(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 438 971 A1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90810867.3**

(22) Anmeldetag: **12.11.90**

(51) Int. Cl.5: **C23C 4/08**, C23C 4/18, C23C 30/00, C23C 26/02

(30) Priorität: **22.01.90 CH 181/90**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **31.07.91 Patentblatt 91/31**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

(71) Anmelder: **GEBRÜDER SULZER AKTIENGESELLSCHAFT**
Zürcherstrasse 9
CH-8401 Winterthur(CH)

(72) Erfinder: **Simpson, James, Dr.**
Tösstalstrasse 185
CH-8488 Turbenthal(CH)
Erfinder: **Dekumbis, Roger, Dr.**
Immenweg 29
CH-8050 Zürich-Oerlikon(CH)
Erfinder: **Pierantoni, Michel, Dr., Les hauts de Garenne**
Chemin de Garenne, St. Marc de Jaumegarde
F-13100 Aix en Provence(FR)
Erfinder: **Busin, Roberto**
Unterhofen 4
CH-8625 Gossau(CH)

(54) **Schutzschicht für ein metallisches Substrat.**

(57) Eine Schutzschicht für ein metallisches Substrat, die metallurgisch mit dem Substrat verbunden ist, enthält (in Masse-%) 35 bis 50 % Chrom, das bis zu 10 % durch Molybdän ersetzt sein kann, und mindestens Eisen, wobei der Eisenanteil mindestens 25 % betragen muss.

Die Mindesthärte beträgt 800 HV0.1, was durch einen Mindestanteil von 5 Vol.-% des Gefüges als Sigma-Phase erreicht wird. Die Sigma-Phase wird durch eine Wärmebehandlung des beschichteten Substrats erhalten.

Die Schutzschicht ist besonders widerstandsfähig gegen Korrosion, besitzt jedoch auch gute Erosions- und Verschleissfestigkeit.

EP 0 438 971 A1

SCHUTZSCHICHT FÜR EIN METALLISCHES SUBSTRAT

Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht für ein metallisches Substrat, die vor allem gegen Korrosion, Erosion und Verschleiss wirksam ist.

Die Schutzschicht ist gekennzeichnet durch (in Masse-%):

35 - 50 % Chrom (Cr) + Molybdän (Mo), mit einem Mo-Anteil von 0 - 10 %, Rest mindestens Eisen (Fe), mit einem minimalen Fe-Anteil von 25 %, und ferner durch eine Mindesthärte von 800 HV0.1.

Ihre Schutzwirkung wird erreicht durch die Ausbildung einer Sigma-Phase, deren Anteil mindestens 5 Vol.-% beträgt, um die geforderte Mindesthärte zu erreichen, und durch ihren hohen Chrom (oder Chrom und Molybdän) -Gehalt. Die Sigma-Phase enthält circa 55 % Eisen und 45% Chrom; sie zeichnet sich durch hohe Härte und sehr geringe plastische Verformbarkeit aus. Neben der Sigma-Phase können - nach geeigneten Wärmebehandlungen - auch andere Phasen, wie Chi, Alpha-prime und Gamma-prime und Ausscheidungen, wie Karbide und Nitride, zu der erhöhten Härte beitragen.

Ein Verfahren zur Herstellung der neuen Schutzschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtmaterial zusammen mit der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats mit Hilfe eines thermischen Schmelzverfahrens aufgeschmolzen und mit einer Mindestabkühlgeschwindigkeit von 100 K/sec auf mindestens 500 °C abgekühlt wird, wobei eine metallurgisch gebundene Schutzschicht mit einer Härte kleiner als 500 HV0.1 erzeugt wird, und dass diese Schutzschicht anschliessend in einem Temperaturbereich von 500 - 950 °C solange wärmebehandelt wird, dass die Härte mindestens 800 HV0.1 beträgt.

Unter Wahrung des vorgeschriebenen Minimalanteils an Eisen können andere Elemente das Eisen teilweise ersetzen, um bestimmte Wirkungen zu erreichen. So bewirkt beispielsweise eine Zugabe von Kohlenstoff eine Erhöhung der Umwandlungsgeschwindigkeit, d.h. der Bildung der Sigma-Phase; andere Elemente, wie Silizium, Niob und Titan fördern die Ausbildung der Sigma-Phase ebenfalls, insbesondere bei relativ niedrigem Chrom-Gehalt.

Soll die maximale Mindesthärte der Schutzschicht, die aus einer oder mehreren Lagen bestehen kann, erhöht werden, so erhöht man den Anteil der Sigma-Phase an den Gefügen; diese kann mit Vorteil beispielsweise mindestens 50 Vol.-% betragen.

Eine gute Haftung der Schutzschicht, die zweckmässigerweise Schichtdicken zwischen 0,1 und 3 mm aufweisen kann, wird erreicht, wenn Schicht und Substrat metallurgisch verbunden sind. Als Substrat eigenen sich alle Metalle mit ausreichend hohem Schmelzpunkt; bevorzugt werden als Subtrate Eisen-Basislegierungen verwendet.

Für die Herstellung der Schutzschicht hat es sich besonders bewährt, wenn das Schichtmaterial als Pulver durch eine Düse in das Schmelzbad eingeblasen wird, wobei das Schichtmaterial gleichzeitig umgeschmolzen und mit dem Substrat metallurgisch verbunden wird; selbstverständlich kann das Schichtmaterial dabei auch als Stange oder Draht zugeführt werden.

Es ist weiterhin auch möglich, das Substrat mit dem Schichtmaterial vorzubeschichten und anschliessend beide Materialien durch Umschmelzen metallurgisch miteinander zu verbinden. Die Vorbeschichtung erfolgt dabei vorteilhafterweise galvanisch oder durch ein thermisches Spritzverfahren, wie beispielsweise durch Vakuum-Plasmaspritzen CVD oder PVD. Schliesslich ist es noch möglich, die Oberfläche des Substrates einfach mit dem Schichtmaterial in Form von Pulver, Draht, dünnen Streifen oder Plättchen zu "belegen", wobei der Belag dann gemeinsam mit der Substrat-Oberfläche aufgeschmolzen wird.

Bei der Zuführung des Schichtmaterials als Pulver, Draht oder Stange kann das Auf- und Umschmelzen beispielsweise mit einem Laserstrahl oder einem Lichtbogen durchgeführt werden. Bei vorbeschichteten Substraten ist es zusätzlich auch möglich, als Energiequelle für das Schmelzen einen Elektronenstrahl zu benutzen. Weiterhin kann das Substrat gegebenenfalls vor der Vorbeschichtung und/oder vor dem Schmelzverfahren vorgewärmt werden.

Schliesslich ist es vorteilhaft, wenn die Wärmebehandlung zur Ausbildung der Sigma-Phase bei etwa 700 °C während mindestens sechs Stunden durchgeführt wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Zu beschichten ist ein Substrat aus Kohlenstoff-Stahl St 37 mit einer 0,15 bis 0,2 mm dicken Schicht, die neben Eisen etwa 45 % Chrom enthält.

Die zu beschichtende Oberfläche des Substrates wird zunächst entfettet und galvanisch mit einem etwa 80 µm dicken Belag aus reinem Chrom versehen. Um in der späteren Schutzschicht Gaseinschlüsse zu vermeiden, wird das galvanisch verchromte Substrat anschliessend einer Wärmebehandlung in Luft bei etwa 200 °C für 4 bis 6 Stunden unterworfen.

Die Herstellung der Schutzschicht erfolgt durch Umschmelzen der verchromten Oberfläche mit Hilfe eines Laserstrahls. Ein Laserstrahl mit einer Leistung von 1500 W und einem Strahldurchmesser auf der

umzuschmelzenden Oberfläche von 1,23 mm - was eine Leistungsdichte von 1260 W/mm^2 ergibt - wird unter einer Helium-Schutzgasatmosphäre mit je einer seitlichen Versetzung von 0,2 mm pro Zeile zeilenweise in drei Durchgängen über die umzuschmelzende Oberfläche des verchromten Substrates geführt, wobei die Vorschubgeschwindigkeiten 1900, 1500 und 1000 mm/min betragen; daraus lassen sich Einwirkzeiten von 31, 39 und 58 ms errechnen, was bei der Gesamtmasse des verwendeten Substrates und dessen Wärmeleitfähigkeit in diesem Fall eine Abkühlgeschwindigkeit von mindestens 2000 K/sec ergibt.

Das mehrfache Aufschmelzen dient dazu, die durch das Umschmelzen mit dem Substrat metallurgisch verbundene Schutzschicht, die nach dem Umschmelzen die geforderte Zusammensetzung von etwa 45 % Chrom und 55 % Eisen neben geringen Anteilen von Kohlenstoff, Silizium, Mangan und anderen Spurenelementen aus dem Stahl St37 aufweist, zu homogenisieren. Nach der Laserbehandlung hat die Schicht als Zwischenprodukt eine Härte von HV0.1 240-260 und ihr Gefüge enthält keine Sigma-Phase.

Eine teilweise Umwandlung des Gefüges in eine Sigma-Phase wird durch eine anschliessende Wärmebehandlung, die bei etwa 700° C in einem Ofen in Luft für etwa 12 Stunden durchgeführt wird, erreicht, wobei weder die Aufheizgeschwindigkeit noch die Abkühlgeschwindigkeit kritische Parameter sind; es ist lediglich darauf zu achten, dass die notwendige Haltezeit bei Behandlungstemperatur eingehalten wird.

In metallurgischen Untersuchungen ist bei der so behandelten Schutzschicht ein Anteil von mehr als 80 Vol.-% an Sigma-Phase ermittelt worden; die Härte der Schicht beträgt HV0.1 1200-1400.

Die Schutzschicht hat sich als besonders widerstandsfähig gegen Korrosion erwiesen, was belegt wird durch Korrosionsprüfungen in 5% NaCl, wobei die Beständigkeit gegen lokale Korrosionsformen (Lochfrass oder Spaltkorrosion) nach der Wärmebehandlung besser ist als bei austenitischem rostfreien Stahl DIN 1.4435 (X2 CrNiMo 18 12. AISI 316L); die ermittelten kritischen Lochfrasstemperaturen waren für eine Fe-44%Cr wärmebehandelte, laserumgeschmolzene Schutzschicht auf St 37 bzw. für einen 1.4435 rostfreien Stahl 16 bzw. 11,5° C.

Patentansprüche

1. Schutzschicht, insbesondere gegen Korrosion, Erosion und/oder Verschleiss, für ein metallisches Substrat, gekennzeichnet durch einen Gehalt an (in Masse-%):

   35 - 50 % Chrom (Cr) + Molybdän (Mo), mit einem Mo-Anteil von 0 - 10 %, Rest mindestens Eisen (Fe), mit einem minimalen Fe-Anteil von 25 %, und ferner durch eine Mindesthärte von 800 HV0.1.

2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Fe teilweise ersetzt ist durch mindestens eines der nachstehenden Elemente (in Masse-%):

Nickel	0 - 20	Niob	0 - 0.5
Mangan	0 - 18	Titan	0 - 0.5
Kupfer	0 - 5	Stickstoff	0 - 0.5
Wolfram	0 - 3	Kohlenstoff	0 - 0.4
Vanadium	0 - 2	Aluminium	0 - 0.4
Silizium	0 - 1.5	andere je	< 0.2.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Schichtdicke 0.1 bis 3 mm beträgt.

4. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 5 Vol% der Schicht in Form einer Sigma-Phase vorliegen.

5. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Sigma-Phase mindestens 50 Vol.% beträgt.

6. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht und das

Substrat metallurgisch miteinander verbunden sind.

7. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtmaterial zusammen mit der zu beschichtenden Oberfläche des Substrats mit Hilfe eines thermischen Schmelzverfahrens aufgeschmolzen und mit einer Mindestabkühlgeschwindigkeit von 100 K/sec auf mindestens 500 °C abgekühlt wird, wobei eine metallurgisch gebundene Schutzschicht mit einer Härte kleiner als 500 HV0.1 erzeugt wird, und dass diese Schutzschicht anschliessend in einem Temperaturbereich von 500 - 950 °C solange wärmebehandelt wird, dass die Härte mindestens 800 HV0.1 beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtmaterial als Pulver durch eine Düse in das Schmelzbad eingeblasen wird, wobei das Schichtmaterial gleichzeitg umgeschmolzen und mit dem Substrat metallurgisch verbunden wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit dem Schichtmaterial vorbeschichtet und anschliessend beide Materialien durch Umschmelzen metallurgisch miteinander verbunden werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Auf- oder Umschmelzen mit einem Laserstrahl, einem Elektronenstrahl oder einem Lichtbogen durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat vor der Vorbeschichtung vorgewärmt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat galvanisch oder durch ein thermisches Spritzverfahren vorbeschichtet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 700 ± 25 °C durchgeführt wird, die mindestens 6 Stunden gehalten wird.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0867

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 18 (C-398)[2465], 17. Januar 1987; & JP-A-61 194 152 (TOYOTA MOTOR CORP.) 28-08-1986 * Zusammenfassung *	1,6,7,9, 10,12	C 23 C 4/08 C 23 C 4/18 C 23 C 30/00 C 23 C 26/02
A	DE-A-3 821 896 (CASTOLIN) * Patentansprüche 1,10 *	1,2	
A	WO-A-8 901 534 (WHITFORD PLASTICS) * Patentansprüche 1-5,12 *	1,2	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 43 (C-402)[2490], 7. Februar 1987; & JP-A-61 207 565 (NIPPON STEEL CORP.) 13-09-1986 * Zusammenfassung *	1,2,3	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 259 (C-441)[2706], 21. August 1987; & JP-A-62 60 855 (TOYOTA MOTOR CORP.) 17-03-1987 * Zusammenfassung *	1,6,7,9, 10,12	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 78 (C-102)[956], 15. Mai 1982; & JP-A-57 13 166 (HITACHI ZOSEN) 23-01-1982 * Zusammenfassung *	7,12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 23 C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 11, Nr. 106 (C-414)[2553], 3. April 1987; & JP-A-61 253 357 (YOSHIKAWA KOGYO) 11-11-1986 * Zusammenfassung *	7,9,10,12, 13	
A	EP-A-0 290 052 (CASTOLIN) * Patentansprüche 1,6,15-17 *	8,9,10,12	

-/-

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	17 April 91	ELSEN D.B.A.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 81 0867

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 166 360 (KARL SCHMIDT) * Patentanspruch 1 *	7	
A	WO-A-8 910 433 (GLYCO-METALL-WERKE DAELEN) * Patentanspruch 17 *	7	
A	US-A-3 187 717 (H.W. PEARSALL) * Patentanspruch 1 *	11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	17 April 91	ELSEN D.B.A.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A: technologischer Hintergrund
O: nichtschriftliche Offenbarung
P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument