

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 608 468 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
14.08.1996 Patentblatt 1996/33

(51) Int Cl.⁶: **C23C 4/06**, C22C 1/10,
C22C 32/00, B22F 1/00

(21) Anmeldenummer: **93107907.3**

(22) Anmeldetag: **14.05.1993**

(54) **Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers für die Erzeugung von verschleissfesten
Oberflächenschichten**

Method to produce a metallic powder for making wear-resistant coatings

Procédé pour la production d'une poudre métallique pour la fabrication des revêtements résistant à
l'usure

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB NL

(30) Priorität: **29.01.1993 DE 4302521**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.1994 Patentblatt 1994/31

(73) Patentinhaber: **Linde Aktiengesellschaft
D-65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.
W-8034 Germering (DE)**

• **Kreye, Heinrich, Prof. Dr.
W-2000 Hamburg 71 (DE)**

(74) Vertreter: **Kasseckert, Rainer
Linde Aktiengesellschaft,
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 326 785 EP-A- 0 460 211
US-A- 4 240 824 US-A- 4 853 182

EP 0 608 468 B1

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).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers für die Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten, wobei das Pulver ein oder mehrere Übergangsmetalle, insbesondere überwiegend Nickel oder Eisen, und Chrom als Legierungselement und zusätzlich zumindest ein Metalloid, insbesondere Bor, Kohlenstoff, Silicium oder Phosphor, enthält, wobei eine Schmelze einer Vorlegierung hergestellt wird, wobei die Schmelze unter Bildung von Hartpartikeln gekühlt wird und wobei die Schmelze mit einem Gasstrom verdüst wird. Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten durch thermisches Spritzen eines nach diesem Herstellungsverfahren gewonnenen Pulvers.

Es ist bekannt, mit Spritzpulver wie beispielsweise

ein NiCrFeBSi-Pulver oder
ein FeCrCB-Pulver,

verschleißfeste Oberflächenschichten herzustellen. Zur Herstellung der Nickel- oder Eisenlegierungs-Verschleißschutzschichten wird das Pulver mittels thermischer Spritzmethoden auf den zu beschichtenden Untergrund unter An- oder Aufschmelzen der einzelnen Partikel aufgespritzt. Als thermische Spritzmethoden sind beispielsweise das Flamspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, das Lichtbogenspritzen, das Plasmaspritzen und jüngst auch das Laserspritzen bekannt.

Die erwünschte fest haftende, dichte und verschleißstabile Oberflächenschicht wird jedoch mit den angesprochenen Schichtmaterialien erst in einem zweiten Arbeitsgang - dem sogenannten Einschmelzen - erhalten, bei dem durch ein zweites Erhitzen und Erschmelzen des bereits auf dem Werkstück befindlichen Schichtmaterials Veränderungen, insbesondere Verbesserungen, in dieser Schicht erreicht werden. Ein wichtiges Ergebnis dieses Einschmelzens in vielen Anwendungen besteht darin, daß in der aufgetragenen Schicht Partikel großer Härte bestehend aus Karbiden, Boriden und/oder Siliziden gebildet oder - genauer gesagt - aus dem Schichtmaterial ausgeschieden werden, die dann in die vorhandene Metallmatrix eingelagerte Hartpartikel ergeben. Diese Hartpartikel leisten einen erheblichen Beitrag zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit der jeweiligen Schicht. Sie sind also erwünscht, lassen sich jedoch nicht, wie geschildert, ohne spezielle Behandlung bzw. speziellen Produktionsschritt erzeugen.

Aus der US-A-4 240 824 ist die Herstellung eines Pulvers einer Nickel- oder Cobalt-Legierung mit relativ großen harten Ausscheidungen bekannt, wobei eine Schmelze der Bor und Chrom enthaltenden Nickel- oder Cobalt-Legierung unter Bildung der Ausscheidungen aus Chromcarbid und/oder Chromborid gekühlt wird, ohne daß die Schmelze dick und viskos wird, wobei sich

mindestens 5 Vol.-% Chromcarbid und/oder Chromborid in Partikeln mit einer Größe von zumindest 10 µm ausscheiden und wobei aus der Schmelze durch Verdüstung (Atomisieren), wasser- oder gegebenenfalls gasunterstützt, ein Pulver erzeugt wird. Es werden harte Chromborid-Ausscheidungen mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 20 bis 25 µm und häufig bis zu 50 µm beschrieben. Die Volumenanteile der Ausscheidungen am Pulver betragen zwischen etwa 5 und 35% oder mehr. Es wird außerdem ein Verfahren zur Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten offenbart, wobei das Pulver mittels eines üblichen Sauerstoff-Acetylen-Flamspritzverfahrens aufgetragen und anschließend mit einem Gasbrenner eingeschmolzen wird.

