

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C23C 4/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/14630
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. April 1998 (09.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02207		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1997 (25.09.97)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 196 40 788.5 2. Oktober 1996 (02.10.96) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGER, Lutz-Michael [DE/DE]; Cunnersdorfer Strasse 12a, D-01189 Dresden (DE). NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Waldparkstrasse 11, D-01309 Dresden (DE). VUORISTO, Petri [FI/FI]; Hirvikatu 17C14, FIN-33240 Tampere (FI). MÄNTYLÄ, Tapani [FI/FI]; Kallenkuja 1, FIN-33710 Tampere (FI).			

(54) Title: COATING POWDER AND METHOD FOR ITS PRODUCTION**(54) Bezeichnung:** BESCHICHTUNGSPULVER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**(57) Abstract**

The invention relates to a coating powder and method for its production. Said powder can be used in many technical fields, specially in machine and vehicle construction and in chemical and petro-chemical installations. This coating powder has a hard-metal-like microstructure and consists of two cubic hard material phases, each of them representing a nucleus-external surface structure of a hard material particle. The hard material phase in the nucleus contains mostly Ti and C and the hard material phase in the external surface mostly Ti, a second metal and C, which are embedded in a binder phase containing at least one or more elements such as Ni, Co and Fe. According to the invention, said coating powder is characterized by the fact that no additional alloying element exists either in the hard material phase, in the binder phase or in both phases simultaneously. According to the invention, the coating powder is produced by crushing and mixing and homogenizing the individual hard materials and the metal powder in an aqueous suspension in a ball triturator, which are later on granulated, sintered and processed using a grinding technique.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungspulver und Verfahren zu seiner Herstellung. Sie ist auf vielen technischen Gebieten, insbesondere aber im Maschinenbau, Fahrzeugbau und in chemischen und petrochemischen Anlagen, anwendbar. Das Beschichtungspulver mit einer hartmetallähnlichen Mikrostruktur, bestehend aus zwei kubischen Hartstoffphasen, die jeweils eine Kern-Hülle-Struktur eines Hartstoffteilchens darstellen, wobei die Hartstoffphase im Kern zu einem überwiegenden Teil Ti und C und die Hartstoffphase in der Hülle zu einem überwiegenden Teil Ti, ein zweites Metall und C enthält, und diese in einer Binderphase aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe eingebettet sind, ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß entweder in den Hartstoffphasen oder in der Binderphase oder in beiden gleichzeitig wenigstens ein weiteres Legierungselement vorhanden ist. Es wird erfindungsgemäß hergestellt, indem die Einzelhartstoffe und die Metallpulver in einer wässrigen Suspension durch Mischmahlen in einer Kugelmühle gemischt und homogenisiert, anschließend granuliert, gesintert und mahltechnisch aufbereitet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschichtungspulver und Verfahren zu seiner Herstellung

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Beschichtungspulver für die Anwendung in verschiedenen Beschichtungstechnologien, wie beispielsweise den unterschiedlichen Varianten des thermischen Spritzens, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen. Mittels dieser Verfahren kann das erfindungsgemäße Beschichtungspulver auf verschiedene hochbeanspruchte Bauteile aufgetragen werden, die den verschiedensten Beanspruchungen, wie zum Beispiel abrasivem und erosivem Verschleiß, Korrosion und hohen Temperaturen oder unterschiedlichsten Kombinationen dieser Beanspruchungen ausgesetzt sind, und die in den unterschiedlichsten Gebieten der Technik ihre Anwendung finden. Anwendungsbeispiele sind beschichtete Bauteile im Fahrzeugbau, im Maschinenbau, in chemischen und petrochemischen Anlagen, und vielen anderen Wirtschaftszweigen.

Verschiedene hartmetallähnliche Beschichtungspulver finden breite Anwendung in der Technik. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß ein carbidischer Hartstoff wie WC oder Cr₃C₂ in eine duktile Bindermatrix eingebettet sind. Die wichtigsten Systeme für Beschichtungen sind WC-Co und Cr₃C₂-NiCr. Dabei weist WC-Co eine sehr hohe Verschleißfestigkeit auf. Der Einsatz bei erhöhter Temperatur (bis maximal 450°C) und gleichzeitiger chemischer Belastung ist begrenzt. Man hat versucht durch Verwendung anderer Binder wie Ni und Legierung mit Chrom insbesondere die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, was aufgrund der geringen Legierbarkeit des Systems nur begrenzt möglich ist. Cr₃C₂-NiCr kann dagegen gut bei höheren Temperaturen (bis 750-800°C) und korrosiver Belastung eingesetzt werden. Jedoch ist die Verschleißfestigkeit des Systems geringer als die von WC-Co.

Aufgrund seiner hohen Härte, geringen Dichte und guten Verfügbarkeit wurden in der Vergangenheit immer wieder Versuche unternommen einen hartmetallähnlichen pulverförmigen Beschichtungswerkstoff auf der Basis von kubischen Ti-

Hartstoffphasen [TiC oder Ti(C,N)] zu entwickeln, aus denen mit gängigen Beschichtungstechnologien, insbesondere den Technologien, die der Verfahrensgruppe des thermischen Spritzens zugeordnet werden, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen, Schichten erzeugt werden können, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

In DD 224 057 wird ein Beschichtungspulver auf der Basis von TiC beschrieben, welches neben mindestens einem der Metalle Ni, Co, Cr, W sowie B und/oder Si noch Mo oder Mo₂C und freien Kohlenstoff enthält. Dabei können einzelne Komponenten, wie Mo₂C, an das TiC gebunden sein. Dadurch, daß kein Verbundpulver mit einer hartmetallähnlichen Mikrostruktur vorliegt und die einzelnen Pulverkomponenten sehr grob sind, können keine hochverschleißfesten Schichten erzeugt werden.

In DE 41 34 144 wird ein carbidisches Spritzpulver, welches durch Umhüllen mit aktivem Kohlenstoff den Kern vor Oxidationserscheinungen schützen soll, beschrieben. Als zu umhüllende Spritzpulver werden dort in einer Matrix aus Metallen der Gruppe Eisen, Nickel und Cobalt auch Titancarbid und Titancarbonitrid erwähnt.

