



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 34 603 T2** 2006.08.17

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 682 577 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 34 603.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US94/01076**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **94 908 673.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1994/017940**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.01.1994**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **18.08.1994**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.11.1995**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 4/06** (2006.01)
C22C 29/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
12709 03.02.1993 US

(73) Patentinhaber:
Kennametal Inc., Latrobe, Pa., US

(74) Vertreter:
Prinz und Partner GbR, 80335 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT, SE

(72) Erfinder:
TERRY, Charles J., Fallon, NV 80406, US

(54) Bezeichnung: **SPRÜHPULVER FÜR HARTSCHICHTEN UND TEIL MIT EINER HARTSCHICHT**

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).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft ein Spritzpulver, das z.B. mit Hilfe thermischer Spritztechniken auf die Oberfläche des Substrats gespritzt wird, so dass ein Hartschichtauftrag auf der Substratoberfläche gebildet wird, und ein Teil, auf dem ein derartiger Hartschichtauftrag vorhanden ist. Die Erfindung betrifft insbesondere das zuvor genannte Spritzpulver, das hervorragende Abriebfestigkeitseigenschaften und hervorragende Korrosionsbeständigkeitseigenschaften besitzt, sowie ein Teil mit einem derartigen Hartschichtauftrag, das dadurch hervorragende Abriebfestigkeitseigenschaften und hervorragende Korrosionsbeständigkeitseigenschaften besitzt.

[0002] Bislang wurden Spritzpulver dazu verwendet, einen Hartschichtauftrag auf der Oberfläche eines Substrats, wie etwa eines Teils, zu bilden, um das Substrat vor Abrieb und Korrosion zu schützen. Kennametal Inc., Latrobe, Pennsylvania, USA (Erwerber der vorliegenden Anmeldung) hat beispielsweise bislang ein Wolframcarbid-Kobalt-Chrom-Spritzpulver hergestellt und verkauft, das eine abriebfeste und korrosionsbeständige Schicht auf einem Substrat bildet.

[0003] Die Patentliteratur enthält eine Anzahl von Patenten, die Hartschichtauftraglegierungen betreffen. Die US 4,013,453 von Patel betrifft z.B. eine Wolframcarbid-Nickelpulver-Hartschichtauftraglegierung. Die Legierung beginnt mit zwei Grundbestandteilen, nämlich mit einem WC-Ni-Gemisch und einer Nickellegierung (2,5–20% Cr, 0,5–6% Si, 0,5–5% B, bis zu 10% Fe und zum Rest Ni). In der Endlegierung beträgt der durchschnittliche WC-Anteil zwischen 10 und 30%. Die US 4,526,618 von Keshavan et al. betrifft eine abriebfeste Spritzschicht mit (1) 78 bis 88 Gew.-% Wolframcarbid und (2) einer Legierung mit 6–18 % Bor, 0–6% Si, 0–20% Cr, 0–5% Fe und zum Rest Nickel. Die US 3,725,017 von Prasse et al. betrifft einen Hartschichtauftrag mit einer borgehärteten Wolframphase in einer Nickel-Chrom- oder Nickel-Aluminium-Matrix. Das Patent 3,725,017 offenbart die Verwendung von Pulvern aus Wolframcarbid, Bor und mindestens einem Legierungselement (ein oder mehrere Elemente aus der aus Co, Ni, Cr und Al bestehenden Gruppe), um die borgehärtete Wolframphase herzustellen. Die US 4,996,114 von Darrow betrifft ein Beschichtungsverfahren und die resultierende Beschichtung. Das Verfahren umfasst zwei Grundschrte. Im ersten Schritt wird eine Beschichtung aus einem Binder (Co oder Ni) und Carbidkörnern auf die Substratoberfläche aufgetragen. Der zweite Schritt umfasst die Karburierung, Nitrierung oder das Borieren der Oberfläche, so dass die Oberfläche des Binders ohne Einwirkung auf die Carbide gehärtet wird. Die US 4,124,737 von Wolfa et al. betrifft eine verschleißfeste Hochtemperaturbeschichtung mit einer auf Co basierenden Legierung, die 17–35% Cr, 5–20% Ta, 0–2% Y, 0,25% Si, 0–3,0% Mn, 0,5–3,5% C, 0–14% Al und 0–50% mindestens eines Metalloxids (wie etwa Aluminiumoxid) enthält. Die US 4,414,029 von Newman et al. betrifft ein Schweißstabfüllmittel aus makrokristallinem WC lediglich mit Niob oder mit Niob in Kombination mit Molybdän zur Verwendung als Hartschichtauftrag.

