



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 389 959 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der Patentschrift: **14.09.94**

Int. Cl.⁵: **C23C 4/18**

Anmeldenummer: **90105401.5**

Anmeldetag: **22.03.90**

Verfahren zum Herstellen von verschleiss- und korrosionsbeständigen Schutzschichten.

Priorität: **28.03.89 CH 1081/89**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.10.90 Patentblatt 90/40

Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
14.09.94 Patentblatt 94/37

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT

Entgegenhaltungen:
FR-A- 1 046 251 FR-A- 1 434 158
FR-A- 2 185 696 FR-A- 2 407 272
GB-A- 400 752 GB-A- 803 649
GB-A- 2 021 641 US-A- 3 054 694

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 4, Nr.
61 (C-9)[543], 8. Mai 1980; Seite 63 C; &
JP-A-55 28 352**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10,
Nr. 362 (C-389)[2419], 4. Dezember 1986; &
JP-A-61 159 565**

Patentinhaber: **CASTOLIN S.A.**
168, Rue du Centre
CH-1025 Lausanne - St. Sulpice (CH)

Erfinder: **Steine, Hans-Theo**
Rte de la Plaine 15
CH-1022 Chavannes (CH)

Vertreter: **Hiebsch, Gerhard F., Dipl.-Ing. et al**
Hiebsch & Peege
Patentanwälte
Postfach 464
D-78204 Singen (DE)

EP 0 389 959 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 ein Verfahren zum Herstellen von verschleiß- und korrosionsbeständigen Schutzschichten durch thermisches Spritzen nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Ein derartiges Verfahren beschreibt die FR-A-2 407 272 zur Verbesserung der Abnutzungseigenschaften von Gegenständen bei erhöhten Temperaturen; auf diese Gegenstände wird zuerst eine erste Beschichtung einer Dicke zwischen 0,0125 und 0,125 mm aufgetragen, die aus einer Legierung auf der Basis von Ni, Co oder Fe mit Anteilen an Chrom, Aluminium und einem Element aus der Yttrium und Seltene Erden enthaltenden Gruppe hergestellt wird, und dann eine zweite Schicht, deren Dicke zwischen der halben und der vierfachen Schichtdicke der ersten Beschichtung liegt. Diese zweite Schicht ist in hohem Maße korrosionsbeständig und besteht aus einer Legierung, mit Chrom, Aluminium, Elementen der Yttrium, Scandium, Cerium, Hafnium, Zirkonium, Titan und Tantal erfassenden Gruppe unter Ergänzung durch Kobalt, Nickel und Eisen mit Aluminium und Chrom. Nach dem zweiten Beschichtungsvorgang wird besagter Gegenstand einer Temperaturbehandlung unter Schutzgas unterworfen, wobei die Temperatur zwischen 1020 °C und 1200 °C während einer bis zu zehn Stunden beträgt. Beide Schichten werden auf dem Wege des Plasmaspritzens aufgetragen.

Es handelt sich also um ein Zweischichtverfahren, wobei einerseits nur auf ganz bestimmte Materialarten der zu verbessernden Gegenstände abgehoben wird und außerdem für die äußere -- die Korrosionsbeständigkeit erbringende -- Schicht enge Vorgaben bezüglich ihrer Zusammensetzung gegeben sind.

Aus der GB-A-2 021 641 ist ein Verfahren zur Herstellung verschleiß- und korrosionsfester Schichten durch Plasmaspritzen bekannt, bei dem ein Beschichtungsmaterial aus feuerfesten Metallkarbiden und einer Nickel enthaltenden Basislegierung mit 3 bis 18 Gewichtsprozenten Bor aufgetragen wird. Die Karbide können vermischt sein mit Eisen, Kobalt oder Nickel und gesondert oder vermischt mit der Nickel-Bor-Legierung aufgetragen werden. Bei diesem Zweischichtverfahren, wird zunächst eine Metallkarbidschicht (mit oder ohne Metallbinder) mittels Plasmabeschichtung aufgetragen und darüber eine zweite Schicht einer reaktiven Ni-Basis-Legierung. Dann wird der so beschichtete Gegenstand wärmebehandelt, so daß die zweite Schicht schmilzt, in die erste Schicht eindringt und mit ihr reagiert. Der Autor der GB-A-2 021 641 beschreibt auch ein Ein-Schicht-Verfahren, das darin besteht, daß im Plasmaspritzverfahren eine Mischung aus Metallkarbiden (mit oder ohne Metall-

binder) und reaktivem Metall auf Nickelbasis aufgetragen wird, worauf der beschichtete Artikel einer Wärmebehandlung unterzogen wird, so daß das reaktive Metall schmilzt und mit dem Metallkarbidanteil reagiert. Schließlich offenbart die US-A-3 054 693 ein Beschichtungsverfahren gänzlich ohne Wärmebehandlung. Es wird vor allem auf einen Legierungswerkstoff aus Molybdän abgehoben, der sich mit Schichten aus Aluminiumoxid abwechseln soll.

