

Reduction in Scale Formation with Coatings

Within the scope of the project "Use of nanoscale coating systems to reduce high temperature corrosion during the reheating of primary material in open die forging-ZunderMin" – promoted in the BMBF (Federal Ministry of Education and Research) program called SME innovative nanochance – coatings were developed to reduce scale formation. The examinations above all assess the influence of nanoscale particles on the characteristics of scale-reducing coatings and show the potential for increasing the effectiveness of the coating by using these particles.

Verringerung der Zunderbildung durch Beschichtungen

Dr.-Ing. Miriam Sartor, Düsseldorf,
Dipl.-Ing. Jürgen Schoppe, Hagen,
Prof. Tarek Khalil, Weimar

Im Rahmen des im BMBF-Programm KMU-innovativ Nanochance geförderten Projekts „Einsatz nanoskaliger Beschichtungssysteme zur Verminderung

der Hochtemperaturkorrosion beim Wiedererwärmen von Vormaterial in Freiformschmieden - ZunderMin“ wurden Beschichtungen zur Verringerung der Zunderbildung entwickelt. Die Untersuchungen bewerten vor allem den Einfluss von nanoskaligen Partikeln auf die Eigenschaften von zundermindernden Beschichtungen und zeigen das Potenzial auf, die Wirksamkeit der Beschichtung durch den Einsatz derartiger Partikel zu erhöhen.

Zunderbildung bei der Warmumformung

Zunder entsteht beim Erwärmen von Stahl durch die Reaktion des Sauerstoffs mit dem Eisen an der heißen Metalloberfläche. Die Entstehung der Eisenoxide ist ein komplexer Reaktionsablauf, der vor allem durch zeit- und temperaturabhängige Phasengrenzreaktionen und Diffusionsvorgänge geprägt ist. Die Zundermorphologie ist von den Faktoren Zeit, Temperatur, Atmosphäre und Legierungselemente abhängig. Den grundsätzlichen Aufbau einer Zunderschicht zeigt Bild 1.

Die Zunderbildung beträgt je nach Stahlsorte und Wiedererwärmungsverfahren zwischen 1 und 3 Prozent des Rohmaterials und führt damit zu deutlichen Materialverlusten. Insbesondere bei anhaftendem Zunder kann ein Einschmieden des Zunders erfolgen und so zu Oberflächendefekten und Ausschuss führen.

Der beim Erwärmen von Vormaterial entstehende Primärzunder verursacht außerdem zusammen mit dem beim Erwärmen auf Schmiedetemperatur entstehenden Sekundärzunder einen deutlichen Werkzeugverschleiß.



Grundwerkstoff

Wüstit
FeO

Magnetit
Fe₃O₄

Hämatit
Fe₂O₃

Bild 1: Aufbau einer Zunderschicht.

So wurden im Jahr 2011 für die deutschen Gesenkschmieden Werkzeuge mit einem Volumen von 340 Mio. Euro beschafft. Bei Annahme eines Anteils der Abrasion am Werkzeugverschleiß von 75 Prozent (die unter anderem zu zirka 40 Prozent durch Zunder verursacht wird), ergibt sich bei einer Verringerung der Zunderbildung um bis zu 50 Prozent ein Einsparpotenzial von zirka 51 Mio. Euro für die Werkzeuge [1]. Weitere Einsparungen ergeben sich am Schmiede-

teil zum Beispiel durch verbesserte Oberflächen, Produktionserhöhung oder verringerte Strahlzeiten.

Verschiedene Maßnahmen, wie zum Beispiel kürzere Wärmzeiten (Induktiverwärmung), geringere Umformtemperaturen (halbwarm, downforming), Erwärmung unter Schutzgas und der Einsatz von zundermindernden Beschichtungen können die Zunderentstehung verringern. Dabei weisen zundermindernde