Mehrere Patentschriften beschreiben Verfahren zur Herstellung von hartmetallähnlichen Schichten mit TiC als Hartstoffphase bzw. beschichtete Bauteile. WO 87/04732 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer verschleißfesten Schicht, aus einem pulverförmigen Werkstoff der 10-50 Masse-% TiC und einer Fe- und/oder Ni-Legierung oder eine Co-Legierung enthält. Der Anteil der Hartstoffphase ist bei diesen Zusammensetzungen zu gering, um die Verschleißfestigkeit entscheidend zu steigern.

Die US-Patentschrift 4.233.072 verwendet mechanische Mischungen der Zusammensetzung 60-85% Mo, 10-30% einer NiCr-Legierung und 5-20% TiC für die Beschichtung von Kolbenringen. Neben den Nachteilen durch die mechanische Mischung ist auch der Hartstoffanteil ausgesprochen gering.

S.Economou et al. (Wear, Vol. 185, 1995, p.93-110) beschreiben mehrere Legierungsvarianten von hartmetallähnlichen Beschichtungspulvern mit TiC, TaC oder (Ti,Ta)C als Hartstoffphase sowie NiCrMo bzw. Mo als Binderphasen. Der Anteil der carbidischen Hartstoffe betrug jeweils 60 Vol.-%. Die Herstellung dieser Beschichtungspulver erfolgte aus den jeweiligen Einzelhartstoffen, einem NiCr-Legierungspulver und metallischem Molybdän über Agglomeration (in Auswertung von REM-Aufnahmen muß hier ein Sprühtrocknungsprozeß angenommen werden) und sintern bei 1200°C/6 h unter Argon. Aus röntgenographischen Untersuchungen für das am höchsten legierte (Ti,Ta)C-NiCrMo Beschichtungspulver geht hervor, daß

Molybdän nach dem Sintern noch als Phase nachweisbar war. Die Gründicthe der sprühgetrockneten Granalien und/oder die Sintertemperatur waren daher zu gering, um das Molybdän vollständig mit den anderen Komponenten der Binderphase zu lösen bzw. eine Mo-haltige Hartstoffphase zu bilden. Der Korngrößenbereich dieser Beschichtungspulver betrug 25-90 µm bzw. 20-75 µm. Nichts destoweniger wurden im Vergleich der untersuchten Schichtsysteme untereinander die besten Schichten mit der Legierungsvariante (Ti,Ta)C-NiCrMo erhalten. Schichten unter Verwendung nur von TiC als Hartstoffphase zeigten schlechtere Verschleißeigenschaften.

EP 0 425 464 beschreibt eine Walze für die Papierherstellung, die mit mehreren Schichten versehen ist. Die oberste Schicht stellt eine hartmetallähnliche Schicht dar, deren Hartstoffphase aus Wolfram-, Chrom-, Titan-, Niob- oder Borcarbiden oder aus einer Mischung derselben besteht, und deren metallische Binderphase Ni, Co oder Fe oder deren Legierungen mit Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE legiert sein können. Der Gehalt der Hartstoffphase kann bis 96% betragen. Durch die ungenügende mikrostrukturelle Ausbildung im Beschichtungspulver zeigen damit beschichtete Substrate ein schlechtes Verschleißverhalten, so daß das Anwendungsgebiet einer derartigen Schicht auf diesen speziellen Anwendungsfall begrenzt bleibt.

M.Yu.Zashlyapin et al. (Sashchitnye pokrytiya na metallakh, Band 20, 1986, p. 52-55) beschreiben Beschichtungspulver mit TiCN als Hartstoffphase und Bindern bestehend aus 75% Masse-% Ni und 25% Masse-% Mo, welche im Kompositpulver mit 35-65 Masse-% enthalten sind. Das entspricht 65-78 Vol.-% Hartstoffphase im Beschichtungspulver. Nach den Resultaten der Röntgenphasenanalysen bestehen die gesinterten Spritzpulver aus TiCN und einer festen Lösung von TiCN und Mo in der Nickelmatrix. Durch die Verwendung von Mo als Ausgangsstoff und den damit verbundenem geringen Gehalt an Nichtmetallen ist dieses Pulver oxidationsanfällig und damit beschichtete Substrate zeigen ein schlechtes Verschleißverhalten.

P.Vuoristo et al. (TS'96: Vorträge und Posterbeiträge der Thermischen Spritzkonferenz '96, 6.-8.März 1996, Essen, Herausgeber: E.Lugscheider, DVS-Berichte Band 175, Düsseldorf, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1996, S.58-60) beschreiben Beschichtungspulver mit (Ti,Mo)C als Hartstoffphase und NiCo in der Binderphase. Der Gehalt an carbidischen Hartstoffen in den Beschichtungspulvern betrug 72 Vol.-% bzw. 80 Vol.-%. Diese Materialien zeigen Kern-Hülle Strukturen der Hartstoffphasen, die Hartstoffphase im Kern ist ein TiC, die in der Hülle ein (Ti,Mo)C_{1-x}. Der Gehalt an Molybdän ist nicht spezifiziert. Die aus diesen Beschichtungspulvern hergestellten Schichten sind zwar besser als jene, die aus TiC-haltigen Beschichtungspulvern des früheren Standes der Technik erzeugt wurden, aber noch nicht so entscheidend verbessert (z.B. im abrasiven Verschleiß), daß diese

Schichten gegenüber anderen Hartmetallsystemen ausreichend überlegen und konkurrenzfähig sind.

Es ist nunmehr Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungspulver auf der Basis kubischer Hartstoffphasen mit Titan als metallischer Hauptkomponente anzugeben, das durch einfach durchzuführende legierungstechnische Maßnahmen die im Stand der Technik beschriebenen Beschichtungspulver entscheidend verbessert, so daß mit gängigen Beschichtungstechnologien konkurrenzfähige oder den anderen Hartmetallsystemen überlegene Schichten erzeugt werden können.

Mit diesem erfindungsgemäß vorzuschlagenden hartmetallähnlichen Beschichtungspulver soll demgemäß erreicht werden, daß durch übliche Beschichtungstechnologien hartmetallähnliche, extrem widerstandsfähige Schichten auf hochbeanspruchten Bauteilen erzeugt werden können, die gegenüber bekannten technischen Lösungen verbesserte Eigenschaftskombinationen wie hohe Verschleißfestigkeit bei hoher Temperatur, hohe Verschleißfestigkeit bei gleichzeitiger hoher korrosiver Belastung, niedriger Reibungskoeffizient bei hoher Temperatur, aufweisen und die durch Variation der Zusammensetzung leicht auf unterschiedliche Beanspruchungsprofile angepaßt werden können.

Es ist gleichzeitig Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung dieser Spritzpulver anzugeben.

Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben betreffend das Beschichtungspulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, und betreffend das Verfahren zu Herstellung dieses Pulvers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche von 20 bis 22 gelöst.

Das erfindungsgemäße Beschichtungspulver ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine hartmetallähnliche Mikrostruktur aufweist. Dabei sind mindestens zwei kubische Hartstoffphasen, die eine Kern-Hülle-Struktur besitzen und ein Hartstoffkorn bilden, in einer metallischen Bindermatrix aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe eingebettet. Besagte Kern-Hülle-Struktur bildet sich durch metallurgische Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge während des Sinterprozesses bei der Beschichtungspulverherstellung. Aufgabe der Hartstoffphase in der Hülle ist es, insbesondere die mangelhafte Benetzung des reinen Hartstoffes TiC mit den üblichen Bindemetallen Ni, Co und Fe bzw. ihren Legierungen zu verbessern. Als besonders geeignet erweisen sich hierfür die Metalle Mo und W, die insbesondere in Form ihrer Carbide Mo₂C oder WC als Ausgangspulver bei der Beschichtungspulverherstellung zugesetzt werden. Während des Sinterprozesses lösen sich diese Carbide gegenüber TiC bevorzugt im Binder und scheiden sich in der Abkühlphase des Sinterprozesses als Mischcarbide

(Ti,Mo) C_{1-x} oder (Ti,W) C_{1-x} als Hülle um nicht gelöste TiC-Körner wieder ab. Damit entstehen im Beschichtungspulver von Zusammensetzungen [z.B. (Ti,Mo) $C-NiCo$] und Strukturen wie sie bereits, wie oben im Stand der Technik ausführlich dargelegt, von P.Vuoristo et al. (TS'96: Vorträge und Posterbeiträge der Thermischen Spritzkonferenz '96, 6.-8.März 1996, Essen, Herausgeber: E. Lugscheider, DVS-Berichte Band 175, Düsseldorf, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1996, S.58-60) beschrieben worden sind. Bei metallographischer Präparation (Querschliffe) der Beschichtungspulver sind deren Mikrostrukturen gegenüber denen pulvemetallurgisch hergestellter Sinterkörper analoger Zusammensetzung weitgehend identisch. Jedoch hat es sich erwiesen, daß ein derartiger Legierungsgrad (zweiphasige, kubische Hartstoffpartikel mit Kern-Hülle-Struktur in einer Bindermetallmatrix aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe) für technische Anwendungen in der Regel unzureichend ist und erfindungsgemäß dieser Mangel beseitigt werden kann, wenn wenigstens ein weiteres Legierungselement hinzugefügt wird.

Vorteilhafterweise wird als weiteres Legierungselement Stickstoff hinzulegiert. Dies erreicht man, indem man das Titancarbid, welches als Ausgangsmaterial zur Beschichtungspulverherstellung verwendet wird, ganz oder teilweise durch Titancarbonitrid ersetzt. Aus den Entwicklungen für Schneidwerkstoffe ist bekannt, daß sich durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes insbesondere der Mo und/oder W-Gehalt in der Binderphase erhöhen läßt (P.Ettmayer et al., Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, 1995, No. 6, Vol.13, p.343-351). Durch die bekannte Tatsache, daß aus Carbonitriden bei erhöhten Temperaturen, wie sie auch beim thermischen Spritzen auftreten, Stickstoff freigesetzt wird, ist auf die Anwendung von Stickstoff in kommerziellen hartmetallähnlichen Beschichtungspulvern bis jetzt verzichtet worden. Es hat sich aber gezeigt, daß durch die erfindungsgemäß mikrostrukturelle Ausbildung des Beschichtungspulvers die Hartstoffphasen vor Stickstoffverlusten beim Spritzprozeß geschützt sind. Der Einsatz von stickstoffhaltigen Beschichtungspulvern ist besonders dann vorteilhaft, wenn aus diesen Schichten erzeugt werden, die einen niedrigen Reibungskoeffizienten aufweisen müssen. Die Elemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr sind ebenfalls erfindungsgemäß weitere Legierungselemente. Diese können sowohl allein als auch zusammen mit Stickstoff verwendet werden. Legierungselemente wie z.B. Al, B und weitere sind ebenfalls in besonderen Anwendungsfällen vorteilhaft.

Es ist von besonderem Vorteil, wenn metallische Legierungselemente in der Form von Carbiden bei der Herstellung der Beschichtungspulver eingebracht werden. Dies gilt für die Legierungselemente Mo und W ebenso wie für die anderen metallischen Legierungselemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, und dies sowohl für stickstofffreie als auch stickstoffhaltige erfindungsgemäß Zusammensetzungen der Beschichtungspulver. Dies kann dazu führen, daß nach dem Sinterprozeß neben den

die Kern-Hülle-Struktur bildende kubischen Hartstoffphasen separat vorliegende, weitere auch nicht kubische Hartstoffphasen nachweisbar sind. Das tritt ein, wenn die Lösungsgrenzen für diese Hartstoffe in den die Kern-Hülle-Struktur bildenden kubischen Hartstoffphasen überschritten werden. Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C und Mo_2C können z.B. so nach dem Sinterprozeß durch Röntgenphasenanalyse noch nachweisbar sein. Das orthorhombische Cr_3C_2 wird z.B. nach dem Sintern ab einer bestimmten Menge durch Röntgenphasenanalyse noch nachgewiesen. Manche Beschichtungsprozesse, wie z.B. das Plasmaspritzen an Luft, das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und das Detonationsspritzen führen zur teilweisen Oxidation hartmetallähnlicher Beschichtungspulver. Es ist bekannt, daß die carbidischen Hartstoffe Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C und Mo_2C derart oxidieren, daß unter Freisetzung von freiem Kohlenstoff ein niederes Carbid des Metalls - wenn dies stabil ist - und dann das Metall selbst gebildet werden (R.F.Voitovich, Okislenie karbidov i nitridov, Kiev, Naukova dumka, 1981). Dieses sich bildende Metall ist in der Lage den metallischen Binder weiter zu legieren. Damit wird gleichzeitig erreicht, daß sowohl der Legierungszustand des Binders positiv beeinflußt wird, als auch der Sauerstoffgehalt in der Schicht verringert wird. Beispielsweise erhöht das durch Oxidation des Cr_3C_2 sich bildende Chrom die Korrosionsbeständigkeit des Binders erheblich. Es ist gleichzeitig von Bedeutung, daß alle eingesetzten carbidischen und carbonitridischen Ausgangsstoffe zur Beschichtungspulverherstellung einen geringen Sauerstoffgehalt aufweisen.