[0004] Zwar haben vorherige Spritzpulver für einen gewissen Grad an Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit gesorgt, doch es bestand ein Bedarf daran, ein Spritzpulver mit hervorragenden Abriebfestigkeitseigenschaften in Kombination mit hervorragenden Korrosionsbeständigkeitseigenschaften bereitzustellen. Zu den typischen Teilen, die Oberflächenschichten mit hervorragenden Abriebfestigkeits- und Korrosionsbeständigkeitseigenschaften erfordern, gehören die benetzten Teile in einer Schlammpumpe zur chemischen Behandlung, die Verschleiß ausgesetzt sind. Weitere typische Teile sind Abwärtsbohrungsteile, die Verschleiß ausgesetzt sind und mit "Sauergas", d.h. mit Hydrogensulfid in Berührung sind.

[0005] Die Patentliteratur umfasst Patente, die Hartschichtauftragsschichten offenbaren, welche Korrosionsbeständigkeitseigenschaften bereitstellen sollen. Die US 4,064,608 von Jaeqer betrifft beispielsweise eine Eisenwalze mit einer Hartschichtauftraglegierung, die hitze-, korrosions- und verschleißbeständig sein soll. Die Legierung kann auf Nickel, Eisen oder Kobalt basieren und 0,5–5% B, 0,5–6% Si und bis zu 3% Kohlenstoff in Kombination mit Carbidbildnern wie etwa W, Cr und Mo enthalten. Die US 4,822,415 von Dorfman et al. betrifft ein thermisches Spritzpulver auf Eisenbasis. Gemäß der US 4,822,415 besteht die Aufgabe des Pulvers darin, eine Legierung bereitzustellen, die gegen Korrosion, Reibverschleiß und Abriebverschleiß beständig ist. Die Zusammensetzung enthält 0–40% Cr, 1–40% Mo, 1–15% Cu, 0,2–5% B, 0–5% Si, 0,01–2% C und zum Rest Verunreinigungen mit mindestens 30% Fe. Die Spritzlegierung enthält kein WC.

[0006] Auch wenn frühere Patente korrosionsbeständige Hartschichtauftraglegierungen erwähnen, besteht weiterhin der Bedarf, ein Spritzpulver zur Anwendung als Hartschichtauftrag mit hervorragenden Abriebfestigkeitseigenschaften und hervorragenden Korrosionsbeständigkeitseigenschaften bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Das Hauptziel der Erfindung besteht darin, ein Spritzpulver zur Anwendung als Hartschichtauftrag bereitzustellen, der hervorragende Abriebfestigkeitseigenschaften und hervorragende Korrosionsbeständigkeitseigenschaften besitzt.

[0008] Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, ein Teil vorzusehen, auf dessen Oberfläche ein Hartschichtauftrag vorhanden ist, um dem Teil hervorragende Abriebfestigkeits- und Korrosionsbeständigkeitseigenschaften zu verleihen.

[0009] In einer Ausführung ist die Erfindung ein gesintertes Spritzpulver zur Anwendung als korrosionsbeständiger Hartschichtauftrag auf einem Substrat nach Anspruch 1.

[0010] Weiterhin in einer weiteren Ausführung ist die Erfindung ein Teil mit einer Oberfläche und einem Hartschichtauftrag auf der Oberfläche nach Anspruch 5.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG BESTIMMTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0011] Die Erfindung betrifft ein Spritzpulver zur Anwendung als Hartschichtauftrag, der hervorragende Korrosionsbeständigkeitseigenschaften und hervorragende Abriebfestigkeitseigenschaften besitzt. Die Erfindung betrifft auch einen Herstellungsgegenstand wie etwa ein Verschleißteil oder dergleichen, das Abrieb- oder Korrosionsbedingungen ausgesetzt sein kann und eine Oberfläche aufweist, auf welcher der Hartschichtauftrag aufgetragen ist. Die Kombination dieser Eigenschaften wird für Gegenstände wie etwa Verschleißteile, die in einer korrodierenden Umgebung eingesetzt werden, sehr wichtig.

[0012] Zu den typischen Teilen, die sowohl abriebfeste als auch korrosionsbeständige Oberflächenschichten erfordern, gehören die benetzten Teile in einer Schlammpumpe zur chemischen Behandlung, die Verschleiß ausgesetzt sind. Weitere typische Teile sind Abwärtsbohrungsteile, die Verschleiß ausgesetzt sind und mit korrodierender Lauge oder "Sauggas", d.h. mit Hydrogensulfid, das eine korrodierende Einwirkung auf die Teile besitzt, in Berührung sind.

[0013] Zusätzlich zu den oben genannten Gegenständen kann der Hartschichtauftrag auf Auflageflächen von Kreiselpumpenwellen aufgetragen werden, auf Pumpenauskleidungen, auf Ventilsitze von Schlammumpen, auf Ventilsitze von Schlammkohlenpumpen, auf Laufradauflageflächen in Kreiselpumpen, auf Radialwellentragflächen in Kreiselpumpen, auf Druckflächen in Kreiselpumpen, auf die Klappe eines Rückschlagventils in Ventilsitzen, auf einer Rohölpipeline, auf Pumpenlaufräder, auf Mischlaufräder zum Vermengen und Mischen von Schlämmen, auf Schieber und verschiedene Ventilbauteile, auf Auskleidungen für Kolben in Bohrpumpen, auf Bohrstangenschlösser und Verrohrungen für Abwärtsbohrung, auf Richtbohrer und Bohrmotoren, auf Laufstufen in Hochbehälterpumpen, auf Düsen einer hydraulischen Abwärts-Strahlpumpe, auf feuerfeste/keramische Auskleidungen für Behälter und Rohrleitungen für Erdölchemikalien, auf Schneidwerkzeugüberzüge oder Verbundstäbe für Abfallfräser und auf Einspritzdüsen.