In Kenntnis dieses Standes der Technik hat sich der Erfinder die Aufgabe gestellt, verschleiß- und korrosionsbeständige Beschichtungen in einem weiten Bereich in Hinsicht auf Zusammensetzung und Beanspruchung herzustellen, bei denen die Lage der Hartstoffe in einem bestimmten Bereich beeinflußt werden kann. Beim Stande der Technik ist die Zusammensetzung der Schichten durch den Spritzwerkstoff vorgegeben, und es besteht keine Möglichkeit, die Lage gegebenenfalls vorzusehender Hartstoffe in der Schicht zu beeinflussen.

Zur Lösung dieser Aufgabe führt die Lehre nach dem Patentanspruch 1. Besondere Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 7 wiedergegeben.

Zwischen einer Grundschicht und einer Deckschicht aus einer Legierung auf Ni-, Co- und/oder Fe-Basis wird eine Hartstoffschicht aufgespritzt, wobei die Schichtdicken zwischen 0,02 mm und 0,5 mm liegen, bei einer Temperatur zwischen 600 ° und 1200 ° während der Diffusionsbehandlung; die Diffusionszeit beträgt von 10 min bis 30 min. Zudem sollen bei mehr als drei aufgespritzten Schichten für die Hartstoffschichten pro Schicht verschiedene Hartstoffe verwendet werden können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung erfolgt also durch schichtweises Aufspritzen von zwei oder mehreren Schichten aus Legierungen z.B. auf Ni-, Co- und/oder Fe-Basis mit Hartstoffzwischen-schichten, die nachträglich mit einer Wärmebehandlung in festen oder teilweise flüssigem Zustand zu einer Beschichtung mit gewünschter Zusammensetzung diffundiert werden.

Die Variation der Zusammensetzung der Beschichtung wird über die Schichtstärke der einzelnen aufgespritzten Schichten gesteuert.

Um eine gute Verschleißbeständigkeit zu erreichen, werden für die Hartstoffzwischen-schichten Karbide, Boride und/oder Silicide verwendet. Außerdem können erfindungsgemäß die erwähnten Hartstoffschichten so aufgebaut werden, daß pro Schicht verschiedene Hartstoffe eingesetzt werden. Für die aufgespritzte Grund- bzw. Deckschicht wird bevorzugt eine Legierung auf Ni- /oder Co-Basis herangezogen.

Auch ist es vorgesehen, für den Fall, daß beispielsweise fünf Schichten aufgetragen werden, die Zwischenschichten aus Metallen wie Chrom, Mo-

lybdän und/oder Wolfram zu fertigen. Der Diffusionsvorgang kann in einem Vakuumofen oder in einem Muffelofen mit oder ohne Schutzgas im Temperaturbereich von 600 bis 1200 °C je nach Schichtaufbau und Legierung durchgeführt werden.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Beispiele.

Beispiel I

Auf ein Maschinenteil soll eine Schutzbeschichtung gegen Reibverschleiß aufgebracht werden.

Auf die durch Strahlen vorbereitete Oberfläche wurden mit einem Flamspritzgerät fünf Schichten einer Schichtstärke für die Legierungsschichten von 0,1 mm und die Hartstoffschichten von 0,2 mm in der Reihenfolge Legierungsschicht - Hartstoffschicht - Legierungsschicht - Hartstoffschicht - Legierungsschicht aufgespritzt. Als Legierungsschicht wurde für die Grund- und Deckschicht eine NiCrBSi Legierung verwendet. Und für die Zwischenschicht eine NiCr Legierung. Die zwei Hartstoffschichten bestanden aus Wolframkarbid.

Der Diffusionsvorgang wurde im Vakuumofen bei einem Unterdruck von 1.33 Pa (10^{-2} Torr) im Temperaturbereich von 900 bis 1100 °C während etwa 30 min durchgeführt.

Beispiel II

Es wurden die gleichen Vorbereitungen und Beschichtungen wie im Beispiel I gewählt mit dem Unterschied, daß das Aufspritzen mit einer Plasmaflamspritzpistole erfolgte und der Diffusionsvorgang in einem Muffelofen mit Schutzgas während 10 min durchgeführt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von verschleiß- und korrosionsbeständigen Schutzschichten durch thermisches Spritzen, bei dem mehrere dünne Schichten aus Legierungswerkstoffen mit vorbestimmter Schichtdicke aufgespritzt sowie anschließend bei Temperaturen bis 1200 °C zur Bildung einer Schicht bestimmter Zusammensetzung in festem und teilweise flüssigen Zustand sowie in Abhängigkeit von der Zeit einer Diffusionsbehandlung durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen einer Grundschicht und einer Deckschicht aus einer Legierung auf Ni-, Co- und/oder Fe-Basis eine Hartstoffschicht aufgespritzt wird, wobei die Schichtdicken zwischen 0,02 mm und 0,5 mm liegen, und daß die Temperatur zwischen 600 ° und 1200 ° bei der Diffusionsbehandlung liegt sowie die Diffu-

