

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 218 555 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

04.08.2004 Patentblatt 2004/32

(21) Anmeldenummer: **00964181.2**

(22) Anmeldetag: **15.09.2000**

(51) Int Cl.7: **C22C 1/05, C22C 33/02**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/009055

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2001/020049 (22.03.2001 Gazette 2001/12)

(54) VERFAHREN ZUR PULVERMETALLURGISCHEN IN-SITU HERSTELLUNG EINES VERSCHLEISSBESTÄNDIGEN VERBUNDWERKSTOFFES

POWDER METALLURGICAL METHOD FOR IN-SITU PRODUCTION OF A WEAR-RESISTANT COMPOSITE MATERIAL

PROCEDE POUR PRODUIRE IN SITU UN MATERIAU COMPOSITE RESISTANT A L'USURE, SELON LA TECHNIQUE DE LA METALLURGIE DES POUDRES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE FR GB SE

(30) Priorität: **16.09.1999 DE 19944592**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.07.2002 Patentblatt 2002/27

(73) Patentinhaber: **Maschinenfabrik Köppern GmbH. & Co. KG**
45529 Hattingen (DE)

(72) Erfinder:
• **BERNS, Hans**
44797 Bochum (DE)
• **WEWERS, Birgit**
58313 Herdecke (DE)

(74) Vertreter: **Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser Anwaltssozietät**
Maximilianstrasse 58
80538 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 238 473 **GB-A- 781 083**
GB-A- 2 257 985

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 199050**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 1990-373058 XP002160537 & JP 02 270944 A (HITACHI METALS LTD), 6. November 1990 (1990-11-06)
- **DATABASE WPI Section Ch, Week 198625**
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1986-157744 XP002160538 & JP 61 088701 A (JAPAN NAT RAILWAY), 7. Mai 1986 (1986-05-07)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 218 555 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie einen durch dieses hergestellten Verbundwerkstoff.

[0002] Ein bekannter Weg zur Erhöhung des Widerstandes metallischer Werkstoffe gegen furchenden Verschleiß ist die Einlagerung von harten Teilchen (HT), die sich der Furchung durch abrasive Teilchen (AT) entgegenstellen. Die Wirksamkeit der HT ist dann optimal, wenn sie (a) härter als die angreifenden AT, (b) größer als der Furchenquerschnitt, (c) in der Metallmatrix (MM) dispergiert und (d) fest mit der MM verbunden sind /1/.

[0003] Zu (a): Als AT treten z.B. natürliche Minerale auf, von denen die meisten eine Härte von < 1000 HV besitzen, Quarz mit ~ 1200 HV und Korund mit ~ 2000 HV, aber deutlich härter sind. Die Härte synthetischer Abrasive liegt zum Teil noch darüber. Um gerade von härteren AT nicht gefurcht zu werden, sollten die HT eine Härte von 2000 bis 3000 HV aufweisen.

[0004] Zu (b): Nach Erosion findet man Furchenbreiten von meist wenigen µm, nach Korngleit- und Furchungsverschleiß jedoch häufig solche von einigen 10 µm. Es besteht daher Bedarf an HT mit einer mittleren Größe zwischen 30 und 130 µm, die als mittlerer Durchmesser oder als Siebgröße zu verstehen ist.

[0005] Zu (c): Eine Dispersion der HT bedeutet, dass sie in einem mittleren Abstand voneinander in der MM angeordnet sind und sich folglich nicht berühren. Das führt zur kürzesten mittleren Furchungslänge in der Matrix und zur größten Bruchzähigkeit des Verbundwerkstoffes. Die Einstellung einer Dispersion ist nicht trivial und hängt vom Volumen- und vom Durchmesserverhältnis der HT- und MM-Pulver ab /1/.

[0006] Zu (d): Die Bindung zwischen HT und MM wird durch Interdiffusion beim Heißkompaktieren geknüpft. Sie ist in der Regel für HT aus Metall/Metalloid-Verbindungen fester als z.B. für Metalloxide. Als Metalloide werden B, C und N verwendet, als Metalle einige aus den Nebengruppen der 4. bis 6 Periode, wobei Titan wegen seiner Verfügbarkeit sowie wegen der hohen Stabilität und Härte seiner Metalloidverbindungen besonderes Interesse gilt.

[0007] Die Forderungen (a) bis (d) sind gemeinsam nur mit einem Metallmatrix-Teilchenverbundwerkstoff zu erfüllen /1/ Bekannt ist das Mischen von Karbid-, Borid- oder Nitridpulver mit Metallmatrixpulver /2-4/ und anschließendes Heißkompaktieren. Die Bildung von Titanborid, -karbid und -karbonitrid aus Titanpulver und Bor oder Ruß ggf unter Stickstoff verläuft exotherm bis zum Schmelzen /5-7/ Diese Reaktion wurde bereits genutzt, um in-situ aus Titanteilchen vermischt mit Metalloid und MM-Pulver durch Hochtemperatursynthese einen Verbundwerkstoff zu fertigen /8/. Anstelle von Titan- wurde auch Ferrotitanpulver verwendet /7/, wobei das lokale Aufschmelzen durch die in-situ Bildung von TiC zu feinen µm großen Ausscheidungen führte.

[0008] Ein gattungsgemäßes Verfahren ist aus der JP-A-022702944 bekannt.

[0009] Es ist nunmehr die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe anzugeben, dass zu einer Erhöhung des Widerstands gegen furchenden Verschleiß führt.

[0010] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 sowie durch einen verschleißbeständigen Verbundwerkstoff mit den Merkmalen des Anspruches 13.

[0011] Ferrolegerungen werden verwendet, um Stähle zu legieren. Zur Senkung der Raffinationskosten verbleibt in den Ferrolegerungen ein Eisenanteil, weshalb sie nicht nur kostengünstig, sondern nach der Erstarrung auch spröde sind und sich auf eine gewünschte Pulverkomgröße zerkleinern lassen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden Teilchen aus handelsüblichem Ferrotitan, Ferroniob oder Ferrovanadin so mit MM-Pulver und Kohlenstoffstaub vermischt, dass sie in der Pulverschüttung dispergiert vorliegen. Beim anschließende Heißkompaktieren der Pulvermischung wird die Temperatur so niedrig gehalten, dass durch die Diffusion von Kohlenstoff in die Ferrolegerungsteilchen nicht aufgeschmolzene Karbidteilchen (TiC, NbC, VC) entstehen, die im Kern mit dem Eisenanteil der Ferrolegerung angereichert sind. Die äußere Form und Größe sowie -die-Verteilung der Karbidteilchen in der MM entspricht der der Ferrolegerungsteilchen. Im Kern der in-situ gebildeten Karbidteilchen können lokale Anschmelzungen auftreten.

[0012] In weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird (α) der zur Karbidbildung benötigte Kohlenstoff nicht zugemischt, sondern dem Matrixpulver zulegiert, (β) der zur Karbidbildung benötigte Kohlenstoff durch Aufkohlen der Pulvermischung in einer Gasphase zugeführt, (γ) anstatt Aufkohlen ein Aufsticken in einer Gasphase durchgeführt, um die Ferrolegerungsteilchen in Nitride (TiN, NbN, VN) umzuwandeln.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren hebt sich durch folgende Vorzüge von bekannten Verfahren ab. (1) Die in-situ gebildeten HT erreichen eine hohe Härte von 2000 bis 3000 HV. (2) Sie entstehen in-situ aus kostengünstigen Ferrolegerungsteilchen und in einer Größe, die als Karbide oder Nitride z.T. nur als agglomeriertes Pulver erhältlich sind. Agglomerierte HT verfügen aber nicht über eine ausreichende innere Festigkeit, um furchenden Abrasivpartikeln stand zu halten. (3) Die HT sind in der metallischen Matrix dispergiert.

[0014] Im Vergleich dazu scheiden sich nach der Hochtemperatursynthese sehr feinkörnige Karbidteilchen aus, die weniger Furchungswiderstand bieten. Die erfindungsgemäßen groben HT bieten dem Furchungsverschleiß dann den besten Widerstand, wenn sie von einer hochfesten Metallmatrix gestützt werden. Als MM-Pulver eignen sich daher besonders solche aus hartbaren Stählen und für erhöhte Anwendungstemperaturen solche aus warmfesten Stählen

sowie Nickel- und Cobaltlegierungen.

[0015] Der hohe Verschleißwiderstand des erfindungsgemäßen, in-situ gebildeten Verbundwerkstoffes wird im Vergleich zu bekannten Verbundwerkstoffen anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert. Zur Herstellung der vorgestellten Werkstoffe kam als Matrixpulver der hartbare Stahl 56NiCrMoV7 mit einer mittleren Pulverkorngröße von 55 µm zur Anwendung. Im erfindungsgemäßen Fall wurden 10 Vol% Ferrotitanteilchen mit rund 70 Masse% Titan hinzugesetzt sowie Kohlenstoffstaub im Molverhältnis Ti/C = 1/1. Für die Herstellung der bekannten Verbundwerkstoffe erfolgte eine Zumischung von 10 Vol% Boridteilchen. Das heißisostatische Pressen der evakuierten Pulverkapseln auf volle Dichte fand bei 1100 °C, 3 h unter einem allseitigen Druck von 140 MPa statt. Durch nachfolgendes Härten und Anlassen wurde eine Matrixhärte von rund 700 HV eingestellt.

[0016] So hergestellte Proben wurden unter einem Flächendruck von 1.32 MPa über 50 m gegen Korund-Schleifpapier 80er Körnung bewegt und der dimensionslose Verschleißwiderstand w^{-1} bestimmt. Dabei ergaben sich als Mittel dreier Messungen folgende Resultate:

	Harte Teilchen im Verbund			Verschleißwiderstand
	Typ	Größe µm	Härte HV 0.05	$w^{-1} \cdot 10^4$
A	TiC ^{a)}	70 ^{b)}	2500 bis 3000	5.54
B	CrB ₂	70 ^{b)}	2650 ^{b)}	4.65
C	TiB ₂	12 ^{b)}	3060 ^{b)}	2.06
D	ohne harte Teilchen			2.32

^{a)} erfindungsgemäß in-situ gebildet, ^{b)} Mittelwert

[0017] Der Vergleich zeigt, dass bereits 10 Vol% an harten Teilchen eine deutliche Veränderung des Verschleißwiderstandes gegenüber der reinen Metallmatrix ohne harte Teilchen (D) bewirken und der erfindungsgemäße in-situ mit Ferrotitanteilchen und Kohlenstoff gebildete Verbundwerkstoff (A) den höchsten Verschleißwiderstand aufweist. Chromdiborid ist in vergleichbar grober Körnung erhältlich, neigt aber zur Auflösung in der Matrix und erreicht einen geringeren Verschleißwiderstand (B). Titandiborid ist zwar noch härter als Titankarbid, bietet aber aufgrund der zu geringen Teilchengröße keinen erhöhten Verschleißwiderstand (C). Da aufgrund des ungünstigen Korngrößenverhältnisses zwischen MM- und HT-Pulver keine Dispersion der TiB₂, sondern eine netzförmige Verteilung in der Matrix vorliegt, nimmt der Verschleißwiderstand wegen der damit einhergehenden Werkstoffversprödung im Vergleich zu D sogar ab. Das ungünstige Verhalten von C ist auch für das Zumischen von handelsüblich feinem TiC-Pulver zu erwarten. Die in-situ Bildung grober TiC-Teilchen aus groben Ferrotitanteilchen und Kohlenstoff in einem Verbundwerkstoff stellt einen neuen Weg dar, um die hervorragenden Eigenschaften des Hartstoffs TiC in Verbundwerkstoffen auch bei tiefergehender furchender Beanspruchung nutzen zu können.