[0014] Der Hartschichtauftrag wird durch Plasmaspritzverfahren oder durch HVOF-Spritzverfahren (Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren) aufgetragen. Die folgenden Patente erörtern Flammspritzverfahren, die zur Verwendung mit dem Spritzpulver der vorliegenden Erfindung geeignet sein können: US 2,714,563; 2,858,411; 2,950,867; 3,016,447 und 3,190,560.

[0015] Die vorliegende Erfindung umfasst das gesinterte Produkt einer Kombination aus verschleißfestem Wolframcarbid und einer korrosionsbeständigen Legierung auf Nickelbasis. Das konkrete Wolframcarbid in den Beispielen ist von Kennametal Inc., Latrobe, Pennsylvania, USA als herkömmliches Wolframcarbid auf APT-Basis erhältlich. Der vorliegende Umfang der Erfindung umfasst jedoch makrokristallines Wolframcarbid, das von Kennametal Inc., Latrobe, Pennsylvania, USA erhältlich ist.

[0016] Die konkrete auf Nickel basierende Legierung ist NISTELLE C-Pulver, das von der Stellite Division der Haynes International, Inc. erhältlich ist. Das NISTELLE C ist aus 16–18 Gew.% Mo; 13–17,5 Gew.% Cr; 3,7–5,3 Gew.% W; 4,5–7 Gew.% Fe; und zum Rest Ni zusammengesetzt. Die Anmelderin wünscht jedoch einen Erfindungsumfang, der breiter ist als die Verwendung dieser konkreten Legierungen.

[0017] Die Anmelderin hat festgestellt, dass eine Kombination aus Wolframcarbid und der auf Nickel basierenden Legierung ein für einen Hartschichtauftrag nützliches Spritzpulver bildet, das einen Hartschichtauftrag

mit hervorragenden Korrosionsbeständigkeits- und Abriebfestigkeitseigenschaften bildet. Mit Bezug auf eine besondere Ausführungsform des Spritzpulvers wurden 80 Gew.% des herkömmlichen Wolframcarbids auf APT-Basis (erhältlich von Kennametal Inc., Latrobe, Pennsylvania, USA) und etwa 20 Gew.% NISTELLE C-Pulver (erhältlich von der Stellite Division der Haynes International, Inc.) mit einem Stab auf eine Partikelgröße von etwa 1,5 Mikrometer ($1,5 \times 10^{-6}$ Meter) gemahlen. Dieses Pulver wurde mit einem Pressschmiermittel geschmiert, dann pelletiert und anschließend 30 Minuten lang bei 2515°F (1379°C) gesintert. Das gesinterte Produkt wurde dann zerdrückt, gemahlen und auf ein Pulver von 30×15 Mikrometer (30×10^{-6} auf 15×10^{-6} Meter) klassiert, das für Spritzpulveranwendungen geeignet ist.

[0018] Zwar zeigen einige der nachfolgenden Tabellen die Daten für die spezifische Zusammensetzung aus 80 Gew.% Wolframcarbidge und 20 Gew.% NISTELLE C, doch die Anmelderin betrachtet den Erfindungsumfang als breiter als das Gewichtsverhältnis von 80/20 zwischen WC und der auf Nickel basierenden Legierung. Der Wolframcarbidgebestandteil kann zwischen etwa 75 Gew.% und etwa 90 Gew.% und der Legierungsbestandteil auf Nickelbasis zwischen etwa 10 Gew.% und etwa 25 Gew.% des Spritzpulvers betragen.

[0019] Die Anmelderin erwartet weiterhin, dass andere Zusammensetzungen von auf Nickel basierenden Legierungen bei der Verwendung in der vorliegenden Erfindung zufriedenstellend sind. Diese Zusammensetzungen umfassen HASTELLOY C, das von Haynes International Inc. erhältlich ist und aus 17 Gew.% Cr; 0,1 Gew.% C; 17 Gew.% Mo; 6 Gew.% Fe; 5 Gew.% W and zum Rest Ni zusammengesetzt ist. Das von Teledyne Rodney Metals erhältliche HASTELLOY C ist aus 16–18 Gew.% Mo, 13–17,5 Gew.% Cr; 3,7–5,3 Gew.% W; 4,5–7 Gew.% Fe und zum Rest Ni zusammengesetzt, und das von Haynes International Inc erhältliche HASTELLOY C ist aus 0–0,12 Gew.% C; 16,5 Gew.% Cr; 17 Gew.% Mo; 5,5 Gew.% Fe; 0–2,5 Gew.% Co; 4,5 Gew.% W; 0–1 Gew.% Si, 0–1 Gew.% Mn und zum Rest Ni zusammengesetzt.

