

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88109969.1**

51 Int. Cl.4: **C23C 4/06 , B22F 1/00**

22 Anmeldetag: **23.06.88**

30 Priorität: **12.09.87 DE 3730753**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.03.89 Patentblatt 89/12

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: **SPRAYTEC GESELLSCHAFT FÜR
OBERFLÄCHENTECHNIK MBH**
Marienborner Strasse 94
D-5900 Siegen(DE)

72 Erfinder: **Busse, Karl-Hermann**
Friedrichplatz 6
D-5900 Siegen-Geisweid(DE)

74 Vertreter: **Pürckhauer, Rolf**
Friedrich-Ebert-Strasse 27 Postfach 10 09 28
D-5900 Siegen 1(DE)

54 **Pulver zum Erzeugen von Hartstoffen bei kurzen Reaktionszeiten, insbesondere zur Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen.**

57 Um Hartstoffe bei kurzen Reaktionszeiten (rd. 1 - 10 ms) insbesondere auf dem Flugweg der Spritzteilchen in kostengünstiger Weise während des Lichtbogenspritzens erzeugen zu können, werden exotherm reagierende pulverförmige Ausgangsstoffe mit Hartstoffen und/oder metallischen und nichtmetallischen Elementen und/oder Vorlegierungen in Pulverform zunächst mit organischen bzw. anorganischen Bindemitteln versetzt und hieraus durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration Verbundpulver hergestellt und anschließend zur Füllung von Hohldrähten verwendet.

Infolge des hierdurch gegenüber einer losen Pulvermischung verringerten Reaktionsweges und dem gleichzeitigen Freisetzen von Energie aufgrund stattfindender exothermer Reaktionen, wird der Hartstoffanteil in den gespritzten Schichten signifikant erhöht.

EP 0 307 556 A2

Pulver zum Erzeugen von Hartstoffen bei kurzen Reaktionszeiten zur Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen.

Die Erfindung betrifft Pulver zum Erzeugen von Hartstoffen bei kurzen Reaktionszeiten, insbesondere zur Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen.

Es ist bekannt, daß durch Lichtbogenspritzen von Fülldrähten verschleißfeste Schutzschichten erzeugt werden können (deutsche Patentschrift Nr. 2002472, europäische Patentschrift Nr. 0118307).

Dabei ist es allerdings nötig, entweder durch Verdüsen die zur Füllung der Hohldrähte verwendeten Pulver so herzustellen, daß ein gleichmäßiger Abbrand mit dem Luftsauerstoff auf dem Flugweg der Spritzteilchen erfolgt und/oder die Hohldrähte mit metallischen und nichtmetallischen Hartstoffen zu füllen, da während der kurzen Flugzeiten der Spritzteilchen beim Lichtbogenspritzen von rd. 1 - 10 ms (Tagungsband "2nd Int. Conf. on Surface Engineering", England, 1987, paper 39) im Gegensatz beispielsweise zum Fülldrahtschweißen, wo gleichgewichtsnähe Zustände herrschen, nur geringfügige partielle metallurgische Umsetzungen zwischen den Bestandteilen der Füllung stattfinden (Tagungsband "2nd Int. Conf. on Surface Engineering", England, 1987, paper 22).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hartstoffe bei den während des Lichtbogenspritzens zur Verfügung stehenden kurzen Reaktionszeiten (vom Abschmelzpunkt bis zum Auftreffen der Partikel auf dem Substrat) herzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsmäßig dadurch gelöst, daß das für die Füllung der Hohldrähte verwendete Pulver durch Sprühtrocknung oder Agglomeration von pulverförmigen metallischen und/oder nichtmetallischen Ausgangsstoffen unter Verwendung organischer oder anorganischer Bindemittel hergestellt ist, so daß sich auf dem Flugweg der Spritzteilchen - vom Abschmelzpunkt bis zur Substratoberfläche - hohe Anteile von Hartstoffen bilden können. Hierdurch wird der Abstand (Reaktionsweg) zwischen den pulverförmigen Ausgangsstoffen (Reaktionspartnern) im Vergleich zu einer losen Pulvermischung wesentlich reduziert und die Reaktionsausbeute gesteigert.

Um zusätzlich die Temperatur der Spritzteilchen zu erhöhen und damit die für die Reaktion nötige Energie bereitzustellen, besteht ein Teil der pulverförmigen Ausgangsstoffe aus exotherm reagierenden Metallen wie Al, Ni, Ti, Cr, Mo, V, Zr, Ta. Ein anderer Teil des Ausgangspulvers besteht aus metallischen und nichtmetallischen Hartstoffen wie Cr_3C_2 , SiC , TiB_2 , CrB_2 , B_4C , TiC , VC , TiN , Si_3N_4 , WC , die während des Teilchenfluges zu anderen Hartstoffen umgesetzt werden.

Um die durch exotherme Reaktion zur Verfügung stehende Energie weiter zu erhöhen, kann ferner ein Teil der pulverförmigen Ausgangsstoffe aus mit den Metallen Al, Ni, Ti, Cr, Mo, V, Zr, Ta stark exotherm reagierenden Oxiden wie Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CoO , Al_2O_3 und CeO_2 bestehen.

Aufgrund der engen Bindung der pulverförmigen Ausgangsstoffe durch Sprühtrocknen bzw. Agglomeration, wird der Reaktionsweg minimiert und gleichzeitig durch den Einsatz von miteinander exotherm reagierenden Ausgangspulvern die für eine metallurgische Umsetzung zur Verfügung stehende Energie zum Herstellen von Hartstoffen signifikant erhöht. Daher kann auch ein Teil des Pulvers aus reaktionsträgen pulverförmigen Vorlegierungen auf Eisen- und Nichteisenbasis wie FeCr, FeCrC, FeMo, CoB, MoNi, FeMn, FeW, FeNb, NiB, FeB, NbCr und/oder Kohlenstoff zusammengesetzt sein.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile bestehen insbesondere darin, daß ausgehend von kostengünstigem Ausgangspulver in kurzen Zeiten Hartstoffe hergestellt werden können.

Hierdurch ist es bei Verwendung dieser durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration hergestellten Pulver zur Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen beispielsweise möglich, verschleißbeständige Schichten mit hohen Hartstoffanteilen zu erzeugen.

Zudem wird infolge intensiver Reaktionen zwischen dem jeweiligen Fülldrahtmantel und der Pulverfüllung eine bessere Einbindung der Hartstoffe in die Schichten erreicht. Ferner sind die auf diesem Wege erzeugten Schichten im Vergleich zu üblichen Schichten homogener und selbsthaftend. Das Spritzen von teuren Haftgrundschichten ist daher nicht erforderlich.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird im folgenden näher beschrieben.

Es zeigt Fig. 1 beispielhaft die Draufsicht eines einfachen für die Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen zusammengesetzten durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration hergestellten Pulvers.

Die mit einem Alkohol verbundenen Chrom- und Siliziumkarbidteilchen sind oberflächlich mit Aluminium- und Nickelteilchen belegt.

Infolge der hohen Abschmelztemperatur beim Lichtbogenspritzen und der aus der Verklebung resultierenden kurzen Reaktionswege, reagieren an den Grenzflächen die Chrom- und Siliziumkarbidteilchen entsprechend der folgenden Gleichung:

1) $aCr + bSiC \rightarrow cSiC + dCr_xC_y + eSi$
zu Chromkarbid.

Infolge des starken exothermen Charakters, der parallel hierzu ablaufenden Reaktion zwischen Nickel 1 und Aluminium 2:

2) $Ni + Al \rightarrow NiAl$

wird die Temperatur der Spritzteilchen erhöht und der Abkühlung der Partikel auf dem Flugweg durch Strahlung und Konvektion entgegengewirkt, d. h., der Ablauf der Reaktion 1) wird beschleunigt und unterstützt.

Zudem wird durch die Reaktion des Aluminiums mit überschüssigem Silizium aus Reaktion 1) ein verschleiß- und korrosionsbeständiger Matrixanteil aus AlSi entsprechend der folgenden Reaktion:

3) $Al + Si \rightarrow AlSi$
erzeugt.

Fig. 2 zeigt in Draufsicht ein weiteres Beispiel eines einfachen für die Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen zusammengesetzten durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration hergestellten Pulvers.

Die mit einem Alkohol verbundenen großen Titan- und Graphitteilchen sind oberflächlich mit kleinen Aluminium- und Titanteilchen belegt. Auf dem Flugweg der Spritzteilchen reagieren an den Grenzflächen die Titan- und Graphitteilchen entsprechend folgender Reaktion:

4) $aTi + bC \rightarrow cTiC$
zu Titankarbid.

Aufgrund der exothermen Reaktion zwischen den verbliebenen Titan- und Aluminiumteilchen 3:

5) $aTi + bAl \rightarrow cTiAl_y$

wird die Umsetzung von Titan und Graphit zu Titankarbid entsprechend Gleichung 4) unterstützt. Es zeigt Fig. 3 in Draufsicht ein weiteres Beispiel eines einfachen für die Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen zusammengesetzten durch Sprühtrocknung bzw. Agglomeration hergestellten Pulverteilchens.