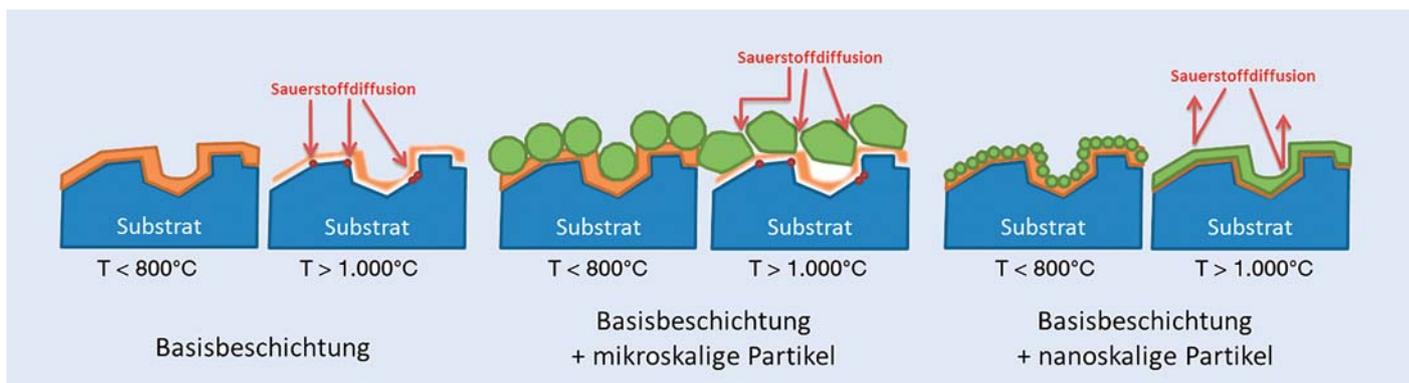


Bild 2: Schematische Darstellung der Ausbildung verschiedener Schichten bei Temperaturen < 800 °C beziehungsweise > 1.000 °C.

Beschichtungen gegenüber den anderen Methoden zur Verringerung der Zunderbildung verschiedene Vorteile auf:

- Leichte Applizierbarkeit,
- Inlinverarbeitung,
- Verringerung der Sekundärverzunderung.

Zur Verringerung der Zunderbildung können entweder diffusionsdichte Beschichtungen, die einen Kontakt des Sauerstoffs mit der Stahloberfläche verhindern, oder Opferschichten angewendet werden. In der Literatur werden für die technische Anwendung verschiedene Beschichtungen beschrieben, die für Temperaturen unter 1.000 °C und Verweilzeiten unter 60 Minuten eine zundermindernde Wirkung aufweisen [2-6]. Bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten, wie sie in Wärmefen der Schmiedeindustrie auftreten, konnte bisher keine zufriedenstellende Verringerung der Zunderbildung erreicht werden.

Einsatz nanopartikelhaltiger Beschichtungen zur Verringerung der Zunderbildung

Der gezielte Einsatz von nanoskaligen Partikeln in Beschichtungen soll das Zunderwachstum am Vormaterial verringern. Eine schematische Darstellung der Ausbildung der nanopartikelhaltigen Beschichtung im Vergleich zu partikelfreien, organischen Basisbeschichtungen und Basisbeschichtungen mit mikroskaligen Partikeln zeigt Bild 2. Ziel ist es, durch den Einsatz der nanoskaligen Partikel die Basisbeschichtung soweit zu ertüchtigen, dass ein kosteneffizienter Einsatz von Zunderschutzschichten möglich ist. Diese Schutzschichten sollen sowohl die Materialverluste beim Schmieden bei gleichzeitiger Verbesserung der Oberflächenqualität vermindern als auch die Standzeiten der Umformwerkzeuge erhöhen. Dabei ist es neben der Entwicklung wirksamer Beschichtungen auch wichtig, die Aspekte des Gesundheits-, Arbeits- und Umweltschutzes zu beachten [7].

Für die Entwicklung der nanopartikelhaltigen Zunderschutzbeschichtung wurde im Rahmen des Projekts auf Grundlage von Voruntersuchungen, bisherigen Unter-

suchungen und betrieblichen Erfahrungen angenommen, dass die Basisbeschichtung mit überwiegend organischen Bestandteilen bis zirka 800 °C weitgehend diffusionsdicht ist. Bereits bei niedrigeren Temperaturen verbrennt die enthaltene Organik, die Oxidation von weiteren Beschichtungsbestandteilen bei Temperaturen unterhalb von 800 °C führt dazu, dass die Schicht anfängt, porös zu werden. Wenn Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 800 °C an die Substratoberfläche diffundiert, kommt es zur Verzunderung. Bei Beschichtungen, die mikroskalige Partikel enthalten, befinden sich diese vorwiegend auf der Basisbeschichtung; die Größe der Partikel verhindert ein vollständiges Eintauchen der Partikel in die Schicht. Aufgrund der Poren zwischen den einzelnen Partikeln kommt es zur Ausbildung einer offenporigen Schicht mit einem Schmelzpunkt deutlich über 1.000 °C. Der Sauerstoff kann an einzelnen Stellen an die Substratoberfläche diffundieren und Verzunderung tritt ein. Nanoskalige Partikel hingegen können in die Basisbeschichtung eingebunden werden, sodass die Ausbildung einer diffusionsdichten Schicht erfolgt, da der Sinterpunkt der nanoskaligen Partikel nahe 1.000 °C liegt. Der Sauerstoff kann nicht an die Substratoberfläche diffundieren und die Zunderbildung wird verhindert.

Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden Stahlproben eines kohlenstoffhaltigen Stahls (Cf53 - 1.1213) und eines höherlegierten Stahls (56NiCrMoV7 - 1.2714) bei Temperaturen von 800 °C, 1.000 °C und 1.250 °C für 90 beziehungsweise 30 Minuten verzundert. Die Abkühlung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre (N₂). Die Bestimmung der Zunderbildung erfolgt gravimetrisch. Bild 3 zeigt die Ergebnisse zweier partikelfreier Basisbeschichtungen ohne Zugabe von nanoskaligen Partikeln. In der Abbildung entspricht eine Verzunderung von 100 Prozent der nichtbeschichteten Referenzprobe. Es wird deutlich, dass durch den Einsatz von Beschichtungen in Abhängigkeit von Temperatur, Stahlorte und Beschichtungstyp eine zundermindernde Wirkung von bis 40 Prozent erreicht werden kann. Die zundermindernde Wirkung der Beschichtungen bei 1.250 °C ist jedoch weitgehend vernachlässigbar.

Bild 4 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen der beiden Stahlsorten bei 1.250 °C und 30 Minuten Verweilzeit mit den beiden Basisbeschichtungen und Zugabe von nanoskaligen Partikeln. Bei der Beschichtung 2

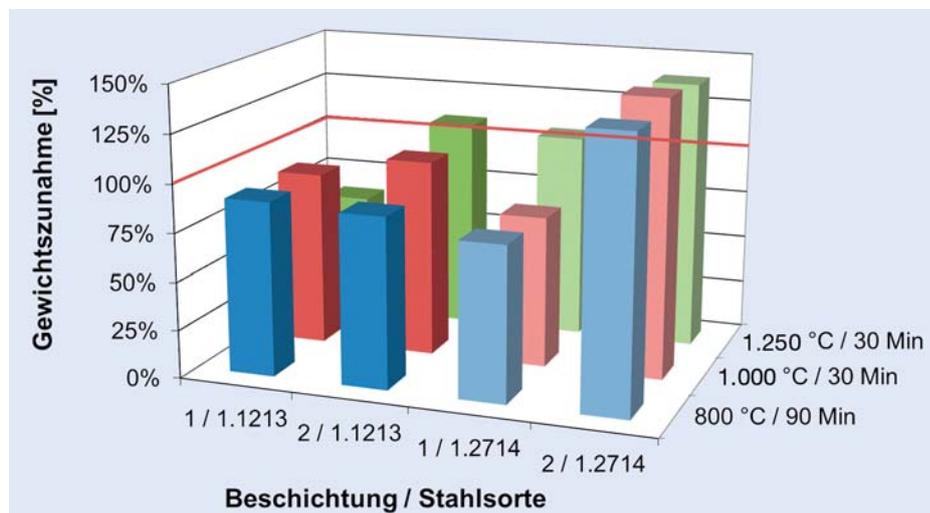


Bild 3: Zunderbildung bei verschiedenen untersuchten Beschichtungen (1: mit 25 Prozent Anwendungsverdünnung, 2: als Konzentrat), Stahlsorten, Temperaturen und Verweilzeiten; 100 Prozent Gewichts Zunahme entspricht der unbeschichteten Referenzprobe.

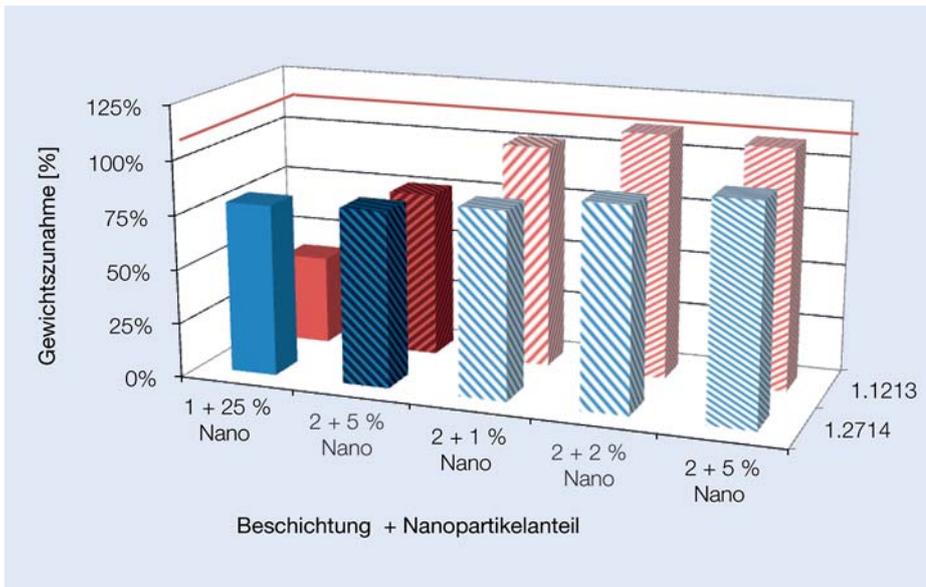


Bild 4: Zunderbildung bei verschiedenen untersuchten Beschichtungen und Stahlsorten bei Einsatz von unterschiedlichen Netto-Nanopartikelanteilen in den Beschichtungen; 100 Prozent Gewichtszunahme entspricht der unbeschichteten Referenzprobe. Bilder: BFI