[0020] Somit besitzt die Erfindung einen Umfang, der ein Spritzpulver zur Anwendung als korrosionsbeständiger Hartschichtauftrag auf einem Substrat umfasst. Das Spritzpulver umfasst zwischen etwa 75 und etwa 90 Gew.% Wolframcarbidge und zwischen etwa 10 und etwa 25 Gew.% einer auf Nickel basierenden Legierung.

[0021] In den Beispielen ist das WC das herkömmliche Wolframcarbidge auf APT-Basis. Die Anmelderin betrachtet jedoch den Umfang der Erfindung so, dass er WC, einschließlich makrokristallines WC umfasst. Die auf Nickel basierende Legierung kann die folgenden Elementmengen aufweisen (zum Teil nicht erfindungsgemäß): Mo in einer Menge von zwischen etwa 16 bis etwa 30 Gew.% der Legierung; Fe in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 8 Gew.% der Legierung; C in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 0,12 Gew.% der Legierung; Cr in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 17, 5 Gew.% der Legierung; Mn in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 1 Gew.% der Legierung; Co in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 2,5 Gew.% der Legierung; Si in einer Menge von zwischen etwa 0 bis etwa 1 Gew.% der Legierung; W in einer Menge von zwischen 0 bis etwa 5,3 Gew.% der Legierung, wobei Nickel der Rest der auf Nickel basierenden Legierung ist.

BEISPIELE

[0022] Die folgenden Beispiele zeigen die hervorragenden Ergebnisse, die durch eine bestimmte Ausführungsform der Erfindung im Vergleich zu der Wolframcarbidge-Kobalt-Chrom-Legierung von Kennametal allein erreicht werden. Die Wolframcarbidge-Kobalt-Chrom-Legierung (die WC/Co/Cr genannt wird) von Kennametal ist das gesinterte Produkt aus einer Pulvermischung aus 80,8 Gew.% makrokristallinem Wolframcarbidge, 5,0 Gew.% Wolframmetallpulver, 4,0 Gew.% Chrommetallpulver und 10,2 Gew.% Kobaltmetallpulver. Die chemischen Eigenschaften dieser Legierung sind die folgenden:

| Element | Gehalt (Gew.%) min./max. |
|-------------|--------------------------|
| Kohlenstoff | 5,0/5,5 |
| Kobalt | 9,5/10,5 |
| Chrom | 3,5/4,5 |
| Eisen | maximal 0,4 |
| Wolfram | Rest |

[0023] Um die Korrosionsbeständigkeit des Hartschichtauftrags zu untersuchen, wurden die gesinterten Pellets der oben erörterten bestimmten Ausführungsform der Erfindung (d.h. 80 Gew.% Wolframcarbidge und 20 Gew.% NISTELLE C) in Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure untersucht. Die Grundmethodik ist nachfolgend beschrieben.

[0024] Als Proben wurden gesinterte Pellets der bestimmten Ausführungsform verwendet, die im Durchmesser eine Größe von zwischen etwa 3/8 bis 1/2 Zoll (0,95 bis 1,27 Zentimeter) besitzen. Jedes Pellet wurde gewogen und dann in seine entsprechende Säurelösung getaucht. Die Lösung wurde bei 75 °F gehalten.

[0025] In regelmäßigen Abständen wurde jedes Pellet aus der Lösung herausgenommen, mit Wasser gewaschen, für eine Stunde im Ofen getrocknet und gewogen, bevor es erneut in die gleiche Säurelösung getaucht wurde. Die Ergebnisse des Korrosionsversuchs der einen bestimmten Ausführungsform der Erfindung sind in den folgenden Tabellen I bis VI aufgeführt. Die Tabellen I, III und V zeigen das Gewicht jeder Probe, das zu Beginn und nach 5, 9, 15, 20, 26 (in den Tabellen I und III) und nach 33 und 40 Tagen während des Versuchs gemessen wurde.

Tabelle I

Korrosionsversuch für das 20%-Legierungspulver in HCl in Tagen

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 4,2555 | 4,2475 | 4,2425 | 4,2327 |
| 2 | 7,8396 | 7,8346 | 7,8290 | 7,8159 |
| 3 | 6,1194 | 6,1154 | 6,1119 | 6,1059 |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 1 | 4,2203 | 4,1968 | 4,1616 | 4,1156 |
| 2 | 7,8013 | 7,7751 | 7,7423 | 7,7037 |
| 3 | 6,0946 | 6,0858 | 6,0763 | 6,0623 |

Anmerkung: Probe 1 war 100% HCl. Probe 2 war 50 Volumenprozent HCl. Probe 3 war 25 Volumenprozent HCl. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle II