Die mit Wasserglas verbundenen Ferrochrom- und Graphitteilchen sind oberflächlich mit Aluminium- und Chromoxidteilchen belegt. Während des Teilchenfluges reagieren zunächst die Ferrochrom- mit den Graphitteilchen entsprechend folgender Reaktion:

6) $aFeCr + bC \rightarrow cCr_xC_y + dFe$
zu Chromkarbid.

Infolge der exothermen Reaktion zwischen Aluminium 4 und Chromoxid 5:

7) $aAl + bCr_2O_3 \rightarrow cAl_2O_3 + dCr$

wird in gleicher Weise wie beim ersten Beispiel die Reaktion 6) forciert.

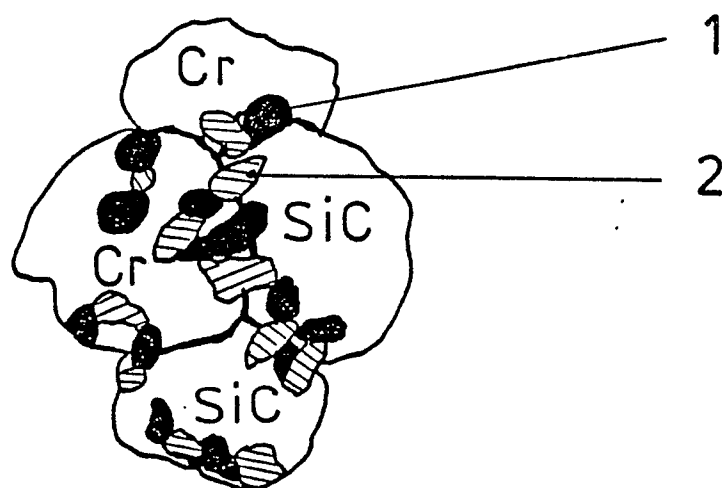
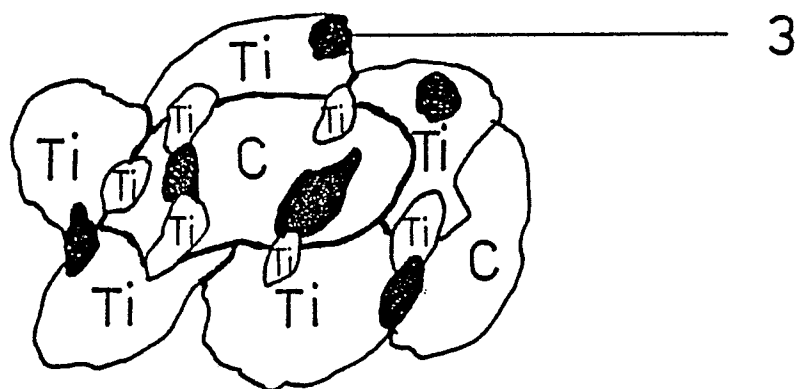
5 Ansprüche

1. Pulver zum Erzeugen von Hartstoffen bei kurzen Reaktionszeiten, insbesondere der Füllung von Hohldrähten zum Lichtbogenspritzen, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver durch Sprühtrocknung oder Agglomeration von pulverförmigen metallischen und/oder nichtmetallischen Ausgangsstoffen unter Verwendung organischer oder anorganischer Bindemittel hergestellt ist, so daß sich auf dem Flugweg der Spritzteilchen vom Abschmelzpunkt bis zur Substratoberfläche hohe Anteile von Hartstoffen bilden können.

2. Pulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der pulverförmigen Ausgangsstoffe aus exotherm reagierenden Metallen wie Al, Ni, Ti, Cr, Mo, V, Zr, Ta und ein anderer Teil des Ausgangspulvers aus metallischen und nichtmetallischen Hartstoffen wie Cr_3C_2 , WC, SiC, TiB_2 , CrB_2 , B_4C , TiC, VC, TiN, Si_3N_4 besteht.

3. Pulver nach Anspruch 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der pulverförmigen Ausgangsstoffe Metalle wie Al, Ni, Ti, Cr, Mo, V, Zr, Ta und hiermit exotherm reagierende Oxide wie Cr_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , CoO , Al_2O_3 , CeO_2 sind.

4. Pulver nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der pulverförmigen Ausgangsstoffe aus Vorlegierungen auf Eisen- und Nichtisenbasis wie FeCr, FeCrC, FeMo, MoNi, FeMn, FeW, CoB, FeNb, FeB, NbCr, NiB und/oder Kohlenstoff besteht.

Fig. 1Fig. 2Fig. 3