sionszeit von 10 min bis 30 min beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei mehr als drei aufgespritzten Schichten für die Hartstoffschichten pro Schicht verschiedene Hartstoffe verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine ausgespritzte Hartstoffschicht aus Karbiden, Boriden und/oder Siliciden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Schichten von Legierungswerkstoffen aus Metallen wie Chrom, Molybdän und/oder Wolfram besteht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Schichtdicken im Bereich von 0,05 bis 0,3 mm.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Wolframkarbid als Hartstoffschicht mit einer Schichtstärke von 0,2 mm, wobei die Legierungsschichten 0,1 mm dick sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Diffusionsvorgang im Vakuumofen bei einem Unterdruck von 1.33 Pa (10^{-2} Torr) im Temperaturbereich von 900 °C bis 1100 °C während etwa 30 min. erfolgt, wobei die Grund- und Deckschicht eine NiCrBSi-Legierung sowie die Zwischenschicht zwischen zwei Hartstoffschichten eine NiCr-Legierung ist.

Claims

1. Method for applying abrasion- and corrosion-resistant protective coatings by thermal spraying, in which several thin layers of alloying materials are sprayed on with a predetermined layer thickness and then diffusion treatment is carried out at temperatures of up to 1200 °C in the solid and partially liquid state and as a function of time in order to form a layer having a specific composition, characterised in that a hard coating is sprayed on between a ground coat and a top coat consisting of an alloy based on Ni, Co and/or Fe, the layer thicknesses being between 0.02 mm and 0.5 mm, and that the temperature during the diffusion treatment is between 600 ° and 1200 ° and the diffusion time is between 10 mins and 30 mins.

2. Method according to claim 1, characterised in that different hard materials are used for each layer of the hard coatings when more than three layers are sprayed on.
3. Method according to claim 1 or claim 2, characterised by a spray-applied hard coating consisting of carbides, borides and/or silicides.
4. Method according to one of claims 1 to 3, characterised in that at least one of the layers of alloying materials consists of metals such as chromium, molybdenum and/or tungsten.
5. Method according to one of claims 1 to 4, characterised by layer thicknesses in the region of 0.05 to 0.3 mm.
6. Method according to one of claims 1 to 5, characterised by tungsten carbide as a hard coating with a layer thickness of 0.2 mm, the alloy layers being 0.1 mm thick.
7. Method according to claim 6, characterised in that the diffusion process is effected in a vacuum furnace at a negative pressure of 1.33 Pa (10^{-2} torr) in the temperature range of 900 °C to 1100 °C for approximately 30 mins, the ground coat and the top coat being an Ni-Cr-B-Si alloy and the intermediate layer between two hard coatings being an Ni-Cr alloy.
- ches pulvérisées, on utilise pour les couches de matière dure différentes matières dures pour les différentes couches.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par une couche de matière dure pulvérisée faite de carbures, borures et/ou siliciures.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'au moins une des couches de matériaux d'alliage est faite de métaux comme le chrome, le molybdène, et/ou le tungstène.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par des épaisseurs de couches situées dans l'intervalle de 0,05 à 0,3 mm.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par du carbure de tungstène utilisé comme couche de matière dure avec une épaisseur de couche de 0,2 mm, les couches d'alliage ayant une épaisseur de 0,1 mm.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le processus de diffusion est exécuté dans un four sous vide sous un vide de 1,33 Pa (10^{-2} Torr) dans l'intervalle de température de 900 °C à 1100 °C, pendant environ 30 min, la couche de base et la couche de recouvrement étant faites d'un alliage NiCrBSi, et la couche intermédiaire entre deux couches de matière dure étant faite d'un alliage NiCr.

Revendications

1. Procédé pour produire des couches protectrices résistantes à l'usure et à la corrosion par pulvérisation thermique, dans lequel on pulvérise plusieurs couches minces faites de matériaux d'alliage et ayant une épaisseur de couche prédéterminée, puis on procède à un traitement de diffusion à des températures allant jusqu'à 1200 °C, pour former une couche ayant une composition déterminée, à l'état solide et en partie à l'état liquide ainsi qu'en fonction du temps, caractérisé en ce qu'entre une couche de base et une couche de recouvrement faites d'un alliage à base de Ni, Co et/ou Fe, on pulvérise une couche de matière dure, les épaisseurs des couches étant comprises entre 0,02 mm et 0,5 mm, et en ce que la température utilisée pour le traitement de diffusion est comprise entre 600 ° et 1200 ° et le temps de diffusion est de 10 min à 30 min.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas de plus de trois cou-