



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 045 481 B3 2008.03.06

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 045 481.2

(51) Int Cl.⁸: **B22F 1/00 (2006.01)**

(22) Anmelddetag: 22.09.2006

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 06.03.2008

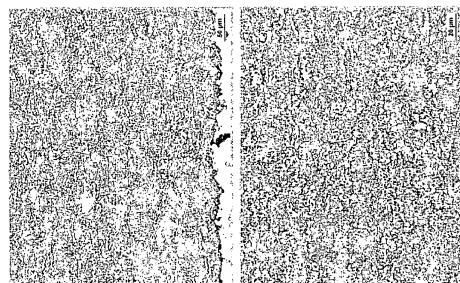
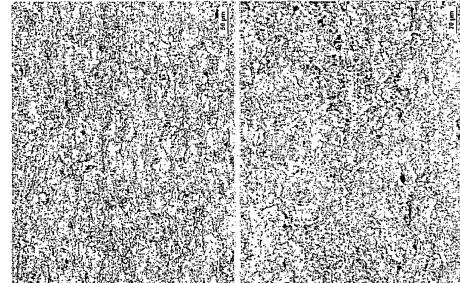
Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber: H.C. Starck GmbH, 38642 Goslar, DE	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: DE 14 46 207 B2
--	---

Zimmermann, Stefan, Dr., 79725 Laufenburg, DE;
Fischer, Jürgen, 38685 Langelsheim, DE; Eiling,
Aloys, Dr., 44866 Bochum, DE; Schrumpf, Frank,
Dr., 38642 Goslar, DE; Thienel, Peter, 38690
Vienenburg, DE; Scholl, Roland, Dr., 79733
Görwihl, DE

(54) Bezeichnung: **Metallpulver**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein neuartiges Metallpulver zur Herstellung von Beschichtungen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neuartige Metallpulverpulver, insbesondere Cermetpulver, für die Oberflächenbeschichtung von Metallsubstraten durch thermische Spritzverfahren, wie Plasmaspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF), Flammspritzen, Lichtbogenspritzen, Laserspritzen oder Auftragsschweissen, wie beispielsweise das PTA-Verfahren.

[0002] Derartige Pulver bestehen aus mindestens einem feinteiligen Hartstoffpulver wie WC, Cr₃C₂, TiC, B₄C, TiCN, Mo₂C, usw., sowie einem feinteiligen Metall- oder Legierungs-Matrixpulver. Hartstoffpulver und Matrixpulver werden intensiv meist in Gegenwart einer wässrigen Lösung eines organischen Bindemittels gegebenenfalls unter gemeinsamer Mahlung vermischt, zerstäubt, getrocknet, gesiebt und anschließend zur Entfernung des organischen Bindemittels und Erzeugung einer Sinterbindung unter Wasserstoff-haltiger Atmosphäre erhitzt, sodass größere Agglomerate von 10 bis 100 µm Teilchendurchmesser entstehen.

[0003] Aus DE 1446207 B2 ist ein Flammspritzpulver bekannt, welches als Hartstoff Metallkarbide und als Metall 10 bis 45 % Aluminium und Nickel enthält.

[0004] Als Matrixmetallpulver haben insbesondere stark Kobalt- und Nickel-haltige Pulver Eingang in die Technik gefunden.

[0005] Aufgabe der Erfindung ist es einerseits, den Einsatz von Kobalt weiter zu reduzieren, da Kobalt auf Grund seines weit verbreiteten Einsatzes ein Mangelrohstoff geworden ist.

[0006] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Kobalt-arme Cermet-Beschichtungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber üblichen Co-Cr-Matrixlegierungen vergleichbare oder erhöhte Abrieb- und Kavitationsbeständigkeit aufweisen.