wurde sowohl die Konzentration der Basisbeschichtung als auch die der Partikel variiert. Es wird deutlich, dass die zundermindernde Wirkung durch die Partikel nahezu durchgehend verbessert werden konnte. Das Zunderwachstum wird überwiegend um 30 bis 50 Prozent verringert. Weiterhin wird deutlich, dass auch die Konzentration der Basisbeschichtung einen Einfluss auf die Verringerung der Zunderbildung aufweist. Bei den verdünnten Basisbeschichtungen zeigt sich trotz Zugabe von Nanopartikeln eine verschlechterte Zunderschutzwirkung.

Zusammenfassung und Ausblick

Durch den Einsatz von nanoskaligen Partikeln kann die zundermindernde Wirkung von Beschichtungen erhöht werden. Es ist jedoch eine auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmte Auswahl der eingesetzten Konzentrationen von Basisbeschichtung und nanoskaligen Partikeln hinsichtlich Wirkung und Kosten erforderlich. Weiterhin ist die Leistungsfähigkeit der Beschichtungen abhängig von der jeweiligen Stahlsorte, der Applikationstechnik, der Wirkstoff- und Partikelkonzentration und der Ofenatmosphäre.

Somit ist eine Optimierung der Beschichtung notwendig hinsichtlich:

- Suspension und Stabilisierung der nanoskaligen Partikel,
- notwendiger Wirkstoffkonzentration,
- notwendiger Partikelkonzentration,
- notwendiger Schichtdicke,
- Erhöhung der Standzeit der Beschichtung,
- Applikationstechnik.

Weitere Entwicklungen von Beschichtungen zur Verminderung der Zunderbildung oder auch zur Beeinflussung der Zundermorphologie

sind denkbar. So könnte beispielsweise eine Nutzung der Schicht als Schmierstoff durch Verwendung geeigneter Zusatzstoffe erfolgen. Außerdem kann die Beschichtung derzeit nur auf eine kalte Werkstückoberfläche bei kurzzeitiger Erwärmung angewendet werden. Eine Nutzung der Beschichtung auf einer warmen Oberfläche könnte die Sekundärzunderbildung deutlich verringern. ■



Dr.-Ing. Miriam Sartor



Prof. Tarek Khalil



Dipl.-Ing. Jürgen Schoppe

Danksagung

Das in diesem Artikel vorgestellte Projekt wurde vom BMBF im Rahmen des Programms KMU-innovativ NanoChance, Förderkennzeichen 03X0088A, 03X0088B, 03X0088C, gefördert. Die Autoren bedanken sich sehr herzlich für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH,
Sohnstr. 65,
40237 Düsseldorf, Deutschland
Telefon +49 211 6707-0
www.bfi.de

CARL BECHEM GMBH,
Weststraße 120,
58089 Hagen, Deutschland
Telefon +49 2331 935-0
www.bechem.com

Literatur

[1] Industrieverband Massivumformung e. V.: Statistische Daten, 2011.

[2] Sepeur, S.; Laryea, N.; Goedicke; Gross, F.: Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen, Vincentz Network, 2008.

[3] Proheris: Projektstudie "Zunderentstehung und -vermeidung in der Massivumformung", Industrieverband Massivumformung e. V., Iserlohn, 2010.

[4] Barnoulid, L.; Maurette, M.-T.; de Caro, D. et al: An efficient protection of stainless steel against corrosion: Combination of a conversion layer and titanium dioxide deposit, Surface and Coatings Technology, 202, S. 5020-5026, 2008.

[5] Zhai, L. L.; Ling, G. P.; Wang, Y. W.: Effect of nano-Al2O3 on adhesion strength of epoxy adhesive and steel, International Journal of Adhesion & Adhesives 28, S. 23-28, 2007.

[6] Torkar, M.; Glogovac, B.; Kaucic, F. et. al.: Diminution of Scaling by the application of a protective coating, Journal of Materials Processing Technology 58, S. 217-222, 1996.

[7] Siegmann, A.; Sartor, M.; Deli, H.; Reichardt, T.: Emission von nanoskaligen Partikeln beim Einsatz von Suspensionen als Schmier- oder Beschichtungssystemen bei der Metallumformung, Jahrbuch Oberflächentechnik 2011, S. 323-328, Eugen Leuze Verlag, Bad Saulgau, 2011.