20%-Legierung in HCl

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | - | 0,19% | 0,31% | 0,54% |
| 2 | - | 0,06% | 0,14% | 0,30% |
| 3 | - | 0,07% | 0,12% | 0,22% |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 1 | 0,83% | 1,38% | 2,21% | 3,29% |
| 2 | 0,49% | 0,82% | 1,24% | 1,73% |
| 3 | 0,41% | 0,55% | 0,70% | 0,93% |

Tabelle III

Korrosionsversuch
für das 20%-Legierungspulver in H₂SO₄ in Tagen

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4 | 5,7296 | 5,7290 | 5,7278 | 5,7278 |
| 5 | 7,1821 | 7,1727 | 7,1688 | 7,1650 |
| 6 | 7,7931 | 7,7827 | 7,7760 | 7,7737 |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 4 | 5,7134 | 5,7126 | 5,7112 | 5,7108 |
| 5 | 7,1631 | 7,1620 | 7,1608 | 7,1607 |
| 6 | 7,7638 | 7,7590 | 7,7543 | 7,7522 |

Anmerkung: Probe 4 war 100% H₂SO₄. Probe 5 war 50% H₂SO₄. Probe 6 war 25% H₂SO₄. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle IV

20%-Legierung in H₂SO₄

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4 | - | 0,01% | 0,02% | 0,03% |
| 5 | - | 0,13% | 0,19% | 0,24% |
| 6 | - | 0,13% | 0,22% | 0,25% |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 4 | 0,28% | 0,30% | 0,32% | 0,33% |
| 5 | 0,26% | 0,28% | 0,30% | 0,30% |
| 6 | 0,38% | 0,44% | 0,50% | 0,52% |

Tabelle V

Korrosionsversuch
für das 20%-Legierungspulver in HNO₃ in Tagen

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
|--------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 7 | 6,0478 | 6,0478 | 6,0477 | 6,0477 | 6,0477 | 6,0477 |
| 8 | 7,7395 | 7,7326 | 7,7259 | 7,7259 | 7,7259 | 7,7259 |
| 9 | 7,1601 | 7,1601 | 7,1601 | 7,1601 | 7,1601 | 7,1601 |

Anmerkung: Probe 7 ist 100% HNO₃. Probe 8 ist 50% HNO₃. Probe 9 ist 25% HNO₃. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle VI

20%-Legierungspulver in HNO₃

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
|--------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 7 | | 0% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |
| 8 | | 0,09% | 0,18% | 0,18% | 0,18% | 0,18% |
| 9 | | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% | 0,00% |

[0026] Zum Vergleich wurden Pellets des WC/Co/Cr-Spritzpulvers (das zuvor beschriebene Wolframcarbidge-Kobalt-Chrom-Pulver von Kennametal) in ausgewählten Abständen bezüglich der Korrosionsbeständigkeit in verschiedenen Konzentrationen von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure untersucht. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen VII bis XII aufgeführt. Die Tabellen VII, IX und XI zeigen das Gewicht jeder Probe an bestimmten Tagen während des Versuchs. Die Tabellen VIII, X und XII zeigen den Gewichtsverlust im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht in Prozent und an ausgewählten Tagen während des Versuchs.

Tabelle VII

Korrosionsversuch für WC/Co/Cr in HCl

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 3,7275 | 3,7163 | 3,7054 | 3,6847 |
| 2 | 5,1036 | 5,0582 | 5,0435 | 5,0082 |
| 3 | 4,7165 | 4,6951 | 4,6722 | 4,6334 |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>40</u> | |
| 1 | 3,6628 | 3,6407 | 3,5439 | |
| 2 | 4,9633 | 4,9213 | 4,7820 | |
| 3 | 4,5944 | 4,5552 | 4,4805 | |

Anmerkung: Probe 1 wurde in 100% HCl untersucht. Probe 2 wurde in 50% HCl untersucht. Probe 3 wurde in 25% HCl untersucht. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle VIII

WC/Co/Cr in HCl

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> | <u>20</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 0,30% | 0,59% | 1,15% | 1,74% |
| 2 | 0,89% | 1,18% | 1,87% | 2,75% |
| 3 | 0,45% | 0,94% | 1,76% | 2,59% |
| <u>Probe</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> | |
| 1 | 2,33% | 3,84% | 4,93% | |
| 2 | 3,57% | 4,90% | 6,30% | |
| 3 | 3,42% | 4,15% | 5,00% | |

Tabelle IX

Korrosionsversuch von WC/Co/Cr in H₂SO₄ in Tagen

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4 | 4,1577 | 4,1568 | 4,1566 | 4,1557 |
| 5 | 8,8116 | 8,7882 | 8,7550 | 8,7206 |
| 6 | 9,6663 | 9,5527 | 9,4549 | 9,3891 |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>40</u> | |
| 4 | 4,1544 | 4,1527 | 4,1518 | |
| 5 | 8,6752 | 8,6304 | 8,6277 | |
| 6 | 9,3017 | 9,2264 | 9,1722 | |

