



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 965 A1**4(51) **C 04 B 35/10**
C 04 B 35/46**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 04 B / 278 197 6	(22)	03.07.85	(44)	10.09.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Keramische Werke Hermsdorf, 6530 Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, DD
(72)	Beyerlein, Lothar; Dobras, Peter, Dr. Dipl.-Ing.; May, Siegfried, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zum Herstellen von Schichten und Formkörpern und Pulvergemisch zur Durchführung des Verfahrens**

(57) Korrosions- und verschleißfeste Schutzschichten und Formkörper können aus Al_2O_3 und TiO_2 bestehen. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist es, die Technologie zur Herstellung solcher Schichten und Formkörper so zu gestalten, daß sie eine hohe Dichte und mechanische Festigkeit mit einer guten Temperaturbelastbarkeit sowie einer ausgezeichneten Haftfestigkeit bei Vermeidung von seltenen Materialien miteinander verbindet. Derartige Schichten und Formkörper kommen vor allen Dingen im Maschinenbau, in der Elektrotechnik und im Ofenbau zur Anwendung. Hierzu werden 50 bis 90 Vol.-% Al_2O_3 mit 50 bis 10 Vol.-% metallischem Ti in Pulverform mit einer Korngröße von 20 bis 80 μm miteinander gemischt und danach verspritzt, gepreßt oder vergossen. Die Schicht oder der Formkörper wird dann in oxidierender Atmosphäre thermisch behandelt, so daß das Ti in TiO_2 umgewandelt wird, mit Al_2O_3 durch Diffusion reagiert und sich Spinell bildet.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Herstellen von Schichten und Formkörpern aus Al_2O_3 und TiO_2 , **gekennzeichnet dadurch**, daß das Al_2O_3 mit Ti in Pulverform gemischt und danach verspritzt, gepreßt oder vergossen wird und die Schicht oder der Formkörper in oxidierender Atmosphäre thermisch behandelt wird.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verspritzen mit einem Plasmatron erfolgt.
3. Verfahren gemäß Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schicht oder der Formkörper bei 1100°C bis 1500°C gesintert wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die thermische Behandlung für die Dauer von 3 bis 10 Stunden pro $0,1\text{ mm}$ Schichtdicke unter Normaldruck erfolgt.
5. Pulvergemisch zur Durchführung des Verfahrens gemäß Punkt 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß es aus 50 bis 90, vorzugsweise 60 Vol.-% Al_2O_3 und aus 50 bis 10, vorzugsweise 40 Vol.-% Ti besteht und eine Korngröße von 20 bis 80, vorzugsweise $32\text{ }\mu\text{m}$ für Al_2O_3 und $45\text{ }\mu\text{m}$ für Ti aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Schichten und Formkörpern (Preßlingen, Gußkörpern) aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Titandioxid (TiO_2) und ein zur Durchführung des Verfahrens geeignetes Pulvergemisch. Erfindungsgemäß hergestellte Schichten und Formkörper werden als Korrosions- und Verschleißschichtschichten bzw. korrosions- und verschleißfeste Formkörper in der Industrie, im Maschinenbau, in der Elektrotechnik, im Ofenbau verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, Schichten aus Al_2O_3 und TiO_2 herzustellen, die verschleißfest und temperaturbelastbar sind, wobei die Belastungstemperatur in der Größenordnung von 500°C liegt. Allerdings sind derartige Schichten relativ thermoschockempfindlich sowie für manche Anwendungsfälle von zu geringer Dichte und Haftfestigkeit. Man hat schon versucht, die Thermoschockempfindlichkeit und damit das Ausbrechen von Schichten aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ durch Zusätze von Lanthanoxid und/oder Nioboxid zu verringern, mußte aber trotzdem eine nicht in allen Fällen ausreichende Haftfestigkeit und Dichte der Schichten in Kauf nehmen und war außerdem an die Zuführung weiterer, relativ seltener Materialien gebunden. Außerdem werden Formkörper aus reinem Al_2O_3 mit Sinterhilfen, insbesondere Tonen versetzt, damit sie in einfachen Sinteröfen nach herkömmlichen Technologien genügend dicht hergestellt werden können. Für bestimmte Anwendungszwecke, z. B. in der Elektrotechnik und dem Ofenbau, ist aber der Zusatz von Ton unerwünscht.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung sollen die aufgezeigten Mängel beseitigt und ein wenig aufwendiges Verfahren zur Herstellung dichter, haft- und verschleißfester und temperaturbeständiger Al_2O_3 - und TiO_2 -Schichten und -Formkörper aufgezeigt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Technologie der Herstellung so zu gestalten, daß es keiner Zusätze von Ton oder anderer seltener Materialien bedarf, daß aber die mechanische Beständigkeit und Dichte der $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ -Schichten gleichzeitig verbessert wird.

Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Al_2O_3 und metallische Ti in Pulverform gemischt und danach verspritzt, gepreßt oder vergossen wird und daß die Schichten oder Formkörper in oxidierender Atmosphäre thermisch behandelt werden. Vorteilhaft wird das Pulvergemisch mit Hilfe eines Plasmatrons thermisch verspritzt. Die thermische Behandlung der Schicht oder der Formkörper geschieht nach einem weiteren Merkmal der Erfindung durch Sintern bei 1100°C bis 1500°C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder Luft für die Dauer von 3 bis 10 Stunden pro $0,1\text{ mm}$ unter Normaldruck und führt zur Spinellbildung. Zur Herstellung der Formkörper werden diese auf einem Dorn gespritzt. Dabei wandelt sich das Ti exotherm TiO_2 um, das mit dem Al_2O_3 durch Diffusion Spinell bildet und den Werkstoff verdichtet. Ein Pulvergemisch zur Durchführung des Verfahrens besteht vorteilhaft aus 50 bis 90 Vol.-% Al_2O_3 , 50 bis 10 Vol.-% Ti und weist eine Korngröße von 20 bis $80\text{ }\mu\text{m}$ für jeden Gemischbestandteil auf. Die Haftfestigkeit einer erfindungsgemäß hergestellten Schicht ist so groß, daß bei sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat bei Erwärmung um ca. 1000°C die Schicht nicht vom Substrat abreißt, sondern in sich aufreißt und mit einigen hundertstel Millimeter am Substrat haften bleibt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Ein Pulvergemisch aus 60 Vol.-% Al_2O_3 und 40 Vol.-% metallischem Ti mit den entsprechenden Korngrößen 32 bis $45\text{ }\mu\text{m}$ wird in geeigneter Weise einem Plasmatron zugeführt und thermisch verspritzt. Die gespritzte Schicht besteht aus $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ti}$, weil dem Plasmagas Stickstoff (N_2) bis zu 20 Vol.-% Wasserstoff (H_2) zugeführt werden. Die Zuführung von H_2 zur Erhöhung der Enthalpie muß so gering gehalten werden, daß kein TH_4 entsteht. Wird die gespritzte Schicht in Luft geglüht, so wandelt sich das Ti in einem exothermen Vorgang in TiO_2 um. Das geschieht bei einer Sintertemperatur von 1500°C . Bei der exothermen Reaktion $\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$ steigt die Temperatur im Inneren der Schicht an; es kommt zur Diffusion zwischen Al_2O_3 und TiO_2 , zur Verdichtung des Schichtwerkstoffes und somit Spinellbildung.

In der Verbindungsfläche zwischen Substrat und Spritzschicht findet gleichzeitig eine Diffusion zwischen dem Ti und Substrat statt bevor der Sauerstoff (O_2) der Behandlungsatmosphäre von außen durch die Spritzschicht gedrungen ist und seinerseits die Diffusion zwischen Al_2O_3 und TiO_2 vollzogen hat.

Das gleiche Verfahren läßt sich auch bei der Verarbeitung von Preßlingen und Gußkörpern anwenden.

An Stelle von N_2 kann als Plasmagas auch Argon (Ar) oder anderes Edelgas ohne Zusatz von H_2 verwendet werden.