[0007] Aufgabe der Erfindung ist es ferner, die Korrosionsbeständigkeit von Cermetbeschichtungen zu erhöhen, insbesondere die Löslichkeit von Matrixmetallen aus den Beschichtungen zu reduzieren.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind Cermetpulver, die 75–90 Gew.-% mindestens eines Hartstoffpulvers und 10 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Matrixmetallpulver, sowie bis zu 3 Gew.-% Modifizierungsmittel enthalten, wobei das oder die mehreren Matrixmetallpulver bis zu 38 Gew.-% Kobalt, bis zu 38 Gew.-% Nickel, bis zu 20 Gew.-% Aluminium, bis zu 75 Gew.-% Eisen und 20 bis 35 Gew.-% Chrom enthalten, und wobei ferner die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom zwischen 25 und 95 Gew.-% beträgt und die Summe der Gehalte von Kobalt, Nickel und Eisen zwischen 65 und 75 Gew.-% beträgt.

[0009] Bevorzugte erfindungsgemäß Cermetpulver enthalten die Matrixmetalle Nickel und Kobalt im Gewichtsverhältnis von mindestens 2:3, weiter bevorzugt im Gewichtsverhältnis 1:1, insbesondere bevorzugt im Gewichtsverhältnis 3:2.

[0010] Besonders bevorzugte erfindungsgemäß Cermetpulver sind Kobalt-frei. Weiter bevorzugte Cermetpulver sind Kobalt- und Nickel-frei.

[0011] Erfindungsgemäß weiter bevorzugte, besonders Kobalt-arme bzw. Kobalt-freie Cermetpulver weisen einen Gehalt an Eisen im Matrixmetall von mindestens 30 Gew.-% auf, wobei die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom des oder der mehreren Matrixpulver mindestens 60 Gew.-% beträgt.

[0012] Bei insbesondere Kobalt-freien Cermetpulver der Erfindung beträgt das Verhältnis der Summe der Gehalte an Chrom und Aluminium zur Summe der Gehalte an Eisen, Nickel und Chrom in Gewichtsteilen vorzugsweise 1:2,2 bis 1:3,7, besonders bevorzugt 1:2,7 bis 1:3,6 beträgt.

[0013] Eine bevorzugte Zusammensetzung kann von 20 bis 26 Gew.-% Chrom, 64 bis 72 Gew.-% Eisen und 5 bis 16 Gew.-% Aluminium aufweisen.

[0014] Als Hartstoffpulver kommen die üblichen Hartstoffbestandteile von Cermet-Beschichtungen wie WC, Cr₃C₂, VC, TiC, B₄C, TiCN, SiC, TaC, NbC, Mo₂C, und deren Mischungen in Frage. Bevorzugt sind WC und Cr₃C₂, insbesondere WC.

[0015] Die Matrixpulver können in an sich bekannter Weise durch Versprühen von Metall- oder Legierungs-

oder Teillegierungsschmelzen hergestellt werden. Im Falle dass Teillegierungspulver oder nicht vorliegende Metallpulver eingesetzt werden, erfolgt die Legierung während des Spritzauftrags der Cermetpulver.

[0016] Bevorzugte Kobalt-, Nickel- und/oder Eisen-Teillegierungs-Matrixpulver werden durch chemische Fällung durch Umsetzung entsprechender Salze mit überschüssiger Oxalsäure, Trocknen und thermischer Behandlung gemäß DE 198 22 663 A1 bzw. US 6,554,885 B1 gewonnen, wobei Chrom als Metallpulver zugesetzt wird.

[0017] Als Modifizierungsmittel kommen insbesondere Stahlsubstrat-Veredelungselemente wie beispielsweise Mo, Nb, Si, W, Ta und/oder V in Betracht.

[0018] Vorzugsweise sind die Matrixmetall- bzw. Matrixlegierungspulver mit Ausnahme tolerierbarer Verunreinigungen frei von weiteren Bestandteilen.

[0019] Zur Herstellung der Cermet-Cermetpulver werden das oder die mehreren Hartstoffpulver und das oder die mehreren Matrixpulver sowie Modifizierungsmittel mit gegebenenfalls unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen, die jedoch jeweils unterhalb 10µm Durchmesser liegen sollten, in an sich bekannter Weise in einer wässrigen Lösung eines organischen Bindemittels aufgeschlämmt, und mittels Mischmahlung in einer Kugelmühle, einem Attritor oder einem Rührwerk homogenisiert, und die Suspension in einem Sprühtrockner zerstäubt, wobei das Wasser aus den Sprühtröpfchen verdampft. Das resultierende Pulveragglomerat wird mittels Klassierverfahren (Sieben, Sichten) in ein Nennkorn überführt und das organische Bindemittel des Agglomérates durch Sintern bis ca. 1300°C in Wasserstoff-haltiger Atmosphäre überführt. Der resultierende Sinterkuchen wird durch Aufbereiten (Brechen, Mahlen, Sieben Sichten) in das Nennkornband zurückgeführt.

Beispiele 1 bis 5:

[0020] Es wurde jeweils ein Wolframcarbidpulver einer Teilchengröße von 0,9 µm bestimmt nach FSSS, mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,1 Gew.-% und einem Gehalt an freiem Kohlenstoff von 0,05 Gew.-% eingesetzt.

[0021] Das Matrixpulver 1 (Tabelle 1) der Beispiele 1 bis 3 mit der dort angegebenen Zusammensetzung wurde analog Beispiel 2 der DE 198 22 663 A1 durch chemische Fällung hergestellt. Die Teilchengröße betrug zwischen 1,4 und 2,2 µm FSSS bei einer spezifischen Oberfläche nach BET von 1,8 bis 2,6 m²/g. Das Matrixpulver 2 der Beispiele 1 bis 3 ist ein elektrolytisch erhaltenes Pulver einer Teilchengröße D50 von 3,1 µm (Laserbeugung).

[0022] Das Matrixmetallpulver der Beispiele 4 und 5 wurde durch Verdüsen einer Legierungsschmelze aus Fe, Cr und Al erhalten. Die Teilchengröße D90 betrug 10,8 bzw. 10,2 µm (Laserbeugung).

[0023] In einer Vorlage aus 10 l Wasser mit ca. 1% Polyvinylalkohol (PVA, Shin-Etsu, GP05) als Binder und ca. 0,5% Nalco (Deutsche Nalco GmbH) als Netzmittel wurden ca. 50 kg Cermetpulver aus WC und Matrixlegierungen der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1 eingetragen und mittels Kugelmühle homogenisiert, die homogenisierte Suspension in einem handelsüblichen Sprühtrockner zerstäubt und das Wasser aus den Sprühtröpfchen verdampft. Das so erhaltene agglomerierte Pulver wird einer thermischen Behandlung unterworfen und dadurch die Bindung in eine Sinterbindung überführt. Der so erhaltene Sinterkuchen wird durch Brechen, Mahlen, Sieben und Sichten in das Nennkornband überführt. Der Kohlenstoffgehalt, die mittels Laserbeugung bestimmte mittlere Korngröße, die Korngrößenverteilung und die Schüttdichte der Cermetpulver sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1:

	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5
WC	Gew.-%	86	86	86	88	88
Matrixpulver 1	Gew.-%	10	10	10	12	12
Gehalt Co	Gew.-Teile	5	1	0	0	0
Gehalt Ni	Gew.-Teile	5	2	5	0	0
Gehalt Fe	Gew.-Teile	0	7	5	8,5	8
Gehalt Cr	Gew.-Teile	0	0	0	2,75	3
Gehalt Al	Gew.-Teile	0	0	0	0,75	1
Matrixpulver 2: Cr	Gew.-%	4	4	4	0	0
Cermetpulver:						
C-Gehalt	Gew.-%	5,49	5,4	5,5	5,78	5,82
Mittl. Korngröße	µm	35,3	34,4	33,6	28,1	26,5
D90%	µm	57,1	56,7	55,4	44,8	43,2
D50%	µm	33,7	32,5	31,6	25,7	24,6
D10%	µm	18,4	17,3	17,0	13,6	13,0
Schüttdichte	g/cm³	4,22	4,11	4,15	3,92	3,96

[0024] Mittels der Pulver wurden mit durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF-System Diamond Jet Hybrid 2600) Beschichtungen auf Baustahl ST37 erzeugt.

[0025] Tabelle 2 gibt die Eigenschaften der Beschichtungen an.

[0026] [Fig. 1](#) zeigt lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der mit den Pulvern aus Beispielen 1 ([Fig. 1a](#))), 2 ([Fig. 1b](#))) und 3 ([Fig. 1c](#))) erzeugten Beschichtungen. [Fig. 2](#) zeigt lichtmikroskopische Gefügeaufnahmen der mit dem Pulver aus Beispiel 5 mit dem Spritzparameter „Standard“ ([Fig. 2a](#))), „kalt und schnell“ ([Fig. 2b](#))) bzw. „heiß und langsam“ ([Fig. 2c](#))) erzeugten Beschichtungen.

Tabelle 2:

Pulver aus Beispiel		1	2	3	4	5
Oberflächenrauhigkeit						
Ra	um	3,9	3,33	3,88	3,74	3,65
Rz	um	22,44	21,05	22,49	21,52	20,52
Härte HV 0,3 ¹⁾		1388 ± 82	1275 ± 117	1329 ± 90	1386 ± 112	1393 ± 139
Kavitationsrate ²⁾	mg/h	3,3 ± 0,5	4,7 ± 0,9	4,7 ± 0,7	6,1 ± 1,8	6,3 ± 2,2
Verschleißrate ³⁾	mg	33,5	33,5	23,3	18,1	17,8
O-Gehalt	Gew.-%	0,30	0,47	0,37	0,68	0,75
C-Gehalt	Gew.-%	4,42	4,23	4,29	4,68	4,70
C-Verlust	Gew.-%	19	22	22	19	19
Korr.-Best./Salzsprühstest		++	++	+	+++	+++

1) nach DIN EN ISO 2) nach ASTM G 32 3) nach ASTM G65

Patentansprüche

1. Cermetpulver enthaltend
75-90 Gew.-% mindestens eines Hartstoffpulvers und
10 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Matrixmetallpulver,
sowie bis zu 3 Gew.-% Modifizierungsmittel
wobei das oder die mehreren Matrixmetallpulver
0 bis 38 Gew.-% Kobalt,
0 bis 38 Gew.-% Nickel,
0 bis 20 Gew.-% Aluminium,
0 bis 75 Gew.-% Eisen und
20 bis 35 Gew.-% Chrom enthalten, und
wobei ferner
die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom zwischen 25 und 95 Gew.-% beträgt und die Summe der Gehalte von Kobalt, Nickel und Eisen zwischen 65 und 75 Gew.-% beträgt.
2. Cermetpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Nickel und Kobalt in dem oder den mehreren Matrixpulvern im Gewichtsverhältnis von mindestens 2:3 enthalten sind.
3. Cermetpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die mehreren Matrixpulver Kobalt-frei sind.
4. Cermetpulver, nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die mehreren Matrixpulver Kobalt- und Nickel-frei sind.
5. Cermetpulver nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Eisen in dem oder den mehreren Matrixpulvern mindestens 30 Gew.-% beträgt.
6. Cermetpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom des oder der mehreren Matrixpulver mindestens 60 Gew.-% beträgt.
7. Cermetpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Summe der Gehalte an Chrom und Aluminium zur Summe der Gehalte an Eisen, Nickel und Chrom in Gewichtsteilen 1:2,2 bis 1:3,7 beträgt.
8. Cermetpulver nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixpulver die Zusammensetzung 20 bis 26 Gew.-% Chrom, 64 bis 72 Gew.-% Eisen und 5 bis 16 Gew.-% Aluminium aufweist.
9. Verwendung der Pulver nach einem der Ansprüchen 1 bis 8 zur Oberflächenbeschichtung durch thermische Spritzverfahren.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

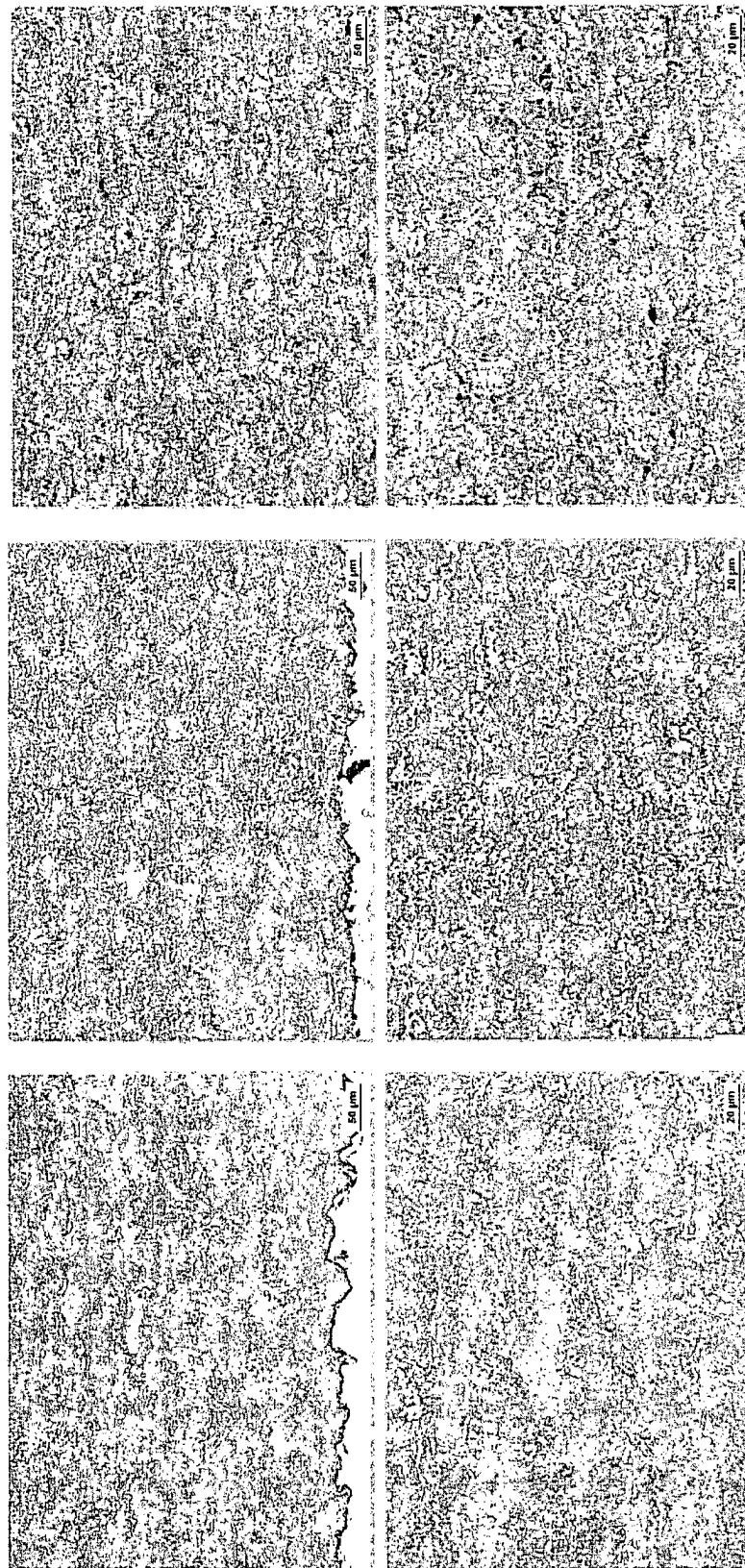


Fig.1

c)

b)

a)

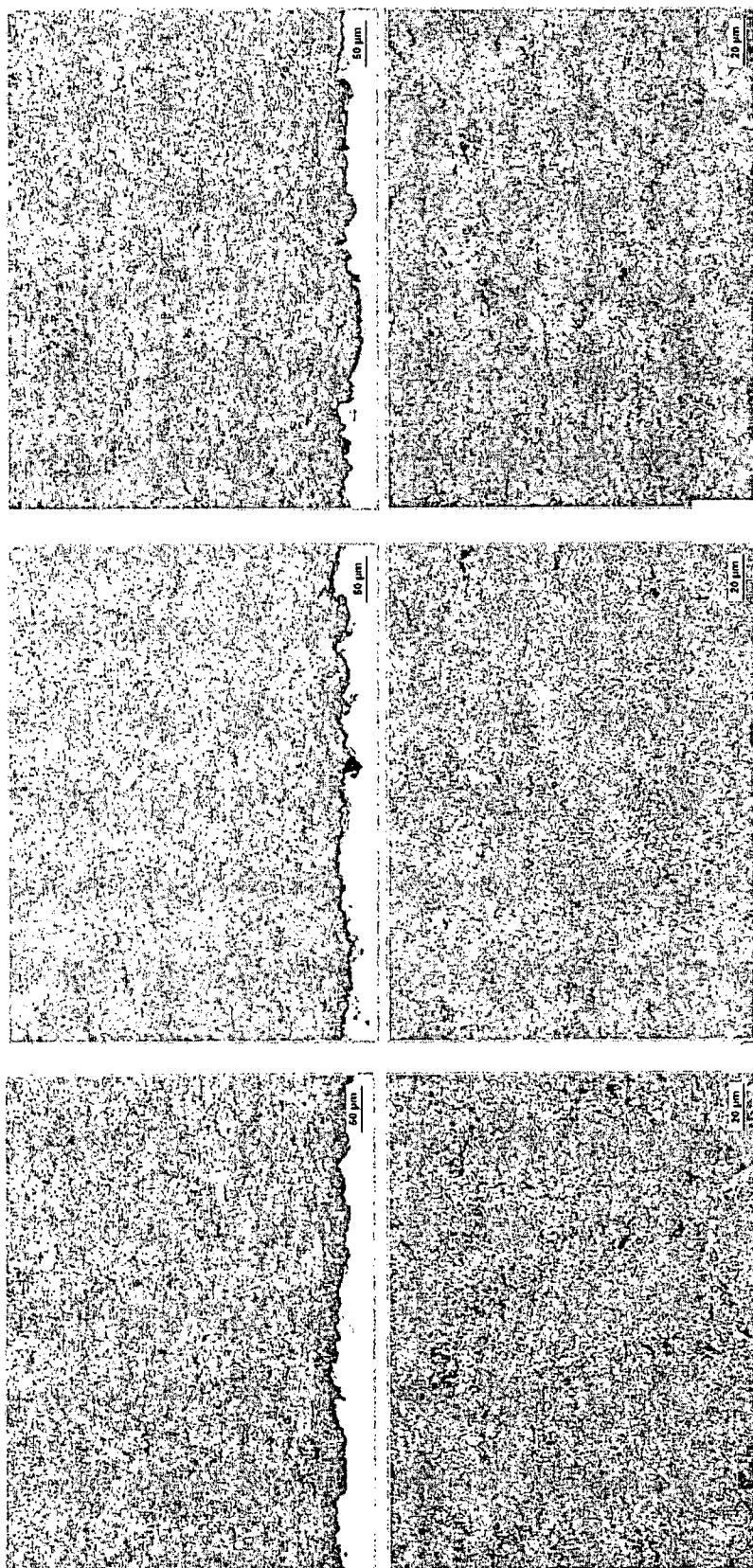


Fig. 2

c)

b)

a)