

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 374 585  
A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89122474.3

(51)

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 4/08**

(22)

Anmeldetag: 06.12.89

(30)

Priorität: 15.12.88 DE 3842263

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.06.90 Patentblatt 90/26

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GR IT LI NL

(71)

Anmelder: Linde Aktiengesellschaft  
Abraham-Lincoln-Strasse 21  
D-6200 Wiesbaden(DE)

(72)

Erfinder: Kreye, Heinrich, Prof.-Dr.  
Werfelring 51  
D-2000 Hamburg 71(DE)  
Erfinder: Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.  
Ritter-von-Halt-Strasse 5  
D-8034 Germering(DE)

(74)

Vertreter: Schaefer, Gerhard, Dr.  
Linde Aktiengesellschaft Zentrale  
Patentabteilung  
D-8023 Höllriegelskreuth(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht aus Molybdän durch thermisches Spritzen.

(57)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht aus Molybdän durch thermisches Spritzen. Bei bekannten Verfahren müssen aufgrund der hohen Schmelztemperatur des Molybdäns wesentliche Beschränkungen in der Verfahrensausführung und damit auch Qualitätsmängel in der erzeugten Schicht in Kauf genommen werden. Mit dem Verfahren gemäß der Erfindung, bei dem die Schicht durch Flamspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflamspritzen mit voroxidiertem oder teilweise oxidiertem Molybdän-Spritzwerkstoff hergestellt wird, werden die genannten Nachteile überwunden und bessere Qualitäten erreicht.

EP 0 374 585 A1

## Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht aus Molybdän durch thermisches Spritzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht aus Molybdän durch thermisches Spritzen.

Molybdän ist als hervorragend verschleißfester Werkstoff bekannt, und es ist deshalb bei vielen Metallprodukten das Ziel, diese mit einer hochwertigen Molybdän-Oberflächenschicht zu versehen. Dazu werden insbesondere auch thermische Spritzverfahren angewendet. Die Schwierigkeiten beim thermischen Aufspritzen von Molybdänschichten beruhen insbesondere darauf, daß Molybdän einen sehr hohen Schmelzpunkt ( $2610^{\circ}\text{C}$ ) besitzt.

Es wurden bisher im wesentlichen zwei Methoden zum thermischen Spritzen von Molybdän angewendet: Zum einen ist es bekannt, Molybdänschichten mittels Plasmaspritzen herzustellen, d.h. pulverförmiges Molybdän wird mit Hilfe eines Trägergases in den Plasmastrahl eines Plasmabrenners geführt, schmilzt dort auf und die geschmolzenen Molybdänpartikel werden in dem vorhandenen Gasstrom auf die zu beschichtende Werkstückoberfläche weitertransportiert.

Aus der hohen Schmelztemperatur des Molybdäns resultiert die Notwendigkeit, daß eine bestimmte Mindestverweilzeit der Spritzpartikel in der Aufschmelzzone, d.h. im Plasmastrahl, vorhanden sein muß. In der Konsequenz dessen ist die Beförderungsgeschwindigkeit der Molybdänpulverpartikel begrenzt. Dies führt zu Einschränkungen in der Verfahrensausgestaltung und Qualitätsbeschränkungen in der aufzubringenden Schicht. Darüber hinaus kommt es beim Plasmaspritzen aufgrund mangelnden Sauerstoffs in der Aufschmelzzone zu keiner qualitätsförderlichen Aufoxidation der Spritzpartikel während des Aufschmelzens. Dies führt ebenfalls zu einer Verschlechterung der Beschichtungsqualität.

Neben dem Plasmaspritzen mit pulverförmigem Ausgangsmaterial ist es auch bekannt, Molybdänschichten mittels Flamspritzen mit draht- oder stabförmigem Ausgangsmaterial zu erzeugen. Dabei wird das Abschmelzen des Molybdäns vom Draht durch eine Brenngasflamme bewirkt und der Transport der Schmelzpartikel vom Draht zum Werkstück erfolgt ebenfalls mit einem Trägergasstrom. Aufgrund des hohen Schmelzpunkts des Molybdäns kann das Flamspritzen mit Molybdän nicht wie mit anderen Werkstoffen in Pulverform erfolgen, sondern das Flamspritzen von Molybdän ist bisher nur mit draht- oder stabförmigem Ausgangsmaterial möglich, da hierbei die Verweilzeit des Molybdäns in der Schmelzflamme steuerbar ist und ein ausreichendes Aufschmelzen erreicht wird. Dies bedeutet aber wiederum eine wesentliche flamspritztechnische Einschränkung, die

ebenfalls Auswirkungen auf die Qualität der aufgetragenen Oberflächenschicht zur Konsequenz hat. Beispielsweise ist infolge der Spritzwerkstoffzugabe in Drahtform nur eine relativ niedrige Geschwindigkeit der Schmelzpartikel beim Auftreffen auf die Werkstückoberfläche erreichbar, da die Beschleunigung der Partikel nur zwischen dem Abschmelzvorgang und dem Auftreffen auf der Werkstückoberfläche stattfinden kann, was zu niedrigen Haftzugwerten und großer Porösität der aufgetragenen Schicht führt.

Im Hinblick auf den bei der vorliegenden Erfindung zur Anwendung kommenden Werkstoff Molybdän ist andererseits bekannt, daß dieser in oxidiert oder teilweise oxidiert Form herstellbar ist, wobei diese Zustandsformen im Vergleich zur Reinform einen erniedrigten Schmelzpunkt besitzen (bis unter  $1000^{\circ}\text{C}$ ).

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Erfindung besteht nun darin, ein thermisches Spritzverfahren zur Erzeugung von Molybdänschichten anzugeben, das die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet und insbesondere eine im Vergleich zu den bekannten Verfahren größere Flexibilität in den Verfahrensparametern zuläßt, die in der Konsequenz zu einer besseren Molybdänschichtqualität führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die zu erzeugende Oberflächenschicht durch Flamspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflamspritzen mit voroxidiertem oder teilweise voroxidiertem Molybdän-Spritzwerkstoff hergestellt wird.

Dadurch daß niedrigschmelzendes, ganz oder teilweise voroxidiertes Molybdän als Spritzwerkstoff verwendet wird, erreicht man insbesondere bei der Anwendung beim Flamspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflamspritzen besondere Vorteile und eine erheblich vergrößerte Flexibilität in der Verfahrensweise. Zunächst besteht jetzt die Möglichkeit, auch beim Flamspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen pulverförmigen Spritzwerkstoff einzusetzen. Darüber hinaus ist es jetzt möglich, sowohl bei der Verwendung von drahtförmigem als auch bei der Verwendung von pulverförmigem voroxidiertem Molybdän mit höheren Treibgasdrücken und oder Brenngasdrücken zu arbeiten als bei den bekannten Verfahren. Darüber hinaus ergeben sich aus dem Anwendung der Flamspritzmethode die grundsätzlichen Vorteile, die bei der Anwendung einer autogenen Flamme folgen, nämlich die unterschiedliche Einstellbarkeit der Flamme und die daraus folgende Beeinflussbarkeit des Spritzvorgangs. Beispielsweise kann mit dem autogenen Spritzverfahren im Gegensatz zum Plas-

maspritzen eine Autoxidation des Spritzwerkstoffs erreicht werden, die zu größeren Härten der erzeugten Spritzschicht führt. Ebenso ist eine reduzierende Wirkung einstellbar. Diesbezüglich erweist sich vielfach auch der bereits voroxidierte Spritzwerkstoff als Vorteil.

Vorteilhaft ist insbesondere die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit pulverförmigem Spritzwerkstoff. Diese Ausgestaltung erlaubt sowohl eine hohe Flexibilität im Hinblick auf die zu wählenden Verfahrensdrücke bezüglich Brenngas und Trägergas sowie die Möglichkeit, verschiedene Korngrößen des Spritzwerkstoffs anzuwenden.

Eine Verfahrensausgestaltung, die zu qualitativ besonders hochwertigen Ergebnissen führt, besteht darin, daß die Verfahrensdrücke derart gewählt werden, daß sich Schmelzpartikelgeschwindigkeiten größer als 250 m/sec., vorzugsweise mehr als 300 m/sec., ergeben.

Anhand der schematischen Zeichnung soll im folgenden das erfindungsgemäße Verfahren beispielhaft näher beschrieben werden.

In der Zeichnung ist ein Querschnitt durch einen Flamspritzbrennerkopf dargestellt, ohne die Brenngasversorgung und Spritzmaterialzufuhr im einzelnen zu zeigen. Der Brennerkopf besitzt eine zentral angeordnete Brennkammer 21, in die Zufuhrkanäle 22 für das Verbrennungsgasgemisch, z.B. bestehend aus Brenngas und Sauerstoff, mit etwas konischer Ausrichtung einmünden, so daß sich die eintretenden, brennenden Gasstrahlen in der Brennkammer 21 schneiden und eine Flamme 24 bilden. In diese Flamme hinein wird der Trägergasstrahl durch einen Zentralkanal 23 geführt. Der Trägergasstrahl enthält das voroxidierte Molybdän-Spritzmaterial. Das Spritzmaterial wird in der vom Brenngas und Sauerstoff erzeugten Flamme 24 geschmolzen und die gesamte Mischung aus Verbrennungsgasen, Trägergas und geschmolzenem Spritzmaterial wird durch einen sich an die Brennkammer 21 anschließenden Hauptkanal 25 weitergeleitet und verläßt den Brennerkopf schließlich in Form eines Spritzstrahls 27. Durch einen zwischen einer äußeren Umhüllung 28 des Brennerkopfes und der Hauptkanalwand sowie der Brennkammerwand entstehenden Kanal 29 wird der Brennerkopf gekühlt.

Dieser Brennerkopf wird nun erfindungsgemäß wie folgt betrieben:

Durch den Zentralkanal 23 wird pulverförmiges, vollständig voroxidiertes Molybdän in einem Stickstoffstrom in die Brennkammer 21 eingeführt. Der Druck des Stickstoffträgergases liegt hierbei in einer vorteilhaften Ausführung etwa in der Höhe von 5 bar. Andererseits wird der Brennkammer über die Zufuhrkanäle 22 Wasserstoff und Sauerstoff in etwas unterstöchiometrischer Zusammensetzung zugeführt. Dies erfolgt mit einem Druck von etwa 4,5

bar. Durch diese Verfahrensparameter wird eine hohe Spritzpartikelgeschwindigkeit, in aller Regel über 300 m/sec., erzeugt und andererseits auch ein ausreichendes Aufschmelzen des Spritzmaterials erreicht (Korngröße des Spritzmaterials etwa 50 bis 100 Mikrometer). Das voroxidierte, pulverförmige Molybdän wird beim Durchlaufen der Flamme 24 gleichzeitig teilweise reduziert und geschmolzen und trifft in dieser Form auf die zu beschichtende Werkstückoberfläche auf. Es ergibt sich eine Oberflächenschicht mit besonders hoher Härte und Haftzugfestigkeit bei geringer Porosität.

Das erfindungsgemäße Flamspritzverfahren kann auch mit anderen Brenngasen, wie Propan, Propylen, Acetylen usw., ausgeführt werden.

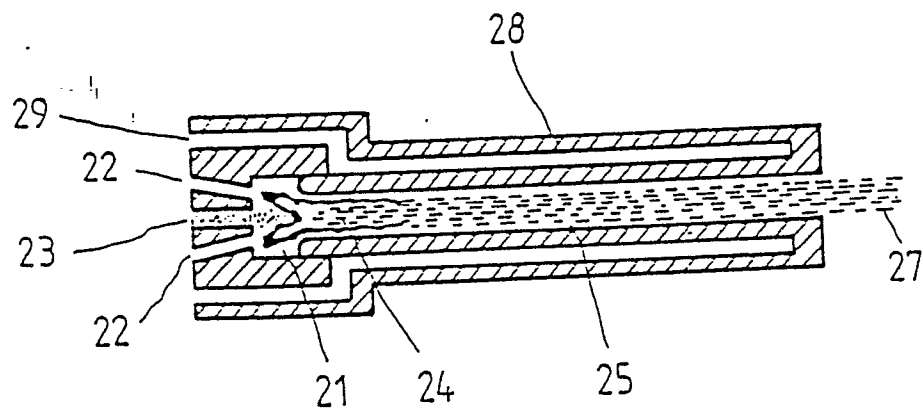
Zusammenfassend sei nochmals festgehalten, daß das erfindungsgemäße autogene thermische Spritzverfahren im Gegensatz zum Plasmaspritzen die Vorteile einer autogenen Flamme impliziert, wobei gleichzeitig eine hohe Flexibilität in den Verfahrensparametern erreicht ist. Insbesondere die Vorteile bei der Anwendung höherer Verfahrensdrücke beim Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, wie vorteilhaft autoxydierte Spritzpartikel mit hoher Geschwindigkeit, sind hervorzuheben.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschicht aus Molybdän durch thermisches Spritzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht durch Flamspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflamspritzen mit voroxidiertem oder teilweise voroxidiertem Molybdän-Spritzwerkstoff hergestellt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pulverförmiger Spritzwerkstoff verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mit Verfahrensdrukken bezüglich Brenngas und Trägergas gearbeitet wird, so daß Spritzpartikel-Geschwindigkeiten größer 250 m/sec., vorzugsweise größer 300 m/sec., erreicht werden.





| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                               |                                           |                                          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                           | Betrifft Anspruch                         | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US-A-4 146 388 (WILLIAM D. LAFFERTY)<br>* Patentansprüche 1,6 *<br>---                                                        | 1,2                                       | C 23 C 4/08                              |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | GB-A-1 102 845 (AMERICAN METAL CLIMAX)<br>* Patentansprüche 1,8,12,20,21 *<br>---                                             | 1,2                                       |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DE-A-2 312 810 (GOETZWERKE FRIEDRICH GOETZE)<br>* Patentanspruch 1 *<br>---                                                   | 1,2                                       |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 009 210 (GOETZE)<br>* Patentansprüche 1,4; Seite 5, Zeilen 9-15 *<br>---                                               | 1,2                                       |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | FR-A-1 148 292 (UNION CARBIDE AND CARBON CORP.)<br>* Seite 5, linke Spalte, Zeilen 14-35, rechte Spalte, Zeilen 1-10 *<br>--- | 3                                         |                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US-A-4 416 421 (JAMES A. BROWNING)<br>* Zusammenfassung; Seite 5, Zeilen 15-32 *<br>---                                       | 3                                         | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int. Cl.5) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | EP-A-0 233 574 (GTE PRODUCTS CORP.)<br>-----                                                                                  |                                           | C 23 C                                   |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                               |                                           |                                          |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                               | Abschlußdatum der Recherche<br>22-03-1990 | Prüfer<br>ELSEN D.B.A.                   |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                                                                                               |                                           |                                          |