Aus der EP-0 326 785 B1 ist die Herstellung einer Vorlegierungsschmelze bekannt, die neben Nickel, Eisen und Chrom zusätzlich zumindest eines der Elemente Bor, Kohlenstoff, Silicium oder Phosphor enthält. Die Schmelze der Vorlegierung wird zum Erstarren gebracht, wobei sich Hartpartikel ausscheiden. Nach erneutem Aufschmelzen dieser Vorlegierung mit den Hartpartikelausscheidungen wird ein Metallband, in dem die Hartpartikel in einer Metallmatrix eingelagert sind, mittels Schmelzspinnen (melt spinning) hergestellt, indem die Schmelze auf eine schnell rotierende Kupfertrommel geleitet wird, wo die Schmelze rasch erstarrt und als kontinuierliches Band abgeschleudert wird. Das Metallband kann zur Herstellung von Hartstoffpulvern eingesetzt werden, wobei diese durch Auflösen der Metallmatrix gewonnen werden.

Aufgrund des doch aufwendigen, zumindest zwei Arbeitsgänge umfassenden Vorgehens zur Herstellung solcher verschleißfester Schichten hat sich die Anmeldein die Aufgabe gestellt, einerseits ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines hochwertigen Spritzpulvers zur Verfügung zu stellen und andererseits ein Verfahren zur Herstellung solcher Oberflächenschichten, welche insbesondere durch eine thermische Spritzmethode zu erzeugen sind, zu vereinfachen und möglichst zusätzliche Verfahrensschritte neben dem reinen Aufspritzvorgang zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird, was die Herstellung des Spritzpulvers betrifft, erfindungsgemäß dadurch gelöst,

- a) daß die Schmelze der Vorlegierung zum Erstarren gebracht wird und sich dabei die Metalloide enthaltende Hartpartikel ausscheiden,
- b) daß die erstarrte Vorlegierung wiedererschmolzen wird, wobei zumindest teilweise das Wiederin-Lösung-Gehen der Hartpartikel verhindert wird,
- c) daß ein Schmelzestrang der wiedererschmolzenen Vorlegierung mit einem Gasstrom verdüst und auf diese Weise das Pulver gewonnen wird.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren sind bereits in den Spritzpulverkörnchen harte aus dem jeweiligen Metalloid abgeleitete Einlagerungen beispielsweise aus

Boriden, Karbiden, Siliciden oder Phosphiden enthalten. Weitere Details zur Ausbildung einer geeigneten Schmelze können beispielsweise der EP-0 326 785 B1 entnommen werden. Erfindungsgemäß wird die Pulverisierung der wiedererschmolzenen Vorlegierung dadurch bewerkstelligt, daß ein Schmelzestrag der Vorlegierung mit einem Gasstrom verdüst wird. Dies kann im einzelnen etwa gemäß einem Verfahren nach der DE 35 29 217 C2 oder nach der DE 39 13 649 C2 erfolgen.

Besonders vorteilhaft ist ein erfindungsgemäß hergestelltes Pulver, bei dem die eingelagerten Hartpartikel in "relativ grober Verteilung" - wie in Anspruch 2 oder 3 definiert - vorliegen.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird, was die Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten durch thermisches Spritzen eines wie oben beschrieben gewonnenen metallischen Pulvers betrifft, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Spritzpulver durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen aufgetragen wird und eine Schicht bildet, ohne daß ein Einschmelzen erfolgt.

Die Anwendung eines so gearteten Spritzpulvers führt unter Berücksichtigung der Umstände, daß beim Spritzvorgang selbst ein ausreichender aber möglichst kurzer Wärmeeintrag auf die Pulverpartikel ausgeführt wird, zu dem Ergebnis, daß bereits durch den Aufspritzvorgang alleine eine die vorteilhaften Hartpartikel in geeignetem Ausmaß und günstiger Ausbildung enthaltende Materialschicht erhalten wird. Das Aufspritzen von solchen Pulvern, die sich insbesondere günstig auf der Basis von Nickel oder Eisen herstellen lassen, hat zweierlei Vorteile: Zum einen sind wirtschaftliche Vorteile gegeben, weil der Verfahrensschritt des Einschmelzens entfällt, zum anderen können Schichten aus diesen Materialien - oder Legierungen davon - auch auf thermisch empfindliche Grundwerkstoffe, beispielsweise auf Aluminiumwerkstoffe, aufgespritzt werden. Gefüge und Eigenschaften von thermisch empfindlichen Grundwerkstoffen würden durch die Wärmeeinwirkung des nach dem Stand der Technik notwendigen Einschmelzschrittes beeinträchtigt werden.

Eine besonders vorteilhafte Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen Spritzpartikelgeschwindigkeiten von mehr als 250 m/s, vorzugsweise mehr als 300 m/s, zur Anwendung kommen. Ein Einschmelzschritt ist hierbei nicht mehr notwendig. Zwar sind in Verbindung mit den beschriebenen Spritzpulvern mit Einschränkungen auch das Flamm-, Lichtbogen-, Laser- oder Plasmaspritzen einsetzbar, jedoch ist der beschriebenen Verfahrenseinsatz am günstigsten. Insbesondere mit den Hochgeschwindigkeitsflammspritzverfahren lassen sich die hier wichtigen Randbedingungen, wie der Energieeintrag auf die Spritzpartikel sowie die Partikelgeschwindigkeit, besonders gut regulieren. Denn es ist zu berücksichtigen, daß auch beim Spritzvorgang selbst ein Wieder-in-Lösung-Gehen der Hartpartikel in den Spritzpulverkörnern zu vermeiden

ist.

Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

Mittels des oben beschriebenen Pulverherstellungsverfahrens wird zunächst ein erfindungsgemäßes Spritzpulver erzeugt. Dazu wird zuerst eine Schmelze mit entsprechender Zusammensetzung hergestellt, beispielsweise

eine Ni 70.5 Cr 17 Fe 4 B 3.5 Si 4.0 C 1.0-Schmelze oder
eine Fe 59.3 Cr 21 Ni 8 Mn 6.5 Si 5.0 C 0.7-Schmelze.

Allgemein sind Schmelze-Zusammensetzungen mit 50 bis 80 Gewichts-% Nickel oder Eisen als Ausgangspunkt geeignet. Diese Schmelzen sind zur Ausscheidung der erwünschten Metalloid-Hartpartikel geeignet abzukühlen und anschließend erneut zu erschmelzen, wobei das Wieder-in-Lösung-Gehen der Hartpartikel weitgehend zu vermeiden ist (vgl. hierzu nochmals EP-0 326 785 B1). Im weiteren wird aus der so präparierten Vorlegierungsschmelze durch Verdüsen eines ausfließenden Schmelzestranges mit einem oder mehreren Gasstrahlen ein metallisches Pulver gewonnen, wobei nun die erwünschten Hartpartikel in den einzelnen Pulverkörnern enthalten sind. Diese Hartpartikel können aus einer Reihe unterschiedlicher Metalloidverbindungen zusammengesetzt sein, beispielsweise können diese aus CrB, CrB₄, Cr₇BC₄, NiB, Ni₃B, Ni₅Si₂, FeB, Fe₂B bestehen.

Eine besonders vorteilhafte Anwendung der Spritzpulver zur Ausbildung verschleißfester Schichten besteht nun in deren Verarbeitung mit dem Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Ein etwa wie oben beschrieben gebildetes Ni-Spritzpulver mit einer Körnung von 15 bis 50 µm und Hartpartikeleinschlüssen von ca. 7 bis 11 µm kann beispielsweise mit Propanbrenngas und Partikelgeschwindigkeiten von vorzugsweise über 300 m/s zu einer hochwertig verschleißfesten Oberflächenschicht, in der eine vorteilhafte Anzahl von Hartpartikeln vorhanden ist, verspritzt werden. Dies gelingt in einem Arbeitsgang. Auf diese Weise wird also mit der vorliegenden Erfindung in bezug auf Hartpartikel enthaltende Nickel- oder Eisenoberflächenschichten, ein erheblicher Vorteil gegenüber dem bisherigen Stand der Technik erzielt.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers für die Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten, wobei das Pulver ein oder mehrere Übergangsmetalle, insbesondere überwiegend Nickel oder Eisen, und Chrom als Legierungselement und zusätzlich zumindest ein Metalloid, insbesondere Bor, Kohlenstoff, Silicium oder Phosphor, enthält,

wobei eine Schmelze einer Vorlegierung hergestellt wird

und

- a) wobei danach die Schmelze der Vorlegierung durch Kühlung zum Erstarren gebracht wird und sich dabei die Metalloide enthaltende Hartpartikel ausscheiden,
- b) wobei die erstarrte Vorlegierung wiedererschmolzen wird, wobei zumindest teilweise das Wieder-in-Lösung-Gehen der Hartpartikel verhindert wird, und
- c) wobei ein Schmelzestrang der wiedererschmolzenen Vorlegierung mit einem Gasstrom verdüst und auf diese Weise das Pulver gewonnen wird.

2. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers nach Anspruch 1, wobei in dem Pulver die Hartpartikel eine Größenausdehnung von mehr als 3 µm aufweisen, die Körnung des Pulvers insgesamt zwischen einer Untergrenze von 10 µm und einer Obergrenze von 90 µm liegt und der Volumenanteil der Hartpartikel am Gesamtkorn im Mittel zwischen 5 und 40% beträgt.
3. Verfahren zur Herstellung eines metallischen Pulvers nach Anspruch 2, wobei in dem Pulver die Hartpartikel eine Größenausdehnung von mehr als 7 µm aufweisen, die Körnung des Pulvers insgesamt zwischen einer Untergrenze von 15 µm und einer Obergrenze von 50 µm liegt und der Volumenanteil der Hartpartikel am Gesamtkorn des Pulvers im Mittel zwischen 10 und 20% beträgt.
4. Verfahren zur Erzeugung von verschleißfesten Oberflächenschichten durch thermisches Spritzen eines metallischen Pulvers, das nach einem Herstellungsverfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3 gewonnen wurde, in dem das Spritzpulver durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen aufgetragen wird und eine Schicht bildet, ohne daß ein Einschmelzen erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, in dem beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen Partikelgeschwindigkeiten über 250 m/s, vorzugsweise über 300 m/s, eingestellt werden.

Claims

1. Process for preparing a metallic powder for the production of wear-resistance surface layers, the powder containing one or more transition metals, in particular predominantly nickel or iron, and chromium as an alloying element and, in addition, at least one metalloid, in particular boron, carbon, silicon or

phosphorus, wherein a melt of a prealloy is produced, and

- a) the melt of the prealloy is then solidified by cooling and hard particles containing the metalloids are thereby deposited,
- b) the solidified prealloy is remelted, the hard particles being at least partially prevented from redissolving,
- c) a melt strand of the remelted prealloy is atomized with a stream of gas and in this way the powder is obtained.

2. Process for preparing a metallic powder according to Claim 1, wherein the size of the hard particles in the powder is more than 3 µm, the grain size of the powder as a whole is between a lower limit of 10 µm and an upper limit of 90 µm and the proportion by volume of the hard particles in the whole grain is on average between 5 and 40%.
3. Process for preparing a metallic powder according to Claim 2, wherein the size of the hard particles in the powder is more than 7 µm, the grain size of the powder as a whole is between a lower limit of 15 µm and an upper limit of 50 µm and the proportion by volume of the hard particles in the whole grain of the powder is on average between 10 and 20%.
4. Process for producing wear-resistance surface layers by thermal spraying of a metallic powder which was obtained by a preparation process according to Claims 1 to 3, in which the spray powder is applied by high-speed flame spraying and forms a layer without complete melting taking place.
5. Process according to Claim 4, in which particle speeds of over 250 m/s, preferably over 300 m/s, are set during the high-speed flame spraying.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une poudre métallique pour la production de couches superficielles résistantes à l'usure, dans lequel la poudre contient un ou plusieurs métaux de transition, notamment en majeure partie du nickel ou du fer, et du chrome en tant qu'élément d'alliage, et en outre au moins un métalloïde, en particulier du bore, du carbone, du silicium ou du phosphore, dans lequel on prépare une masse fondue d'un alliage-mère,

- a) la masse fondue de l'alliage-mère est solidifiée par refroidissement et des particules dures contenant les métalloïdes se séparent pendant celui-ci,
- b) l'alliage-mère solidifié est refondu, ce qui évi-

te au moins en partie que les particules dures repassent en solution,

c) une billette de l'alliage-mère refondu est pulvérisé avec un courant de gaz, et la poudre est obtenue de cette façon.

5

2. Procédé de fabrication d'une poudre métallique selon la revendication 1, dans lequel les particules dures dans la poudre présentent une taille de plus de 3 μm , la taille de grains de la poudre dans son ensemble se situe entre une limite inférieure de 10 μm et une limite supérieure de 90 μm , et la proportion en volume des particules dures dans le grain total est comprise en moyenne entre 5 et 40 %.

10

15

3. Procédé de fabrication d'une poudre métallique selon la revendication 2, dans lequel les particules dures dans la poudre présentent une taille de plus de 7 μm , la taille de grains de la poudre dans son ensemble se situe entre une limite inférieure de 15 μm et une limite supérieure de 50 μm , et la proportion en volume des particules dures dans le grain total de la poudre est comprise en moyenne entre 10 et 20 %.

20

25

4. Procédé pour la production de couches superficielles résistantes à l'usure, par projection thermique d'une poudre métallique qui a été obtenue par un procédé de fabrication selon les revendications 1 à 3, dans lequel la poudre projetée est appliquée par projection à la flamme à grande vitesse et forme une couche, sans que s'effectue une fusion.

30

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel, lors de la projection à la flamme à grande vitesse, on ajuste des vitesses de particules de plus de 250 m/s, de préférence de plus de 300 m/s.

35

40

45

50

55