[0018] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird gezeigt, dass anstelle einer Zumischung von Kohlenstoff, dieser auch aus einem kohlenstoffreichen Matrixpulver zur TiC-Bildung abgezogen werden kann. Dazu wurde als Matrixpulver legiertes Gußeisen X 330 NiCr 4-2 mit Ferrotitanpulver ohne Kohlenstoffzugabe gemischt und durch heißisostatisches Pressen kompaktiert (E). In Bild 1 ist die gleiche in-situ Entstehung von TiC Teilchen zu erkennen wie für A.

Bild 1

[0019] In-situ aus Ferrotitanteilchen gebildete TiC-Teilchen nach heißisostatischem Pressen bei 1100°C (a) Matrixpulver X330CrNi4-2, (b) Matrixpulver 56NiCrMoV7 mit Graphitzugabe, (c,d) schematische Darstellung und Bezeichnung der Phasenanteile, die mit Fe, Ti bezeichneten Felder (in (a) und (b) hell erscheinend) enthalten mehr Eisen, und weniger Kohlenstoff als TiC und liegen z. T. eutektisch erstarrt vor. Bei niedrigerer Temperatur treten keine Flüssiganteile auf.

Literatur

[0020]

- 5 /1/ H Berns (Hgb) Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe Springer-Verlag, Berlin 1998
- /2/ S. Franco Wechselwirkung zwischen Matrix und Hartphasen beim Warmverschleiß. Fortschr.-Ber VDI Reihe 5, Nr. 437, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996
- /3/ Nguyen van Chuong Hartbare PM-Hartlegierungen mit gradierter Struktur Fortschr.-Ber. VDI-Reihe 5, Nr. 192, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1990
- 10 /4/ G. Wang Hartbare nichtrostende PM-Stähle und Stahlverbunde mit hohem Stickstoffgehalt. Fortschr.-Ber VDI-Reihe 5, Nr 277, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- /5/ P D. Zavitsanos, J.R. Morris. Jr.. Synthesis of Titanium Diboride by a Self-Propagating Reaction Ceramic engin and science proc 4 (1983), pp. 624-633
- /6/ Q Fan, H Chai, Z. Jin Microstructural evolution in the combustion synthesis of titanium carbide. J Mat. Science 15 31 (1996), pp. 2573-2577
- /7/ H. Lehuu, G. Gliche, S. Dallaire: Synthesis and characterization of Ti(C,N)-Fe cermets produced by direct re-action. Mat. Sci. and Engin. 125 (1990), L11-L14
- /8/ Ö.N Dogan, D.E. Alman, J.A. Hawk: Wear Resistant, Powder Processed, in-situ Iron-Matrix TiC Composites Proc. of the 1996 World Congr. on Powder Metallurgy and Particulate Mat. June 16-21, 1996, Washington, pp. 20 16-83 - 16-96

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur pulvermetallurgischen Herstellung verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe, bei dem Pulver aus Ferrotitan und/oder Ferroniob und/oder Ferrovanadin durch Mischen in einem Metallmatrixpulver mit einem Anteil von weniger als 50 % des Gesamtpulvervolumens dispergiert wird oder werden und Kohlenstoff und/oder Stickstoff zugegeben bzw. zugeführt wird oder werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pulvermischung durch Heißkompaktieren zu einem Metallmatrix-Teilchen-Verbundwerkstoff verdichtet wird und die dispergierten Pulver-30 teilchen des Ferrotitans und/oder Ferroniobs und/oder Ferrovanadins in-situ zu Karbidund/oder Nitridteilchen im Wesentlichen ohne Aufschmelzen der Pulverteilchen umgewandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallmatrixpulver zumindest als Hauptbestand-35 teil Pulver aus härtbarem Stahl eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Molgehalt des zugegebenen bzw. zuge-40 führten Kohlenstoffs und/oder des Stickstoffs dem Molgehalt des Titans und/oder des Niobs und/oder des Vanadins im Ferrotitan oder Ferroniob oder Ferrovanadin entspricht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Kohlenstoff und/oder der Stick-45 stoff in Pulverform der Pulvermischung beigemischt wird oder werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Titangehalt im Ferrotitan oder der Niobgehalt im Ferroniob oder der Vanadinegehalt im Ferrovanadin 70 ± 5 Masse% beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Siebkorngröße des Ferrotitans oder des Ferroniobs oder des Ferrovanadins zwischen 30 und 130 μm beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Heißkompaktieren durch50 heißisostatisches Pressen vorgenommen wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zur in-situ Bildung von Kar-55 bidteilchen und/oder Nitridteilchen erforderliche Kohlenstoff oder Stickstoff im Metallmatrixpulver auf Eisenbasis in einer solchen Menge enthalten ist, dass davon die Bildung des Karbids und/oder Nitrids ohne eine wesentliche Einbuße der Härbarkeit in der Matrix gespeist wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** Kohlenstoff vor oder während des Heißkompaktierens durch Aufkohlen in einer Gasphase der Pulvermischung zugeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** Stickstoff vor oder während des Heißkompaktierens durch Aufsticken in einer Gasphase der Pulvermischung zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Metallmatrixpulver zumindest als Hauptbestandteil Pulver aus einer warmfesten Eisen-, Nickel- und/oder Kobaltlegierung eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verbundwerkstoff beim Heißkompaktieren als Schicht mit einem metallischen Substrat zu einem Schichtverbund gefügt wird.
13. Verschleißbeständiger Verbundwerkstoff, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, der in eine Metallmatrix aus härtbarem Stahl, warmfestem Stahl oder eine Nickel- oder Kobaltlegierung dispergierte und in-situ erzeugte Karbid- und/oder Nitridteilchen in einer durchschnittlichen Größe von 30 bis 130 µm aufweist, die im Kern mit Eisen angereichert sind.

Claims

1. A method for the powder-metallurgical production of wear-resistant composite materials comprising the steps of dispersing, by mixing, powder consisting of ferrotitanium and/or ferroniobium and/or ferrovanadium in a metal matrix powder with a percentage of less than 50% of the total powder volume and adding, i.e. supplying carbon and/or nitrogen, **characterized in that** the powder mixture is compacted by hot compacting so as to form a metal matrix particle composite material and that the dispersed powder particles of the ferrotitanium and/or ferroniobium and/or ferrovanadium are converted in situ into carbide and/or nitride particles essentially without melting of said powder particles.
2. A method according to claim 1, **characterized in that** powder consisting of hardening steel is used as a metal matrix powder, at least as a main component thereof.
3. A method according to claim 1 or 2, **characterized in that** the mole content of the added, i.e. supplied carbon and/or nitrogen corresponds to the mole content of the titanium and/or of the niobium and/or of the vanadium in the ferrotitanium or ferroniobium or ferrovanadium.
4. A method according to one of the claims 1 to 3, **characterized in that** the carbon and/or the nitrogen is/are admixed to the powder mixture in particle shape.
5. A method according to one of the claims 1 to 4, **characterized in that** the titanium content in the ferrotitanium or the niobium content in the ferroniobium or the vanadium content in the ferrovanadium is 70 ± 5 % by weight.
6. A method according to one of the claim 1 to 5, **characterized in that** the mean screen size of the ferrotitanium or the ferroniobium or the ferrovanadium is between 30 and 130 µm.
7. A method according to one of the claims 1 to 6, **characterized in that** the hot compacting is carried out by hot-isostatic pressing.
8. A method according to one of the claims 1 to 7, **characterized in that** the carbon or nitrogen required for in-situ formation of carbide particles and/or nitride particles is contained in the metal matrix powder on a basis of iron in such amounts that the formation of the carbide and/or nitride is fed thereby without any substantial decrease of the hardenability in the matrix.
9. A method according to one of the claims 1 to 8, **characterized in that** carbon is supplied to the powder mixture prior to or during the hot compacting by carburizing in a gaseous phase.
10. A method according to one of the claims 1 to 9, **characterized in that** nitrogen is supplied to the powder mixture prior to or during the hot compacting by nitriding in a gaseous phase.
11. A method according to one of the claims 1 to 10, **characterized in that** powder consisting of a heat-resistant iron, nickel and/or cobalt alloy is used as a metal matrix powder, at least as a main component thereof.