Bei der Verwendung von Einzelhartstoffen zur Beschichtungspulverherstellung, wie z.B. TiC, Ti(C,N), Mo_2C oder WC, befinden sich praktisch außer Ti keine weiteren Metalle wie Mo, W, Ta und Nb in der Hartstoffphase im Kern. Neben den Einzelhartstoffen können auch vorgebildete Carbide und Carbonitride, wie z.B. $(\text{Ti},\text{Mo})\text{C}$, $(\text{Ti},\text{W})\text{C}$ oder $(\text{Ti},\text{W})(\text{C},\text{N})$ verwendet werden. Eine solche Vorgehensweise hat zur Folge, daß, wie aus der Entwicklung von Schneidwerkstoffen bekannt (P.Ettmayer et al., Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, 1995, No. 6, Vol.13, p.343-351), die im Kern befindliche Hartstoffphase neben Titan auch noch andere Metalle enthält. Eine solche Verteilung der Legierungselemente ist ebenfalls im Sinne der vorliegenden Erfindung. In besonderem Maße betrifft dies auch den Einsatz von Ti(C,N) als Ausgangsstoff. Es ist bekannt, daß es im Kern der Hartstoffpartikel zur Anreicherung von Stickstoff kommt, während in den Hüllen der Stickstoffgehalt geringer ist, aber eine Anreicherung von Mo oder W zu beobachten ist (P.Ettmayer, H.Kolaska, Metall, 1989, Band 43, Heft 8, S.742-749). Dies bedeutet erfindungsgemäß, daß der Gehalt von Titan und Kohlenstoff in den Kernen der Hartstoffe > 60 Atom-% beträgt, und gleichzeitig in den Hüllen der Gehalt von Titan, des zweiten Metalls und Kohlenstoff > 50 Atom-% beträgt. In der Regel liegen diese Werte deutlich über den angegebenen Grenzwerten. In besonderen Legierungsvarianten können auch mehrere Hüllenphasen nachweisbar sein.

Prinzipiell kann das Volumenverhältnis zwischen den Hartstoffphasen und der Binderphase im erfindungsgemäßen Beschichtungspulver in weiten Grenzen variiert werden, eine genügend hohe Verschleißfestigkeit der Schichten wird aber nur erreicht, wenn der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, > 60 Vol.-% beträgt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungspulver können sowohl Einzelhartstoffe, wie z.B. TiC, TiN, Ti(C,N), Mo₂C, WC, und Cr₃C₂, zum Einsatz kommen, aber auch komplexe Hartstoffe wie (Ti,Mo)C und (W,Ti)C, verwendet werden. Bevorzugt werden aber Einzelhartstoffe verwendet. Der Kohlenstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffe liegt dabei im Bereich von 4 bis 21 Masse-%, der Stickstoffgehalt beträgt maximal 17 Masse-%. Bei Einsatz von TiC oder Ti(C,N) entspricht dies allen Zusammensetzungen der lückenlosen Mischkristalle von TiC bis in etwa TiC_{0,3}N_{0,7}. Im entsprechenden Verhältnis können auch jeweils TiC und TiN als Ausgangsstoffe verwendet werden. Bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C,N) und auf den Gesamthartstoffanteil der Beschichtungspulver beträgt der Volumenanteil dieser titanhaltigen Hartstoffe 50-95 Vol.-%, vorzugsweise 60-85 Vol.-%. Im Falle der Verwendung einer dritten Hartstoffphase beträgt deren Anteil maximal 35 Vol.-%, vorzugsweise maximal 25 Vol.-%. Der Anteil der zweiten, für die Ausbildung der Kern-Hülle-Struktur verantwortlichen Hartstoffphase ergibt sich aus den jeweiligen Differenzen.

Die Legierungselemente, wie beispielsweise W, Mo, Cr, werden vorzugsweise als Carbide hinzugegeben und können sich während des Sinterprozesses bei der Beschichtungspulverherstellung sowohl in den kubischen Hartstoffphasen und teilweise in der Binderphase auflösen.

Die das Beschichtungspulver kennzeichnende Kern-Hülle-Struktur der kubischen Hartstoffphasen wird auf die Schicht übertragen und ist in dieser nachweisbar. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungspulver besteht darin, daß diese mit den verschiedensten Prozeßvarianten des thermischen Spritzen nahezu gleich gut verarbeitet werden können.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es gelungen, Beschichtungspulver auf der Basis des Hartstoffes TiC herzustellen, mit deren Hilfe mit gängigen Beschichtungstechnologien, insbesondere den Technologien, die der Verfahrensgruppe des thermischen Spritzens zugeordnet werden, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen, konkurrenzfähige oder gar den anderen Hartmetallsystemen überlegene Schichten erzeugt werden können. Dies war trotz aller

Bemühungen nach dem Stand der Technik bisher nicht möglich und hat zu Vorbehalten der Fachwelt derart geführt, daß zum Beispiel angegeben wird, daß "TiC nicht zuletzt wegen der Oxidationsneigung und den dadurch resultierenden Schichteigenschaften, die nur durch erhebliche Vorkehrungen umgangen werden können" nur eine geringe Bedeutung hat (J.Beczkowiak et al., Schweißen und Schneiden, 1996, Band 48, Heft 2, S.132-136).

Das erfindungsgemäße Beschichtungspulver kann durch unterschiedliche Beschichtungspulverherstellungstechnologien, die als wichtigsten technologischen Schritt einen Sinterprozeß beinhalten, wie z.B. Sintern und Brechen, erzeugt werden. Mit der Technologie des Sintern und Brechens werden jedoch Beschichtungspulverteilchen unregelmäßiger Morphologie hergestellt. Für die Verarbeitung von Beschichtungspulvern hat sich gezeigt, daß sich eine kugelige Morphologie, die die Fließfähigkeit des Pulvers erhöht, besonders günstig auswirkt. Daher wird als bevorzugte Technologie zur Herstellung der erfindungsgemäßen Spritzpulver das Agglomrieren und Sintern eingesetzt. Für das Agglomrieren wird vorteilhafterweise ein Sprühtrocknungsprozeß verwendet. Die Sprühtrocknungsparameter sind so zu wählen, daß Granalien mit einer hohen Gründichte entstehen, die durch einen einfachen Sinterprozeß verdichtet werden, bei dem sich die Kern-Hülle-Struktur der Hartstoffphasen in der Bindermatrix ausbilden kann. Die hohe Gründichte der Sprühtrocknungsgranalien ist weiterhin dafür von Bedeutung, daß das Zusammensintern einzelner Granalien auf ein Minimum beschränkt bleibt. Durch die Sinterung kommt es zu einer Veränderung der phasenmäßigen Zusammensetzung in den Beschichtungspulvern durch die metallurgischen Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge, die Veränderungen der elementaren Zusammensetzungen sind unbedeutend. Die Größe der Hartstoffteilchen mit Kern-Hülle-Struktur im gesinterten Beschichtungspulver beträgt $<10 \mu\text{m}$, vorzugsweise aber $<5 \mu\text{m}$. Nach dem Sintern wird das leicht zusammengesinterte Beschichtungspulver durch einen schonenden Mahlprozeß aufbereitet und anschließend entsprechend den Anforderungen für seine Anwendung in einer der genannten Beschichtungstechnologien fraktioniert.

Die Korngröße des erfindungsgemäßen Beschichtungspulvers muß den Anforderungen der jeweiligen Beschichtungstechnologie angepaßt werden, sie kann daher in einem weiten Bereich von $10\text{--}250 \mu\text{m}$ liegen.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

59,6 Masse-% $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, 12,0 Masse-% Mo_2C und 28,4 Masse-% Ni, damit entsprechend 80,4 Vol.-% Hartstoffanteil und 19,6 Vol.-% Binderanteil, werden trocken vorgemischt, in Wasser dispergiert und anschließend in einem Rollenstuhl in

Edelstahlbehältern mit Hartmetallkugeln innig gemischt. Dabei wird die Suspension mit 1,5 Mass.-% eines angepaßten Binders aus Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol versetzt und anschließend durch Sprühtrocknung Granalien in einer kugeligen Form hergestellt. Das Austreiben des Binders erfolgt zusammen mit der Sinterung in einer einstufigen Temperung. Das Entbinden und die Temperung erfolgen in flachen Graphittiegeln unter Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min bis 600°C und 10 K/min bis zur Sintertemperatur bei 1320°C an die sich eine isotherme Haltezeit von 30 min anschließt. Bild 1 zeigt den metallographischen Querschliff eines Beschichtungspulverteilchens mit 3000facher Vergrößerung. Die Korn-Hülle-Struktur der Hartstoffteilchen ist deutlich zu erkennen. Die gesinterten Pulver werden einer schonenden Mahlung unterzogen und danach entsprechend den Erfordernissen zur Anwendung in den verschiedenen Beschichtungstechnologien fraktioniert. Für die Anwendung beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder Detonationsspritzen beträgt die bevorzugte Korngröße 20-45 µm. Der d10 lag bei diesem Pulver bei 20 µm, der d90 bei 42 µm.

Das Pulver mit der Korngröße 20-45 µm wurde mit einer Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) mit einem Lauf mit einer Länge von 660 mm und 21 mm Durchmesser zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Dabei wurden die für dieses Material optimierten Spritzbedingungen verwendet. Der Spritzabstand betrug 120 mm bei einer Detonationsrate von 6,6 Detonationen/s. Es wurde ein Acetylen/Sauerstoffgemisch im Volumenverhältnis von 1,0 verwendet. Diese Schichten wurden einem Abrasionstest nach US-Standard ASTM G 65-85 ohne korrosive Belastung unterzogen. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 110 mg. Für den Vergleich mit Standardwerkstoffen muß dieser aufgrund der Dichteunterschiede in mm³ umgerechnet werden und betrug 16,5 mm³. Bei Versuchen mit den Standardwerkstoffen WC-12%Co und Cr₃C₂-25%NiCr betragen die Volumenverluste entsprechend 7,0 mm³ und 15,9 mm³. Diese Werkstoffe wurden mit den für sie optimalen Parametern gespritzt, d.h. die Volumenverhältnis des Acetylen/Sauerstoffgemischs betragen jeweils 1,3.

Ausführungsbeispiel 2

Aus 59,6 Masse-% TiC, 12,0 Masse-% Mo₂C, 8,5 Masse-% Cr₃C₂ und 19,9% Masse-% Ni, damit entsprechend 86,8 Vol.-% Hartstoffanteil und 13,2 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Bild 2 zeigt den metallographischen Querschliff durch mehrere Beschichtungspulverteilchen mit 700facher Vergrößerung. Die Mikrostruktur eines dieser Beschichtungspulverteilchen wird mit 8000facher Vergrößerung in Bild 3 gezeigt. Der Anteil der hellen Binderphase ist wesentlich geringer als im Beschichtungspulver nach Ausführungsbeispiel 1. Neben Hartstoffteilchen mit Kern-

Hülle-Struktur sind weitere Teilchen einer dritten carbidischen Hartstoffphase zu erkennen. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls ein Korngrößenbereich von 20-45 µm verwendet. Die Morphologie dieses erfindungsgemäßen Spritzpulvers ist in Bild 4 gezeigt. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 68 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 10,6 mm³.

Ausführungsbeispiel 3

Aus 59,6 Masse-% TiC_{0,7}N_{0,3}, 12,0 Masse-% Mo₂C, 8,5 Masse-% Cr₃C₂ und 19,9 Masse-% Ni, damit entsprechend 86,5 Vol.-% Hartstoffanteil und 13,5 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Die Mikrostruktur dieses Beschichtungspulvers entspricht demjenigen in Ausführungsbeispiel 2. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls Korngröße 20-45 µm verwendet. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 58 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 8,9 mm³.

Ausführungsbeispiel 4

Aus 56,5 Masse-% TiC, 12,0 Masse-% Mo₂C, 3,0 Masse-% NbC und 28,5% Masse-% Ni, damit entsprechend 80,4 Vol.-% Hartstoffanteil und 19,6 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Die Mikrostruktur dieses Beschichtungspulvers entspricht demjenigen in Ausführungsbeispiel 2. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls Korngröße 20-45 µm verwendet. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 80 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 12,1 mm³.

Ausführungsbeispiel 5

Ein Beschichtungspulver aus Ausführungsbeispiel 1 wurde mit einer PT A-3000S Plamaspritzanlage mit einem F4 Brenner an der Atmosphäre ebenfalls auf für den Abrasionstest geeignete Stahlsubstrate aufgebracht. Hierzu wurde ein Ar/H₂-Plasma (beste Ergebnisse bei 45l/min Ar und 14 l/min H₂) mit einer Plasmaleistung 38 kW verwendet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 100 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 16,4 mm³.

Bei Versuchen auf der gleichen Anlage mit den Standardwerkstoffen WC-12%Co und Cr₃C₂-25%NiCr betrugen die Volumenverluste entsprechend entsprechend 10,8 mm³ und 20,3 mm³. Diese Werkstoffe wurden mit den für sie optimalen Parametern gespritzt, d.h. unter Verwendung eines Ar/He-Plasmas (Ar: 60 l/min, He 120 l/min, 44 kW Plasmaleistung, 110 mm Spritzabstand).

Ausführungsbeispiel 6

Ein Beschichtungspulver aus Ausführungsbeispiel 1 durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit einer PT CDS Spritzanlage mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff (600 l/min) und Sauerstoff (300 l/min) bei 200 mm Spritzabstand ebenfalls auf für den Abrasionstest geeignete Stahlsubstrate aufgebracht. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 94 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 15,4 mm³.

Patentansprüche

1. Beschichtungspulver mit einer hartmetallähnlichen Mikrostruktur, bestehend aus zwei kubischen Hartstoffphasen, die jeweils eine Kern-Hülle-Struktur eines Hartstoffteilchens darstellen, wobei die Hartstoffphase im Kern zu einem überwiegenden Teil Ti und C und die Hartstoffphase in der Hülle zu einem überwiegenden Teil Ti, ein zweites Metall und C enthält, und diese in einer Binderphase aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe eingebettet sind, dadurch gekennzeichnet, daß entweder in den Hartstoffphasen oder in der Binderphase oder in beiden gleichzeitig wenigstens ein weiteres Legierungselement vorhanden ist.
2. Beschichtungspulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kubische Hartstoffphase in der Hülle als zweites Metall Mo oder W enthält.
3. Beschichtungspulver nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Legierungselemente N und/oder wenigstens eins der Elemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr sind.
4. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Binderphase zusätzlich durch W und/oder Mo legiert ist, eins oder beide Elemente aber gleichzeitig in der die Hülle bildende kubischen Hartstoffphase enthalten sind.
5. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in der metallischen Binderphase wenigstens eine dritte carbidische Hartstoffphase eingebettet ist, die sich während des Spritzprozesses unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre unter Kohlenstoffverlust zersetzt und deren metallische Komponente die anderen Hartstoffphasen und/oder die Binderphase legiert oder durch die schnelle Abkühlung als Carbid im Binder gelöst verbleibt.
6. Beschichtungspulver nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte oder jede weitere carbidische Phase ein kubisches oder anderes Kristallgitter aufweist.

7. Beschichtungspulver nach den Ansprüchen 5 oder 6, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t, daß es sich bei den carbidischen Phasen um Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C und Mo_2C handelt.
8. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüchen 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, > 60 Vol.-% beträgt.
9. Beschichtungspulver nach Anspruch 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, im Bereich 70-95 Vol.-% beträgt.
10. Beschichtungspulver nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, im Bereich 80-95 Vol.-% beträgt.
11. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Kohlenstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffe 4-22 Masse-% und der Stickstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffe maximal 17% Masse-%, bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C,N) bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, betragen.
12. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der titanhaltigen Hartstoffe bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C,N), bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil, 50-95 Vol.-% beträgt.
13. Beschichtungspulver nach Anspruch 12, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der titanhaltigen Hartstoffe bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C,N), bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil, 60-90 Vol.-% beträgt.
14. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der dritten carbidischen Hartstoffphase, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil, maximal 35 Vol.-% beträgt.
15. Beschichtungspulver nach Anspruch 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Volumenanteil der dritten carbidischen Hartstoffphase, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil, maximal 25 Vol.-% beträgt.

16. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 10-250 µm liegt.
17. Beschichtungspulver nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 20-90 µm liegt.
18. Beschichtungspulver nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 20-45 µm liegt.
19. Beschichtungspulver nach Anspruch 16, 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die gesinterten Teilchen eine kugelige Morphologie aufweisen.
20. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Einzelhartstoffe und die Metallpulver in einer wässrigen Suspension durch Mischmahlen in einer Kugelmühle gemischt und homogenisiert, anschließend granuliert, gesintert und mahltechnisch aufbereitet werden.
21. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulierung durch Sprühtrocknung erfolgt.
22. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei Temperaturen erfolgt, bei denen ausreichend flüssige Phase gebildet wird, die die metallurgischen Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge ermöglicht, die zur Herausbildung der Korn-Hülle-Struktur der kubischen Hartstoffphasen notwendig sind.

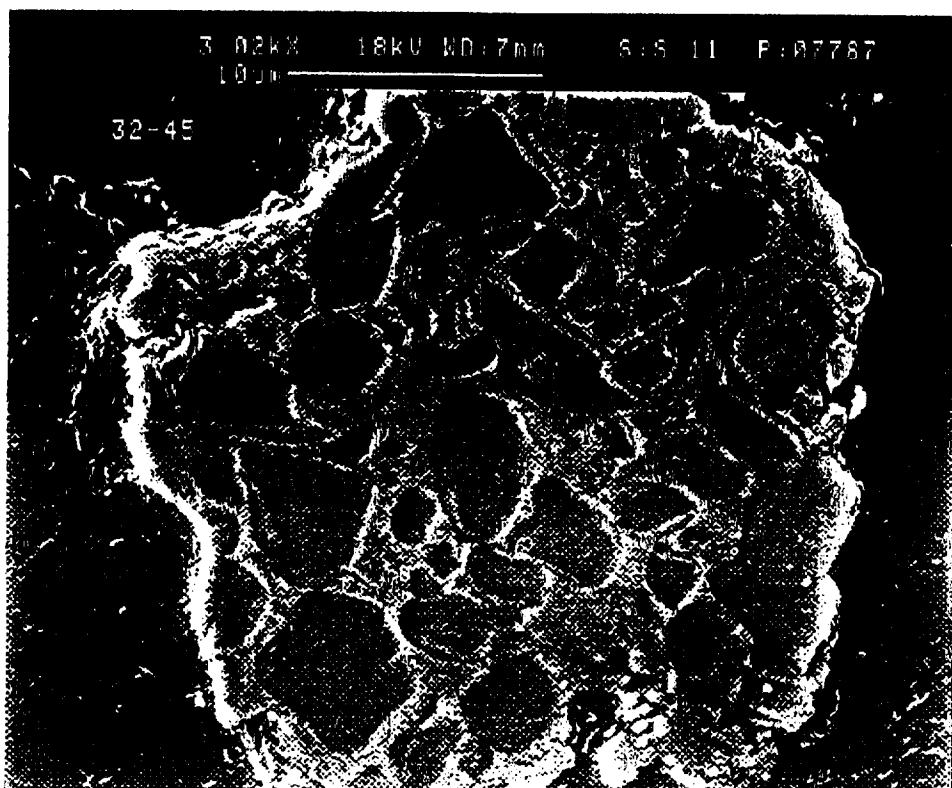


Bild 1. 3000fache Vergrößerung des metallographischen Querschliffes eines Teilchens eines Beschichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 1

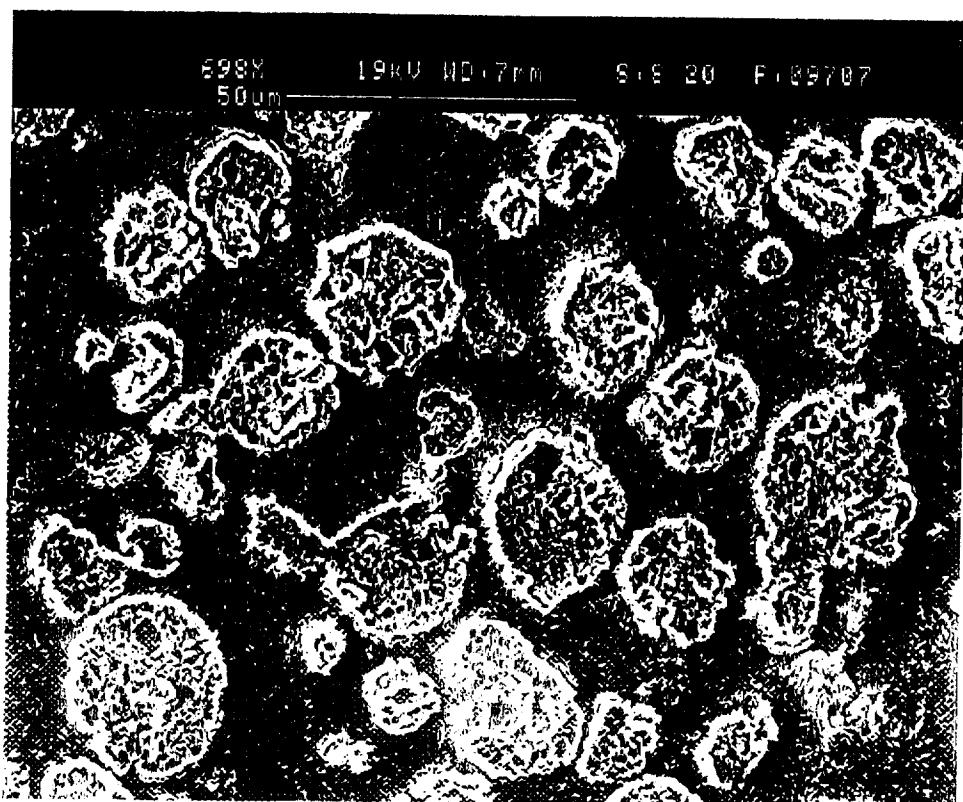


Bild 2. 700fache Vergrößerung des metallographischen Querschliffes mehrerer Teilchen eines Besenichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 2.

3/4

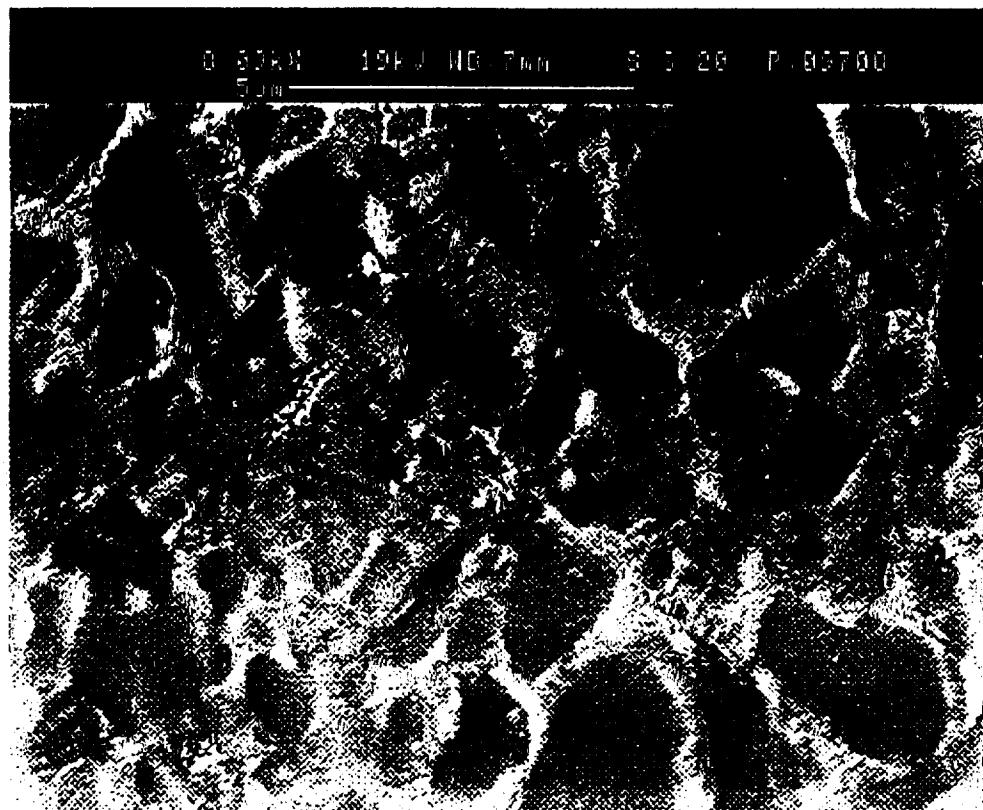


Bild 2: 800fache Vergrößerung des metallographischen Querschliffes eines Teileinsatzes eines Beschichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 2.

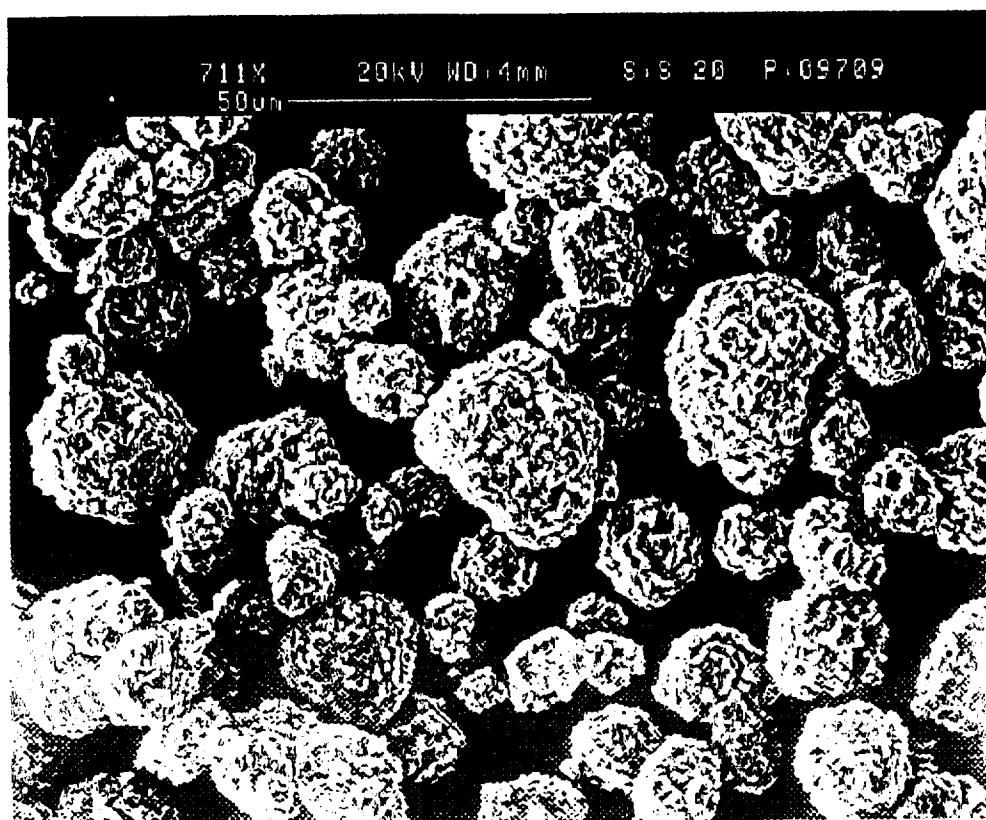


FIG. 6. Morphologie des erfindungsgemäßen Beschichtungspulvers nach Auffüllung (polyp of 2 (200fache Vergrößerung)).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/DE 97/02207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C4/06

According to international Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 224 057 A (VEB HARTMETALLWERK) 26 June 1985 cited in the application see claims 1,2 ---	1-4
X	DE 41 34 144 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 17 June 1993 cited in the application see column 3, line 16-55; claims 1,4,5 ---	1-5,20
X	US 3 859 057 A (STOLL WILLIAM M ET AL) 7 January 1975 see column 2, line 21 - column 6, line 41 ---	1-5 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

^a Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 1998

Date of mailing of the international search report

04/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Flink, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/DE 97/02207

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	P.VUORISTO ET AL.: "Properties of TiC-Ni and (Ti,Mo)C-NiCo coatings sprayed from agglomerated and sintered powders" THERMAL SPRAYING CONFERENCE, INTERNATIONAL DVS-CONFERENCE, 6-8 MARCH 1996, ESSEN, pages 58-61, XP002056407 cited in the application see the whole document ---	1-22
X	S.ECONOMOU ET AL.: "Tribological behavior of TiC/TaC-reinforced cermet plasma sprayed coatings tested against sapphire" WEAR, vol. 185, 1995, pages 93-110, XP002056408 cited in the application see the whole document -----	1,3,4, 17-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat'l Application No
PCT/DE 97/02207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 224057 A		NONE	
DE 4134144 A	17-06-93	NONE	
US 3859057 A	07-01-75	CA 932342 A	21-08-73

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02207

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C4/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ³	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 224 057 A (VEB HARTMETALLWERK) 26.Juni 1985 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 ---	1-4
X	DE 41 34 144 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 17.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 3, Zeile 16-55; Ansprüche 1,4,5 ---	1-5,20
X	US 3 859 057 A (STOLL WILLIAM M ET AL) 7.Januar 1975 siehe Spalte 2, Zeile 21 – Spalte 6, Zeile 41 ---	1-5 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

³ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erlinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
20. Februar 1998	04/03/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Flink, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: **ales Aktenzeichen**
PCT/DE 97/02207

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	P.VUORISTO ET AL.: "Properties of TiC-Ni and (Ti,Mo)C-NiCo coatings sprayed from agglomerated and sintered powders" THERMAL SPRAYING CONFERENCE, INTERNATIONAL DVS-CONFERENCE, 6-8 MARCH 1996, ESSEN, Seiten 58-61, XP002056407 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-22
X	S.ECONOMOU ET AL.: "Tribological behavior of TiC/TaC-reinforced cermet plasma sprayed coatings tested against sapphire" WEAR, Bd. 185, 1995, Seiten 93-110, XP002056408 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1,3,4, 17-22
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Nummer des Aktenzeichen

PCT/DE 97/02207

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 224057 A		KEINE	
DE 4134144 A	17-06-93	KEINE	
US 3859057 A	07-01-75	CA 932342 A	21-08-73