Anmerkung: Probe 4 wurde in 100% H₂SO₄ untersucht. Probe 5 wurde in 50% H₂SO₄ untersucht. Probe 6 wurde in 25% H₂SO₄ untersucht. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle X

WC/Co/Cr in H₂SO₄

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4 | - | 0,02% | 0,03% | 0,05% |
| 5 | - | 0,27% | 0,64% | 1,03% |
| 6 | - | 1,18% | 2,19% | 2,87% |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 4 | 0,08% | 0,12% | 0,13% | 0,14% |
| 5 | 1,55% | 2,06% | 2,07% | 2,09% |
| 6 | 3,77% | 4,55% | 4,82% | 5,11% |

Tabelle XI

Korrosionsversuch für WC/Co/Cr-Legierung in HNO₃ in Tagen

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 7 | 3,9171 | 3,8767 | 3,8364 | 3,8328 |
| 8 | 3,4296 | 3,3992 | 3,3696 | 3,3634 |
| 9 | 3,4058 | 3,3746 | 3,3431 | 3,3425 |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 7 | 3,8297 | 3,8254 | 3,821 | 3,8113 |
| 8 | 3,3586 | 3,3481 | 3,3432 | 3,3325 |
| 9 | 3,3421 | 3,3421 | 3,3421 | 3,3421 |

Anmerkung: Probe 7 wurde in 100% HNO₃ untersucht. Probe 8 wurde in 50% HNO₃ untersucht. Probe 9 wurde in 25% HNO₃ untersucht. Die Maßeinheit für das Gewicht jeder Probe ist Gramm.

Tabelle XII

WC/Co/Cr-Legierung in HNO₃

Gewichtsverlust in Prozent und in Tagen im Vergleich zum ursprünglichen Gewicht

| <u>Probe</u> | <u>0</u> | <u>5</u> | <u>9</u> | <u>15</u> |
|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 7 | - | 1,03% | 2,06% | 2,15% |
| 8 | - | 0,89% | 1,75% | 1,93% |
| 9 | - | 0,92% | 1,84% | 1,86% |
| <u>Probe</u> | <u>20</u> | <u>26</u> | <u>33</u> | <u>40</u> |
| 7 | 2,23% | 2,34% | 2,45% | 2,70% |
| 8 | 2,07% | 2,38% | 2,52% | 2,83% |
| 9 | 1,87% | 1,87% | 1,87% | 1,87% |

Tabelle XIII

Vergleich der WC/Co/Cr-Legierung
mit der Legierung der Erfindung in HCl

| <u>Konzentration</u> | <u>Tage</u> | <u>WC/Co/Cr</u> | <u>Erfindung</u> |
|----------------------|-------------|-----------------|------------------|
| 100% | 5 | 0,30 | 0,19 |
| 100% | 20 | 1,74 | 0,83 |
| 100% | 40 | 4,93 | 3,29 |
| 50% | 5 | 0,89 | 0,06 |
| 50% | 20 | 2,75 | 0,49 |
| 50% | 40 | 6,30 | 1,73 |
| 25% | 5 | 0,45 | 0,07 |
| 25% | 20 | 2,59 | 0,41 |
| 25% | 40 | 5,00 | 0,93 |

[0027] Tabelle XIV vergleicht den Gewichtsverlust der WC/Co/Cr-Legierung mit der Erfindung in Schwefelsäure.

Tabelle XIV

Vergleich der WC/Co/Cr-Legierung
mit der Legierung der Erfindung in H₂SO₄

| <u>Konzentration</u> | <u>Tage</u> | <u>WC/Co/Cr</u> | <u>Erfindung</u> |
|----------------------|-------------|-----------------|------------------|
| 100 | 5 | 0,02 | 0,01 |
| 100 | 20 | 0,08 | 0,28 |
| 100 | 40 | 0,14 | 0,33 |
| 50 | 5 | 0,27 | 0,13 |
| 50 | 20 | 1,55 | 0,26 |
| 50 | 40 | 2,09 | 0,30 |
| 25 | 5 | 1,55 | 0,13 |
| 25 | 20 | 3,77 | 0,38 |
| 25 | 40 | 5,11 | 0,52 |

[0028] Tabelle XV vergleicht den Gewichtsverlust der WC/Co/Cr-Legierung mit der Erfindung in Salpetersäure.

Tabelle XV

Vergleich der WC/Co/Cr-Legierung
mit der Legierung der Erfindung in HNO₃

| <u>Konzentration</u> | <u>Tage</u> | <u>WC/Co/Cr</u> | <u>Erfindung</u> |
|----------------------|-------------|-----------------|------------------|
| 100 | 5 | 1,03 | 0,00 |
| 100 | 20 | 2,23 | 0,00 |
| 100 | 40 | 2,70 | 0,00 |
| 50 | 5 | 0,89 | 0,09 |
| 50 | 20 | 2,07 | 0,18 |
| 50 | 40 | 2,83 | 0,18 |
| 25 | 5 | 0,92 | 0,00 |
| 25 | 20 | 1,87 | 0,00 |
| 25 | 40 | 1,87 | 0,00 |

[0029] Die Versuche wurden durchgeführt, um die Abriebfestigkeitseigenschaften der Erfindung mit der Wolframcarbid-Kobalt-Chrom-Legierung von Kennametal zu vergleichen. Es wurden zwei spezifische Legierungen der Erfindung bezüglich der Abriebfestigkeit untersucht. Eine Legierung umfasste etwa 88 Gew.% des herkömmlichen, auf APT basierenden WC und etwa 12 Gew.% der NISTELLE C-Legierung von Stellite. Die andere Legierung umfasste etwa 80 Gew.% des herkömmlichen, auf APT basierenden WC und etwa 20 Gew.%

der NISTELLE C-Legierung von Stellite. Diese Versuche wurden gemäß dem ASTM B6-11-Verfahren durchgeführt, mit dem Unterschied, dass der Versuch bei 50 Umdrehungen statt 1000 Umdrehungen durchgeführt wurde. Die Proben wiesen gleichförmige Abscheidungen jedes Hartschichtauftrags mit einem niedrigen Porositätsgrad auf. Die Ergebnisse für die WC/Co/Cr-Legierung wurden auf 1,00 normiert, so dass die Ergebnisse für die 12%-Legierung (88 Gew.% WC und 12 Gew.% NISTELLE C von Stellite) und die 20%-Legierung (80 Gew.% WC und 20% NISTELLE C von Stellite) von den Ergebnissen für die WC/Co/Cr-Legierung abhängig sind. Die Ergebnisse sind nachfolgend in Tabelle XVI aufgeführt.

Tabelle XVI

| <u>Material</u> | <u>Verschleiß</u> | <u>Härte (R_c)</u> |
|-----------------|-------------------|------------------------------|
| WC/Co/Cr | 1,00 | 44,2 |
| 12%-Legierung | 0,67 | 46,8 |
| 20%-Legierung | 0,65 | 46,4 |

[0030] Wie zu sehen ist, besitzt jedes der spezifischen Beispiele eine bedeutend bessere Abriebfestigkeit als die herkömmliche WC/Co/Cr-Legierung. Weiterhin besitzt jedes der spezifischen Beispiele eine größere Härte als die herkömmliche WC/Co/Cr-Legierung.

[0031] Die Proben der 12%-Legierung (88 Gew.% WC und 12 Gew.% NISTELLE C) und der 20%-Legierung (80 Gew.% WC und 20 Gew.% NISTELLE C), die als Hartschichtauftrag auf einem Substrat aufgebracht wurden, wurden 90 Minuten lang bei einer Temperatur von etwa 1000°F (538°C) gehalten. Es konnte keine merkliche Oxidation beobachtet werden. Es kann somit festgestellt werden, dass die spezifischen Beispiele bei einer hohen Temperatur eine gute Beständigkeit gegen Oxidation besitzen.

[0032] Die Gesamtverbesserung der Abriebfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit, die die vorliegende Erfindung gegenüber der WC/Co/Cr-Legierung aufzeigt, ist bedeutungsvoll. Diese Verbesserung erhält noch mehr Bedeutung, wenn sie im Zusammenhang mit neueren Versuchsergebnissen von Hartschichtaufträgen gesehen wird, die von der University von Tulsa, Maschinenbaubereich, in Tulsa, Oklahoma, USA, im Herbst 1992 veröffentlicht wurden. Die konkrete Veröffentlichung ist Shadley, J.R., Rybicki, E., Han, W. und Greving, D., "Evaluations of Selected Thermal Spray Coatings for Oil and Gas Industry Applications", Thermal Spray Coating Research Center, Universität von Tulsa, 600 South College Avenue, Tulsa, Oklahoma 74104-3189, USA.

[0033] Der Tulsa-Bericht berichtet über die Ergebnisse von Versuchen bezüglich Erosion, Abrieb, Korrosion und Hafffestigkeit mehrerer Hartschichtauftragmaterialien. Eines der Hartschichtauftragmaterialien ist ein Wolframcarbid, das Co und Cr enthält und als Stellite JK-120 ausgewiesen ist. Die konkrete Zusammensetzung besteht aus 86 Gew.% WC, 10 Gew.% Co und 4 Gew.% Cr. Es stimmt zwar nicht exakt überein, doch das Stellite JK-120 besitzt einige Ähnlichkeiten mit der WC/Co/Cr-Legierung, mit der die Anmelderin die vorliegende Erfindung verglichen hat. Das Stellite JK-120, das mit Hilfe des HVOF-Verfahrens mit der Stellite Jet Kote II-Ausstattung auf einem Metall, das auf 1018-Stahl basiert, aufgebracht wurde, wies im Vergleich zu den anderen Legierungen, über die der Tulsa-Bericht berichtete, hervorragende Eigenschaften auf. Die vorliegende Erfindung wies gegenüber der WC/Co/Cr-Legierung hervorragende Korrosionsbeständigkeits- und Abriebfestigkeitseigenschaften auf. Es ist somit offensichtlich, dass die Anmelderin eine neue Spritzpulverlegierung bereitgestellt hat, die hervorragende Abriebfestigkeits- und Korrosionsbeständigkeitseigenschaften besitzt. Die vorliegende Erfindung besitzt bei hohen Temperaturen auch eine gute Beständigkeit gegen Oxidation.