12. A method according to one of the claims 1 to 11, **characterized in that**, during hot compacting, the composite material is joined in the form of a layer to a metallic substrate so as to form a laminated composite.

13. A wear-resistant composite material produced by a method according to one of the claims 1 to 12, including carbide and/or nitride particles which have an average size of from 30 to 130 μm and which are dispersed in a metal matrix consisting of hardening steel, heat-resistant steel or a nickel or cobalt alloy, the core of said carbide and/or nitride particles being enriched with iron.

Revendications

1. Procédé pour produire des matériaux composites résistant à l'usure selon la technique de la métallurgie des poudres, dans lequel une poudre de ferrotitane et/ou de ferroniobium et/ou de ferrovanadium est ou sont dispersée(s) par mélange dans une poudre de matrice métallique en une proportion de moins de 50% du volume total de poudre et du carbone et/ou de l'azote est ou sont ajouté(s) ou amené(s), **caractérisé en ce que** le mélange de poudres est comprimé par compactage à chaud pour former un matériau composite de matrice métallique-particules et les particules de poudre dispersées de ferrotitane et/ou de ferroniobium et/ou de ferrovanadium sont converties in situ en particules de carbure et/ou de nitrure sensiblement sans fusion des particules de poudre.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise de la poudre d'acier trempable comme poudre de matrice métallique au moins comme composant principal.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la teneur molaire de carbone et/ou d'azote ajouté ou amené correspond à la teneur molaire du titane et/ou du niobium et/ou du vanadium dans le ferrotitane ou le ferroniobium ou le ferrovanadium.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le carbone et/ou l'azote sous forme de poudre est mélangé ou sont mélangés au mélange de poudres.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la teneur en titane dans le ferrotitane ou la teneur en niobium dans le ferroniobium ou la teneur en vanadium dans le ferrovanadium est de 70% masse $\pm$ 5%.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** la taille moyenne des particules de ferrotitane ou de ferroniobium ou de ferrovanadium est comprise entre 30 et 130 μm .

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le compactage à chaud est réalisé par compression isostatique à chaud.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le carbone ou l'azote nécessaire pour la formation in situ de particules de carbure et/ou de particules de nitrure est contenu sur la base de fer en une quantité telle dans la poudre de matrice métallique, que la formation du carbure et/ou du nitrure est alimentée à partir de là sans perte importante de trempabilité dans la matrice.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le carbone est ajouté au mélange de poudres avant ou pendant le compactage à chaud par carburation dans une phase gazeuse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** l'azote est ajouté au mélange de poudres avant ou pendant le compactage à chaud par nitruration dans une phase gazeuse.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'on utilise de la poudre provenant d'un alliage réfractaire de fer, de nickel et/ou de cobalt comme poudre de matrice métallique au moins comme composant principal.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le matériau composite, lors du compactage à chaud, est assemblé à un composite stratifié comme couche avec un substrat métallique.

13. Matériau composite résistant à l'usure produit par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12,

EP 1 218 555 B1

qui comprend des particules de carbure et/ou des particules de nitrure ayant une taille moyenne entre 30 et 130 μm dispersées dans une matrice métallique d'acier trempable, d'acier réfractaire ou dans un alliage de nickel ou de cobalt et produites in situ, particules qui sont enrichies en fer dans le noyau.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

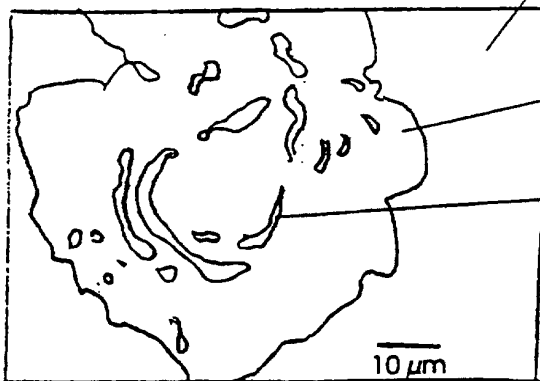
(a)



(b)



(c)



(d)

