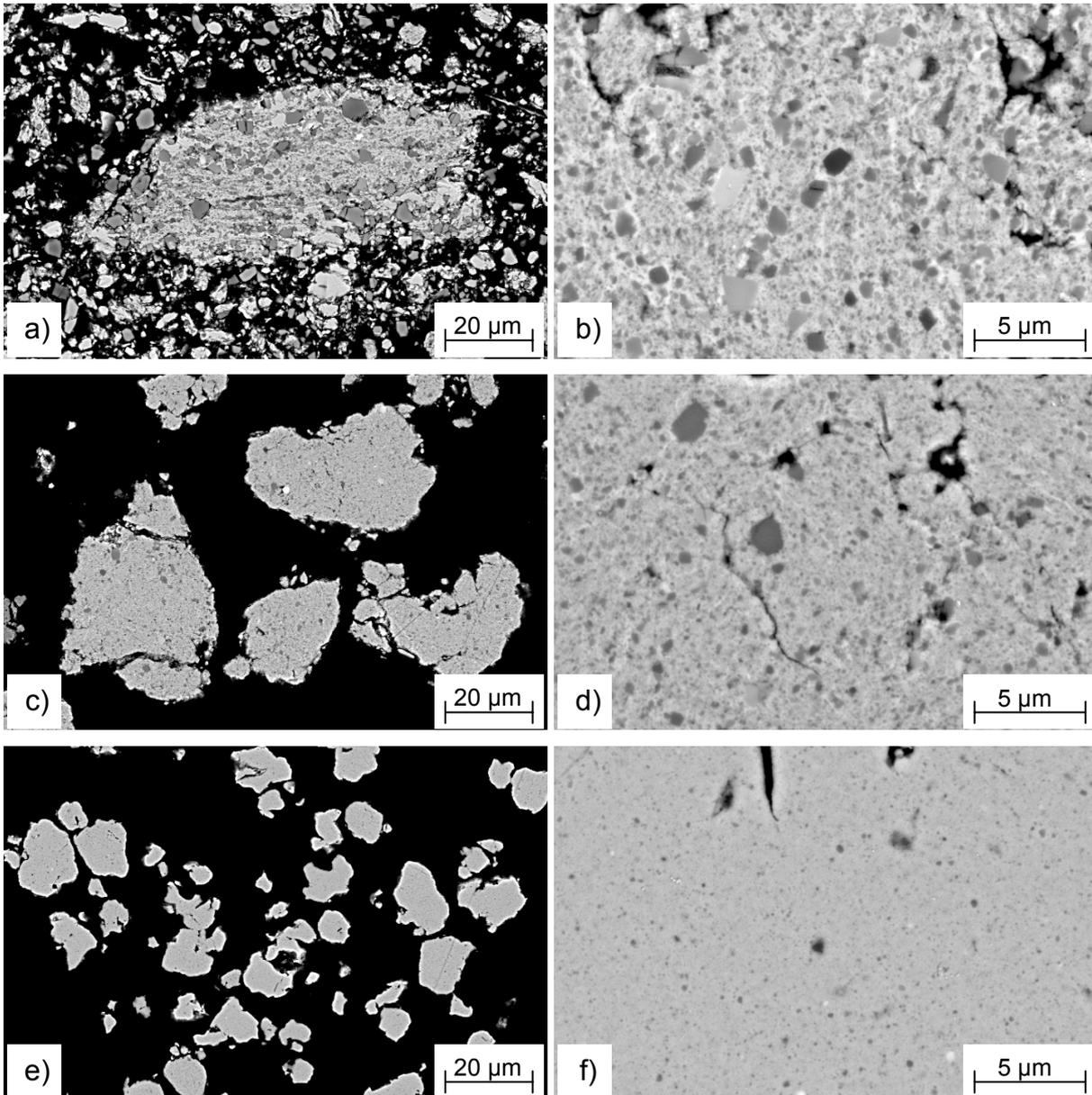


Abb. 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) der Mikrostruktur von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})\text{-}45\text{Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a+b) 2 h, (c+d) 6 h und (e+f) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Attritor mit $\varnothing 5\text{-mm}$ -Kugeln, MK:MG = 20:1).

Nach 20 h Mahldauer (Abb. 28e) ist die Mikrostruktur so fein, dass bei 1000facher Vergrößerung keine Phasen mehr differenziert werden können. Auch bei 5000facher Vergrößerung

(Abb. 28f) ist der Anteil der erkennbaren Hartphasenpartikel über ca. 100 nm sehr gering. Es ist also davon auszugehen, dass der Großteil der Hartphaseneinschlüsse kleiner 100 nm ist. Die Mikrostruktur ist somit wesentlich feiner als die mit der Schwingmühle erzeugte (vergl. Abb. 19f).

In rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen werden signifikante Unterschiede in der Ausbildung der Mikrostruktur und Pulvermorphologie aufgrund der Einstellung unterschiedlicher Mahlparameter und aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Mühlentypen beobachtet. Im Folgenden sollen diese Unterschiede näher untersucht werden, um Aufschlüsse über den Einfluss von Betriebsbedingungen auf die Mechanismen der Mikrostrukturverfeinerung des Metall-Keramik-Verbundwerkstoffes zu erhalten. Dazu werden die Ergebnisse bei der Verwendung der Schwingmühle mit unterschiedlichen MK:MG-Verhältnissen und bei Verwendung des Attritors gegenübergestellt.

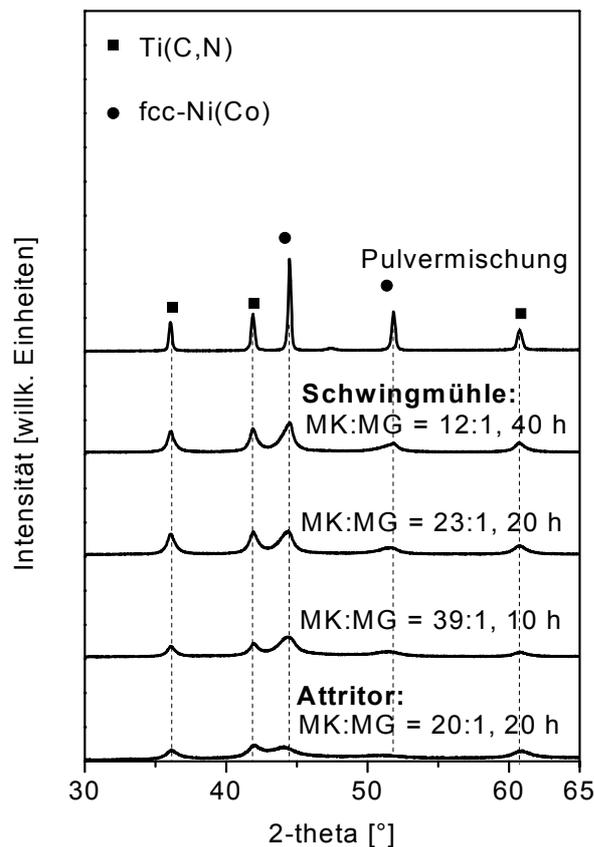


Abb. 29: Röntgendiffraktogramme von nanokristallinem (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) bei der Verwendung unterschiedlicher Mahlbedingungen.

In Abb. 29 sind Röntgendiffraktogramme der Pulver nach der Mahlung mit unterschiedlichen MK:MG-Verhältnissen in der Schwingmühle und im Attritor dargestellt. Dabei wurden in etwa Mahldauern ausgewählt, nach denen sich bei einer Erfüllung der Proportionalität von t

zu $1/(MK:MG)$ das gleiche Mahlergebnis einstellen sollte. Die stark unterschiedliche Breite der Bragg-Reflexe zeigt klar auf, dass die Proportionalität von t zu $1/(MK:MG)$ hier nicht gilt. Bei Verwendung der Schwingmühle steigt die Breite der Reflexe mit zunehmendem MK:MG-Verhältnis bei den entsprechenden Mahldauern an und deutet somit auf eine effizientere Mikrostrukturverfeinerung bei größerem MK:MG-Verhältnis hin. Wie bereits anhand der rasterelektronenmikroskopischen Bildern zu erkennen, ist insbesondere die Verbreiterung der Bragg-Reflexe bei Verwendung des Attritors wesentlich ausgeprägter als bei Verwendung der Schwingmühle.

In Abb. 30 ist die Kristallitgröße der metallischen Phase in Abhängigkeit von der Kristallitgröße der Hartphase dargestellt. Unabhängig von MK:MG-Verhältnis stellt sich eine eindeutige Zuordnung der Kristallitgröße von Hartphase und metallischer Phase für die in der Schwingmühle hergestellten Proben ein. Die erreichbare Endkristallitgröße zeigt ebenfalls keine signifikante Abhängigkeit vom MK:MG-Verhältnis in der Schwingmühle. Die Zuordnung von Hartphasenkristallitgröße und der Kristallitgröße der metallischen Phase weicht für den Attritor jedoch geringfügig von den in der Schwingmühle erzielten Werten ab. Entsprechend den erzielbaren Mikrostrukturen sind insbesondere die erreichbaren Endkristallitgrößen beider Phasen bei Verwendung des Attritors signifikant geringer als bei Verwendung der Schwingmühle.

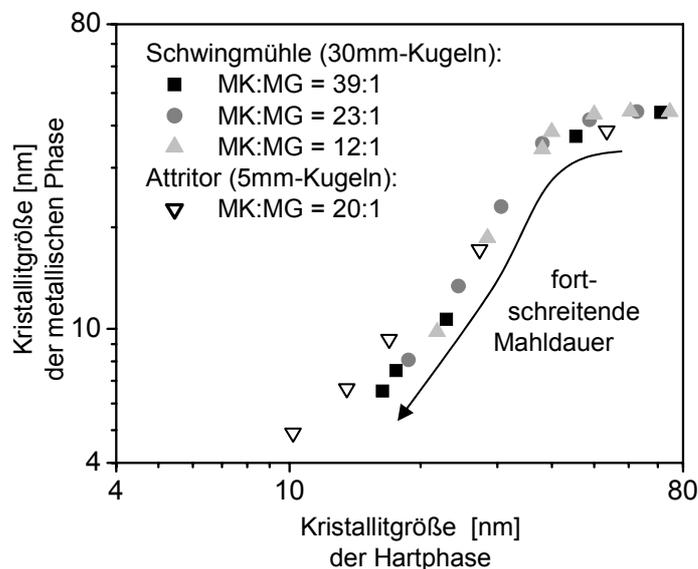


Abb. 30: Beziehung zwischen den Kristallitgrößen (berechnet nach der Scherrer-Methode) der Hartphase und der metallischen Phase von $(Ti,Mo)(C,N)$ -45Vol.-%(Ni₂₀Co) nach unterschiedlichen Mahldauern und unter unterschiedlichen Mahlbedingungen.

Im Folgenden wird der Verlauf der Mikrostrukturverfeinerung und Partikelgrößenentwicklung mit der Mahldauer untersucht. Dazu wird für die Darstellung der Ergebnisse analog zu

Abb. 15 die normierte Mahldauer t^* nach Gleichungen 17 bzw. 18 verwendet. Als Bezugs-kurve wurde die Verfeinerung in der Schwingmühle bei MK:MG = 23:1 und damit $t_{23:1} = 20$ h gewählt.

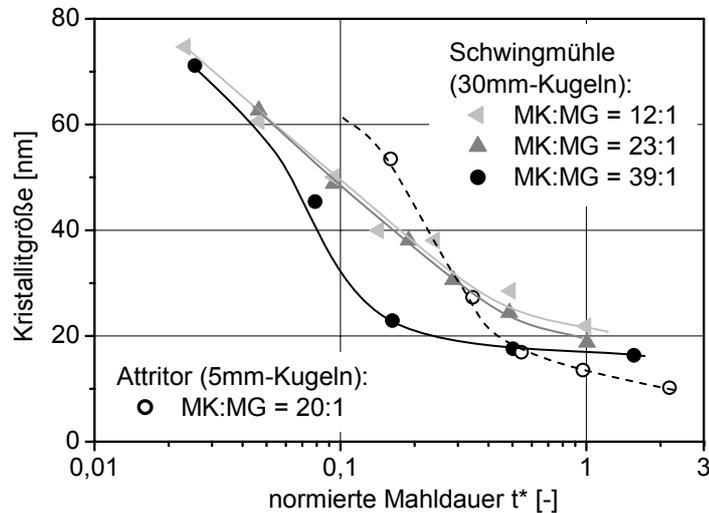


Abb. 31: Kristallitgrößen der Hartphase (berechnet nach der Scherrer-Methode) von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -45Vol.-%(Ni20Co) als Funktion der normierten Mahldauer für unterschiedliche Mahlbedingungen.

Abb. 31 zeigt den Verlauf der Kristallitgröße der Hartphase als Funktion der normierten Mahldauer beim Mahlen unter unterschiedlichen Bedingungen. Im Gegensatz zu den Ergebnissen an MgH_2 zeigen sich bei der Mahlung in der Schwingmühle mit variierendem MK:MG-Verhältnis unterschiedliche Verfeinerungsgeschwindigkeiten. Die für MgH_2 gefundene Abhängigkeit im Sinne von Gl. 20 ist hier somit nicht anwendbar. Durch die Einstellung eines hohen MK:MG-Verhältnis wird bei der Schwingmühle eine Steigerung der Verfeinerungsgeschwindigkeit mit der normierten Mahldauer erreicht. Die mikrostrukturellen Verfeinerungsraten sind für Schwingmühle und Attritor bei ähnlichem MK:MG-Verhältnis (23:1 bzw. 20:1) bei geringen Mahldauern in etwa vergleichbar. Bei höheren Mahldauern setzt sich jedoch die Verfeinerung im Attritor fort, während die Kristallitgröße bei Verwendung der Schwingmühle bereits bei einem höheren Wert die Sättigung erreicht.

Die durch Partikelgrößenanalyse und REM-Aufnahmen charakterisierte Morphologie des Mahlguts variiert stark mit dem MK:MG-Verhältnis und unterscheidet sich bei Verwendung von Schwingmühle und Attritor. Um die unter verschiedenen Betriebsbedingungen entstandenen Mahlergebnisse vergleichen zu können, soll die Partikelgrößenverteilung in einem Kennwert quantifiziert werden. Zur Quantifizierung der Partikelgrößen eines gemahlenden Pulvers ist ein Mittelwert nicht geeignet, da damit die Unterschiede in der Breite der Verteilung nicht erfasst werden können. Daher wird der Anteil der Fraktion kleiner $5 \mu\text{m}$ als Maß für die Agglomeration herangezogen. Diese Grenze wird aufgrund der Maxima in der Partikelgrößen-

verteilung gewählt, die sich bei ca. 2 μm und bei 8-20 μm bilden. Gleichzeitig zeigt sich, dass große Partikel aufgrund deren geringen Häufigkeit im Pulver und der damit zusammenhängenden geringen Statistik bei der Analyse unregelmäßig auftreten. Daher wird in Anlehnung an die Siebgröße die Fraktion kleiner 45 μm als Referenz gewählt:

$$x^* = \frac{x(< 5\mu\text{m})}{x(< 45\mu\text{m})} \quad \text{Gl. 19}$$

Die Auftragung dieses Wertes über der normierten Mahldauer in Abb. 32 zeigt, dass sich ein stetiger Verlauf von x^* über der Mahldauer einstellt. Der Endzustand ist bei der Verwendung des Attritors am schnellsten erreicht, während es bei der Schwingmühle innerhalb der untersuchten Mahldauer von 20 h nicht zu einer vollständigen Eliminierung der Partikelgrößen $<5\mu\text{m}$ kommt. Wie auch die Kristallitverfeinerung beschleunigt sich der Agglomerationsvorgang mit steigendem MK:MG-Verhältnis. Die Unterschiede sind jedoch signifikanter. Insbesondere kommt es bei geringem MK:MG-Verhältnis (MK:MG = 12:1) entsprechend den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen kaum zur einer Agglomeration.

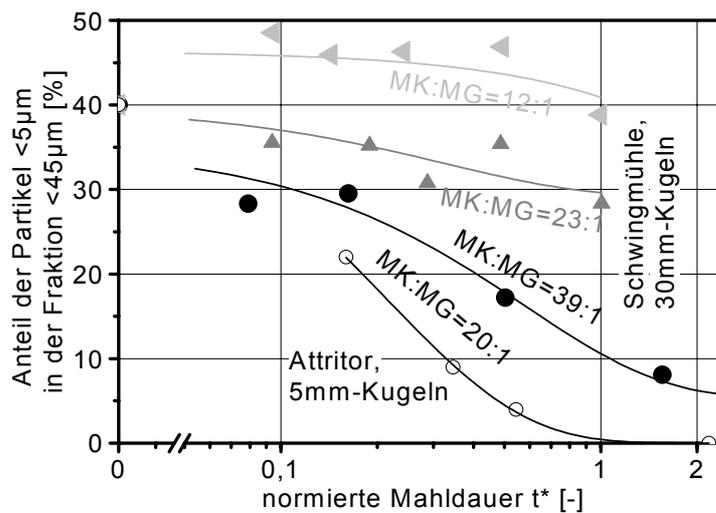


Abb. 32: Fraktion x^* der Partikel $<5\mu\text{m}$ in der Fraktion $<45\mu\text{m}$, aufgetragen gegen die normierte Mahldauer t^* für unterschiedliche Mahlbedingungen.

5.2.3 Ausbildung von Mikrostruktur und Pulvermorphologie bei Verwendung von 26 Vol.-% metallischen Phasenanteils

In diesem Kapitel wird der Einfluss des metallischen Phasenanteils auf die Mikrostrukturverfeinerung und die Ausbildung der Pulvermorphologie untersucht. Dazu werden Ergebnisse an der Legierung (Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni₂₀Co) mit den in den vorhergehenden Kapiteln gewonnenen Ergebnissen an (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) verglichen. Da sich der metallische Phasenanteil in Metall-Keramik-Verbundsystemen, wie in Kapitel 3.1 dargestellt, stark auf die im Mahlprozess entstehende Partikelgröße auswirkt, wird zunächst die Partikelgrößenentwicklung im Mahlprozess untersucht.

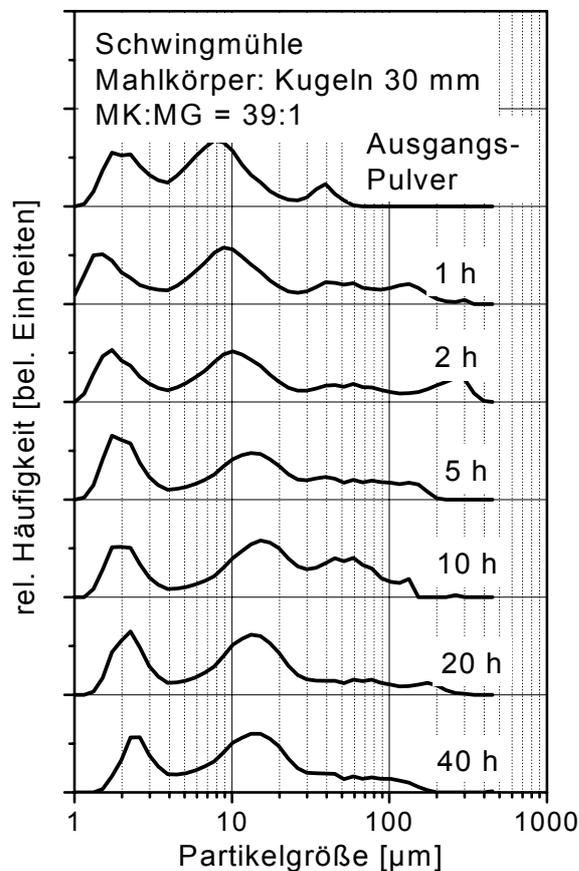


Abb. 33: Partikelgrößen (Volumenverteilung) von Pulver aus (Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni₂₀Co) nach unterschiedlicher Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit \varnothing 30-mm-Kugeln, MK:MG = 39:1).

In Abb. 33 ist die Entwicklung der Partikelgrößenverteilung beim Hochenergiemahlen von (Ti,Mo)(C,N)-26Vol.-%(Ni₂₀Co) analog zu Abb. 17 dargestellt, in der die Ergebnisse der Mahlung von (Ti,Mo)(C,N)-45Vol.-%(Ni₂₀Co) abgebildet sind. Zu Beginn des Mahlprozesses läuft die Partikelgrößenentwicklung bei geringerem metallischem Phasenanteil ähnlich ab wie bei hohem metallischen Phasenanteil. Genauso wie bei der Verwendung von 45 Vol.-%

metallischem Phasenanteil wirkt sich bei 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil die Zerkleinerung von Hartphasenpartikeln in einer Verschiebung des Maximas gegenüber dem Ausgangszustand von 2 μm zu 1,5 μm aus. Nach 1h Stunde Mahldauer haben sich größere Agglomerate in einer breiten Verteilung bis etwa 200 μm gebildet. Nach 2 h Mahldauer setzt eine Verschiebung des zweiten Maximums zu größeren Partikeln hin ein. Im Gegensatz zur Mahlung der Pulvermischung mit 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil bleibt jedoch bei Verwendung von 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil der Anteil an Partikeln größer 30 μm mit der Mahldauer annähernd konstant. Nach 5 h Mahldauer sind nur noch geringe Änderungen in der Partikelgrößenverteilung zu beobachten. Insbesondere findet kaum eine Verringerung des Anteils an Partikeln $<5 \mu\text{m}$ statt, so dass nach 40 h Mahldauer immer noch eine bimodale Verteilung vorliegt.

Für das Erreichen einer für die Weiterverarbeitung günstigen homogenen Partikelgröße bei $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -26Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ ist also auch ein sehr hohes MK:MG-Verhältnis von MK:MG=39:1 nicht geeignet. Weitere Untersuchungen sollen daher klären, ob eine Homogenisierung der Partikelgröße durch die Einstellung anderer, günstiger Parameter möglich ist. Dazu werden zwei auf großen Kugeln (50 mm Durchmesser) basierende Mahlkörpergemische getestet. Die hohe Kugelmasse großer Kugeln lässt dabei einen hohen Energieeintrag erwarten, während geringe volumetrische Anteile kleinerer Kugeln aufgrund deren geringeren Krümmungsradius die Kontaktflächen zwischen einzelnen Mahlkörpern verringern, was zu einer Bündelung der Stoßenergie führen könnte. Die Mischungen sind ausführlich in Kapitel 4.2 dokumentiert. Der Einfluss der Mahlkörpergrößen wird in Kapitel 5.3.2.2 diskutiert.

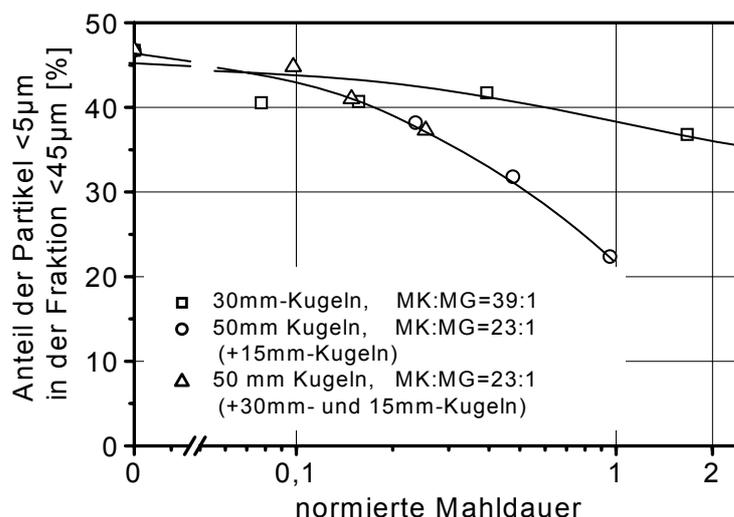


Abb. 34: Agglomerationsverhalten von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -26Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ bei Mahlung in der Schwingmühle mit unterschiedlichen Parametern.

Abb. 34 zeigt das Agglomerationsverhalten anhand des Verlaufes des Anteiles x^* der Partikel kleiner $5\ \mu\text{m}$ bezogen auf die Fraktion $<45\ \mu\text{m}$ über der normierten Mahldauer. Unter Verwendung der für eine Agglomeration der Pulver mit 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil günstigen Parametern ist bei der Pulvermischung mit 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil keine signifikante Abnahme der Partikel $<5\ \mu\text{m}$ zu beobachten. Dagegen verringert sich der Feinanteil bei der Verwendung eines auf 50-mm-Kugeln basierenden Mahlkörperbettes wesentlich mit der Mahldauer. Dadurch ergibt sich nach der normierten Mahldauer von $t^* = 1$ bereits ein Feinanteil von nur $x = 20\ \%$, der trotz des höheren Anfangsfeinanteils in dem Material mit 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil etwas geringer ist als bei der Mahlung des Materials mit 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil bei gleichem MK:MG-Verhältnis (vergl. Abb. 32).

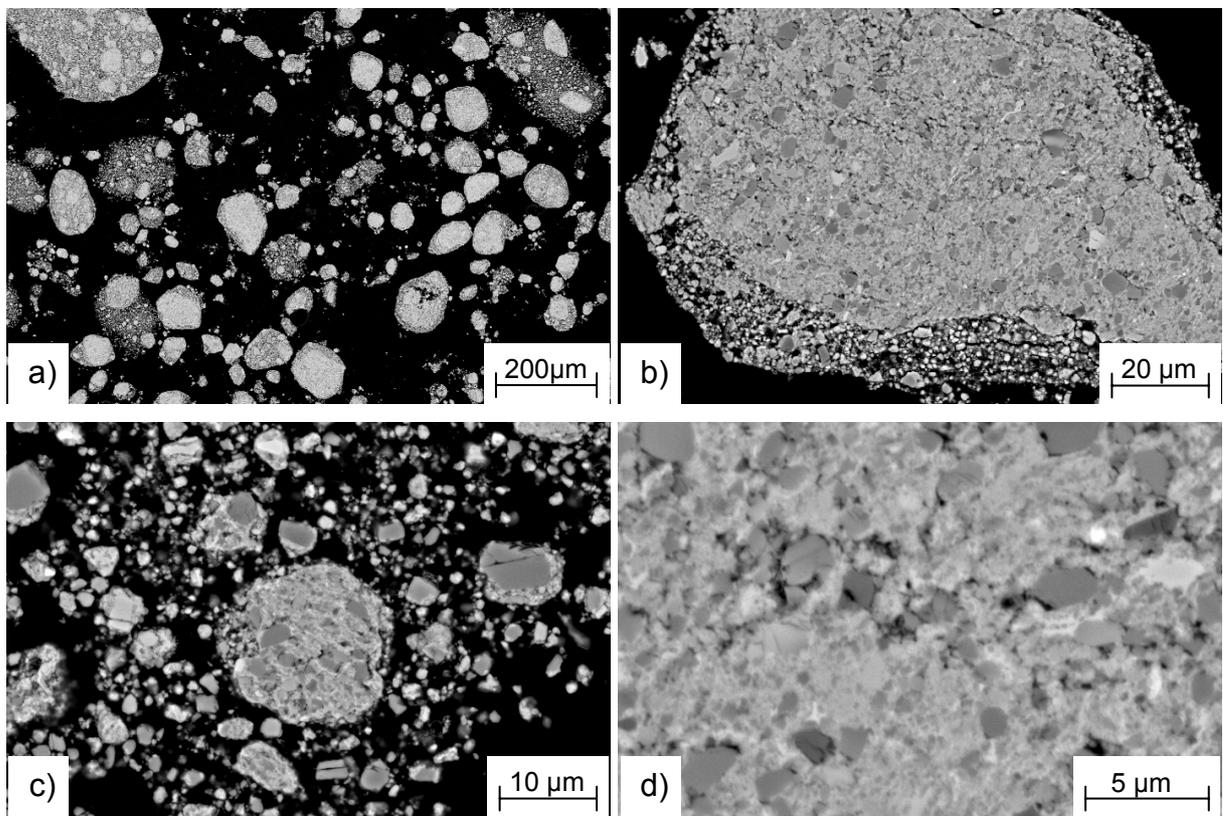


Abb. 35: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})\text{-}26\text{Vol.}\text{-(Ni}_{20}\text{Co)}$ nach 40 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln, MK:MG = 12:1).

Die Ausbildung der Mikrostruktur von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})\text{-}26\text{Vol.}\text{-(Ni}_{20}\text{Co)}$ wurde beispielhaft beim Mahlen unter wenig agglomerierenden und bei stark agglomerierenden Parametern untersucht. Abb. 35 zeigt als Beispiel für die Mahlung unter wenig agglomerierenden Bedingungen Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})\text{-}26\text{Vol.}\text{-(Ni}_{20}\text{Co)}$, die mit geringem MK:MG-Verhältnis (MK:MG = 12:1) und $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln 40 h gemahlen wurden. Die Pulvermorphologie (Abb. 35a) zeigt dieselben Merkmale wie bei hohem metallischen Phasenanteil. Abb. 35b und Abb. 35c zeigen jedoch, dass mehr Hartphasen der Ausgangsgröße zu sehen sind als in den

Pulvern mit niedrigem Hartstoffgehalt (vergl. mit Abb. 23). Die verfeinerten Bereiche der beiden Pulver sind dagegen ähnlich (Abb. 35d).

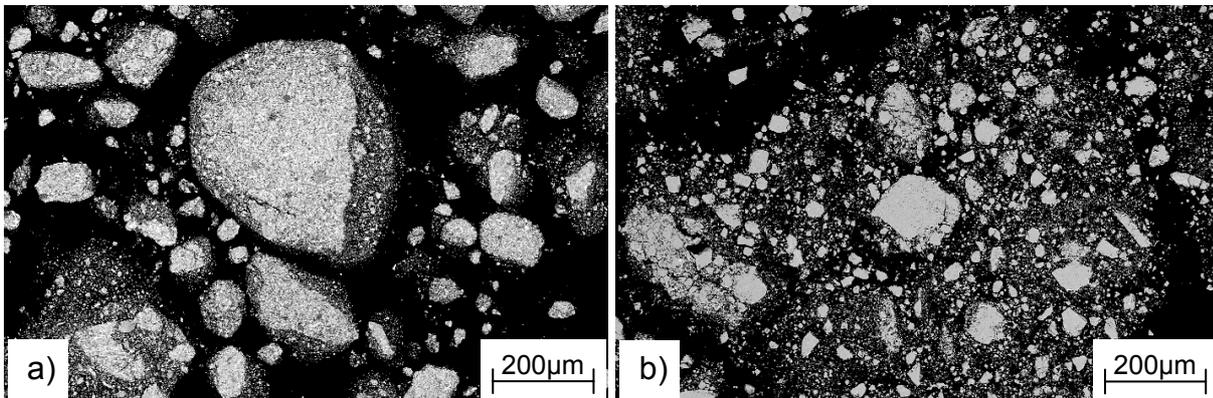


Abb. 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -26Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a) 2 h und (b) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 50$ -mm-Kugeln und $\varnothing 15$ -mm-Kugeln, MK:MG = 23:1).

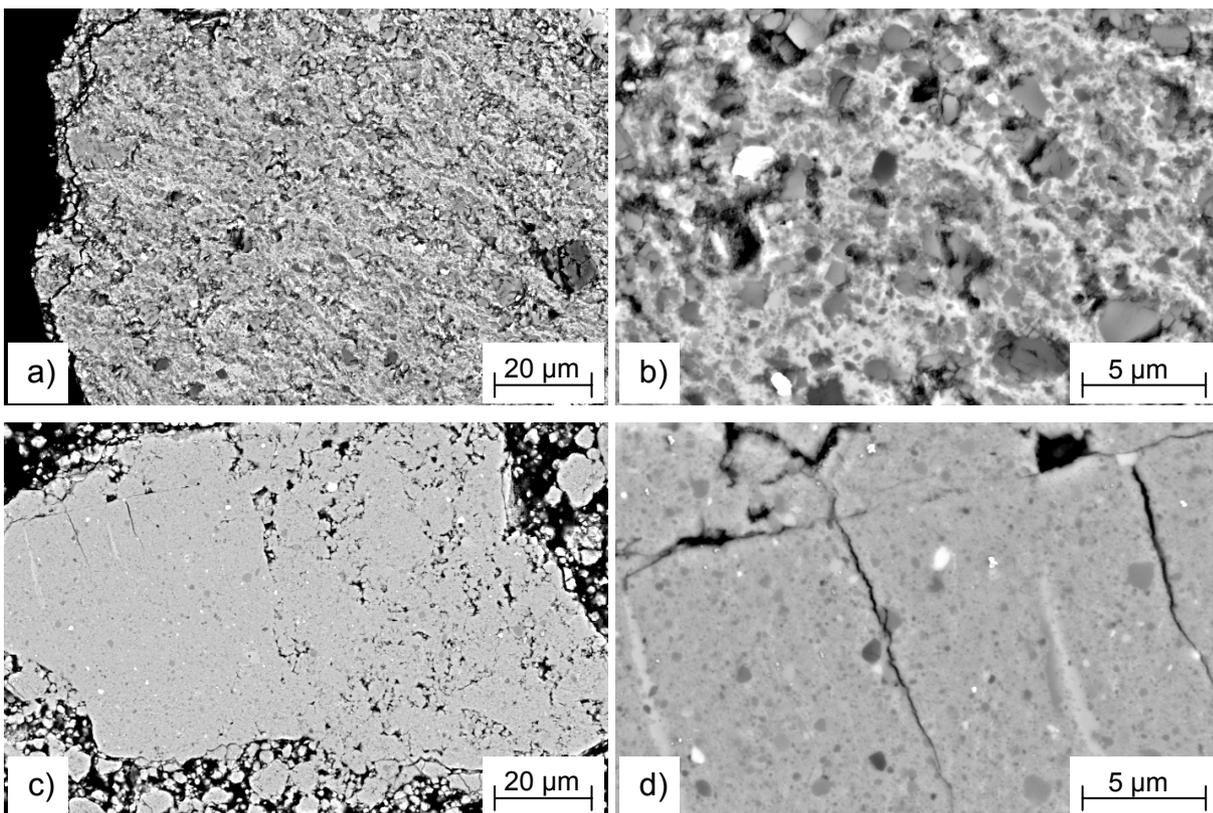


Abb. 37: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Schnittbilder, BSE-Modus) von Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -26Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ nach (a+b) 2 h und (c+d) 20 h Mahldauer (Mahlbedingungen: Schwingmühle mit $\varnothing 50$ -mm-Kugeln und $\varnothing 15$ -mm-Kugeln, MK:MG = 23:1).

Als Beispiel für eine Mahlung unter stark agglomerierenden Bedingungen sind in Abb. 36 Pulver aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -26Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ dargestellt, die bei dem mittleren MK:MG-Ver-

hältnis (MK:MG = 23:1) mit einer auf $\varnothing 50$ -mm-Kugeln basierenden Mahlkörpermischung hergestellt wurden. Die Verwendung der auf $\varnothing 50$ -mm-Kugel basierenden Mischung führt zu einer schnellen, homogenen mikrostrukturellen Verfeinerung: Bereits nach 2 h Mahldauer liegt eine große Anzahl dichter Agglomerate (a) gepaart mit einem großen Anteil sehr kleiner Partikel vor. Abb. 36b zeigt, dass nach 20 h große Agglomerate von etwa $200\ \mu\text{m}$ nur noch selten vorliegen.

Nach 2 h Mahldauer vorliegende Agglomerate (Abb. 37a+b) bestehen aus den nominalen Phasenanteilen mit Hartstoffpartikeln, die überwiegend bereits auf submikrone Größen verfeinert sind. Die wenigen größeren Hartphasenpartikel zeigen eine hohe Anzahl an Rissen. Nach 20 h Mahldauer (Abb. 37c+d) hat sich in kleinen Agglomeraten eine überwiegend dichte Mikrostruktur eingestellt. In größeren Agglomeraten liegen neben vollständig verdichteten Bereichen längliche Poren vor, die auf ein unvollständiges Verpressen von Primärpartikeln hindeuten. Hartstoffpartikel sind typischerweise kleiner als die Auflösung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, so dass der überwiegende Teil der Mikrostruktur grau erscheint.

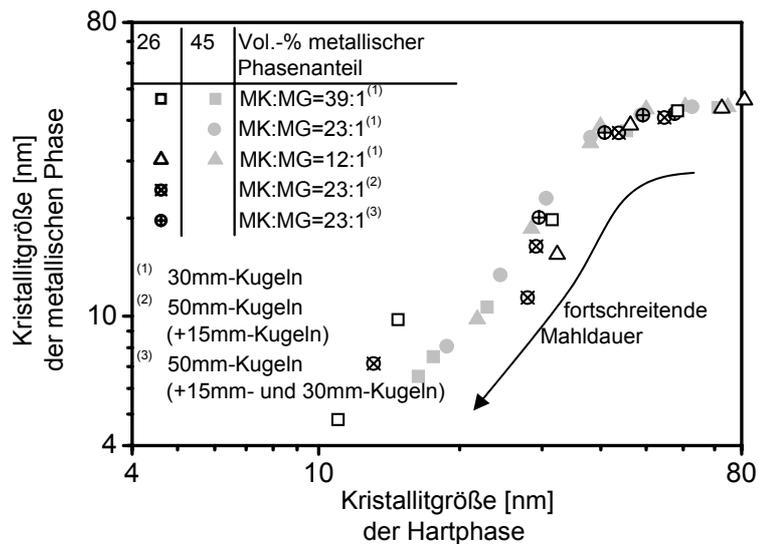


Abb. 38: Einfluss des metallischen Phasenanteils von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-}x\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ auf das sich ausbildende Verhältnis der Kristallitgrößen der Hartphase und der metallischen Phase.

Abb. 38 zeigt, dass sich bei 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil leicht veränderte Verhältnisse zwischen der Kristallitgröße der Hartphase und der metallischen Phase einstellen. Bei einsetzender Verfeinerung der metallischen Phase zeigt sich kaum eine Verfeinerung der Hartphase, d. h. einige Werte liegen unter der Kurve für 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil. Dies mag an einem höheren Anteil an Hartphasen liegen, die noch nicht in die Matrix eingebunden sind und entsprechend nicht verfeinert werden. Mit weiter ansteigender Mahl-

dauer zeigt sich jedoch eine verstärkte Verfeinerung der Hartphase gegenüber der metallischen Phase, so dass in diesem Bereich die Werte über der Kurve für 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil liegen. Die Endkristallitgrößen von Hartphase und metallischer Phase sind bei 26 Vol.-% Hartstoffgehalt nach 40h wesentlich geringer als bei 45 Vol.-% Hartstoffgehalt, wo sich nach ca. 10h bei gleichem MK:MG-Verhältnis bereits die Endkristallitgrößen eingestellt haben.

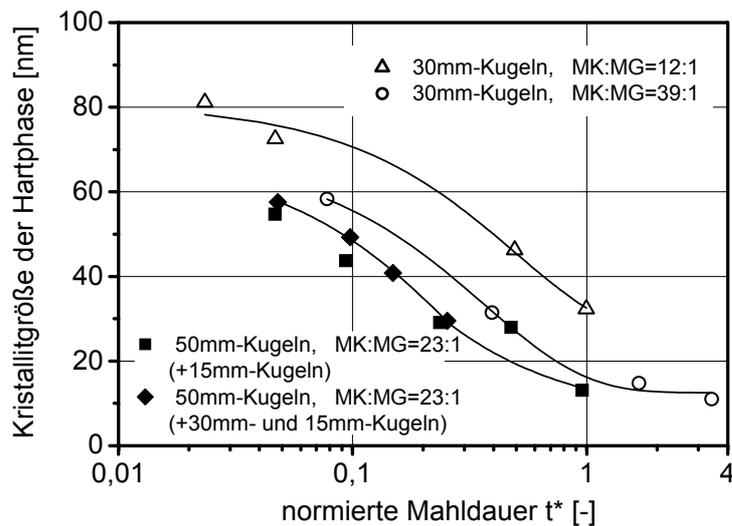


Abb. 39: Kristallitgrößen der Hartphase (berechnet nach der Scherrer-Methode) von $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-}26\text{Vol.-%}(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ als Funktion der normierten Mahldauer für unterschiedliche Mahlbedingungen.

In Abb. 39 ist daher zusätzlich die Verfeinerung der Kristallitgrößen der Hartphase in Abhängigkeit von der normierten Mahldauer dargestellt. Bei Mahlung des Materials mit 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil zeigt sich wie auch beim Material mit 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil (vergl. Abb. 31) ein starker Einfluss des MK:MG-Verhältnisses auf die Verfeinerungsgeschwindigkeit der Kristallitgröße. Bei gleichem MK:MG-Verhältnis verringert sich die Kristallitgröße wesentlich langsamer als bei 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil (vergl. Abb. 31). Durch die Verwendung von Kugelmischungen mit überwiegend $\varnothing 50\text{mm}$ -Kugeln bei 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil kann jedoch eine in etwa vergleichbare Verfeinerungsgeschwindigkeit wie durch Verwendung von $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln bei 45 Vol.-% metallischem Phasenanteil eingestellt werden (vergl. Abb. 31). Bei der Benutzung des Kugelgemisches aus $\varnothing 50\text{-mm}$ -, $\varnothing 30\text{-mm}$ - und $\varnothing 15\text{-mm}$ -Kugeln ergibt sich in etwa der gleiche Verlauf der Kristallitgröße über der normierten Mahldauer wie bei der Verwendung von des Kugelgemisches aus $\varnothing 50\text{-mm}$ - und $\varnothing 15\text{-mm}$ -Kugeln. Während die Verwendung von $\varnothing 50\text{-mm}$ -Kugeln anstatt von $\varnothing 30\text{-mm}$ -Kugeln zu einer wesentlich schnelleren Verfeinerung führt, scheint der Anteil kleinerer Kugeln keinen signifikanten Einfluss auf die Verfeinerungsgeschwindigkeit zu haben.

5.3 Diskussion

5.3.1 Im Mahlprozess wirksame Mechanismen

Die röntgendiffraktometrischen Messungen zeigen eindeutig, dass eine hinreichende Kristallitverfeinerung in der Rohrschwingmühle möglich ist. Bei MgH_2 werden in Übereinstimmung mit labortechnischen Untersuchungen [58,60] mittlere Kristallitgrößen von etwa 12nm durch das Hochenergiemahlen gebildet. Jedoch ist ungeklärt, welche mikromechanischen Prozesse zu dieser feinen Mikrostruktur führen. Da MgH_2 ein sehr sprödes Verhalten aufweist, können die von Fecht et al. vorgeschlagenen Mechanismen (Kapitel 3.2), die auf der Bewegung von Versetzungen, d. h. auf der Verformung des Materials beruhen, nicht wirksam sein. Entsprechend wird auch eine schnelle Verfeinerung der Kristallitgrößen bei konstanter innerer Spannung beobachtet, was dem Modell von Fecht et al. widerspricht. Für das Verständnis der durch Hochenergiemahlen bewirkten Kristallitverfeinerung gibt die Entwicklung der Pulvermorphologie während des Hochenergiemahlens wichtige Aufschlüsse.

Partikelgrößenanalysen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen belegen, dass die im Ausgangspulver vorhandenen losen, großen Partikel in sehr kurzer Prozessdauer zerkleinert werden. Die dabei hauptsächlich entstehende Partikelfraktion von wenigen Mikrometern ist dabei in guter Übereinstimmung mit Partikelgrößen, die nach langem Zerkleinerungsmahlen von spröden Materialien in Schwingmühlen auftreten [100]. Die Zerkleinerung von größeren Partikeln in Einzelpartikel von mehreren Mikrometern kann jedoch kaum zu einer signifikanten Verfeinerung der Kristallite führen, da die Kristallitgröße des Ausgangspulvers bereits im Submikronbereich liegt. Entsprechend wird in der Anfangsphase des Mahlens, in der die Zerkleinerung hauptsächlich stattfindet, auch keine signifikante Kristallitverfeinerung gemessen.

Neben freien, mikrometergroßen Partikeln befinden sich im Mahlgut schon nach kurzen Mahldauern lose, bis zu hundert Mikrometer große Agglomerate, die aus mikrometergroßen Primärpartikeln zusammengesetzt sind, jedoch aufgrund ihrer geringen Stabilität wieder in Primärpartikel zerfallen. Die konstante Partikelgrößenverteilung in der Größe von ca. 1-100 μm zeigt an, dass sich hier bereits nach kurzen Mahldauern ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Agglomeratbildung und deren Zerfall ausgebildet hat. Des Weiteren werden neben solchen lose zusammengebundenen Agglomeraten aber auch dichte Bereiche im Material gebildet. Da eine Verformung der mikrometergroßen Primärpartikel jedoch nicht beobachtet wird, können diese dichten Bereiche nur durch die Bildung von kleineren Partikeln, d. h. durch weiteres Brechen und anschließendes Aneinanderfügen unter Druck gebildet werden. Entsprechend werden in nicht vollständig verdichteten Agglomeraten auch Primärpartikel beobachtet, die wesentlich kleiner sind als freie Partikel im Mahlgut. Das erneute Aufbrechen, Agglomerieren und Verdichten kann dann auch zu homogenen, feinen Kristallitgrößen füh-

ren. Dadurch wird auch gleichzeitig eine homogene Verteilung der zweiten spröden Phase V_2O_5 erreicht.

Im Gegensatz zu sprödem Magnesiumhydrid zeigt die metallische Phase im Metall-Keramik-Verbundsystem (Ti,Mo)(C,N)-NiCo den für die von Fecht et al. beobachteten Mechanismen entsprechenden typischen Verlauf der Kristallitgrößen und inneren Spannungen mit der Mahldauer: Eine signifikante Verfeinerung der Kristallitgröße stellt sich mit dem starken Anstieg der inneren Spannungen ein, der erst nach längerer Mahldauer einsetzt. Entsprechend wird auch die Verformung der metallischen Phase von Anfang der Mahlung an bis hin zu höheren Mahldauern beobachtet: Zunächst werden metallische Partikel zu Plättchen geformt, danach kommt es zu einer Formänderung aufgrund der sich eindrückenden Hartphasen und schließlich werden Metall-Keramik-Verbundpartikel deformiert, wobei die metallische Phase diese Verformung trägt.

Die Ausbildung einer Endkristallitgröße in der duktilen Phase ist durch das Gleichgewicht zwischen durch die Verformung gebildeten Versetzungen und dem Kornwachstum in Verbindung mit der durch diese Verformung hervorgerufenen Wärme zu sehen. Der mit der Endkristallitgröße auftretende Abfall der inneren Dehnung in der duktilen Phase deutet dabei auf einen starken Einfluss der dynamischen Rekristallisation hin.

Die Kristallitverfeinerung der Hartphase im Metall-Keramik-Verbundsystem geschieht durch die Zerkleinerung der Hartphasenpartikel, die im Metall-Keramik-Verbundsystem als fein dispergierte Partikel in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bis zu einer minimalen Größe von etwa 100 nm nachgewiesen werden konnten. Die Zerkleinerung von freien, mehrere Mikrometer großen Partikeln führt am Anfang der Mahlung zunächst zu einer geringen Verkleinerung der Hartphasenpartikelgröße. Partikelgrößenanalysen zeigen jedoch, dass dabei nur Partikel im Bereich von minimal etwa einem Mikrometer entstehen. Dies ist zum einen leicht einsichtig, da die Zerkleinerung von spröden Materialien in der Schwingmühle, wie auch an MgH_2 beobachtet, nur Partikel im Mikrometerbereich liefert [72]. Zum anderen wird deren direkte Zerkleinerung auch durch die Anwesenheit der duktilen Partikel verhindert, da diese die durch das Mahlwerkzeug eingebrachte Stoßenergie durch Verformung aufnehmen. Die Bildung von submikronen Partikeln ist daher nur durch die Wechselwirkung mit der durch Verformung verfestigten metallischen Phase möglich, wobei die Kristallitgröße einen entscheidenden Einfluss hat.

Die Anordnung der submikronen Hartphasen zwischen den plättchenförmigen Partikeln deutet darauf hin, dass diese vom duktilen Material bei dessen Verformung verteilt werden. Daher kann das Brechen auch nur während dieser Verformung stattgefunden haben und legt damit folgendes Modell nahe: Bei der Verformung der duktilen, im Ausgangszustand eher

äquiauxialen Partikel zu plättchenförmigen Partikeln wird deren Oberfläche stark vergrößert. Dabei werden gleichzeitig harte Partikel in die duktilen Partikel gepresst. Harte Partikel sind gezwungen der Oberflächenvergrößerung nachzukommen. Es wird also eine Zugspannung senkrecht zur Verformungsrichtung der metallischen Phase aufgebracht. Wenn eine hohe Grenzflächenfestigkeit vorliegt, führen diese Zugspannungen zum Bruch, wobei die Bruchstücke mit der fortgesetzten Verformung weiter verteilt werden. Eine ausreichende Grenzflächenfestigkeit kann beim Mahlen insbesondere durch hohe Druckkräfte senkrecht zu den Zugspannungen aufgebracht werden.

Da die Verformung der duktilen Partikel sehr schnell abläuft, sollte der zuvor beschriebene Mechanismus zur Zerkleinerung zunächst sehr stark wirksam werden, dann aber wesentlich in den Hintergrund treten. Hartphasenpartikel werden jedoch auch noch wesentlich später in der Größe von einigen Mikrometern beobachtet, wenn bereits überwiegend dichte Kompositpartikel vorliegen. Im Endzustand sind jedoch nur noch submikrone Partikel auffindbar. Daher muss hier ein weiterer Mechanismus zu deren Zerkleinerung beitragen. Auch in dichten Kompositpartikeln könnten durch deren Verformung Spannungen aufgebaut werden, die zum Brechen führen. Jedoch wird keine sehr hohe Verformung der Kompositpartikel beobachtet, sondern sie werden gebrochen. Da trotz der hohen Anzahl von Brüchen die Partikelgröße nicht stetig abnimmt muss auch in späten Mahlstadien ein Kaltverschweißen der Partikel stattfinden. Dies wird auch durch die wahllose Ausrichtung der Mikrostruktur und durch längliche Poren bestätigt, die noch nicht vollständig kaltverschweißte Oberflächen andeuten. Dieses Kaltverschweißen impliziert eine starke örtliche Verformung von Kompositmaterial, wodurch nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus Hartphasen gebrochen werden können. Tatsächlich werden hier auch Linien von Hartphasen beobachtet, wie sie in den Anfangsstadium des Mahlens zwischen den Lamellen aus duktilem Material beobachtet werden. Die Zerkleinerung und Verteilung der Hartstoffpartikel sollte also auch durch die Verformung bereits dicht verschweißter Kompositpartikeln möglich sein.

Die Einstellung einer konstanten Hartphasengröße im Endzustand lässt sich demnach auch am besten durch den Vergleich aus der beim Mahlen durch die Verformung des umgebenden Materials eingebrachten Zugspannung und der mit kleiner werden Hartphasengrößen steigenden Bruchspannung erklären.

Bei einem geringeren metallischen Phasenanteil im Metall-Keramik-Verbundwerkstoff zeigen sich mikroskopisch qualitativ dieselben Verfeinerungsmechanismen, wie bei höherem metallischen Phasenanteil. Jedoch läuft hier die Verfeinerung der Mikrostruktur wesentlich langsamer ab. Für die oben beschriebenen Mechanismen der Mikrostrukturverfeinerung ist die Verformung des Materials verantwortlich. Aufgrund des höheren Anteils an harten Partikeln ist die Härte der sich bildenden Kompositpartikel bei geringem metallischem Phasenanteil

höher. Daher müssen für das Erreichen des gleichen Verformungsgrades höhere Kräfte aufgebracht werden, was in einer längeren Mahldauer resultiert.

5.3.2 Einfluss von Mahlparametern auf die Verfeinerung

Die Ergebnisse an MgH_2 und an $(\text{Ti,Mo})(\text{C,N})\text{-NiCo}$ zeigen, dass feinkristalline Mikrostrukturen in einer industriell üblichen Rohrschwingmühle zu erzeugen sind. Es ergeben sich jedoch in Abhängigkeit der unterschiedlichen Parameter stark variierende Verfeinerungsgeschwindigkeiten. Der Einfluss der Parameter soll im Folgenden in Hinblick auf eine schnelle Verfeinerung der untersuchten Materialsysteme diskutiert werden.

5.3.2.1 MK:MG-Verhältnis

Die Verfeinerungsgeschwindigkeit sollte mit der auf die Mahldauer und Pulvermasse bezogenen Stoßenergie E_{St} ansteigen, die mit der von Heegn et al. hergeleiteten Gleichung 14 (Kapitel 3.2) abgeschätzt werden kann. Danach steigt E_{St} mit dem MK:MG-Verhältnis an, wie auch an beiden untersuchten Stoffsystemen beobachtet, d. h. die Mahldauer kann durch die Verwendung einer größeren Mahlkörpermasse und/oder einer geringeren Pulvermasse gesenkt werden. Da die Mahlkörpermasse durch das Behältervolumen begrenzt ist, kann das MK:MG-Verhältnis nur durch die Verringerung der Pulvermasse erhöht werden, wie in dieser Arbeit demonstriert. Im Batch-Betrieb der Anlage steht dagegen jedoch das Bestreben, eine möglichst große Menge an Pulver in einer Charge zu verarbeiten. Im Falle von MgH_2 als Mahlgut ergibt sich bis zu einer maximalen Pulvermasse, die in etwa die Zwischenräume zwischen den Kugeln ausfüllt (MK:MG = 35:1), eine proportionale Abhängigkeit zwischen MK:MG und der Verfeinerungsrate, d.h. die für das Erreichen einer bestimmten Mikrostruktur erforderliche Mahldauer bezogen auf die verarbeitete Pulvermasse bleibt konstant. Die Kristallitverfeinerung von MgH_2 in der Schwingmühle ist also bei hohen und niedrigen Chargen mit einer optimalen Verfeinerungsgeschwindigkeit möglich.

Im Gegensatz zu MgH_2 ist an dem untersuchten Metall-Keramik-Verbundsystem ein überproportionaler Anstieg der Verfeinerungsgeschwindigkeit mit dem MK:MG-Verhältnis zu beobachten. d. h. die Verwendung einer größeren Pulvercharge führt zu einer überproportional langen Mahldauer. Die nähere Betrachtung des Mahlkörper-Pulver-Bettes liefert hierfür folgende Erklärung: Bei einem geringeren MK:MG-Verhältnis befindet sich eine größere Mahlgutmasse m_{MG} zwischen den Mahlkörpern, d. h. es existiert eine geringere auf die an einer Kollision teilnehmende Pulvermasse m_{MG} bezogene Stoßenergie

$$e_{St} = \frac{e_{bew}}{m_{MG}}.$$

Gl. 20

Wenn ein kritisches e_{St} für einen bestimmten Verfeinerungsmechanismus des Mahlguts zu überwinden ist, dann reicht z. B. bei halbem MK:MG-Verhältnis eine doppelte Anzahl von Stößen nicht aus, um zu demselben Verfeinerungsergebnis zu gelangen, d. h. eine überproportional verlängerte Mahldauer ist notwendig.

Der Vergleich der Pulvermorphologien und Mikrostrukturen bei hohem und niedrigem MK:MG-Verhältnis zeigt auf, inwiefern eine kritische Energie e_{St} für die Mikrostrukturverfeinerung im Metall-Keramik-Verbundsystem notwendig ist: Bei einem Stoß mit hohem e_{St} werden die metallischen Partikel zu dünnen Lamellen zusammengedrückt. Die starke Oberflächenvergrößerung führt zum Bruch und zum Dispergieren der Hartphase in eine hohe Anzahl kleiner Partikel (siehe Kapitel 5.3.1). Bei einem Stoß mit geringer Energie entsteht entsprechend nur eine geringere Anzahl von größeren Hartphasen. Durch weitere Stöße mit niedrigerem e_{St} aus derselben Richtung könnte ein ähnliches Ergebnis erreicht werden wie bei dem Stoß mit höherer Energie. Da sich die Partikel jedoch relativ zu den Mahlkörpern bewegen, ändert sich die Richtung, in der das Material beansprucht wird, so dass eine weitere Oberflächenvergrößerung der metallischen Phase nicht stattfindet, und unvollständig aneinandergeschweißte, lose Lamellen mit einigen größeren Hartphasen entstehen. Insbesondere wird bei einer geringeren auf die an einer Kollision beteiligten Pulvermasse bezogenen Stoßenergie e_{St} auch der Anpressdruck der Hartphasen an die Matrix geringer, so dass sich eine geringere Grenzflächenfestigkeit ergibt. Dadurch wird im Mittel eine geringere Zugspannung auf die Hartphase übertragen und die Bruchspannung wird bei einem größeren Anteil von Hartphasenpartikeln unterschritten. Die höheren auftretenden Zugspannungen sollten sich auch auf die minimale Hartphasengröße auswirken, weil hier die Bruchspannung schon bei größeren Partikelgrößen unterschritten wird. Da die Bruchspannung von Keramikpartikeln jedoch mit geringer werdenden Abmessungen sehr stark ansteigt, resultieren bei der Verwendung der Schwingmühle mit unterschiedlichen MK:MG-Verhältnissen nur geringe Unterschiede in der Endkristallitgröße.

Für die optimale Verfeinerung der Mikrostruktur von Metall-Keramik-Verbundmaterial ist also eine kritische auf die an einer Kollision teilnehmende Mahlgutmasse bezogene Stoßenergie notwendig, die die Bildung von dünnen Lamellen, das Aufbrechen der Hartphasen und eine dichte Mikrostruktur ermöglicht. Die Unterschiede in der Mikrostrukturentwicklung gehen mit Unterschieden in der Partikelgrößenentwicklung einher. Die Partikelgrößenentwicklung zeigt sogar eine wesentlich stärkere Abhängigkeit vom MK:MG-Verhältnis (Abb. 32). Die Korrelation der Kristallitgröße der Hartphase mit dem Anteil an Partikeln $<5 \mu\text{m}$ x^* in Abb. 40 zeigt, dass die Verfeinerung der Mikrostruktur bei geringem e_{St} (geringem MK:MG-Verhältnis) kaum mit einer Homogenisierung der Partikelgrößen einhergeht. Bei geringer Stoßenergie findet zwar eine Verfeinerung der Hartphasen und der Kristallite der

metallischen Phase statt, die inhomogene Verteilung aufgrund der oben beschriebenen Mechanismen führt aber zu einer breiten Partikelgrößenverteilung: Ungebundene Hartphasen bilden eine große Anzahl kleiner Partikel, während hartphasenarme Gebiete runde Agglomerate bilden.

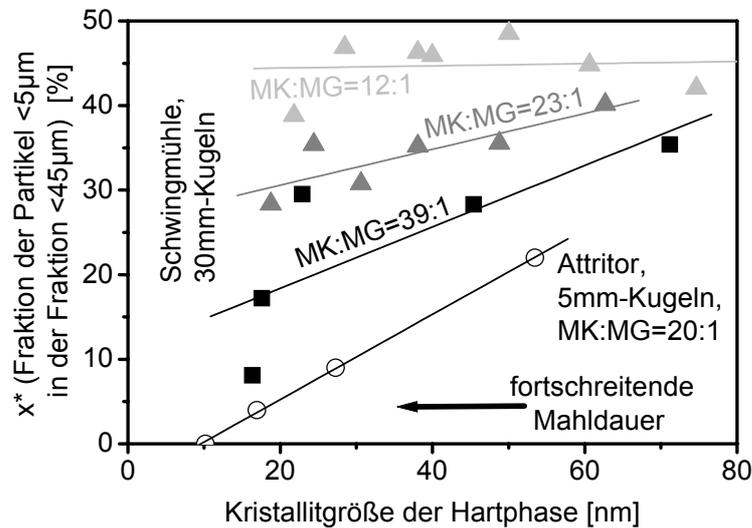


Abb. 40: Fraktion x^* der Partikel kleiner als $5 \mu\text{m}$ in der Fraktion $<45 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Kristallitgröße von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})\text{-}45\text{Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$, welches unter unterschiedlichen Mahlbedingungen hergestellt wurde.

Zusätzlich wirkt sich eine geringere, auf die an einer Kollision beteiligte Pulvermasse bezogene Stoßenergie e_{St} negativ auf die Agglomeration der Metall-Keramik-Verbundwerkstoffe aus, welche, wie in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen gezeigt, durch Kaltverschweißen der Primärpartikel stattfindet. Die Festigkeit einer durch Kaltverschweißen entstandenen Verbindung steigt mit dem Druck, mit dem die Partikel aneinandergedrückt werden. Bei geringem e_{St} ist also eine hohe Anzahl an Stößen notwendig um feste Verbindungen zu schaffen. Jedoch kann das Kaltverschweißen oft nicht über mehrere Stöße hinweg erfolgen, da die Bewegung der Partikel zwischen den Stößen unterschiedliche Beanspruchungsrichtungen bewirkt. Durch ein geringes e_{St} werden Partikel bei einem Stoß nur lose aneinandergeschweißt, so dass sie bei folgenden Stößen in anderer Richtung erneut auseinanderbrechen.

Das ungünstige Verfeinerungsverhalten gepaart mit der Ausbildung einer ungünstigen, breiten Partikelverteilung bei geringer auf die an einer Kollision beteiligte Pulvermasse bezogene Stoßenergie e_{St} lässt im Gegensatz zu MgH_2 beim untersuchten Metall-Keramik-Verbundsystem nur die Verwendung eines hohen e_{St} zu, d. h. z. B. eines hohen MK:MG-Verhältnisses bei der Schwingmühle aussichtsreich erscheinen. Bei $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ mit $45 \text{ Vol.}\%(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ führte das Einbringen hoher Stoßenergie durch die Verwendung eines hohen MK:MG-Verhältnisses zu einer raschen Ausbildung einer feinen Mikrostruktur und zu homogenen Parti-

kelgrößen. Bei Verwendung von 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil konnte dagegen selbst durch ein hohes MK:MG-Verhältnis weder eine rasche Mikrostrukturverfeinerung noch eine homogene Partikelgröße erreicht werden, da hier die Verformung und das Kaltverschweißen durch einen geringen metallischen Phasenanteil getragen werden muss (siehe Kapitel 5.3.1). Daher ist für dieses System eine Erhöhung der Stoßenergie durch Optimierung weiterer Parameter notwendig.

5.3.2.2 Mahlkörpergröße

Nach der von Heegn et al. hergeleiteten Gleichung 14 (Kapitel 3.2) bleibt die auf die Mahldauer und Pulvermasse bezogene gesamte Stoßenergie E_{St} bei der Variation des Kugeldurchmessers konstant, d. h. es wäre eine vom Mahlkörperdurchmesser unabhängige Verfeinerungsgeschwindigkeit zu erwarten. Gleichung 14 beinhaltet jedoch die Annahme, dass das Mahlkörperbett sich wie eine zusammenhängende Gesamtmasse verhält, was in der Realität nicht zutrifft: Da die Beschleunigung des Mahlbehälters ein Vielfaches der Erdbeschleunigung beträgt, ist die durch die Schwerkraft bedingte Bewegung der Mahlkörper wesentlich langsamer als die Bewegung des Mahlbehälters. Daher befinden sich die Mahlkörper in der Schwebe, während der Mahlbehälter die äußere Schale des Mahlkörperbettes anstößt. Der Stoß wird von der äußersten Schale sukzessive in die inneren Schalen weitergeleitet. Daher ergibt sich durch eine genaue Betrachtung der Kinematik des Mahlkörperkollektivs qualitativ eine Verteilung der Stoßgeschwindigkeiten der Mahlkörper, wie sie in Abb. 41 skizziert ist, wobei eine zunehmende Einfärbung der Mahlkörper deren zunehmende Stoßgeschwindigkeit angibt [80].

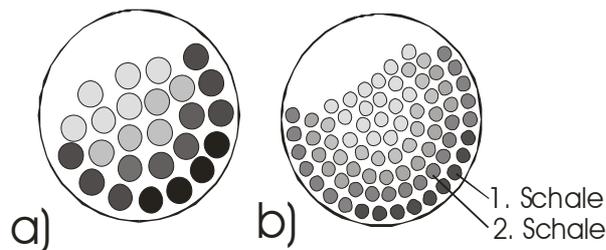


Abb. 41: Verteilung der Stoßgeschwindigkeiten der Mahlkörper in der Rohrschwingmühle bei (a) großem Kugeldurchmesser und (b) geringerem Kugeldurchmesser.

Da der Stoß des Mahlbehälters zunächst von der äußeren Schale an Mahlkörpern aufgenommen wird, entscheidet diese über den Energieeintrag in das Pulver-Mahlkörper-Bett. Da die Masse dieser Schale wiederum mit deren Dicke wächst, wird bei kleineren Mahlkörpern eine geringere auf die Mahlgutmasse und die Mahldauer bezogene gesamte Stoßenergie E_{St} in das Mahlkörperbett eingetragen (Abb. 41b). Entsprechend ist ein Anstieg der Verfeinerungsgeschwindigkeit von MgH_2 mit steigendem Mahlkörperdurchmesser zu beobachten. Da bei 50mm-Kugeln kein starker Anstieg der Verfeinerungsgeschwindigkeit von MgH_2 gegenüber 30mm-Kugeln zu beobachten ist, ist die Verwendung von Kugeln dieser Größe vorzuziehen,

da in Hinblick auf die Lebensdauer der Rohrschwingmühle die Verwendung kleinerer Massen günstiger ist.

Hinsichtlich der bei der Verfeinerung des Metall-Keramik-Verbundsystems erwünschten hohen Stoßenergie e_{St} bei einer einzelnen Kollision sollte die Verwendung größerer Mahlkörperdurchmesser vorteilhaft sein: Durch die mit größerem Mahlkörperdurchmesser ansteigende Mahlkörpermasse steigt nach Gleichung 8 die maximale Bewegungsenergie des Mahlkörpers an, da dessen maximale Geschwindigkeit nach Gleichung 12 und Gleichung 13 mit der Mahlkörpermasse konstant bleibt. Weiterhin nimmt die Stoßenergie zum Mahlbehälterinneren weniger stark ab. Andererseits ist bei der Vergrößerung des Mahlkörperdurchmessers das an einer Kollision beteiligte Pulvervolumen größer, da sich das Mahlgut zwischen einer geringeren Anzahl von Mahlkörpern verteilt und der größere Krümmungsradius größerer Mahlkörper zu einer größeren Kontaktfläche zwischen den Mahlkörpern führt. Eine Mischung aus größeren und kleineren Mahlkörpern kann daher zu einer wesentlichen Steigerung der auf die Pulvermasse bezogenen Stoßenergie e_{St} führen, da so die hohe Stoßenergie bei großen Mahlkörpern mit einer geringen Kontaktfläche bei kleinen Mahlkörpern kombiniert wird. Die Verwendung eines Gemisches aus Mahlkörpern unterschiedlicher Größe führt zu einer großen Anzahl an Optimierungsmöglichkeiten. Die Ergebnisse der Mahlungen unter Verwendung von auf $\varnothing 50\text{mm}$ -Kugeln basierenden Mischungen zeigen hier ein hohes Potenzial auf. Die Bildung sehr dichter Agglomerate und die wesentlich schnellere Agglomerationsrate im Gegensatz zur Verwendung eines Kugelbettes aus ausschließlich 30mm-Kugeln belegen das Vorherrschen eines erhöhten e_{St} . Zusätzlich ist die auf die Mahldauer und Pulvermasse bezogene gesamte Stoßenergie E_{St} höher, so dass sich eine schnellere Verfeinerung der Kristallite einstellt.

5.3.2.3 Mahlkörperform

Die Verwendung von Stangen im Gegensatz zu Kugeln führt nach Gleichung 14 zu einer höheren auf die Mahldauer und Mahlgutmasse bezogenen Stoßenergie E_{St} , da die Gesamtmahlkörpermasse MK aufgrund der höheren Packungsdichte hier mit ca. 91 % gegenüber 67 % bei gleichem volumetrischen Füllgrad größer ist. Diese Energiesteigerung ergibt sich auch durch die Energieaufnahme der ersten Schale im Mahlkörperbett. Verfeinerungsergebnisse an MgH_2 zeigen jedoch, dass bei der Verwendung von Stangen keine gesteigerte Verfeinerungsgeschwindigkeit gegenüber Kugeln erreicht wird: Bei hohem MK:MG-Verhältnis ergibt sich in etwa dieselbe Verfeinerungsgeschwindigkeit, während bei dem geringem MK:MG-Verhältnis eine signifikant langsamere Verfeinerung stattfindet. Da die höhere Packungsdichte auch ein geringeres freies Volumen für das Mahlgut bedingt, ist anzunehmen, dass schon bei dem untersuchten MK:MG-Verhältnis eine Beeinträchtigung in der Mahlkörperbeweglichkeit durch das Mahlgut einsetzt.

Die auf die Mahlgutmasse bei einer Kollision bezogene Stoßenergie e_{St} sollte bei Stangen ebenfalls wesentlich geringer sein als bei Kugeln, da der höheren Masse des Mahlkörpers eine höheres Mahlgutvolumen zwischen den Mahlkörpern aufgrund deren hoher Packungsdichte entgegensteht. Zusätzlich ist die Kontaktfläche von Stangen wesentlich größer. Entsprechend wird auch bei der Mahlung unter Verwendung von Stangen keine γ -MgH₂-Phase beobachtet, die sich verstärkt bei hohem MK:MG-Verhältnis d. h. hoher Stoßenergie e_{St} einstellt (s. auch Kapitel 5.3.4). Daher erscheint auch der Einsatz von Stangen für die Verfeinerung des Metall-Keramik-Verbundsystems nicht sinnvoll.

5.3.3 Vergleich der Mahlung im Attritor und in der Schwingmühle

Die nach Gleichung 13 errechenbare maximale Mahlkörpergeschwindigkeit liegt im Attritor mit etwa 10m/s wesentlich höher als bei der Schwingmühle mit etwa 1,2 m/s. Da beim horizontalen Attritor nur Mahlkörper geringen Durchmessers (5 mm) verwendet werden können, liegt die errechenbare Bewegungsenergie z. B. für Ø20-mm-Mahlkörper in der Schwingmühle etwa in der gleichen Größenordnung wie bei 5mm-Mahlkörpern im Attritor. Aufgrund der geringeren Kugelgröße und damit geringer Kontaktfläche bei der Kollision ist jedoch das am Stoß beteiligte Pulvervolumen beim Attritor wesentlich geringer als bei der Schwingmühle. Der große Freiraum zwischen den sich durch den Mahlbehälter bewegenden Kugeln beim Attritor führt zusätzlich zu einer geringen am Stoß beteiligten Pulvermasse, so dass die auf die an einer Kollision beteiligte Pulvermasse bezogene Stoßenergie e_{St} beim Attritor wesentlich höher ist. Verglichen mit der Variation des MK:MG-Verhältnisses bei der Schwingmühle hat die Verwendung des Attritors anstatt der Schwingmühle einen wesentlich stärkeren Einfluss auf e_{St} . Dies wird durch die wesentlich feineren Hartphasenpartikel im Metall-Keramik-Verbundsystem deutlich. Das hohe e_{St} bewirkt dabei auch eine effizientere Homogenisierung der Partikelgrößen (Abb. 40).

Damit wäre gegenüber der Schwingmühle bei etwa gleichem MK:MG-Verhältnis auch eine wesentliche Erhöhung der Kristallitverfeinerungsgeschwindigkeit zu erwarten. Es wird jedoch lediglich eine in etwa gleiche Verfeinerungsgeschwindigkeit beobachtet, d. h. die auf die Mahldauer und die Mahlgutmasse bezogene insgesamt in das Mahlgut eingebrachte Stoßenergie E_{St} ist beim Attritor trotz der wesentlich größeren, auf das an einer Kollision beteiligte Pulvervolumen bezogenen Energie e_{St} in etwa gleich. Da die Mechanismen zur Mikrostrukturverfeinerung aufgrund des hohen e_{St} (Kapitel 5.3.1) hier effizient wirksam sind, ist sogar anzunehmen, dass E_{St} für die gewählten Parametern beim Attritor geringer ist als bei der Schwingmühle.

Eine Steigerung der auf die Mahldauer und das Mahlgut bezogenen Stoßenergie E_{St} wäre beim Attritor analog zur Schwingmühle durch die Erhöhung der Rührarmgeschwindigkeit und der Trommelabmessungen denkbar, womit jedoch auch ein höherer Leistungsbedarf einherginge. Bereits bei dem unter den verwendeten Parametern etwas geringeren E_{St} ist der Leistungsbedarf des Attritors wesentlich höher als der der Schwingmühle. Bei etwa gleicher Verfeinerungsgeschwindigkeit und vergleichbarem MK:MG-Verhältnis von 20:1 im Attritor, bzw. von 23:1 in der Schwingmühle wird eine auf die Pulvermasse bezogene Leistungsaufnahme P_{el} des Attritors von ca. 3 kW/kg gegenüber von 0,5 kW/kg an der Schwingmühle beobachtet. Der Wirkungsgrad η , definiert als

$$\eta = \frac{E_{St}}{P_{el}} \quad \text{Gl. 21}$$

ist beim Attritor damit wesentlich geringer als bei der Schwingmühle. Dies ist vor dem Hintergrund der im Attritor herrschenden geringeren Kollisionswahrscheinlichkeit zwischen Mahlkörper und Mahlgut zu verstehen, die eine große Anzahl von Stößen bewirken kann, in denen kein Mahlgut am Stoß beteiligt wird, so dass die Energie an die Mahlbehälterwand abgegeben wird.

Aufgrund des hohen Leistungsbedarfs des Attritors scheint dessen Verwendung für die Kristallitverfeinerung von MgH_2 nicht sinnvoll. Die beim Attritors sehr hohe Energie des Einzelstoßes e_{St} sollte keine Vorteile gegenüber der Schwingmühle bringen, da die Verfeinerungsrate von Magnesiumhydrid im Rahmen der hier untersuchten Parameter unabhängig von e_{St} ist.

5.3.4 Vergleich mit in Labormühlen erzielten Ergebnissen

Die große Anzahl von Untersuchungen an durch Shaker-Mühlen und Planetenkugelmühlen hergestelltem nanokristallinen MgH_2 lässt einen Vergleich der Ergebnisse der Rohrschwing

Tabelle 6: Vergleich von Endkristallitgröße und γ - MgH_2 von in der Rohrschwingmühle in Labormühlen hergestelltem Material.

Untersuchung	Mühle, Bedingungen	γ - MgH_2	Messmethode	Kristallitgröße
Eigene Untersuchung	Rohrschwingmühle, verschiedene Parameter	sehr geringe Mengen	Scherrer	12 nm
Oelerich [7]	Planetenkugelmühle, 20 h	geringe Mengen	Scherrer	11 nm
Huot et al. [60]	SPEX 8000 20 h, MK:MG = 10:1	18 Gew.-%	Rietvelt-Analyse	11,9 nm
Huot et al. [14]	SPEX 8000, 1 h, 10:1 (Anwesenheit von Fe als Legierungselement)	geringe Mengen		n. a.
Hwang et al. [61]	SPEX 8000, 5 h	geringe Mengen		n. a.

mühle mit labortechnischen Mühlen zu. Die in Tabelle 6 aufgeführten Daten von den in dieser Arbeit gemessenen Ergebnissen und Literaturdaten zeigt, dass auch bei Verwendung der Rohrschwingmühle ähnlich feine Kristallitgrößen erreicht werden können wie in labortechnischen Mühlen. Obwohl die Shaker-Mühle SPEX 8000 aufgrund ihrer mehr als doppelt so großen Schwingungsamplitude bei etwa dreifacher Schwingfrequenz eine höhere Stoßgeschwindigkeit realisiert, wird eine vergleichbare Endkristallitgröße wie bei der Rohrschwingmühle erreicht. Die höhere Stoßenergie bei Verwendung der SPEX 8000 macht sich aber durch einen stark erhöhten γ -MgH₂-Gehalt bemerkbar.

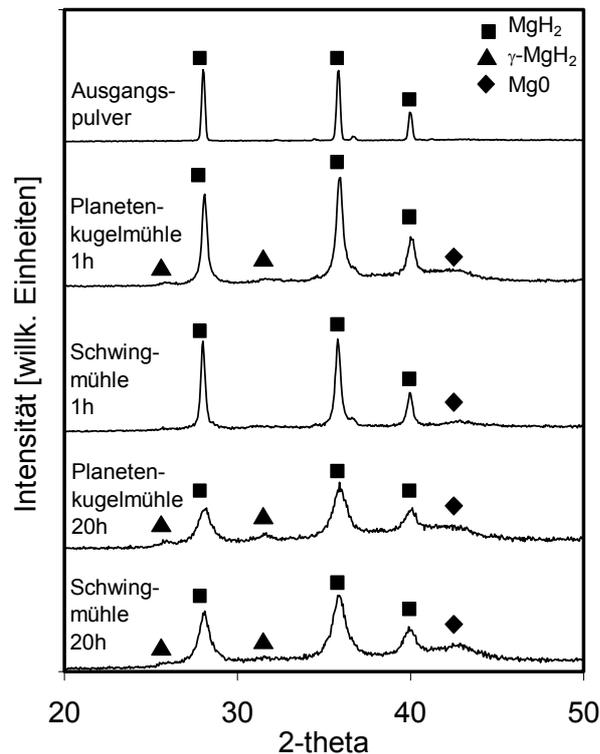


Abb. 42: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von mit der Rohrschwingmühle und der Planetenkugelmühle hergestelltem nanokristallinem MgH₂.

Der Vergleich der Röntgenanalysen von MgH₂ in der Planetenkugelmühle [10] mit Daten dieser Arbeit in zeigt, dass bei der Planetenkugelmühle bei gleicher Verfeinerungsgeschwindigkeit mehr γ -MgH₂ gebildet wird. Die Röntgendiffraktogramme zeigen Pulvermischungen, die aufgrund der Parameteroptimierung und übrigen Gesichtspunkten als optimal angesehen werden: Mahlen mit den für die Mühlenauslegung maximalen Schwingparametern (Amplitude, Drehzahl), Verwendung von \varnothing 30mm-Kugeln und ein MK:MG-Verhältnis von 35:1. Bei diesen Parametern geschieht die Kristallitverfeinerung in etwa in der gleichen Geschwindigkeit wie bei der Planetenkugelmühle des Typs Pulverisette 5 der Firma Fritsch bei MK:MG = 10:1 und einer Tellerdrehzahl von 230 U/min.

5.3.5 Weitere Verfahrensentwicklung und technologische Anwendung

Im Falle der Magnesiumhydride ist eine Verwendung des Materials als Wasserstoffspeicher direkt in Pulverform oder als poröser Pressling denkbar. Für das Pressen und das Handling wäre eine größere Partikelgröße von Vorteil, da hierdurch das Fließverhalten des Pulvers verbessert wird. Dagegen ist für die Verwendung als Wasserstoffspeicher in Pulverform oder als poröser Pressling eine geringe Partikelgröße von Vorteil, da mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser kürzere Diffusionswege und eine steigende Oberfläche für das Eindringen des Wasserstoffs in das Material zur Verfügung stehen. Der Einfluss der Partikelgröße auf die Sorptionskinetik von Wasserstoff ist jedoch bei den erst kürzlich entwickelten oxidischen Katalysatoren noch nicht vollständig geklärt.

Die Ausbildung der Partikelgrößenverteilungen während des Mahlprozesses beim untersuchten Metall-Keramik-Verbundsystem deutet auf das Einstellen einer unimodalen Partikelgrößenverteilung hin. Für das Mahlen mit Parametern, die einen hohen spezifischen Energieeintrag pro Stoß e_{st} zu Folge haben, d. h. bei Verwendung des Attritor sowie bei hohem MK:MG-Verhältnis in der Schwingmühle, konnte das Einstellen der Gleichgewichtspartikelgröße von etwa $20\mu\text{m}$ erreicht werden.

Eine unimodale Partikelgrößenverteilung mit einem Maximum bei etwa $20\mu\text{m}$ zeigt sich als ideal für die Verarbeitung durch thermisches Spritzen, wo eine hohe Fließfähigkeit, ein gleichmäßiges Aufschmelzen des Pulvers und ein gleichmäßiges Flugverhalten erreicht werden müssen. Hier sind speziell feine Partikel von Nachteil, da diese generell aufgrund ihrer größeren Oberfläche und der damit höheren inneren Reibung zu geringer Fließfähigkeit neigen. Aufgrund des mit kleinerem Partikeldurchmesser ansteigenden Verhältnisses von Querschnittsfläche zu Masse des Pulverpartikels werden feinere Partikel vor dem Substrat nicht vom Gasstrom getrennt, sondern mit dem Gasstrom seitlich weggerissen. Zusätzlich ist bei einer sehr breiten Verteilung ein gleichmäßiges Aufschmelzen nur schwer zu erreichen. Während kleine Partikel schon innerhalb der Spritzpistole aufschmelzen und somit zu unerwünschten Effekten, wie z. B. Verstopfung der Düse, führen können, werden größere Partikel auch beim Auftreffen auf das Substrat nicht aufgeschmolzen und bleiben daher nicht haften, sondern prallen an dem Substrat ab.

Bei den für thermische Spritzschichten verwendeten konventionellen Metall-Keramik-Verbundwerkstoffen mit mikroskaligem Gefüge hat sich ein Metall-Gehalt von ca. 26 Vol.-% bewährt. Bei diesem Metallgehalt findet allerdings die Homogenisierung der Partikelgröße auch mit sehr hohem MK:MG-Verhältnis in der Schwingmühle nur sehr langsam statt. Hier reicht der Energieeintrag der Schwingmühle auch unter günstigen Parametern nicht mehr aus, um bei wirtschaftlicher Mahldauer die bei geringerem Hartstoffgehalt erreichte homogene Verteilung zu erreichen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Verwendung von Mahl-

körpermischungen ein Potenzial für eine weitere Optimierung in Hinblick auf die Einstellung einer unimodalen Partikelgrößenverteilung mit beliebigen Hartstoffgehalten innerhalb wirtschaftlich vertretbarer Mahldauern ergeben kann.

Tabelle 7: Für die Inertisierung und den kontinuierlichen Betrieb ausschlaggebende Charakteristiken der Schwingmühle im Vergleich mit weiteren, in Bezug auf die Stoßenergie für das Hochenergiemahlen geeignet erscheinenden Mühlentypen.

	Schwingmühle	Attritor (horizontaler Antrieb)	Planeten- kugelmühle	Schwerkraft- mühle
Wellendurchführung	nein	ja	nein	nein
Bewegung des Mahlbehälters	Vibration	nein	komplex	Drehung um horizontale Achse
Durchmischung	gut	sehr gut	schlecht	gut
Möglichkeit zum Up-Scaling	ja	ja	problematisch	ja

Weiterhin von Bedeutung für den Einsatz eines Mühlentyps für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe sind die Durchmischung des Mahlgutes, die Möglichkeiten der Inertisierung und des Up-Scalings, sowie der Abrieb von den Mahlwerkzeugen. Die Kraftereinleitung auf das Mahlgut und der Kraftschluss zwischen den im Mahlraum befindlichen Elementen beeinflussen dabei auch den Abrieb der Mühle. Eine überwiegend schlagende Beanspruchung ist daher einer reibenden Beanspruchung vorzuziehen. Diese Aspekte für die Eignung zur Herstellung von nanokristallinen Pulvern in industriellem Maßstab sind in Tabelle 7 für verschiedenen Mühlentypen aufgeführt. Da Metalle und intermetallische Werkstoffe speziell im nanokristallinen Zustand aufgrund aktivierter Oberflächen eine hohe Reaktivität aufweisen, ist eine Inertisierung durch Schutzgas oder das Arbeiten unter Vakuum notwendig. Die Inertisierung bietet vor allem Schwierigkeiten, wenn, wie beim Attritor, eine drehende Welle in den Mahlraum eingeführt wird, da hier eine Dichtung zur Vermeidung von Pulver- und Gasaustritt bzw. zur Aufrechterhaltung des Vakuums vorzusehen ist. Weiterhin ist ein kontinuierlicher Betrieb für die automatisierte Herstellung sinnvoll, um größere Pulvermengen zu verarbeiten. Wenn, wie beim Attritor, keine Bewegung des Mahlbehälters stattfindet, ist eine zusätzliche Förderung des Pulvers notwendig. Bei der Schwingmühle wird dagegen die Förderung durch die Bewegung des Mahlbehälters und der Schläuche bewirkt. Aufgrund der komplexen Bewegung der Mahlbehälter und der Drehbewegung der Planetenkugelmühle ist dagegen eine kontinuierliche Förderung bei diesem Mühlentyp problematisch. Zusätzlich führt die Mahlung in der Planetenkugelmühle zu sehr inhomogenen Mikrostrukturen [61,66], da Pulver an der Mahlbehälterwand und am Boden haftet und nicht am Mahlprozess teilnimmt. Daher zeigt insgesamt die Rohrschwingmühle aufgrund ihrer einfachen Funktionsweise, geringem Neigen

zu Abrieb, einfacher Inertisierungsmöglichkeiten, sowie der Möglichkeit zum Up-Scaling technologisch günstige Voraussetzungen für das Hochenergiemahlen im Industriemaßstab.

6 Thermisch gespritzte nanokristalline Verschleißschutzschichten aus hochenergiegemahlenem Metall-Keramik-Verbundpulver

In diesem Kapitel wird das technische Potenzial von hochenergiegemahlenen Pulvern für die Herstellung nanokristalliner, verschleißbeständiger Schichten abgeschätzt. Dazu wird sowohl die mikrostrukturelle Entwicklung des Materials während der Weiterverarbeitung zu Schichten analysiert als auch der Einfluss der Mikrostruktur auf die Verschleißigenschaften untersucht. Dabei werden konventionelles und durch Hochenergiemahlen hergestelltes Pulver mit unterschiedlichen Kristallit- bzw. Hartphasengrößen durch das VPS- und das HVOF-Spritzverfahren verarbeitet und die resultierenden Schichten verglichen.

Um den Einfluss der Partikelgrößen weitgehend auszuschließen, wurden durch Sieben bzw. Sichten der Pulver annähernd gleiche Partikelgrößenverteilungen eingestellt, wobei die Pulver allerdings unterschiedliche Morphologie aufweisen können (Abb. 43).

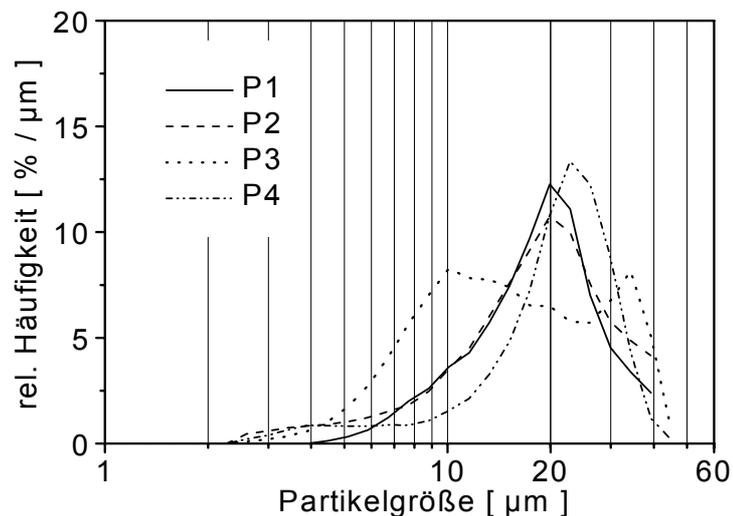


Abb. 43: Partikelgrößenverteilung der $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -45Vol.-% $(\text{Ni}_{20}\text{Co})$ -Vorpulver, hergestellt durch: (P1) Hochenergiemahlen im Attritor, 20 h, MK:MG = 20:1, (P2) Hochenergiegemahlen in der Rohrschwingmühle, 20 h, MK:MG = 39:1, (P3) Hochenergiegemahlen in der Rohrschwingmühle, 20 h, MK:MG = 23:1, (P4) Agglomerieren und Sintern einer Mischung aus $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ -, Ni- und Co-Pulver.

REM-Aufnahmen in Abb. 44 zeigen die Mikrostruktur und Morphologie der Spritzpulver. Das agglomeriert und gesinterte Referenzpulver weist eine offene Morphologie auf (Abb. 44e+f). Die Größe der Hartphasen beträgt hier typisch einige Mikrometer. Die hochenergiegemahlenen Pulver (P1 und P3, Abb. 44a-d) zeichnen sich dagegen durch dichte Morphologien auf. Die Hartphasenpartikel sind deutlich kleiner als im konventionellen Referenzmaterial. Entsprechend des höheren Energieeintrags in das Pulver ist die Mikrostruktur des im Attritor gemahlenen Pulvers (P1, Abb. 44a+b) feiner als die Mikrostruktur der in der Schwingmühle bei MK:MG = 23:1 gemahlene Pulver (P3, Abb. 44c+d).

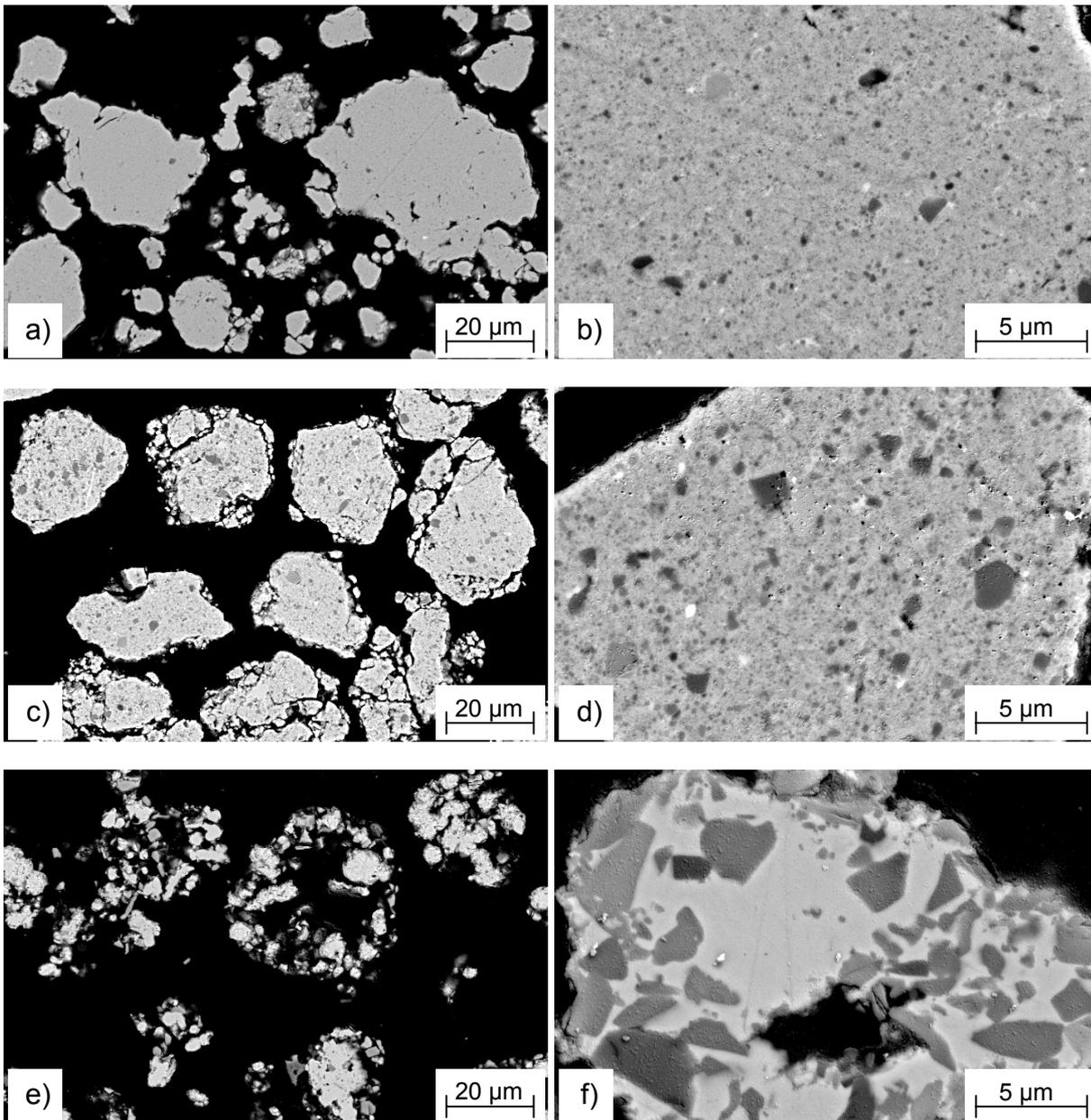


Abb. 44: Morphologie und Mikrostruktur der thermischen Spritzpulver hergestellt durch:
 (a+b) Hochenergiemahlen im Attritor, 20 h, MK:MG = 20:1 (P1),
 (c+d) Hochenergiemahlen in Rohrschwingmühle, 20 h, MK:MG = 23:1 (P3),
 (e+f) Agglomerieren und Sintern (P4).

6.1 Mikrostrukturen Vakuum-Plasma-gespritzter Schichten

Die Mikrostrukturen der Schichten auf der Basis unterschiedlicher Pulver sind in Abb. 45 dargestellt. Die aus sehr feinkristallinem Pulver hergestellte Schicht (VPS1, Abb. 45a) zeigt stark ausgelängte Spritzpartikel („Splats“), was einen sehr hohen Verformungsgrad belegt.

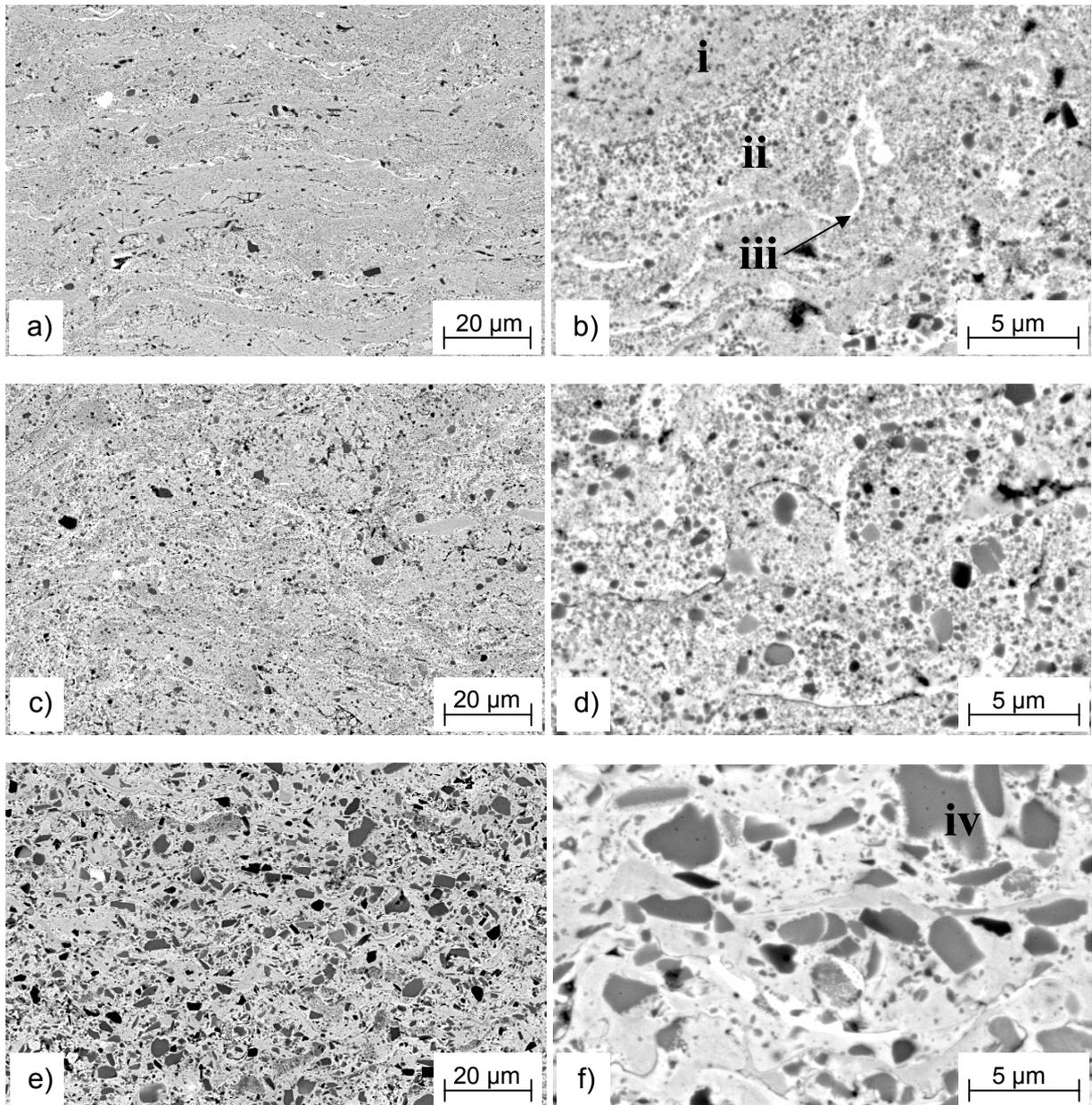


Abb. 45: Mikrostrukturen der VPS-gespritzten Schichten auf der Basis verschiedener Spritzpulver. Spritzpulver hergestellt durch:
 (a+b) Hochenergiemahlen im Attritor, 20 h, MK:MG=20:1 (VPS1),
 (c+d) Hochenergiemahlen in der Rohrschwingmühle, 20 h, MK:MG=23:1 (VPS3),
 (e+f) Agglomerieren und Sintern (VPS4):
 Markierungen in (b) indizieren typische Bereiche der Schichtmikrostruktur.

Die Morphologie der Splats in den Schichten aus Material mit gröberer Mikrostruktur lässt sich nicht eindeutig feststellen.

Die nähere Betrachtung der Mikrostruktur zeigt in Schichten aus hochenergiemahlenen Pulvern folgende Zonen (siehe Abb. 45b):

- (i) nicht aufgeschmolzene Bereiche mit Hartphasen, die überwiegend kleiner als die Bildauflösung sind;
- (ii) während des Spritzens zwischenzeitlich aufgeschmolzene Bereiche mit Hartphasen von typisch 100 nm Durchmesser;
- (iii) metallreiche Bänder.

In den Bereichen (i) ist die Mikrostruktur vergleichbar mit der der jeweiligen Vorpulver. Die zwischenzeitlich aufgeschmolzenen Bereiche (ii) zeigen dagegen eine stark veränderte Mikrostruktur gegenüber den Vorpulvern. Insbesondere ist dort eine größere Anzahl von Hartphasen von typisch 100 nm relativ homogen verteilt, deren überwiegend sphärische Form auf ein Wachstum aus der metallischen Phase hindeutet. Zusätzlich finden sich hier auch vereinzelt Hartphasen von 300 nm und größer, die eine eher kantige Morphologie aufweisen. Außerdem werden dünne, metallische Bänder beobachtet (iii). Diese Bereiche stellen wahrscheinlich die Oberfläche der ehemaligen Spritzpartikel dar, die während des Spritzprozesses durch Reaktion der Karbide mit dem Wasserstoff des Plasma-Gases zu Kohlenwasserstoffen an Hartphase verarmen. Die Referenzschicht aus konventionell hergestelltem Pulver weist im Gegensatz zu den nanokristallinen Schichten Hartphasen von einigen Mikrometern mit der schon im Pulver vorliegenden spratzigen Form auf. Vereinzelt sind, ähnlich der Mikrostruktur (ii) bei nanokristallinen Schichten, Anhäufungen von kleineren Hartphasen erkennbar, deren sphärische Form auf das Ausscheiden aus der metallischen Phase hindeutet.

Wie in Kapitel 2.1 dargestellt, kann die Hartphasengröße entscheidend für die Eigenschaften der Materialien sein und wurde daher näher quantifiziert.

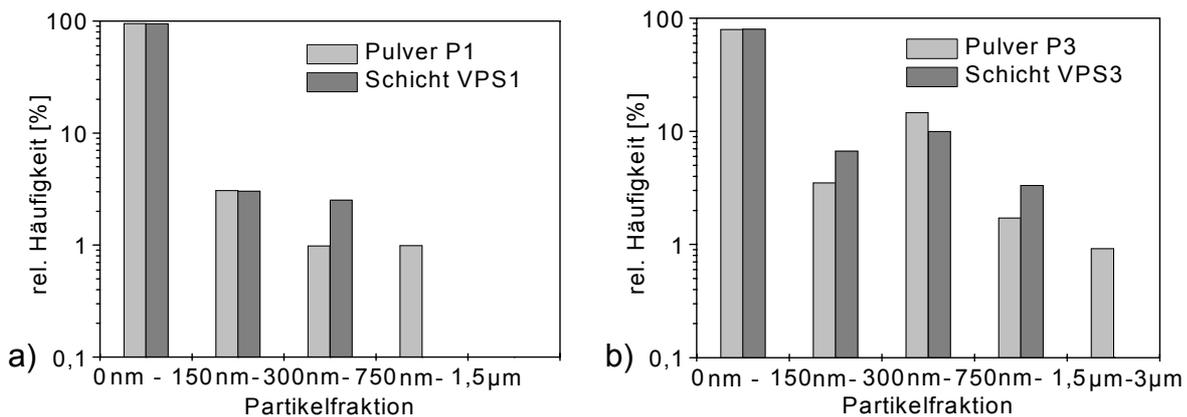


Abb. 46: Größenverteilung der Hartphasenpartikel in den Schichten und in dem entsprechenden nanokristallinen Vorpulver. Pulver hergestellt durch (a) Hochenergiemahlen im Attritor, 20 h, MK:MG = 20:1 (b) Hochenergiemahlen in der Rohrschwingmühle, 20 h, MK:MG = 23:1.

Abb. 46 zeigt die Größenverteilung der Hartphasenpartikel in hochenergiegemahlene Pulvern und den entsprechenden VPS-Schichten. Dabei bleiben sehr kleine Hartphasenein-

schlüsse unberücksichtigt, weil die Auswertung mittels Bildanalyse auf Hartstoffpartikel größer als ca. 150 nm begrenzt ist. Die Anteile wurden auf die nominale Zusammensetzung der Pulver bezogen, was durch die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie (siehe unten) gerechtfertigt ist. Der Vergleich zwischen Pulvern und Schichten zeigt, dass die Größenverteilung der Hartstoffpartikel sich kaum unterscheidet. Lediglich die größten Hartphasen im jeweiligen Pulver sind in der entsprechenden Schicht nicht mehr vorhanden.

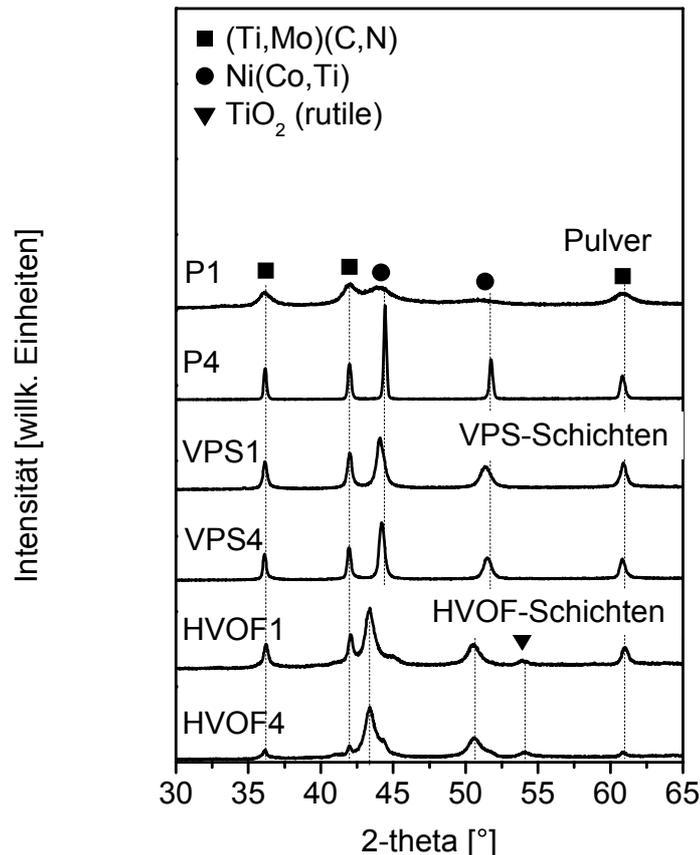


Abb. 47: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Pulvern und Schichten aus hochenergiemahlenen (P1) und agglomeriert und gesinterten Pulvern (P4).

Der Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Pulvern und Schichten (Abb. 47) zeigt, dass auch nach der Verarbeitung durch das thermische Spritzen (Ti,Mo)(C,N) und Ni(Co) die dominierenden Phasen bleiben. Beim VPS-Spritzen bleibt das Verhältnis dieser Phasen in etwa gleich. Die geringe aber signifikante Verschiebung der Bragg-Reflexe der metallischen Phase in der Schicht im Vergleich zum Pulver zeigt eine Vergrößerung der Gitterkonstante in dieser Phase an. Dies ist wahrscheinlich auf die Einbindung von Ti, Mo in das Gitter der metallischen Phase zurückzuführen. Die Hartphase wird also offensichtlich in der aufgeschmolzenen metallischen Phase teilweise gelöst. Der leichte Verlust an Hartphase in den oberflächennahen, zwischenzeitlich aufgeschmolzenen Bereichen der Pulverpartikel kann jedoch möglicherweise durch das partielle Verdampfen der metallischen Phase während des Spritzprozesses ausgeglichen werden, so dass ein nahezu unverändertes Verhältnis von Bin-

derphase und Hartphase resultiert. Eine signifikante Verbreiterung der Bragg-Reflexe der metallischen Phase wird beobachtet, wenn mikrokristallines Pulver verspritzt wird. Dies ist auf die Verfeinerung von Kristallitgrößen durch die schnelle Abkühlung aufgeschmolzener Bereiche auf dem Substrat zurückzuführen.

Tabelle 8: Kristallitgrößen in der Hartphase und der metallischen Phase von Spritzpulver und VPS-Schichten (P = Pulver, S = Schicht).

Probe		Hartphase [nm]		metallische Phase [nm]	
P	S	P	S	P	S
P1	VPS1	10	45	5	17
P2	VPS2	16	54	6	16
P3	VPS3	15	39	7	21
P4	VPS4	90	74	>100	26

In Tabelle 8 sind Kristallitgrößen von Pulvern und Schichten, abgeschätzt nach der Methode von Scherrer, aufgeführt. In hochenergiegemahlene Pulvern (P1-P3) vergrößern sowohl die Hartphase als auch die metallische Phase. Der Unterschied in der Kristallitgröße der metallischen Phase zwischen P1 und P3 ist tendenziell auch in den Schichten (VPS1 und VPS3) noch zu beobachten. Die herkömmlich hergestellten Pulver (P4) weisen hingegen eine Verfeinerung der Kristallitgröße in der Binderphase auf, während die Kristallitgröße der Hartphase weitgehend erhalten bleibt.

6.2 Mikrostrukturen HVOF-gespritzter Schichten

Wie in

Abb. 48 gezeigt, weisen die Mikrostrukturen von Schichten, die aus nanokristallinen Pulvern durch das HVOF-Verfahren und das VPS-Verfahren hergestellt wurden, ähnliche Merkmale auf. Die in VPS-Schichten beobachteten Zonen (i)-(iii) (s. Abb. 45b) lassen sich qualitativ auch in HVOF-gespritzten Schichten beobachten. In den Zonen (ii) sind jedoch im Vergleich mit VPS-Schichten stellenweise wesentlich weniger Hartstoffe zu erkennen, der Übergang zu den Zonen (iii) ist fließend. Entsprechend kann in den Zonen (ii) in weiten Bereichen nur ein geringer Anteil an C, N nachgewiesen werden. Zusätzlich zu den in den VPS-Schichten beobachteten Zonen sind bei HVOF-gespritzten nanokristallinen Schichten wie auch in mikrokristallinen Schichten schwarze Bänder aus TiO₂ zu beobachten. Die mikrokristalline Schicht zeigt im Vergleich mit dem Ausgangspulver nur wenige Hartstoffe in der originalen

Größe. Wesentlich häufiger als bei VPS-Schichten sind Ansammlungen von kleineren Hartstoffen zu beobachten.

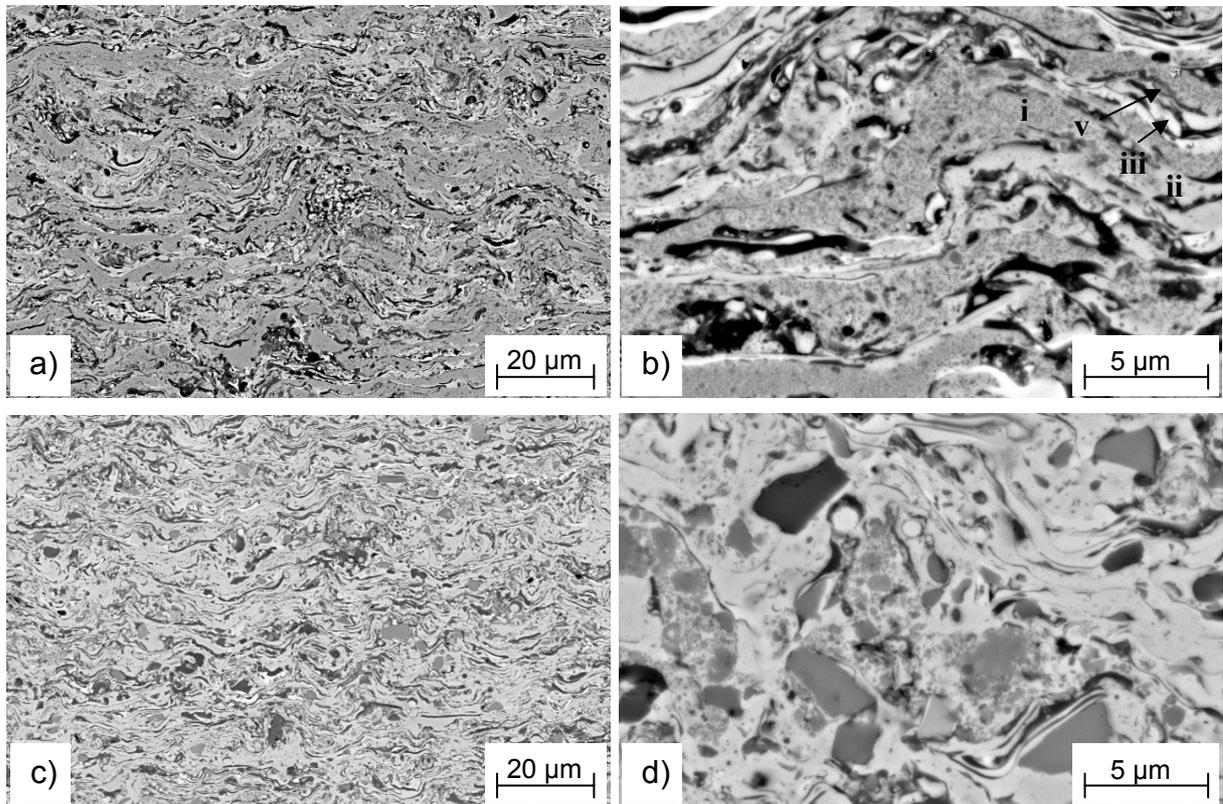


Abb. 48: Mikrostrukturen der HVOF-Schichten aus Spritzpulver hergestellt durch:
 (a+b) Hochenergiemahlen im Attritor, 20 h, MK:MG=20:1 (HVOF1);
 (c+d) Agglomerieren und Sintern (HVOF4);
 die Ziffern indizieren Regionen typischer Mikrostrukturen.

Röntgendiffraktometrische Messungen von HVOF-gespritzten Schichten (Abb. 47) zeigen im Gegensatz zu VPS-Schichten eine stark reduzierte Intensität von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ gegenüber dem entsprechenden Pulver. Dies ist in Übereinstimmung mit den großen hartstoffarmen Zonen in rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen. Gleichzeitig ist eine stärkere Verschiebung der Bragg-Reflexe der metallischen Phase zu beobachten, die auf einen wesentlich höheren Anteil an Fremdatomen in der $\text{Ni}(\text{Co})$ -Matrix hindeutet. Entsprechend den schwarzen Bändern in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigt sich ein geringer Anteil an TiO_2 , der sich durch die Reaktion des Ti mit O_2 aus dem Brenngasgemisch oder der umgebenden Luft gebildet hat. Gleichzeitig wird wahrscheinlich CO and CO_2 gebildet, was zu einer Hartstoffverarmung führt. Durch die Zersetzung von $(\text{Ti},\text{Mo})(\text{C},\text{N})$ werden dann Ti und Mo frei, die offensichtlich in der metallischen Phase gelöst werden. Der Hartstoffverlust und die Vergrößerung der Gitterkonstante in der Matrix sind bei der Verwendung der hochenergiemahlenen Pulver etwas geringer als bei konventionellem Pulver.

Tabelle 9: Kristallitgrößen in Hartphase und metallischer Phase der Pulver und der entsprechenden HVOF-Schichten (P = Pulver, S = Schicht).

Probe		Hartphase [nm]		metallische Phase [nm]	
P	S	P	S	P	S
P1	HVOF1	10	42	5	12
P4	HVOF4	90	60	>100	17

Wie auch beim Verarbeiten hochenergiemahlenen Pulvers durch das VPS-Verfahren ist bei Verwendung des HVOF-Verfahrens eine Vergrößerung der Hartphase und der Binderphase zu beobachten, während bei herkömmlich hergestelltem Pulver eine Verfeinerung stattfindet. Entsprechend der höheren Abschreckrate ist die Kristallitgröße der metallischen Phase bei Verwendung des HVOF-Verfahrens im Vergleich zum VPS-Verfahren geringer.

6.3 Verschleißrelevante Eigenschaften der Schichten

Im Hinblick auf die Verwendung von nanokristallinem Material zur Herstellung von Verschleißschutzschichten werden im Folgenden die Härte und die abrasive Verschleißbeständigkeit von Schichten mit ihrer Mikrostruktur korreliert. In Bezug auf die Härte müssen eine Reihe verschiedener entgegengesetzt wirkender Einflüsse beachtet werden. Auf der einen Seite sinkt die Härte mit der Porosität. Auf der anderen Seite steigt die Härte mit feinerer Mikrostruktur durch den Einfluss der Hall-Petch-Härtung und der Dispersionshärtung. Um die Einflüsse getrennt bewerten zu können, ist in Abb. 49 die Härte gegen die Porosität aufgetragen. Nanokristalline Schichten (VPS1-VPS3) zeigen eine höhere Härte und geringere Porosität als die mikrokristalline Referenzschicht (VPS4). Die mikrokristalline Referenzschicht folgt dabei jedoch nicht dem Trend der nanokristallinen Schichten.

HVOF-gespritzte Schichten (HVOF1, HVOF4) zeigen eine geringere Härte als VPS-Schichten trotz geringerer Porosität. Dies ist wohl auf den Verlust der Hartphase im Spritzprozess zurückzuführen. Dagegen steht eine zusätzliche Härtung aufgrund von Mischkristallbildung in der metallischen Phase und eine Härtung durch die Bildung von TiO_2 . Der Unterschied zwischen der nanostrukturierten Schicht (HVOF1) und der konventionell hergestellten Schicht (HVOF4) ist nicht signifikant.

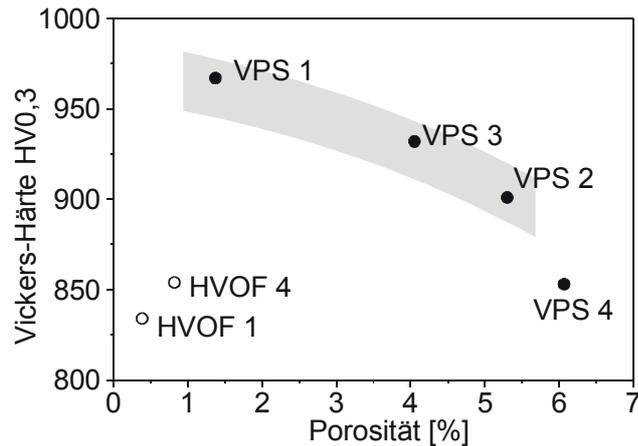


Abb. 49: Vickers-Härte der aus unterschiedlichen Pulvern durch unterschiedliche Verfahren hergestellten Schichten in Abhängigkeit von der Porosität.

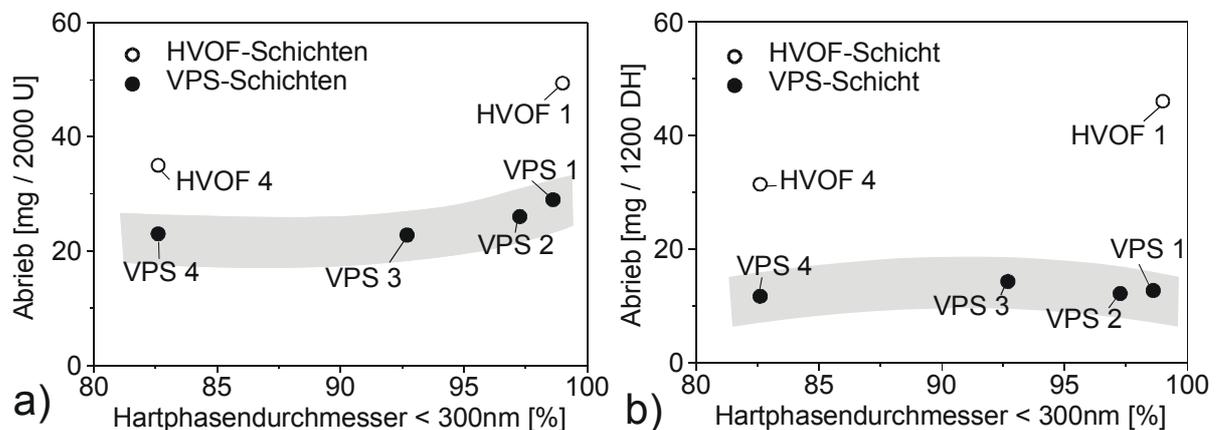


Abb. 50: Verschleißmessungen nach (a) ASTM G65 und (b) JIS H8615.

Bei der Verwendung von verschiedenen Ausgangspulvern ergeben sich geringe aber signifikante Unterschiede in der Verschleißbeständigkeit. Beim 3-Körper-Verschleißtest nach ASTM G65 steigt der Abtrag bei sehr feinen Mikrostrukturen, wie in VPS1 und VPS2, an. Es zeigt sich offensichtlich kein Unterschied im Abtrag zwischen der Schicht mit gröberer Mikrostruktur (VPS3) und der mikrokristallinen Referenzschicht (VPS4). Im Gegensatz dazu zeigen die Schichten beim 2-Körper-Verschleißtest bei feineren Mikrostrukturen einen leichten Abfall im ermittelten Abrieb. Die Verschleißbeständigkeit ist hier bei der Schicht mit der feinsten Mikrostruktur (VPS4) vergleichbar mit der Verschleißbeständigkeit der Schicht aus konventionell hergestelltem Pulver (VPS1).

HVOF-Schichten zeigen eine wesentlich schlechtere Verschleißbeständigkeit gegenüber VPS-Schichten. Der höhere Abtrag der Schichten macht sich vor allem beim Verschleißtest nach JIS H8615 bemerkbar. Die nanokristalline HVOF-Schicht zeigt in den beiden Verschleißtests ein wesentlich schlechteres Verschleißverhalten als die mikrokristalline Schicht.

6.4 Diskussion

Während des thermischen Spritzens mit dem VPS und dem HVOF-Verfahren erreichen kleine Partikel die Schmelztemperatur der metallischen Phase von 1450-1500 °C. Größere Partikel erreichen diese Temperatur nur nahe der Partikeloberfläche, während deren Kern fest bleibt. Die charakteristische Mikrostruktur der nanokristallinen Schichten (insbesondere VPS1) ist durch die unterschiedliche Mikrostrukturentwicklung in aufgeschmolzenen und nicht aufgeschmolzenen Bereichen des Materials geprägt.

In nicht aufgeschmolzenen Bereichen ist die Mikrostrukturveränderung während des Spritzprozesses vernachlässigbar. Aufgrund der geringen Diffusivität im festen Zustand führt die kurze Wärmeeinwirkdauer weder zu einer auffälligen Ostwald-Reifung der Hartphasenpartikel noch findet ein starkes Kristallitwachstum in der metallischen Phase statt.

In aufgeschmolzenen Bereichen finden dagegen deutliche mikrostrukturelle Veränderungen in nanokristallinem, sowie auch in mikrokristallinem Material statt. Insbesondere wird die Kristallitgröße der metallischen Phase durch die Abschreckrate während des Spritzprozesses bestimmt und ist damit unabhängig von der Kristallitgröße des Ausgangsmaterials. Da die hohen Abschreckraten im thermischen Spritzprozess zu geringen Kristallitgrößen führen, die nahezu mit den Kristallitgrößen des hochenergiegemahlene Ausgangsmaterials vergleichbar sind, ist der Unterschied in der durchschnittlichen Kristallitgröße zwischen den aufgeschmolzenen und nicht aufgeschmolzenen Bereichen in nanokristallinen Schichten relativ gering.

Im Gegensatz zur Kristallitgröße der metallischen Phase unterscheiden sich jedoch die Abmessungen der Hartphasen, sowie ihre Verteilung wesentlich in nano- und mikrokristallinem Gefüge der Schicht: Nanokristalline Schichten weisen typischerweise eine hohe Anzahl von Hartphasen in der Größenordnung von 100nm auf, die homogen in die metallische Phase eingebettet sind. Die mikrokristalline Referenzschicht zeigt dagegen überwiegend die im Ausgangspulver vorhandenen Hartphasen im Bereich von einigen Mikrometern neben einer geringen Anzahl von inhomogen verteilten 100 nm großen Hartphasen. Die Existenz dieser kleinen Hartphasen kann nach dem thermischen Spritzen von mikrokristallinem Material nur durch das Ausscheiden aus einer übersättigten schmelzflüssigen Lösung während des Spritzprozesses erklärt werden, da Hartphasen dieser Größe nicht im Ausgangsmaterial vorhanden sind. Dies kann vor dem Hintergrund der stark unterschiedlichen Löslichkeit der Hartphase im flüssigen und im festen Zustand der metallischen Phase verstanden werden (Abb. 51). Während die Löslichkeit der Hartphasenkomponenten im flüssigen Zustand der metallischen Phase bei der eutektischen Temperatur bereits mehr als 15 At.-% beträgt [101,102] und stark mit steigender Temperatur zunimmt, liegt die Löslichkeit im festen Zustand nur bei etwa 5 At.-% [101]. Daher sind für die Lösung der Hartphase bei Temperaturen oberhalb des Solidus, sowie bei der Abkühlung für deren erneute Ausscheidung hohe

treibende Kräfte vorhanden. Dabei ist die kurze Wärmeeinwirkungsdauer jedoch nicht ausreichend, um in mikrokristallinem Material eine ausreichende Menge an Hartphasenkomponenten zu lösen und damit deren homogene Verteilung zu erreichen, so dass lediglich eine inhomogene Verteilung von Ausscheidungen entsteht, wie sie auch in herkömmlichen WC-Co-Schichten beobachtet wird [103,104].

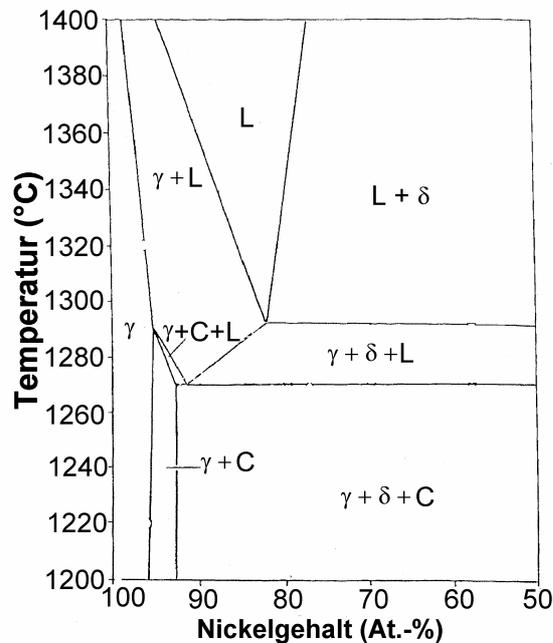


Abb. 51: Vertikaler Schnitt zwischen Nickel und stoichiometrischem TiC der Nickel-reichen Seite des ternären Phasendiagramms Ni-Ti-C (γ = auf Nickel basierender Mischkristall, C = Graphit, δ = TiC) [101].

Beim thermischen Spritzen von nanokristallinem Metall-Keramik-Verbundmaterial müssen dieselben thermodynamischen Mechanismen wie bei mikrokristallinem Material wirksam sein, weil dieselbe Zusammensetzung verwendet wurde. Die feinere Mikrostruktur des nanokristallinen Materials steigert die Kinetik für die Lösung der Hartphase im Metall aber erheblich, da hier eine wesentlich höhere Grenzfläche zwischen Hartphase und metallischer Phase vorliegt. Dies führt zu einer höheren Übersättigung und damit zu einer höheren Anzahl an Ausscheidungen. Da im nanoskaligen Komposit auch die Weglängen für die Diffusion etwa zwei Größenordnungen geringer sind, kann hier eine homogene Lösung der Hartphase erreicht werden, die zu der homogenen Verteilung der Ausscheidungen führt.

Für die Entwicklung der Mikrostruktur ist die Kenntnis über eine minimale Hartphasengröße im Pulvermaterial entscheidend, die während des Spritzens nicht signifikant aufgelöst wird. In aufgeschmolzenen Bereichen der Schicht zeigen sich auch einige Hartphasen der ursprünglichen, kantigen Form bis zu einer minimalen Größe von etwa 300 nm. Es konnte gezeigt werden, dass auch deren ursprüngliche Anzahl und deren Größenverteilung bis in die Schicht erhalten bleiben. Dies führt zu dem Schluss, dass beim thermischen Spritzen von Material mit

Hartphasen ab einer Größe von etwa 300 nm die Hartphase auch in aufgeschmolzenen Bereichen weitgehend erhalten bleibt. Entsprechend zeigen auch Schichten aus größerem Material (VPS2–VPS4) wesentlich gröbere Mikrostrukturen.

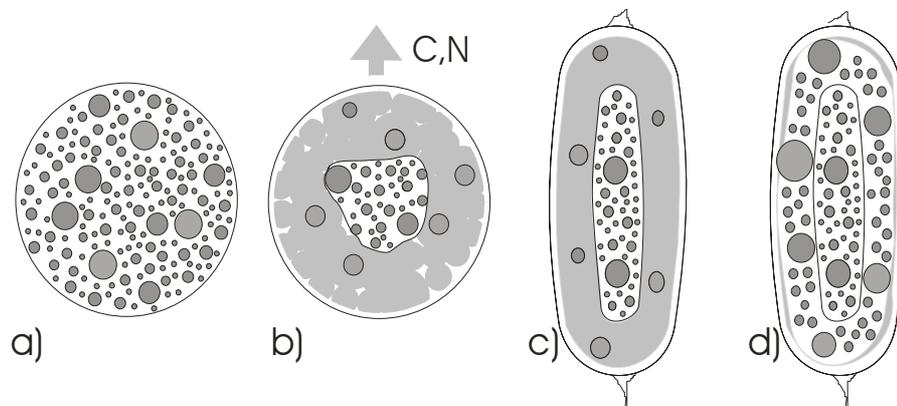


Abb. 52: Modell für die Entwicklung der Mikrostruktur von nanokristallinem Metall-Keramik-Verbundmaterial während des VPS-Spritzens: Spritzpartikel (a) nach dem Hochenergiemahlen, (b) nach dem Aufheizen im Gasstrom, (c) nach dem Auftreffen auf das Substrat, (d) Endzustand nach dem Abkühlen.

Zusammenfassend kann die Mikrostrukturentwicklung von hochenergiemahlenem Kompositmaterial beim thermischen Spritzen wie folgt beschrieben werden (Abb. 53): Das nanokristalline Material in Form eines kompakten Pulverpartikels (a) wird während des Fluges zum Teil aufgeschmolzen (b). Dabei löst sich der große Anteil von Hartphasen kleiner 300 nm vollständig in der metallischen Phase. Gleichzeitig kommt es an der Oberfläche der Partikel zu einer Reaktion mit dem Plasmagas, wodurch ein geringer Anteil an Kohlenstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen reagiert und metallreiche Oberflächenschichten entstehen. Beim Auftreffen auf das Substrat bilden sich durch Verformung ausgelängte aufgeschmolzene und nicht aufgeschmolzene Bereiche (c). Beim Abkühlen wird dann eine Vielzahl von Ausscheidungen in den aufgeschmolzenen Bereichen gebildet, während die wenigen vorhandenen Hartphasen von 300 nm und größer nur wenig wachsen (d). Eine signifikante Ostwaldreifung größerer Hartphasen wird durch das schnelle Abkühlen des Materials vermieden.

Die Mechanismen, die zu der typischen Mikrostruktur in nanokristallinen Schichten führen, wirken beim HVOF-Spritzen genauso wie für VPS-Schichten, so dass hier ähnliche Bereiche charakteristischer Mikrostrukturen beobachtet werden. Jedoch führt die Anwesenheit von Sauerstoff im Brenngasgemisch und in der umgebenden Luft während des HVOF-Spritzens zu zusätzlichen mikrostrukturellen Merkmalen, wie zu der Anwesenheit von Oxidlagen zwischen den ehemaligen Spritzpartikeln. Gleichzeitig werden der Kohlenstoff- und der Stickstoffgehalt im Material aufgrund der Bildung von CO_x und NO_x während des Spritzprozesses stark verringert. Gärtner et al. beobachteten an mikrokristallinem

(Ti,Mo)(C,N)-26 Vol.-%(Ni,Co) einen enormen Kohlenstoffverlust (34 Gew.-%) während des HVOF-Spritzens [105]. Der hohe Kohlenstoff- und Stickstoffverlust kann nicht durch die Bildung von Oxiden kompensiert werden, so dass ein hoher Anteil an Ti und Mo in der Matrix gelöst wird. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Ti in Ni im festen Zustand (13 At.-%) wird davon nur ein geringer Anteil bei der Abkühlung wieder ausgeschieden. Es sind keine starken Unterschiede in den Anteilen der sich beim Spritzprozess bildenden Phasen bei der Verwendung von nanokristallinem und mikrokristallinem Ausgangspulver zu entdecken. Aufgrund der offenen Morphologie der agglomerierten und gesinterten Referenzpulver befinden sich in der mikrokristallinen Schicht Oxidlagen auch innerhalb der ehemaligen Spritzpartikel. Dadurch ergibt sich eine homogenere Verteilung des TiO_2 in mikrokristallinen Schichten.

Neben der Phasenverteilung und der Kristallitgröße ist ein wesentlicher Unterschied zwischen Schichten aus hochenergiegemahlene und konventionellen Pulvern auch im Schichtaufbau zu sehen. Bei der Verwendung von nanokristallinen Pulvern zeigt sich ein sehr hoher Verformungsgrad in den Splats, die i. A. nur bei rein metallischen Partikeln vorzufinden sind. Die oben erörterten Mechanismen des Auflösens der Hartphase in der Binderphase sollten zu wesentlich weicherer Partikeln führen, die ihren hohen Verformungsgrad erklären würden. Jedoch wird diese hohe Verformung auch in nicht aufgeschmolzenen Bereichen beobachtet. Eine thermisch bedingte Aufweichung kann jedoch auch in nicht aufgeschmolzenen Strukturen vorherrschen. Hier könnte der Einfluss der hohen Anzahl der Kristallitgrenzen zu einem Korngrenzgleiten bei den erhöhten Temperaturen während des Auftreffens der Spritzpartikel auf dem Substrat führen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Superplastizität bei nanokristallinen Materialien schon bei wesentlich geringeren Temperaturen beobachtet wird als bei grobkörnigem Material gleicher Zusammensetzung [106].

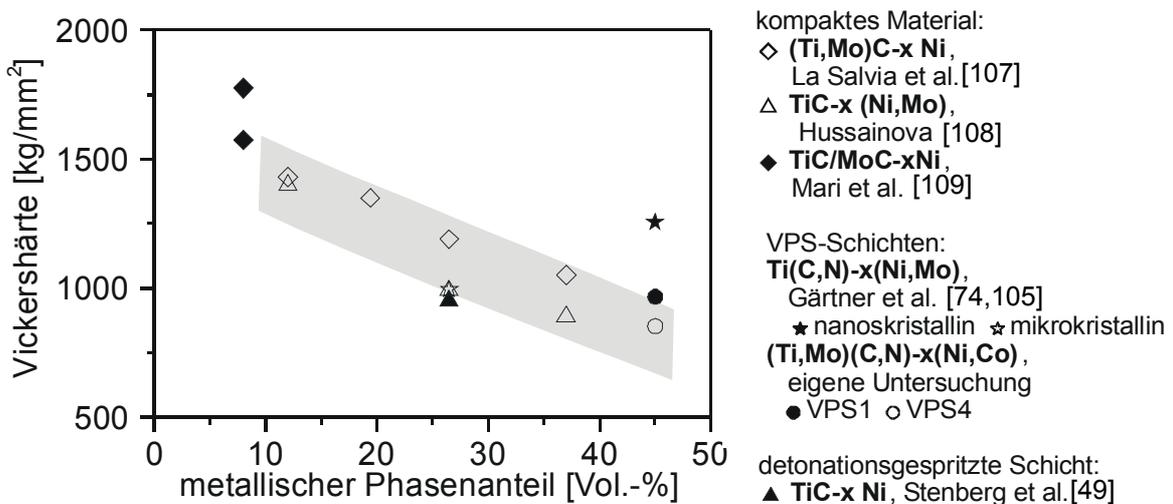


Abb. 53: Härte von TiC-Ni-basierten Cermet-Materialien in Abhängigkeit vom metallischen Phasenanteil. Ausgefüllte Symbole geben Werte für Material mit überwiegend sub-mikronen Hartphasen an. (Grau hinterlegte Bereiche geben den Trend an).

Da nanokristalline Metalle bei Raumtemperatur wesentlich höhere Härten aufweisen als entsprechende mikrokristalline Metalle, führt der in dem hochenergiegemahlene Material vorhandene hohe Anteil nanokristalliner metallischer Phase erwartungsgemäß zu einer höheren Härte in nanokristallinen Schichten. Da das ursprüngliche Gefüge jedoch nur in nicht aufgeschmolzenen Materialbereichen erhalten bleibt, ist der Unterschied zu der mikrokristallinen Schicht relativ gering. Abb. 53 zeigt, dass die Härte der mikrokristallinen Referenzschicht dem Trend der Härten für TiC-Ni-basierte Systeme aus der Literatur entspricht. Die im Mittel geringere Kristallitgröße der metallischen Phase in der nanokristallinen Schicht (VPS1) führt nur zu einem geringen Härteanstieg gegenüber der mit sinkendem metallischem Phasenanteil stark ansteigenden Härte. Gärtner et al. [74,105] stellen Schichten aus hochenergiegemahlene, nanokristalline Spritzpulvern her, die beträchtliche Anteile von Molybdän in der Matrix enthalten, und eine wesentlich höhere Härte aufweisen.

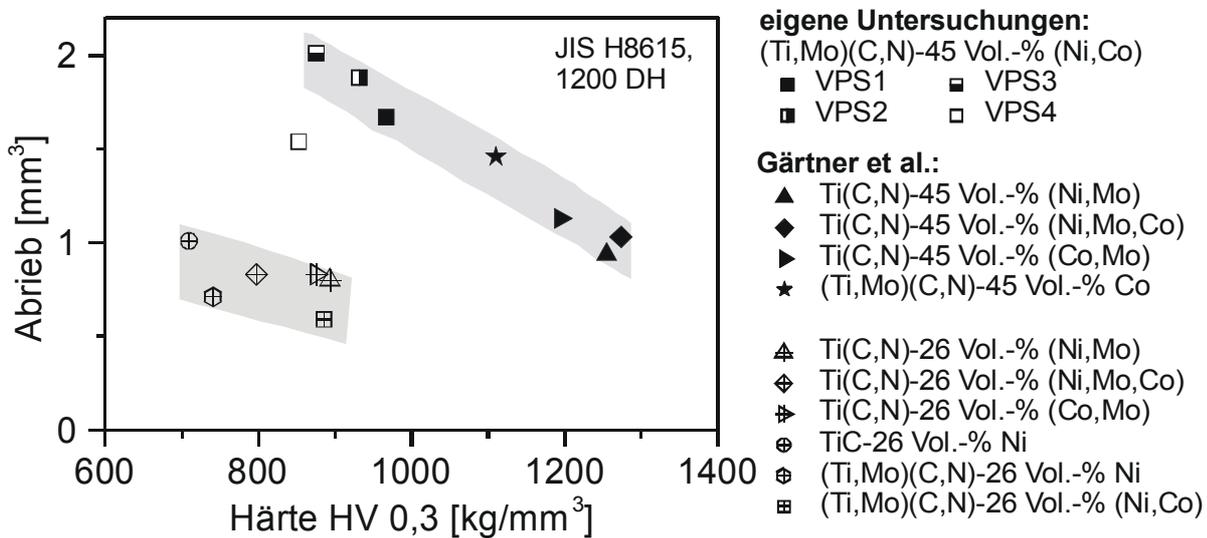


Abb. 54: Korrelation von Härte und Abrieb aus 2-Körperverschleiß von VPS-Schichten aus agglomeriert und gesinterten (offene und durchkreuzte Symbole) und hochenergiegemahlene Vorpulvern (ausüllte Symbole) aus eigenen Untersuchungen und aus Gärtner et al. [74,105] (grau hinterlegte Bereiche geben Trend an).

Abb. 54 zeigt den Zusammenhang zwischen Härte und 2-Körper-Verschleiß an VPS-Schichten aus eigenen Untersuchungen im Vergleich mit Werten von Gärtner et al. [74,105]. Es besteht eine klare Korrelation zwischen Härte und Verschleiß sowohl für nanokristalline als auch für mikrokristalline Schichten. Der Verschleiß sinkt mit steigender Härte. Aufgrund des höheren metallischen Phasenanteils zeigen nanokristalline Schichten jedoch bei gegebener Härte einen höheren Verschleiß als mikrokristalline Schichten. Dabei ist in Betracht zu ziehen, dass das Abrasivmittel, welches für diese Untersuchungen verwendet wurde, sehr grob ist. Da die Eindringtiefe der Abrasivteilchen in der Regel wesentlich kleiner als die Hartphasenabmessungen in mikrokristallinen Schichten ist, kommt es zu einer Interaktion zwischen den Abrasivteilchen und den Hartphasen in der Schicht [110]: Es kommt z. B. zum

Anheben und Brechen der Abrasivteilchen und damit zu geringerem Verschleiß. In nanokristallinen Schichten ist die Eindringtiefe der Abrasivteilchen wesentlich größer als die Abmessungen der Hartphasen, so dass sich der Werkstoff wie ein homogenes Material verhält und damit eine geringere Schutzwirkung aufweist. Durch einen höheren metallischen Phasenanteil in Kombination mit feinen Hartphasen kann es daher zu dem hier beobachteten höheren Verschleiß kommen. Die wesentlich höhere Härte der von Gärtner et al. [74,105] hergestellten Schicht führt dagegen zu einem stark verringerten Verschleiß gegenüber der mikrokristallinen Referenzschicht mit vergleichbarem metallischen Phasenanteil.

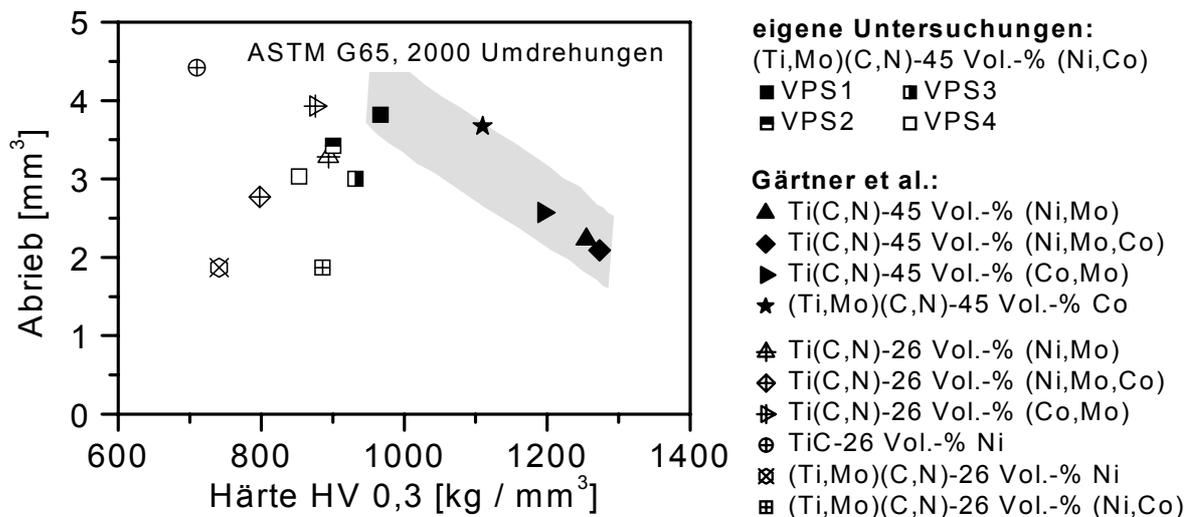


Abb. 55: Korrelation von Härte und Abrieb aus 3-Körper-Verschleiß von VPS-Schichten aus agglomeriert und gesinterten (offene und durchkreuzte Symbole) und hochenergiegemahlene Vorpulvern (ausgefüllte Symbole) aus eigenen Untersuchungen und aus Gärtner et al. [74,103] (grau hinterlegter Bereich gibt Trend an).

Wie beim 2-Körper-Verschleiß zeigt sich auch beim 3-Körper-Verschleiß bei nanokristallinen Schichten ebenfalls ein mit zunehmender Härte abnehmender Abrieb (Abb. 55). Dies ist erstaunlich, da sich bei den mikrokristallinen Referenzmaterialien keine eindeutige Korrelation zwischen Härte und Verschleiß zeigt. In mikrokristallinem Material wird der Verschleiß von der Anbindung der Hartphase an die metallische Phase dominiert, die vom Gehalt an Molybdän und dessen Verteilung abhängt: Mikrokristalline Komposite, in denen Titanatome im Hartstoff von Molybdänatomen substituiert werden, zeigen wesentlich geringeren Verschleiß als Komposite, in denen Molybdän in der metallischen Matrix enthalten ist. Entsprechend weist auch das Material ohne Molybdän den höchsten Verschleiß auf. Daraus kann geschlossen werden, dass in nanokristallinen Kompositen die Anbindung der Hartphase an die metallische Phase nicht den Verschleißmechanismus bestimmt, d. h. das Herausziehen von Hartphasen hat hier aufgrund ihrer geringen Größe keinen entscheidenden Einfluss auf den Gesamtabrieb.

Metall-Keramik-Verbundlegierungen zeigen im Allgemeinen nur in einem ganz bestimmten Belastungsbereich ein optimales abrasives Abriebverhalten [32]. Zum einen werden die Hartphasen bei zu hohen Abrasivlasten gebrochen. Die Bruchstücke haben dann eine schlechte Anbindung an die Matrix und werden mit abgerieben. Zum anderen ist der Verschleiß beim Auftreten von Abrasivteilchen kritisch, die wesentlich kleiner als die Hartphasenteilchen im Verbundwerkstoff sind. Sehr kleine Abrasivteilchen können zwar von den Hartphasen getragen werden, der dazwischen liegende metallische Binder wird aber kontinuierlich abgerieben, bis die Verankerung der Hartphasenpartikel durch den metallischen Binder nicht mehr wirksam ist und sie herausfallen.

Bei nanokristallinem Gefüge ist ein Brechen der Hartphasenteilchen aufgrund der hohen Festigkeit kleiner keramischer Partikel nahezu ausgeschlossen. Daher ist bei hohen Lasten ein vorteilhaftes Abriebverhalten nanokristalliner Schichten zu erwarten. Dies wurde in ersten Nachfolgearbeiten an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten (VPS1+VPS4) demonstriert, die die Verschleißmechanismen nanokristalliner Metall-Keramik-Verbundlegierungen klären sollen [111]: Die nanokristalline Schicht (VPS1) verschleißt wesentlich weniger als die mikrokristalline Referenzschicht, wenn der Verschleiß durch hohe örtliche Abrasivlasten verursacht wird, wie sie z. B. bei Belastung durch große Abrasivteilchen auftreten. Abb. 56 zeigt, dass der im Verschleißtest nach JIS H8615 ermittelte Abrieb an der mikrokristallinen Referenzschicht mit steigendem Abrasivteilchendurchmesser des verwendeten Schleifpapiers wesentlich stärker ansteigt als in der nanokristallinen Schicht. Während die nanokristalline Schicht durch das in dieser Arbeit verwendete Schleifpapier mit 45- μm -Abrasivteilchen stärker verschleißt als die mikrokristalline Schicht, zeigt sich bei 200- μm -Abrasivteilchen an der nanokristallinen Schicht beispielsweise ein um 25% geringerer Verschleiß.

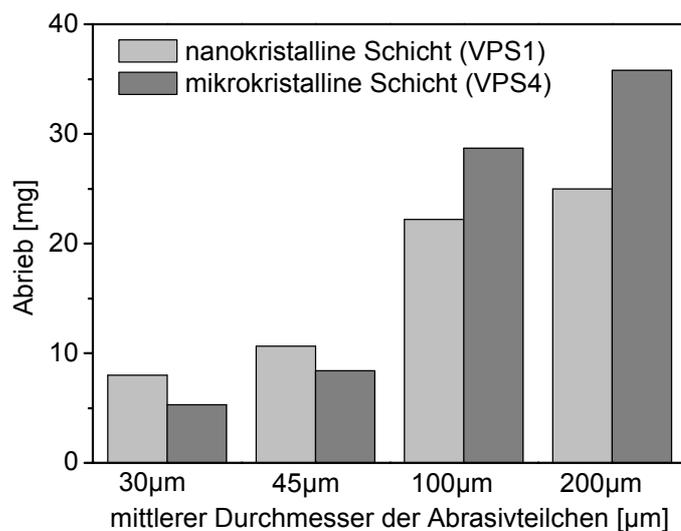


Abb. 56: Verschleißmessung nach JIS H 8615 unter Verwendung von Schleifpapier mit variierter Abrasivteilchengröße [111].

Im Gegensatz zu konventionellen Metall-Keramik-Verbundlegierungen kann sich ein nanokristalliner Kompositwerkstoff bei sehr kleinen Abrasivteilchen ebenfalls als schützend erweisen, da hier eine separate Schädigung der metallischen Phase aufgrund deren geringen Abmessungen kaum möglich ist. Entsprechend zeigt die nanokristalline Schicht gegenüber der mikrokristallinen Referenzschicht einen bis zu 30 % geringeren Abrieb in einem 3-Körper-Mikroverschleißtest, bei dem kleine Abrasivteilchen durch eine rotierende Kugel, mit geringer Kraft an die Probe angepresst werden [111]. Diese Ergebnisse zeigen, dass nanokristalline Metall-Keramik-Verbundschichten unter spezifischen Verschleißbedingungen einen wesentlichen Vorteil gegenüber Metall-Keramik-Verbundschichten mit konventionellem Gefüge bieten.

7 Wasserstoffspeicherung in hochenergiemahlenen Magnesiumlegierungen

Für den Einsatz nanokristalliner Werkstoffe als Wasserstoffspeicher sind vor allem die Kinetik der Wasserstoffabsorption und -desorption und die maximale Wasserstoffaufnahme, d. h. deren Speicherkapazität entscheidend. Um das Potenzial des Hochenergiemahlens für die Herstellung von nanokristallinem Feststoffspeichermaterial bewerten zu können, werden diese Eigenschaften im folgenden Kapitel in Abhängigkeit von den Mahlparametern dargestellt.

7.1 Wasserstoffsorptionseigenschaften von im industrienahe Maßstab hergestellten nanokristallinen Magnesiumlegierungen

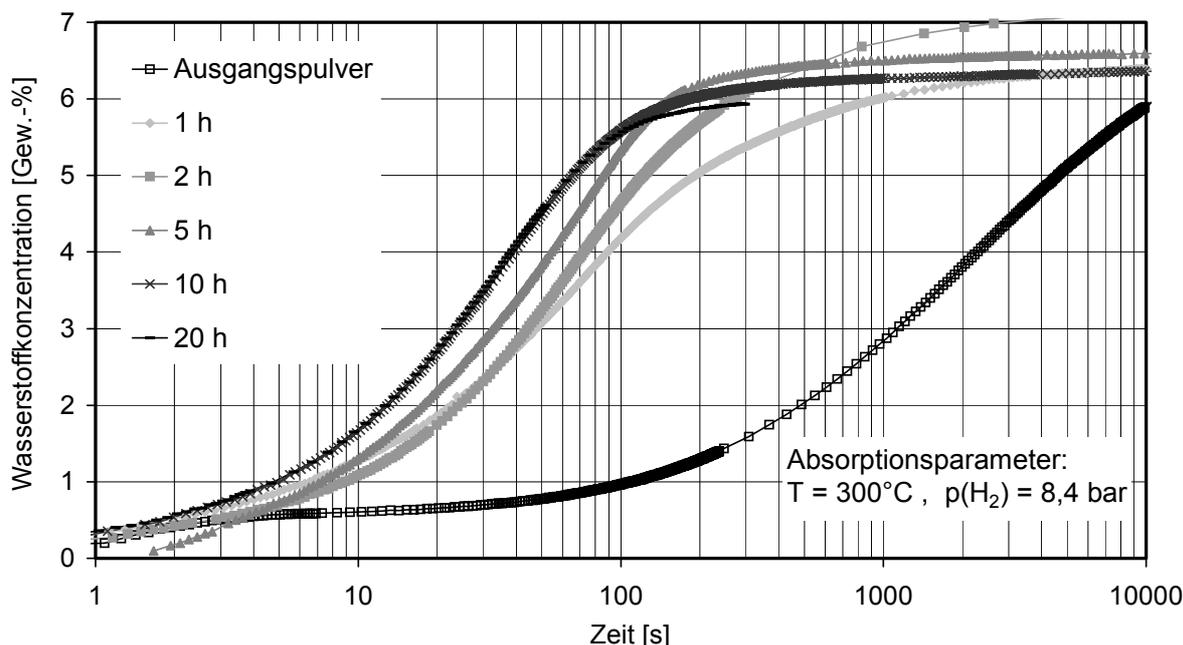


Abb. 57: Wasserstoffabsorption von Magnesiumhydrid mit Katalysator (0,2 Mol.-%V₂O₅) als Funktion der Absorptionszeit, hergestellt in der Schwingmühle bei MK:MG = 35:1 nach unterschiedlichen Mahldauern.

In Abb. 57 sind Wasserstoffabsorptionskurven einer Magnesiumlegierung bei variierender Mahldauer dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Absorptionsgeschwindigkeit mit der Mahldauer an. Nach 1 h Mahldauer ist die Absorptionszeit bereits um mehr als eine Größenordnung gegenüber dem ungemahlten Ausgangspulver verringert. Mit weiter fortschreitender Mahldauer verläuft der Anstieg etwas langsamer, so dass die Kurven des 10 h und des 20 h gemahlten Pulvers nahezu identisch sind. Die erreichbare Speicherkapazität nimmt mit der Mahldauer tendenziell ab.

In Abb. 58 sind Desorptionskurven für Pulver unterschiedlicher Mahldauer dargestellt. Das Ausgangspulver zeigt bei der gegebenen Temperatur im untersuchten Zeitbereich keine Wasserstoffabgabe. Wie die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt auch die Desorptionsgeschwindigkeit mit steigender Mahldauer zu. Um die Sorptionsgeschwindigkeiten quantita-

tiv vergleichen zu können, wurde die Sorptionsrate nach Oelerich (siehe Kapitel 4.5.6) bestimmt.

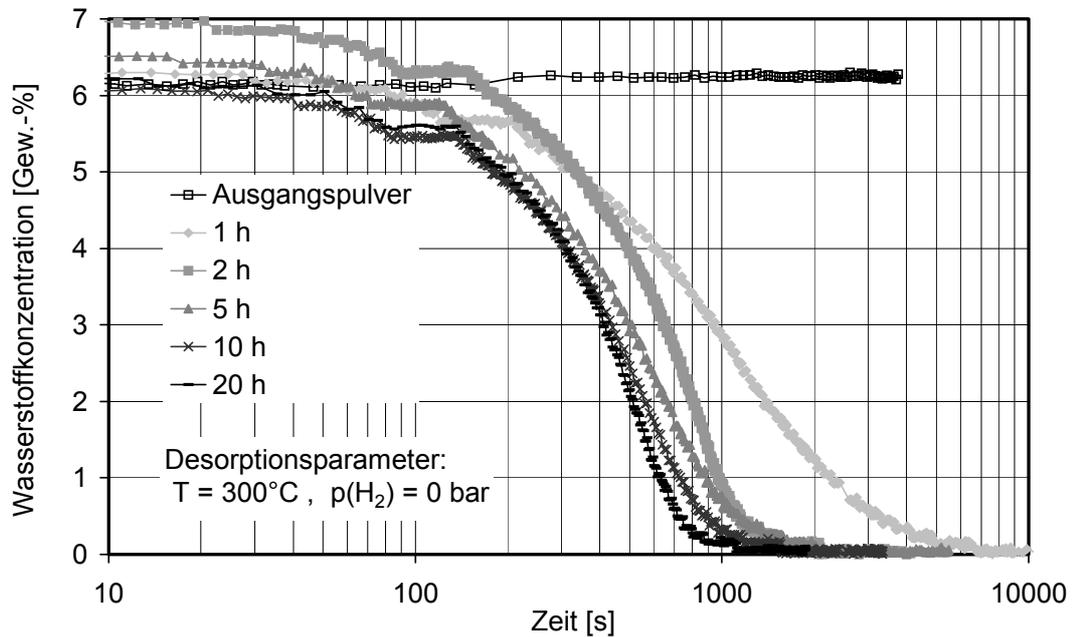


Abb. 58: Wasserstoffdesorption von Magnesiumhydrid mit Katalysator (0,2 Mol.-% V_2O_5) als Funktion der Desorptionszeit, hergestellt in der Schwingmühle bei MK:MG = 35:1 nach unterschiedlichen Mahldauern.

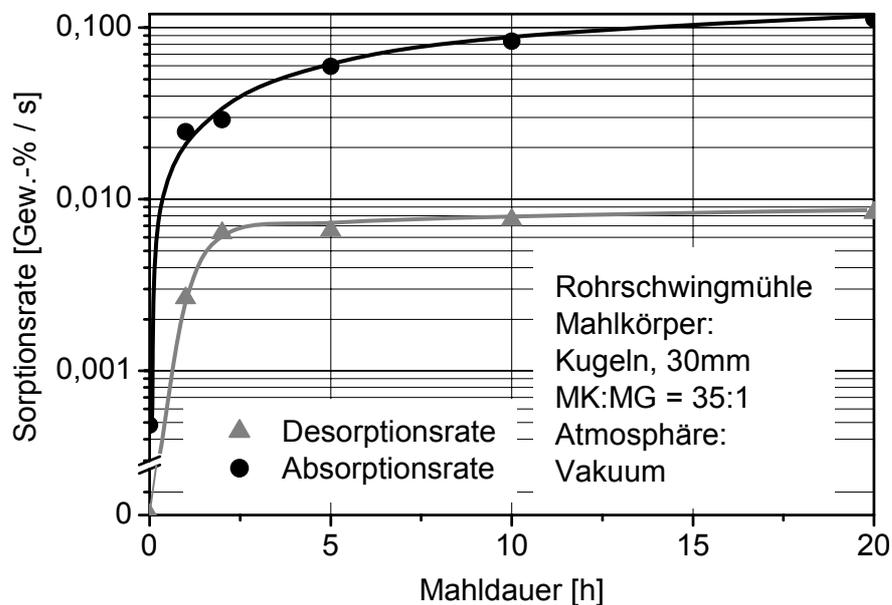


Abb. 59: Wasserstoffsorptionsrate (berechnet nach Gl. 2) von Magnesiumhydrid mit Zusatz von Katalysator (0,2 Mol.-% V_2O_5) in Abhängigkeit von der Mahldauer.

Abb. 59 zeigt die Sorptionsraten von Magnesiumhydrid mit V_2O_5 als Katalysator in Abhängigkeit der Mahldauer. Die Absorptionsraten sind aufgrund der größeren Abweichung

vom Gleichgewichtsdruck etwa eine Größenordnung höher als die Desorptionsraten. Erwartungsgemäß steigen Absorptions- und Desorptionsrate kontinuierlich mit der Mahldauer an. Dabei ist jedoch ein unterschiedliches Verhalten im Anstieg zu erkennen. Die Desorptionsrate ist nach 2 h Mahldauer bereits auf etwa 75 % der bei der Endkristallitgröße vorliegenden Desorptionsrate gestiegen. Die Absorptionsgeschwindigkeit hat nach 2 h Mahldauer dagegen erst etwa 25 % der bei der Endkristallitgröße erreichten Absorptionsrate erreicht.

Das Wasserstoff-Absorptionsverhalten von Legierungen, die in der Schwingmühle unter unterschiedlichen Parametern 20 Stunden gemahlen wurden, ist in Abb. 60 dargestellt. Die Absorptionszeit bis zur maximal erreichbaren Beladung des jeweiligen Pulvers ist bei den Materialien, die bis zur Endkristallitgröße gemahlen wurden (2-5), in der Größenordnung von ca. 100 s. Die Absorptionszeit bei MK:MG = 23:1 (1) ist deutlich länger, weil hier nach 20 h Mahldauer die Endkristallitgröße noch nicht erreicht ist. Die maximalen Kapazitäten der unter unterschiedlichen Parametern gemahlenen Proben unterscheiden sich stark. Die Kapazität sinkt tendenziell mit steigendem MK:MG-Verhältnis. Gleichzeitig stellt sich aufgrund des höheren Abriebs bei Stangen eine geringere Kapazität als bei der Verwendung von Kugeln ein (vergl. 4 und 5).

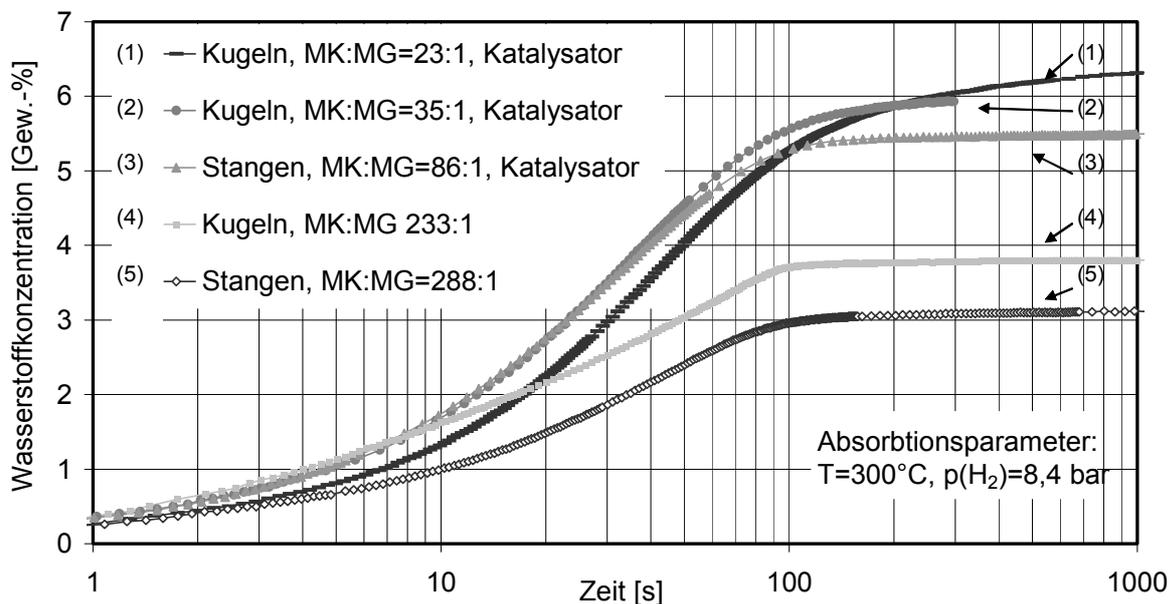


Abb. 60: Wasserstoffabsorption von MgH_2 mit und ohne Zusatz von Katalysator (0,2 Mol.-% V_2O_5), hergestellt in der Schwingmühle bei 20 h Mahldauer mit variiertem MK:MG-Verhältnis und mit unterschiedlichen Mahlkörpern.

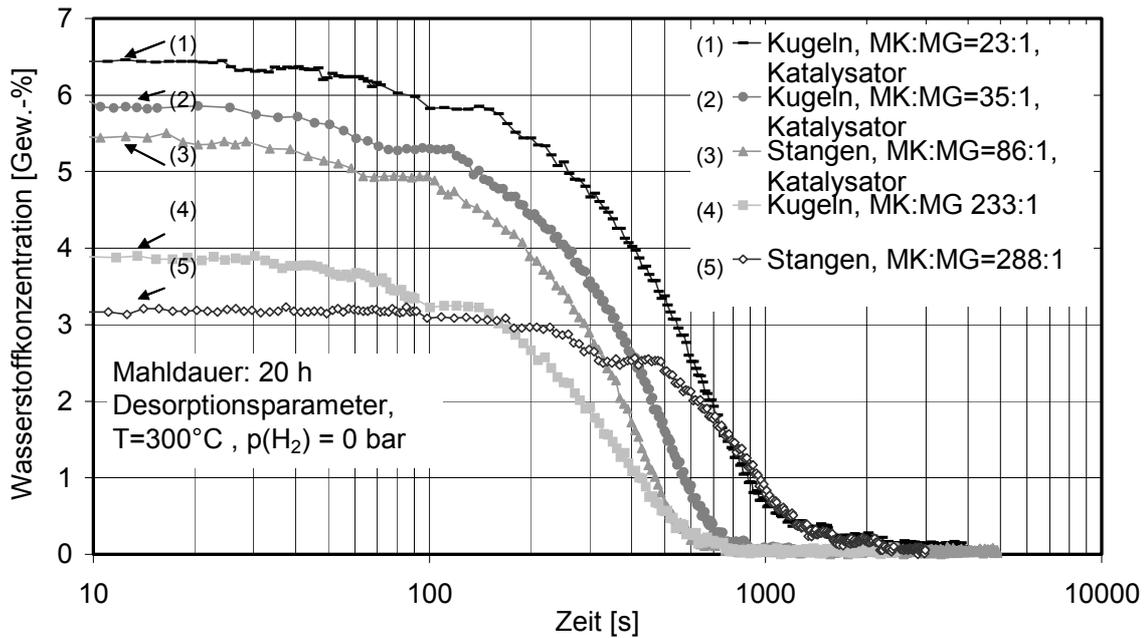


Abb. 61: Wasserstoffdesorption von MgH₂ mit und ohne Zusatz von Katalysator (0,2 Mol.-% V₂O₅), hergestellt in der Schwingmühle bei 20 h Mahldauer mit variiertem MK:MG-Verhältnis und mit unterschiedlichen Mahlkörpern.

Wie auch bei der Absorption zeigt das Material (1), das die Endkristallitgröße nach 20 h Mahldauer noch nicht erreicht hat, bei der Desorption eine langsamere Kinetik als das Material, das die Endkristallitgröße erreicht hat (z. B. 2). Im Gegensatz zur Absorption weisen aber auch Materialien, die die Endkristallitgröße erreicht haben, leicht unterschiedliche Desorptionszeiten auf. Z. B. ist die Desorptionszeit des mit Stangen bei MK:MG = 86:1 gemahlene Materials (3) geringer als die Desorptionszeit des mit Kugeln bei MK:MG = 35:1 gemahlene Materials (2). Dies ist im Einklang mit Untersuchungen an labortechnisch hergestelltem Material, das auch nach Erreichen der Endkristallitgröße durch weiteres Mahlen eine gesteigerte Desorptionsgeschwindigkeit aufweist [7].

Die Proben, die ohne Katalysator gemahlen wurden (4 und 5), weisen eine stark unterschiedliche Desorptionszeit auf. Das mit Stangen gemahlene Material zeigt eine wesentlich längere Desorptionszeit als das mit Kugeln gemahlene Material.

Es zeigt sich, dass die Pulver, die durch die Verwendung eines hohen MK:MG-Verhältnisses weit über das Erreichen der Endkristallitgröße hinaus gemahlen wurden, nur eine sehr geringere Kapazität aufweisen. Diese kann durch die Kontamination mit Sauerstoff (Bildung von MgO) und durch den Abrieb der Mahlkörper verursacht sein. Insbesondere der Eisengehalt steigt kontinuierlich mit der Mahldauer an. Gleichzeitig wirkt sich eine größere Mahlgutmasse (geringeres MK:MG-Verhältnis) bei konstanter Mahldauer senkend auf die Kontamination im Pulver aus, da die kontaminierende Masse auf eine größere Pulvermasse verteilt

wird. Um herauszufinden, ob es ein optimales MK:MG-Verhältnis gibt, bei dem der Abrieb minimiert wird, werden die Kapazitäten der mit den unterschiedlichen Parametern gemahlenden Pulver gegen die normierte Mahldauer t^* aufgetragen. Da der Eisenabrieb bei Stangen wesentlich höher ist, werden diese Daten separat behandelt.

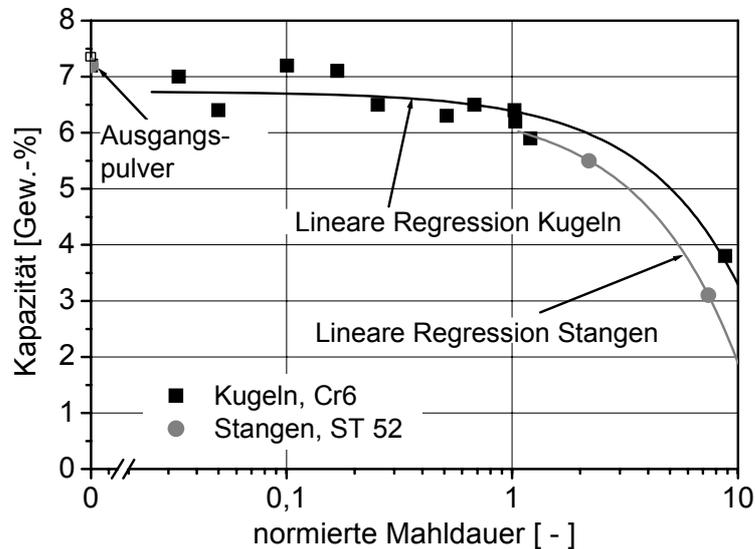


Abb. 62: Wasserstoff-Speicher-Kapazität in Abhängigkeit der normierten Mahldauer von in der Rohrschwingmühle mit Stangen bei MK:MG = 86:1 und mit Kugeln bei MK:MG = 23:1-233:1 gemahlenden Pulverproben.

Abb. 62 zeigt, dass sich die Kapazität kontinuierlich mit der normierten Mahldauer verringert. Mahlen mit Stangen aus St 52 führt erwartungsgemäß zu einem höheren Abrieb als Mahlen mit Kugeln aus gehärtetem Cr-Stahl. Dabei ergibt sich in etwa eine lineare Abhängigkeit der Kapazität von der normierten Mahldauer. Beim Mahlen unter Verwendung von Kugeln werden bei geringerer normierter Mahldauer Werte nahe der Kapazität des Ausgangspulvers erreicht. Bei Erreichen der Endkristallitgröße ($t_{\text{norm}}=1$) liegt eine Kapazität von ca. 6,5 Gew.-% vor. In Anbetracht einer möglichen Anwendung dieser Materialien für die Wasserstoffspeicherung muss also ein Kompromiss aus der mit der normierten Mahldauer abfallenden Kapazität und der ansteigenden Sorptionsrate gemacht werden.

7.2 Diskussion

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Hochenergiemahlen in der Rohrschwingmühle zu einer wesentlichen Steigerung der Sorptionskinetik führt. Dies kann zunächst auf die Vergrößerung der Partikeloberfläche zurückgeführt werden: In der Anfangsphase des Mahlens, beispielsweise zwischen 0h und 1h bei MK:MG = 35:1 findet eine starke Zerkleinerung der im Ausgangspulver groben Partikel statt. Im gleichen Zeitraum wird aber keine signifikante Verringerung der Kristallitgröße festgestellt, so dass der rasche Anstieg der Sorptionsraten in

der Anfangsphase des Mahlens auf die Bildung neuer Oberflächen zurückzuführen ist. Die höhere Oberfläche des Grundmaterials erleichtert dabei die Chemiesorption des Wasserstoffs. Der auch bei höherer Mahldauer weiterhin starke kontinuierliche Anstieg der Absorptionsrate mit der Mahldauer bis zur Endkristallitgröße zeigt auf, dass das im Endzustand nanokristalline Gefüge insbesondere die Adsorptionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht.

Da die Zerkleinerung der Pulverpartikel und die Verfeinerung der Mikrostruktur unter unterschiedlichen Parametern qualitativ gleich ablaufen, zeigen bis zur Endkristallitgröße gemahlene Pulver bei unterschiedlichen Parametern auch nur geringe Unterschiede in der Sorptionskinetik. Signifikante Unterschiede ergeben sich daher nur durch die für das Erreichen der Endkristallitgröße notwendige Mahldauer. Das Wirken einer hohen Stoßenergie e_{st} im Mahlprozess und die damit verbundene Bildung von geringen Mengen an γ -MgH₂ zeigt entsprechend keinen signifikanten Einfluss auf die Sorptionskinetik.

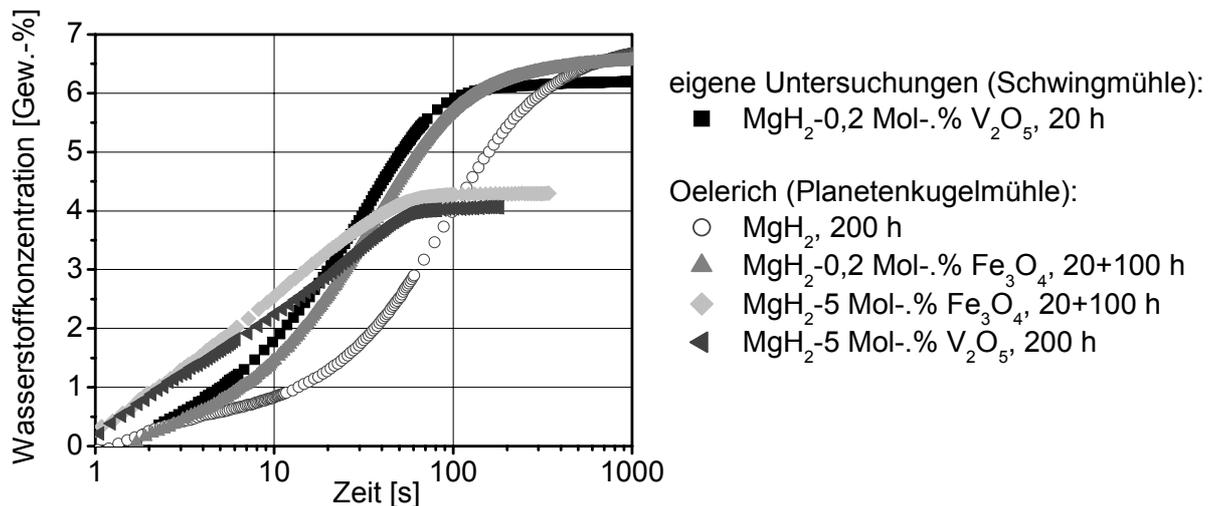


Abb. 63: Wasserstoffabsorptionskurven von auf industrienahe Maßstab und im Labormaßstab [7,112] hergestellten Magnesiumhydridlegierungen mit den vergleichbar wirkenden Katalysatoren V₂O₅ und Fe₃O₄.

Die Ab- und Desorptionszeiten von in der Rohrschwingmühle gemahlendem Material sind vergleichbar mit denen von Material, welches unter labortechnischen Bedingungen hergestellt wurde. Abb. 63 zeigt Absorptionskurven von in der Planetenkugelmühle hergestelltem Magnesiumhydrid mit Katalysator V₂O₅ und Fe₃O₄ und ohne Katalysator [112], und in der Rohrschwingmühle hergestelltes Material mit Katalysator V₂O₅. Der Vergleich der Sorptionskurven von nanokristallinem, in der Planetenkugelmühle hergestelltem MgH₂-5Mol.-%V₂O₅ und MgH₂-5Mol.-%Fe₃O₄ zeigt, dass die beiden Katalysatoren einen ähnlichen Effekt auf die Absorptionskinetik haben. Daher ist auch ein Vergleich der Sorptionskurven von in der Rohrschwingmühle hergestelltem MgH₂-0,2Mol.-%V₂O₅ und in der Planetenkugelmühle hergestelltem MgH₂-0,2Mol.-%Fe₃O₄ gerechtfertigt. Obwohl die Mahldauer bei der in der

Planetenkugelmühle gemahlene Probe wesentlich höher ist, ist die Adsorptionskinetik der in der Rohrschwingmühle gemahlene Probe geringfügig höher. Ein höherer Anteil an Verunreinigungen durch MgO und Fe, der durch das Mahlen in der Rohrschwingmühle bedingt ist, könnte zu einer zusätzlichen katalytischen Wirkung führen. Entsprechend wird auch eine leicht geringere Kapazität beobachtet.

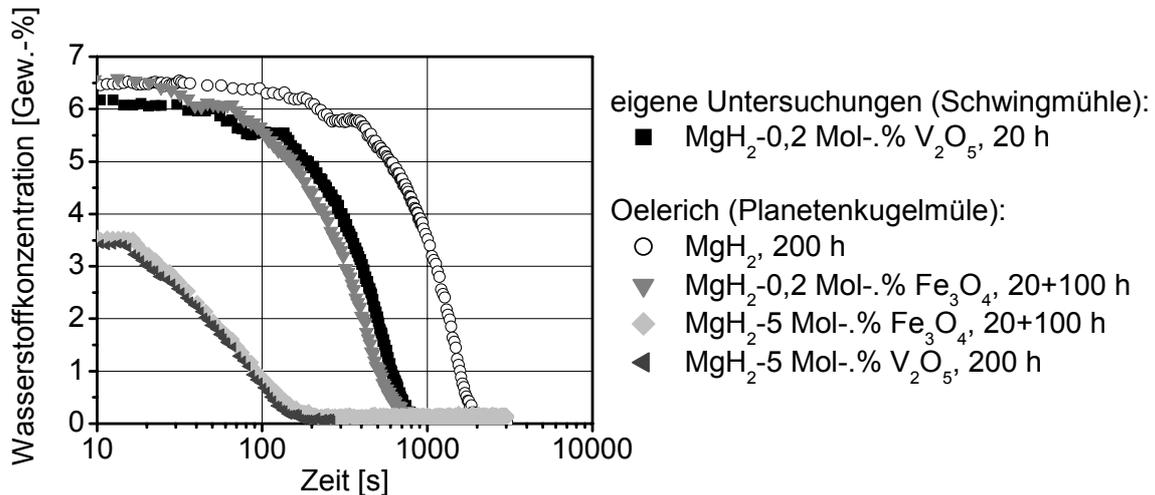


Abb. 64: Wasserstoffabsorptionskurven von auf industrienahe Maßstab und im Labormaßstab [7,112] hergestellten Magnesiumhydridlegierungen mit den vergleichbar wirkenden Katalysatoren V_2O_5 und Fe_3O_4 .

Die Desorptionskurven (Abb. 64) von nanokristallinem, in der Planetenkugelmühle hergestelltem, MgH_2 -5Mol.-% V_2O_5 und MgH_2 -5Mol.-% Fe_3O_4 gleichen sich nahezu. Daher kann ebenfalls der Vergleich der Desorptionskinetik zwischen dem in der Rohrschwingmühle hergestellten MgH_2 -0,2Mol.-% V_2O_5 und dem in der Planetenkugelmühle hergestellten MgH_2 -0,2Mol.-% Fe_3O_4 den Einfluss des Herstellungsprozesses aufzeigen. Wie auch die Adsorptionskinetik liegt die Desorptionskinetik der in der Rohrschwingmühle und in der Planetenkugelmühle hergestellten Legierung mit jeweils 0,2 Mol.-% Katalysator in derselben Größenordnung.

Weitere Untersuchungen an labortechnisch hergestellten Magnesiumlegierungen mit optimierten oxidischen Katalysatoren, wie z. B. Cr_2O_3 zeigen bei einem Anteil von 0,2 Mol.-% noch höhere Sorptionsraten [7]. Der Vergleich dieser Werte mit den Werten der in diesen Untersuchungen im industrienahe Prozess hergestellten Legierungen und den Anforderungen an Wasserstoffspeichermaterial in Bezug auf die kritische Desorptionsrate und die Kapazität sind in Abb. 65 dargestellt. Der Unterschied in Bezug auf die Desorptionsrate zwischen den Legierungen, die im Industriemaßstab bei unterschiedlichen Mahldauern hergestellt wurden, ist relativ gering gegen die Unterschiede, die sich aus der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren ergeben. Bei 300°C liegt die Desorptionsrate auch bei der Legierung, die

lediglich 2h bei geringem MK:MG-Verhältnis (35:1) gemahlen wurde weit über den Anforderungen, die sich aufgrund der Primärleistung der Brennstoffzellen in wasserstoffgetriebenen Prototypfahrzeugen ergeben. Für diese Legierung ergibt sich ein Energiebedarf für das Hochenergiemahlen von nur 1 kWh pro Kilogramm Pulver. Durch die kurze Mahldauer lässt sich auch bei Verwendung von kostengünstigen Apparatekomponenten, wie sie in diesen Untersuchungen verwendet wurden, der Abrieb gering halten und damit eine hohe Kapazität erreichen.

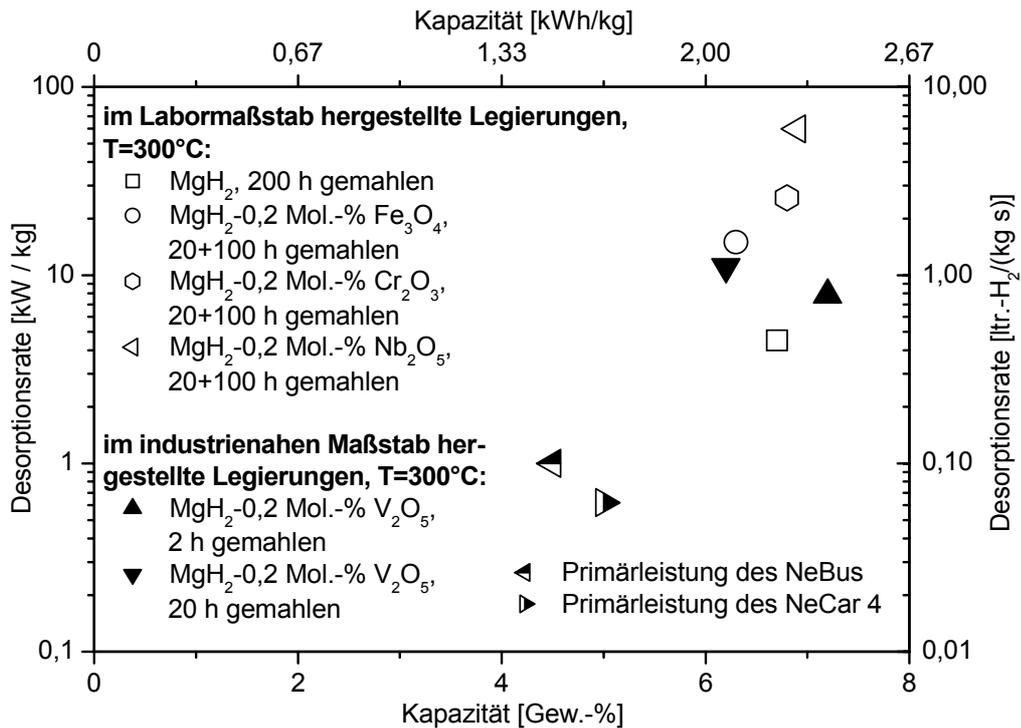


Abb. 65: Vergleich der Kapazitäten und der Desorptionsraten bei 300 °C von im industrienahen Maßstab hergestellten Magnesiumhydridlegierungen mit Eigenschaften von auf Labormaßstab hergestellten Magnesiumhydridlegierungen [7,113] und den Anforderungen durch wasserstoffgetriebene Automobile [7].

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Herstellung nanokristalliner Magnesiumhydride für die Wasserstoffspeicherung in industrieähnlichen Mühlen in großem Maßstab möglich ist und etwa gleiche Reaktionskinetiken erzielt werden wie in labortechnischen Versuchen. Dabei sind der Energieeintrag sowie der Energieaufwand bei Verwendung der Schwingmühle deutlich geringer als in labortechnischen Mühlen, so dass ein wesentlich höherer Gesamtwirkungsgrad erreicht wird.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Potenzial des Hochenergiemahlens für die Herstellung nanokristalliner Werkstoffe in industrienahe Maßstab abzuschätzen. Dazu wird die effiziente Herstellung von nanokristallinem Material erprobt, das aufgrund seiner Eigenschaften von hohem technologischem Interesse ist. Zum einen wird Magnesiumhydrid mit nanokristallinem Gefüge aufgrund seiner besonderen Eignung zur Speicherung von Wasserstoff ausgewählt. Zum anderen wird die Verfeinerung eines Metall-Keramik-Verbundwerkstoffes untersucht, der im nanokristallinen Zustand verbesserte Verschleißigenschaften aufweisen sollte.

Für das Hochenergiemahlen wird ein industriell erprobter Mühlentyp ausgewählt, dessen Wirkungsweise in Bezug auf die Stoßvorgänge der Mahlkörper gut bekannt ist. Verschiedene Parameter werden in Hinblick auf eine effiziente Verfeinerung der Mikrostruktur optimiert und die Ergebnisse mit denen aus labortechnischen Mühlen verglichen. Dabei werden die sich während des Mahlprozesses ausbildende Mikrostruktur und die Pulvermorphologie der Materialien nach unterschiedlichen Mahldauern charakterisiert, um Rückschlüsse auf die Mechanismen der Mikrostrukturverfeinerung unter unterschiedlichen Mahlparametern zu ziehen. Die erzielten Erkenntnisse ermöglichen eine Bewertung der Rohrschwingmühle und weiterer Mühlentypen unter unterschiedlichen Betriebszuständen in Bezug auf die Mikrostrukturverfeinerung der untersuchten Werkstoffe auf nanoskalige Abmessungen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Mikrostrukturen mit nanokristallinen Abmessungen, wie sie beim Mahlen in Labormühlen entstehen, ebenfalls in einer Rohrschwingmühle erzeugt werden können. Es zeigen sich jedoch starke Unterschiede im Einfluss der Mahlparameter auf die Verfeinerungsgeschwindigkeit und die erzielbaren Mikrostrukturen zwischen Magnesiumhydrid und dem Metall-Keramik-Verbundsystem. Während die Verfeinerungsrate des Magnesiumhydrids lediglich von der insgesamt aufgebrachten Stoßenergie der Mühle abhängt, ist die Ausbildung einer homogenen Mikrostruktur und eine hohe Verfeinerungsrate des Metall-Keramik-Verbundsystems nur durch die Verwendung von Parametern möglich, bei denen eine hohe Stoßenergie bei einem einzelnen Stoßereignis aufgebracht wird.

Dieses Verhalten kann durch die Mechanismen der Mikrostrukturverfeinerung erklärt werden. Es zeigte sich, dass in der Anfangsphase des Mahlens Agglomerate aus metallischen und harten Partikeln durch Zusammendrücken des Pulvergemisches gebildet werden, wobei gleichzeitig die metallischen Partikel zu Plättchen verformt werden. Die durch die Verformung bedingte Oberflächenvergrößerung der metallischen Partikel bewirkt ein Auseinanderbrechen und Verteilen der daran angelagerten Hartphase. Das Brechen und Verteilen der Hartphase ist umso wirksamer, je flacher die metallische Phase bei einem Stoß geformt werden kann, d. h. je höher die Stoßenergie ist.

Der Vergleich zwischen der Rohrschwingmühle und dem horizontalen Attritor zeigt, dass im horizontalen Attritor aufgrund der höheren Stoßenergie des einzelnen Stoßereignisses etwas feinere und homogenere Mikrostrukturen hergestellt werden können. Der Attritor zeigt jedoch einen wesentlich geringeren Gesamtwirkungsgrad, so dass die mit der Schwingmühle erreichten Mikrostrukturen im Attritor nur unter wesentlich höherem Energieaufwand hergestellt werden können.

Für die Herstellung von nanokristallinen Metallhydriden eignet sich eine Rohrschwingmühle durch den geringen Energiebedarf und die Möglichkeit große Chargen zu verarbeiten. Durch Hochenergiemahlen von Magnesiumhydrid unter industrienahen Bedingungen wird eine vergleichbare Steigerung der Sorptionskinetik erreicht wie durch Hochenergiemahlen auf dem Labormaßstab, wobei der Energieaufwand geringer ist und die Prozessdauer wesentlich verkürzt werden kann.

In Bezug auf die Weiterverarbeitung durch thermische Spritzverfahren stellte sich hochenergiemahlenes Metall-Keramik-Verbundpulver als sehr geeignet heraus, da sich im Mahlprozess durch das kontinuierliche Aufbrechen und Kaltverschweißen der Partikel ein hoher Anteil von Partikeln von etwa 20 μm bildet, der für eine gute Förderbarkeit günstig ist. Eine verstärkte Ausbildung einer homogenen Partikelverteilung in dieser Größe wird bei höheren mittleren Stoßenergien und bei der Verarbeitung von Material mit höherem metallischem Phasenanteil erzielt. Kritisch in Bezug auf die in der Rohrschwingmühle vorherrschenden Stoßenergien ist lediglich die Erzielung von homogenen Partikelgrößen bei sehr geringem metallischem Phasenanteil. An der in herkömmlichen thermischen Spritzschichten vorherrschenden Zusammensetzung von etwa 26 Vol.-% metallischem Phasenanteil konnte jedoch durch Parameteroptimierung hinsichtlich sehr hoher Stoßenergien eine Homogenisierung der Partikelgrößen erreicht werden.

Es zeigt sich, dass beim Verarbeiten von hochenergiemahlenem Metall-Keramik-Verbundmaterial durch thermische Spritzverfahren Schichten mit wesentlich feineren Mikrostrukturen hergestellt werden können als bei Verwendung von konventionellem, mikrokristallinem Pulvermaterial. Trotz der sehr kurzen Wärmeeinwirkdauer im Spritzprozesses wird in hochenergiemahlenem Metall-Keramik-Verbundmaterial aufgrund der hohen Kinetik der Diffusion eine homogene Lösung der keramischen Phase in der metallischen Phase erreicht, die zu einer Vielzahl von homogen verteilten Ausscheidungen in der Größenordnung von 100nm führt. Solche nanokristalline Schichten zeigen eine gesteigerte Härte und in einigen Lastbereichen eine höhere abrasive Abriebfestigkeit gegenüber konventionellen, mikrokristallinen Schichten.

9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter: Nanostructured Materials: Basic concepts and Microstructure, *Acta Mater.* **48** (2000) 1-29
- [2] C. C. Koch: Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: problems and opportunities, *Nanostructured Mater.* **9** (1997) 13-22
- [3] C. Suryanarayana: Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* **46** (2001) 1-184
- [4] E. Hornbogen, H. Warlimont (Hrsg.): *Metallkunde, Aufbau und Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, Springer Verlag, 2000
- [5] H.-J. Bargel, G. Schulze (Hrsg.): *Werkstoffkunde*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1987
- [6] R. Schulz, S. Boily, L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J. Strom-Olsen: Nanocrystalline materials for hydrogen storage, *Innov. Met. Mater.* (1995) 529-535
- [7] W. Oelerich: Sorptionseigenschaften von nanokristallinen Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 2000
- [8] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann: Metal Oxides as Catalysts for Hydrogen Sorption of nanocrystalline Mg-based Alloys, *J. Alloys Comp.* **315** (2001) 237-242
- [9] T. Klassen, W. Oelerich, R. Bormann: Nanocrystalline Mg-based Hydrides: Hydrogen Storage for the Zero-Emission Vehicle, *Mater. Sci. Forum* **360-362** (2001), 603-608, *J. Metastable and Nanocrystalline Mater.* **10** (2001) 603-608
- [10] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann: Hydrogen Sorption of Mg at reduced temperatures by metal oxide catalysts, *Adv. Eng. Mater.* **3** (2001) 487-490
- [11] W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, Comparison between different catalysts for hydrogen sorption of Mg, *J. Alloys Comp.* **322** (2001) L5-L9
- [12] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Strom-Olsen, R. Schulz: Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg₂Ni, LaNi₅ and FeTi, *J. Alloys Comp.* **217** (1995) 295-300
- [13] L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen: Nanocrystalline metal hydrides, *J. Alloys Comp.* **253** (1997) 70-79
- [14] J. Huot, S. Boily, E. Akiba, R. Schulz.: Direct synthesis of Mg₂FeH₆ by mechanical alloying, *J. Alloys Comp.* **280** (1998) 306-309
- [15] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann: Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst, *Scripta Mater.* **49** (2003) 213-217
- [16] R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann: Room temperature mechanical behavior of silicon-doped TiAl alloys with grain sizes in the nano- and submicron-range, *Acta Mater.* **49** (2001) 299-311
- [17] V.L. Tellkamp, E.J Lavernia: Processing and mechanical properties of nanocrystalline 5083 Al alloy, *Nanostructured Mater.* **12** (1999) 249-252
- [18] E. O. Hall: The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results, *Proc. Phys. Soc. London* **B64** (1951) 747-753

- [19] N. J. Petch: The cleavage strength of polycrystals, *J. Iron Steel Inst.* **174** (1953) 25-30
- [20] P. Haasen: *Physikalische Metallkunde*, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1994
- [21] J. C. Rawers: Warm Compaction of Attrition Milled Nanostructured Iron Powders, *Nanostructured Mater.* **11** (1999) 1055-1060
- [22] P. R. Soni: *Mechanical Alloying, Fundamentals and Applications*, Department of Metallurgical Engineering, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur, India, 2000
- [23] R. A. Andrievski: State-of-the-art of particulate nanophase materials, *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*, Bd. 3: Nanoscale materials, Les editions de physique, 1994
- [24] K. Jia, T. E. Fischer, B. Gallois: Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 875-891
- [25] W. Schlump, J. Willbrand, H. Grewe: Eigenschaften nanokristalliner Verbundwerkstoffe hergestellt durch Hochenergie-Mahlen, *Metall* **48** (1994) 34-39
- [26] W. Schlump, J. Willbrand: *Berichte zum BMFT-Verbundvorhaben: Grundlagen des mechanischen Legierens und des Intensivmahlers zur Herstellung metastabiler Legierungen*, Essen, 1994
- [27] D. A. Jäger, J. Willbrand, W. Schlump: Nanokristalline Vakuum-Plasma-Spritzschichten, *Tagungsband der Konferenz für Thermisches Spritzen* (1995), DVS 152, 15-18
- [28] K. Jia, T. E. Fischer: Abrasion Resistance of Nanostructured and Conventional Carbides, *Wear* **200** (1996) 206-214
- [29] K. Jia, T. E. Fischer: Sliding Wear of Conventional and Nanostructured Cemented Carbides, *Wear* **203-204** (1997) 310-318
- [30] S. I. Cha, S. H. Hong, G. H. Ha, B. K. Kim: Microstructure and Mechanical Properties of Nanocrystalline WC-10Co Cemented Carbides, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1535-1539
- [31] B. Roebuck: Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals, *Intl. J. Refractory Met. Hard Mater.* **13** (1995) 265-279
- [32] H. Berns: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe*, Springer-Verlag, 1998
- [33] K. Dreyer, D. Kassel, G. Schaaf: Feinst- und Ultrafeinstkornhartmetalle: Tendenzen und Anwendungen, *Met.-wiss. u. Werkstofftech.* **32** (2001) 238-248
- [34] M. Herr, T. Sailer, H. G. Sockel, R. Schulte, H. Feld, L. J. Prakash: Characterisation of wear properties of ultrafine-grained hardmetals using a special abrasive wheel test, *Intl. J. Refractory Met. Hard Mater.* **19** (2001) 371-379
- [35] A. L. Greer: Nanostructured Materials - from Fundamentals to Applications, *Mater. Sci. Forum* **269-272** (1998) 3-10
- [36] D. H. Jeong: The Effect of Grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline Nickel Coatings, *Scripta Mater.* **44** (2001) 493-499
- [37] H. Kreye, F. Müller, K. Lang, D. Isheim, T. Hentschel: Struktur und Umwandlungsverhalten von nanokristallinen Nickel-Phosphor-Legierungen, *Z. Metallkd.* **86** (1995) 184-189

- [38] L. E. McCandlish, B. H. Kear, S. J. Bhatia: Spray Conversion Process for the production of nanophase composite powders, United States Patent Nr. 5,352,269, 1994
- [39] R. K. Sadangi, B. H. Kear, L. E. McCandlish: Sintering of Nanograined Fe-(Fe, Mo)₆C Powder Compacts, *Nanostructured Mater.* **3** (1993) 69-76
- [40] A. Karimi, Ch. Verdon, J. L. Martin, R. K. Schmid: Slurry erosion behaviour of thermally sprayed WC-M coatings, *Wear* **186-187** (1995) 480-486
- [41] C.-J. Winter, J. Nitsch: *Wasserstoff als Energieträger*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New-York, London, Paris, 1989
- [42] H. Eifert, B. Günther: New Products made from ultrafine metal powders, *Proceedings of Powder Metallurgy World Congress*, vol. **3**: Nanoscale materials, Les editions de physique, 1994
- [43] C. Zener, zitiert von C. S. Smith in *Grains, Phases and Interphases: An Interpretation of Microstructure*, *Trans. AIME* **175** (1948) 15-51
- [44] P. Hellmann, M. Hillert: On the Effect of Second Phase Particles on Grain Growth, *Scand. J. Metallurgy* **4** (1975) 211-219
- [45] S. L. Semiatin, V. Seetharaman, D. M. Dimiduk, K. H. G. Ashbee: Phase Transformation Behavior of Gamma Titanium Aluminide Alloys during Supertransus Heat Treatment, *Metall. Mater. Trans. A*, **29A** (1998) 7-18
- [46] J. C. Rawers: Thermal Stability of Nanostructured Metal Alloys in: *Thermal Spray Processing of Nanoscale Materials - A Conference Report with Extended Abstracts*, *J. Therm. Spray Techn.* **7** (1998) 427-428
- [47] M. L. Lau, E. Strock, A. Fabel, C. J. Lavernia, E. J. Lavernia: Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Co-Cr Coatings by Plasma Spraying, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 723-730
- [48] H. G. Jiang, M. L. Lau, E. J. Lavernia: Grain Growth Behavior of Nanocrystalline Inconel 718 and Ni Powders and Coatings, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 169-178
- [49] T. H. Stenberg, K. J. Niemi, P. M. J. Vuoristo, J. E. Vuoinen, T. A. Mäntylä, T. J. Tiainen: Effect of Powder Manufacturing Method, Particle Size and Binder Content on the Properties of TiC-Ni Composite Coatings, *Tagungsbericht der ITSC'95*, Kobe (1995) 1145-1150
- [50] M. L. Lau, V. V. Gupta, E. J. Lavernia, *Mathematical Modeling of Particle Behavior of Nanocrystalline Ni during High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spray*, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 715-722
- [51] J. Benjamin: Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, *Metal. Trans.* **1** (1970) 2943-2951
- [52] H.-J. Fecht: Nanostructure formation by mechanical attrition, *Nanostructured Mater.* **1-4** (1995) 33-42
- [53] E. Hellstern, H. J. Fecht, Z. Fu, W. L. Johnson: Structural and thermodynamic properties of heavily mechanically deformed Ru and AlRu, *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 305-310
- [54] J. Rawers, D. Cook: Influence of Attrition Milling on Nano-Grain Boundaries, *Nanostructured Mater.* **11** (1999) 331-342

- [55] J. He, M. Ice, E. J. Lavernia: Synthesis and Characterization of Nanostructured $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, *Nanostructured Mater.* **10** (1998) 1271-1283
- [56] J. Guerrero-Paz, D. Jaramillo-Vigueras: Nanometric Grain Formation in Ductile Powders by Low-Energy Ball Milling, *Nanostructured Mater.* **11** (1999) 1123-1132
- [57] G. Scholz, R. Stösser, J. Klein, G. Silly, J. Y. Buzaré, Y. Laligant, B. Ziemer: Local structural orders in nanostructured Al_2O_3 prepared by high-energy ball milling, *J. Phys. Condens. Matter* **14** (2002) 2101-2117
- [58] R. Schulz, J. Huot, G. Liang, S. Boily, G. Lalande, M. C. Denis, J. P. Dodelet: Recent developments in the applications of nanocrystalline materials to hydrogen technologies, *Mater. Sci. Eng.* **A267** (1999) 240-245
- [59] A. Zaluska, L. Zaluski and J. O. Ström-Olsen: Synergy of hydrogen sorption in ball-milled hydrides of Mg and Mg_2Ni , *J. Alloys Comp.* **289** (1999) 197-206
- [60] J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, R. Schulz: Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride, *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999) 495-500
- [61] S. Hwang, C. Nishimura, P. G. McCormik: Mechanical Milling of magnesium Powder, *Mater. Sci. Eng.* **A318** (2001) 22-33
- [62] J. Eckert: Relationships governing the grain size of nanocrystalline metals and alloys, *Nanostructured Mater.* **6** (1995) 413-416
- [63] S. Morup, J. Z. Jiang, F. Bodker, A. Horswell: Crystal growth and the steady state grain size during high-energy ball milling, *Euro-Phys. Letters* **56** (2001) 441-446
- [64] L. Liu, L. Lu, M. O. Lai, M. Magini, G. T. Fei, L. D. Zhang: Different Pathways of Phase Transition in a V-Si System Driven by Mechanical Alloying, *Mater. Res. Bulletin* **33** (1998) 539-545
- [65] C. Gente: Mechanismen der Legierungsbildung beim mechanischen Legieren in Systemen mit positiver Mischungsenthalpie, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1996
- [66] T. Klassen: Phasenbildungsmechanismen beim mechanischen Legieren und beim Mahlen intermetallischer Phasen in den Systemen Ti-Al und Ti-Cr, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1993
- [67] T. Klassen, M. Oehring, R. Bormann: Microscopic mechanisms of metastable phase formation during ball milling of intermetallic TiAl phases, *Acta Mater.* **45** (1997) 3935-3941
- [68] V. M. Lopez Hirata, M. Saucedo Muñoz, J. C. Rodriguez Hernandez, Y. H. Zhu: Milling characteristics of extruded eutectoid Zn-Al alloy, *Mater. Sci. Eng. A* **247** (1998) 8-14
- [69] N. Eigen, T. Klassen, E. Aust, R. Bormann, F. Gärtner: Production of Nanocrystalline Cermet Thermal Spray Powders for Wear Resistant Coatings by High-Energy Milling, *Mater. Sci. Eng.* **A356** (2003) 114-121
- [70] E. Lugscheider, H. Zhang, A. Fischer, J. Zwick: Hochenergetisches Mahlen von Metall mit oxidischen Dispersionen zum thermischen Spritzen, *Pulvermetallurgie – Fortschritte in Prozessen und Funktionalität Vorträge des Hagener Symposiums am 28.-29. 11.02, Hagen*

- [71] A. K. Giri: Magnetic properties of Fe-Al₂O₃ gel granular solids prepared by ball milling, *Mater. Res. Bulletin* **32** (1997) 523-529
- [72] R. Günther: Herstellung und Charakterisierung neuartiger metallverstärkter Al₂O₃-Verbundwerkstoffe, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, 1999
- [73] W. H. Tuan, W. B. Chou, H. C. You, S. T. Chang: The effects of microstructure on the mechanical properties of Al₂O₃-NiAl composites, *Mater. Chem. Phys.* **56** (1998) 157-162
- [74] F. Gärtner, C. Borchers, H. Kreye, N. Eigen, T. Klassen, R. Bormann, W. Krömmel, V. Borck, Proc. of the ITSC 2002, Essen, Germany, March 4-6, 2002, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 102-107
- [75] J. L. Guichard, A. Mocellin, M. O. Simonnot, J. F. Remy, M. Sardin, Surface Properties of Mechanosynthesized Al₂O₃-Cr Nanocomposite Powders, *Powder Techn.* **99** (1998) 257-263
- [76] H.-P. Heegn: Synthese intermetallischer Phasen im System TiAl durch aktivierende Mahlung, Abschlussbericht zum BMBF-Projekt 422-4003, Teilvorhaben 03M 3053 F, 1997
- [77] M. H. Pahl: Zerkleinerungstechnik, Fachbuchverlag Leipzig / Verlag TÜV Rheinland
- [78] H. Rumpf: Mechanische Verfahrenstechnik, Carl Hanser Verlag München, 1975
- [79] K.-E. Kurrer, E. Gock: Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Bewegungs- und Stoßvorgänge in Rohrschwingmühlen, *Aufbereitungstechnik* **10** (1986) 546-554
- [80] K.-E. Kurrer: Zur inneren Kinematik und Kinetik von Rohrschwingmühlen, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1986
- [81] A. Kwade, J. Schwedes: Wet Comminution in Stirred Media Mills, *KONA* (1997) 91-102
- [82] H. Zoz, H. U. Benz, G. Schäfer, M. Dannehl, J. Krüll, F. Kaup, H. Ren, R. Reichardt, D. J. Vigueras: High Kinetic Processing of Enamel, *Interceram* **50** (2001) 388-396
- [83] H. Heegn, C. Bernhardt, J. Gottschalk, K. Husemann: Aktivierungseffekte bei der mechanischen Bearbeitung von Eisenpulver in verschiedenen Labormühlen, *Chem. Techn.* **27** (1975) 728-731
- [84] K. Husemann, C. Bernhardt, H. Heegn: Feinmahlung und mechanische Aktivierung von Eisenpulver, *Powder Techn.* **14** (1976) 41-49
- [85] M. Magini, A. Iasonna, F. Padella: Ball Milling: An Experimental Support to the Energy Transfer Evaluated By the Collision Model, *Scripta Mater.* **34** (1996) 13-19
- [86] M. Magini, C. Colella, A. Iasonna, F. Padella: Power Measurements During Mechanical Milling-II. The Case of "single Path Cumulative" Solid State Reaction, *Acta Mater.* **46** (1998) 2841-2850
- [87] H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko: Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, *Mater. Sci. Eng. A* **332** (2002) 75-80
- [88] G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. Van Neste, R. Schulz: Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg₂Ni system, *J. Alloys Comp.* **267** (1998) 302-306

- [89] Z. Yang, R. Ren, L. Shaw: Evolution of Microstructures and Nitrogen Sorption during High-Energy Milling of Silicon in Ammonia, *J. Am. Ceram. Soc.* **83** (2000) 1897-1904
- [90] H. Zoz, H. Ren: Processing of Ceramic Powders Using High-Energy Milling, *Interce-ram* **49** (2000) 2-8
- [91] L. Rolf, E. Gock: Untersuchungen zur Optimierung der Schwingmahlung, *Chemie-Anlagen-Verfahren* **9** (1976) 27-31
- [92] H. Heegn: Mechanische Aktivierung von Festkörpern, *Chemie-Ing. Techn.* **62** (1990) 458-464
- [93] H. E. Rose: Hochleistungs-Schwingmühlen, *Chemie-Ing.-Techn.* **34** (1962) 411-417
- [94] W. Batel: Über die Zerkleinerung in Schwingmühlen, *Chemie-Ing.-Techn.* **30** (1958) 567-572
- [95] M. Bayr, K. Höfl: Untersuchungen an einer Schwingmühle mit Beschleunigungen über 10g, *Freiberger Forschungshefte* **A553** (1976) 193-154
- [96] W. Betgovargez, Siebtechnik GmbH: mündliche Mitteilung (1999)
- [97] M. Rumberger: Zur Beurteilung von Vorgängen in einer Schwingmühle, Dissertation, TU Berlin, 1970
- [98] G. K. Williamson, W. H. Hall: X-ray Line Broadening From Fined Aluminum and Wolfram, *Acta Metal.* **1** (1953) 22-31
- [99] R. Schulz, S. Boily, J. Huot. Apparatus for the gas titration and cycling, Patent-Nr. (Kanada) CAN 2207149, 1999
- [100] K. Schönert: Zerkleinern (Kap. 5) in: K. Winnaker: *Chemische Technologie*, Bd. 1: Allgemeines, 4. Auflage (1984)
- [101] E. R. Stover, J. Wulff: The Nickel-Titanium-Carbon System, *Trans. Met. Soc. AIME* **245** (1959) 127-136
- [102] W. C. Ballamy, E. E. Hucke: The liquid-carbide-Equilibrium in the Nickel-Titanium-Carbon System, *J. Metal.* (1970) 43-50
- [103] J. M. Guilemany, J. M. de Paco, J. Nutting, J. R. Miguel: Characterization of the W_2C Phase Formed during the High Velocity Oxygen Fuel Spraying of a WC+12 Pct Co Powder, *Met. Mater. Trans.* **30A** (1999) 1913-1921
- [104] R. Schwetzke, H. Kreye: Microstructure and Properties of Tungsten Carbide Coatings Sprayed with various HVOF Spray Systems, Tagungsband der internationalen thermischen Spritzkonferenz, 25.-29. Mai 1998, Nice, France, 187-192
- [105] F. Gärtner, H. Kreye, V. Borck and W. Krömmer: The Effect of Oxidation on Microstructure and Properties of TiC-Based Cermet Coatings, Tagungsband der internationalen thermischen Spritzkonferenz: *Surface Eng. Appl. Res.* (Ed.: C.C. Berndt), 8.-11. Mai 2000, Montreal, Kanada, 463-469
- [106] R. Bohn, T. Klassen, R. Bormann: Mechanical behavior of submicron-grained-TiAl-based alloys at elevated temperatures, *Acta Mater.* **49** (2001) 559-569
- [107] J. C. LaSalvia, D. K. Kim, M. A. Meyers: Effect of Mo on microstructure and mechanical properties of TiC-Ni-based cermets produced by combustion synthesis-impact forging technique, *Mater. Sci. Eng.* **A206** (1996) 71-80

- [108] I. Hussainova: Effect of microstructure on the erosive wear of titanium carbide-based cermets, *Wear* **255** (2003) 121-128
- [109] D. Mari, S. Bolognini, G. Feusier, T. Cutard, T. Viatte, W. Benoit: (Ti,Mo)(C,N) based cermets Part II. Microstructure and room temperature mechanical properties, *Intl. J. Refractory Met. Hard Mater.* **21** (2003) 47-53
- [110] I. M. Hutchings: *Tribology-Friction and Wear of Engineering Materials*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992
- [111] X. Qi: unveröffentlichte Ergebnisse, 2003
- [112] W. Oelerich: unveröffentlichte Ergebnisse, 1999
- [113] G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann: Effect of Nb₂O₅ content on hydrogen reaction kinetics of Mg, *J. Alloys Comp.* **364** (2004) 242-246

10 Zeichenerklärung

lateinische Zeichen:

$c_{20\%}$	Wasserstoffkonzentration bei Beladung des Metalls mit 20 % der erreichbaren Kapazität
$c_{80\%}$	Wasserstoffkonzentration bei Beladung des Metalls mit 80 % der erreichbaren Kapazität
d	Kristallitdurchmesser
d_0	Kristallitdurchmesser zur Zeit $t = 0$
d_{HP}	Hartphasendurchmesser im Metall-Matrix-Verbundwerkstoff
d_{MK}	Mahlkörperdurchmesser
e	Stoßziffer
e_{bew}	Bewegungsenergie eines Mahlkörpers
e_{St}	auf die bei einer Kollision beanspruchte Mahlgutmasse bezogene Stoßenergie
e_{verf}	Verformungsarbeit
E_{St}	auf die Pulvermenge und die Mahldauer bezogene gesamte Stoßenergie
f	Volumenanteil der Dispersoide im Metall-Matrix-Verbundwerkstoff
F	Kraft
H	Härte
k_{Ab}	Verschleißkoeffizient
K_{IC}	Maß für die Bruchzähigkeit
k_K	Kristallitwachstumskoeffizient
k_{K0}	Kristallitwachstumskoeffizient bei $T = 0$ K
k_m	Proportionalitätsfaktor in der Hall-Petch-Beziehung
k_{St}	Elastizitätskoeffizient beim Stoß
k_{Tr}	Geometriefaktor der Planetenkugelmühle
m	Kornwachstumsexponent
m_{MG}	bei einer Kollision beanspruchte Mahlgutmasse
m_{MKi}	Masse eines Mahlkörpers i
n	Drehzahl
MG	Gesamtmasse des Mahlgutes
MK	Gesamtmasse der Mahlkörper
$MK:MG$	Massenverhältnis von Mahlkörpern zu Mahlgut (= BPR: Ball-to-Powder Ratio)
Q_{KW}	Aktivierungsenergie für Kornwachstum
R	Gaskonstante
R_{MB}	Auslenkung des Mahlbehälters bei der Schwingmühle (halbe Schwingweite)
R_{RA}	Länge des Rührarmauslegers beim Attritor
R_T	Radius des Tellers der Planetenkugelmühle
s	Verformungsweg
t	Mahldauer
t^*	auf das $MK:MG$ -Verhältnis und eine Bezugsmahldauer normierte Mahldauer
$t_{20\%}$	Sorptionsdauer für 20 % Be- oder Entladung des Metalls
$t_{80\%}$	Sorptionsdauer für 80 % Be- oder Entladung des Metalls
T	absolute Temperatur
w_{Mi}	Geschwindigkeit einer Masse i
w_{MB}	Geschwindigkeit des Mahlbehälters
w_{MK}	Geschwindigkeit eines Mahlkörpers
x	Anteil einer Partikelgrößenfraktion and der Gesamtvolumenverteilung
x^*	Anteil der Partikel kleiner als $5\mu\text{m}$ bezogen auf die Fraktion kleiner als $45\mu\text{m}$

griechische Zeichen:

τ	Mahldauer, die für das Erreichen der Endkristallitgröße notwendig ist
σ	Streckgrenze
σ_0	Streckgrenze in grobkristallinem Material
ω	Winkelgeschwindigkeit des Mahlbehälters
Ω	Winkelgeschwindigkeit des Tellers der Planetenkugelmühle

Danksagungen

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Bormann danken, der die Betreuung der Arbeit übernommen hat. Seine Anregungen und die mit ihm geführten Gespräche, insbesondere kurz vor der Fertigstellung, hatten großen Einfluss auf die Arbeit. Herrn Prof. Kreye danke ich dafür, dass er sich als zweiter Gutachter zur Verfügung gestellt hat und dafür, dass die Zusammenarbeit mit der Universität der Bundeswehr möglich wurde. Vielen Dank auch an Herrn Prof. Hintze, der den Prüfungsvorsitz übernommen hat.

Meinem Abteilungsleiter Herrn Dr. Aust danke ich für das Schaffen der günstigen Rahmenbedingungen und für den Aufbau und das Betreiben der Versuchsanlage zum Hochenergiemahlen und für die kritische Durchsicht meiner Arbeit. Besonders möchte ich Herrn Dr. Thomas Klassen und Herrn Dr. Frank Gärtner danken. Die vielen Diskussionen rund ums Hochenergiemahlen und ums thermische Spritzen haben der Arbeit immer wieder neue Impulse gegeben. Danke auch an meine Kollegin Xiumei Qi für die angenehme Zusammenarbeit bei den Untersuchungen zu den Verschleißmechanismen, die sich zum Teil auch in dieser Arbeit widerspiegeln.

Herrn L.-M.-Berger vom Institut für keramische Materialien und Sinterwerkstoffe des Fraunhofer Instituts Dresden danke ich für die Durchführung von Agglomerations- und Sinterversuchen und die Klassierung der Ausgangpulver.

Ich danke dem Institut für technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft und Raumfahrt, Stuttgart, für die Bereitstellung des Vakuum-Plasma-Spritzsystems und Herrn Volker Borck und Frau Birgit Zeiffer für die Unterstützung vor Ort. Für die Hilfe bei den HVOF-Spritzversuchen bei der Linde Gas AG gilt mein Dank W. Krömmel. Besonderen Dank – nochmals – an Herrn Dr. Frank Gärtner für die praktische Einführung in das thermische Spritzen und auch für den Einsatz beim Entstehen der Proben, die in diese Arbeit Eingang gefunden haben. Danke auch an Herrn Dr. Robert Günther für die Mitarbeit bei den Vakuum-Plasma-Spritz-Versuchen.

Eine Vielzahl von Kollegen möchte ich für die Zusammenarbeit danken. Herzlichen Dank an Günter Meister, mit dem in seiner ruhiger Art auch schwierigere Probleme mit der Schwingmühlen-Versuchsanlage zu bewältigen waren, an Andreas Dobernowsky für die ständigen

Umbauarbeiten im Versuchs-Labor, an Ralf Pieplow für das stets unkonventionelle und prompte Beschaffen von Werkzeugen und Kleinteilen, an Stefan Witt ebenfalls für die Hilfe and der Versuchsanlage, an Herrn Dohmann und an Herrn Hans-Reinhart Niemann für ihre Beratung im Bereich Messtechnik bzw. Konstruktion und an Christian Hoffman für die vielen Tipps und Ideen insbesondere in Sachen PC und Elektronik. Besonderer Dank gilt den Diplomanden Sven Nissen für die Wasserstoffsorptionsmessungen und dem HiWi Adnan Massod für das Anfertigen von XRD-Aufnahmen und vielen kleinen Arbeiten nebenher. Dank auch an Sybille Timm, für das Anfertigen von REM-Aufnahmen, und an Uwe Wagner für das Herraussuchen und Verwalten von Schichtproben. Meinen Kollegen Wolfgang Limberg, Wolfgang Oelerich, Georg Fanta, Rainer Bohn, Carsten Michaelsen, Jörg Wiesmann, Enrique Martinez, Gagik Bakkhordarian, Xuezhu Ma, Michael Störmer, Thorsten Bremer, Maren Bobek, Tobias Benzler, Brigitte Oger, Nils Mildner, Malte Strampe – und vielen mehr – für die angenehme Zusammenarbeit. Vielen Dank auch an das Team des Laboratoriums für Werkstoffkunde der Universität der Bundeswehr Hamburg und für die gute Atmosphäre während meiner häufigen Besuche.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Finanzierung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 371 unter dem Teilprojekt D3.

Meinen Eltern Manfred und Brigitte Eigen danke ich für die Unterstützung – auch die finanzielle – ohne die eine so lange Ausbildung nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders danke ich meiner Freundin Emma Morales, die mir insbesondere in der stressigen Phase der Ausarbeitung der Dissertation den nötigen seelischen Rückhalt gegeben hat.