Patentansprüche

1. Gesintertes Spritzpulver zur Anwendung als korrosionsbeständiger Hartschichtauftrag auf einem Substrat, mit
 WC in einer Menge von zwischen 75 und 90 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Mo in einer Menge von zwischen 1,6 und 4,5 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Fe in einer Menge von zwischen 0,4 und 1,43 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 C, mit Ausnahme von in WC gebundenem C, in einer Menge von zwischen 0 und 0,03 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Cr in einer Menge von zwischen 1,3 und 4,4 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Mn in einer Menge von zwischen 0 und 0,25 Gew.-% des gesinterten Pulvers;

Co in einer Menge von zwischen 0 und 0,63 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Si in einer Menge von zwischen 0 und 0,25 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einer Menge von zwischen 0,37 und 1,32 Gew.-% des gesinterten Pulvers; und
 zum Rest Nickel, wobei das Nickel in einem Anteil von zwischen 5,2 und 15,7 Gew.-% vorhanden ist.

2. Spritzpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einer Menge von zwischen 0,45 und 1,25 Gew.-%, das Mo in einer Menge von zwischen 1,7 und 4,25 Gew.-%, das Fe in einer Menge von zwischen 0,55 und 1,4 Gew.-%, das Cr in einer Menge von zwischen 1,6 bis 4,2 Gew.-%, das Co in einer Menge von zwischen 0 und 0,63 Gew.-% und das Nickel in einer Menge von zwischen 5,2 und 14,1 Gew.-% vorhanden ist.

3. Spritzpulver nach Anspruch 1, bei dem das Wolframcarbid in einem Anteil von 80 Gew.-%, das Mo in einem Anteil von zwischen 3,2 und 6 Gew.-%, das Fe in einem Anteil von zwischen 0,9 und 1,4 Gew.-%, das Cr in einem Anteil von zwischen 2,6 und 3,5 Gew.-%, das W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einem Anteil von zwischen 0,74 und 1,06 Gew.-% und zum Rest Nickel vorhanden ist, wobei wenigstens etwa 10,4 Gew.-% des Pulvers Nickel ist.

4. Spritzpulver nach Anspruch 1, bei dem das WC in einem Anteil von 88 Gew.-%, das Mo in einer Menge von zwischen 1,9 und 2,2 Gew.-%, das Fe in einer Menge von zwischen 0,48 und 0,69 Gew.-%, das Cr in einer Menge von zwischen 1,5 und 2,1 Gew.-%, das W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einer Menge von zwischen 0,44 und 0,64 Gew.-% und zum Rest Nickel vorhanden ist, wobei wenigstens 6,2 Gew.-% des Pulvers Nickel ist.

5. Einzelteil mit einer Oberfläche und einem Hartschichtauftrag auf der Oberfläche, wobei der Hartschichtauftrag aus einem gesinterten Sprühpulver gebildet ist und folgendes umfaßt:
 WC in einer Menge von zwischen 75 und 90 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Mo in einer Menge von zwischen 1,6 und 4,5 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Fe in einer Menge von zwischen 0,4 und 1,43 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 C, mit Ausnahme von in WC gebundenem C, in einer Menge von zwischen 0 und 0,03 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Cr in einer Menge von zwischen 1,3 und 4,4 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Mn in einer Menge von zwischen 0 und 0,25 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Co in einer Menge von zwischen 0 und 0,63 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 Si in einer Menge von zwischen 0 und 0,25 Gew.-% des gesinterten Pulvers;
 W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einer Menge von zwischen 0,37 und etwa 1,32 Gew.-% des gesinterten Pulvers; und
 zum Rest Nickel, wobei das Nickel in einer Menge von zwischen 5,2 und 15,7 Gew.-% vorhanden ist.

6. Teil nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das W, mit Ausnahme von in WC gebundenem W, in einer Menge von zwischen 0,45 und 1,25 Gew.-%, das Mo in einer Menge von zwischen 1,7 und 4,25 Gew.-%, das Fe in einer Menge von zwischen 0,55 und 1,4 Gew.-%, das Cr in einer Menge von zwischen 1,6 und 4,2 Gew.-%, das Co in einer Menge von zwischen 0 und 0,634 Gew.-% und das Nickel in einer Menge von zwischen 5,2 und 14,1 Gew.-% vorhanden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen