

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 571 796 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93107460.3**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 28/00, C23C 4/04**

22 Anmeldetag: **07.05.93**

30 Priorität: **27.05.92 DE 4217612**

71 Anmelder: **Linde Aktiengesellschaft
Abraham-Lincoln-Strasse 21
D-65189 Wiesbaden(DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.12.93 Patentblatt 93/48

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

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

74 Vertreter: **Kasseckert, Rainer
Linde Aktiengesellschaft,
Zentrale Patentabteilung
D-82049 Höllriegelskreuth (DE)**

54 **Oberflächenschutzschicht sowie Verfahren zur Herstellung derselben.**

57 Die Erfindung richtet sich auf Oberflächenschutzschichten mit besonders hoher Verschleißfestigkeit und zugleich hochwertigen Korrosionsschutzeigenschaften sowie auf Verfahren zur Herstellung solcher Schichten. Die gewünschten Oberflächenschutzschichten werden gemäß der Erfindung dadurch erzielt, daß eine, auf dem jeweiligen Bauteilwerkstoff unmittelbar aufsitzende, dem Korrosionsschutz dienende Unterschicht vorgesehen wird und darauf eine, aus einem verschleißfesten Werkstoff bestehende Oberschicht aufsitzt.

EP 0 571 796 A1

Die Erfindung betrifft eine Oberflächenschutzschicht mit hoher Verschleißfestigkeit und zugleich hochwertigen Korrosionsschutzeigenschaften sowie zugehörige Herstellungsverfahren.

Ein Hauptziel der Herstellung von Oberflächenschichten auf metallischen Werkstücken besteht darin, die mechanische Verschleißfestigkeit von Werkstücken, z.B. von mit Reibung beaufschlagten Wellen, zu erhöhen. Das Aufbringen solcher verschleißfester Schichten wird heute vielfach mit thermischen Spritzverfahren, wie dem autogenen Flamspritzen und Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, dem Lichtbogen- und Plasmaspritzen, dem Detonationsspritzen und dem Laserspritzen in sehr guten Qualitäten bewerkstelligt (siehe Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd.48, Artikel "Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik" v. P.Heinrich). Gängige, verschleißfeste Schichten liefernde Materialien sind dabei einerseits Reinformaterialien, wie beispielsweise Molybdän und Mangan, Legierungsmaterialien, wie z.B. Chromstähle und weiters aus mehreren Materialien zusammengesetzte oder Verbundspritzmaterialien, wie beispielsweise in Cobalt eingeschlossene Wolframcarbide.

Alle diese Spritzmaterialien können als Pulver oder draht- oder stabförmig zur Anwendung kommen. Beim Auftragvorgang selbst wird der jeweilige Spritzwerkstoff partikelweise mit einem Gasstrom mit hoher Geschwindigkeit auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht, wobei ein Aufschmelzen oder zumindest ein Anschmelzen dieser Partikel auf dem Transportweg erfolgt, welches durch die jeweilige Energiezufuhr - Brenngas, Licht- oder Plasmalichtbogen,...- bewirkt wird.

Eine spezielle Variante beim Erzeugen von Oberflächenschichten durch thermische Spritzmethoden besteht darin, daß nach dem eigentlichen Aufspritzvorgang ein Einschmelzvorgang nachgeschaltet ist, also ein zweiter Verfahrensschritt, der mit einer zweiten Erwärmung der aufgetragenen Schicht verbunden ist, wodurch Schichten mit höherer Haftfähigkeit, Dichtigkeit aber mit einer zusätzlichen thermischen Belastung des jeweiligen Bauteils entstehen.

In Zusammenhang mit den nun geschilderten Auftragsverfahren und den erzeugbaren, verschleißfesten Oberflächenschichten bestehen jedoch Defizite, wenn neben Eigenschaft "Verschleißfestigkeit" eine weitere Anforderung, nämlich die Korrosionsschutzfähigkeit, verlangt wird. Bei bekannten Verschleißschutzschichten besteht nämlich der Nachteil, daß diese Schichten wegen ihres porösen Aufbaus nicht gas- und flüssigkeitsdicht sind und folglich deren Untergrund nicht vor Korrosion geschützt ist.

Die Aufgabenstellung vorliegender Erfindung besteht daher darin, eine Oberflächenschutzschicht anzugeben, die sowohl hohen Anforderungen an Verschleißfestigkeit als auch an Korrosionsschutz genügt. Ebenso ist ein zugehöriges Herstellungsverfahren anzugeben.

Diese Aufgabe wird durch eine Oberflächenschutzschicht gelöst, die eine auf dem jeweiligen Bauteilwerkstoff unmittelbar aufsitzende, dem Korrosionsschutz dienende Unterschicht aufweist und darauf eine aus einem verschleißfesten Werkstoff bestehende Oberschicht besitzt.

Mit Vorteil besteht die Unterschicht aus einem niedrigschmelzenden, metallischen Material, vorzugsweise aus Nickel-Zinn, Kupfer-Zinn, Nickel-Phosphor oder Blei. Für die Oberschicht eignen sich besonders die mit thermischen Spritzverfahren vorteilhaft auftragbaren Materialien wie Chromstahl, Molybdän, Mangan, oxidkeramische Materialien oder Karbide, Oxide oder andere Hartstoffe enthaltende Materialien, (z.B. auch sogenannte Cermets). Ein Schichtauftrag im Wege des Schweißens ist prinzipiell ebenso möglich (siehe z.B. DE-OS 40 08 091).

Derartige Doppelschichten haben sich in einer Vielzahl von Versuchen und einschlägigen Prüfungen, z.B. dem Kesternich-Test oder dem Salzsprühtest, als besonders korrosionsschützend und gleichzeitig ausgezeichnet verschleißfest erwiesen. Die insbesondere nach hoher Dichtigkeit gegen Flüssigkeiten und Gasen auszuwählenden Unterschichtmaterialien sorgen hierbei für den Korrosionsschutz des Substratmaterials, während andererseits die anzuwendenden Oberschichten für die gewünschte Verschleißfestigkeit zu sorgen haben. Bei den erfindungsgemäßen Schichten wird darüber hinaus auch die mechanische Verbindung und Haftung zwischen den beiden Schichten allen Anforderungen gerecht. Weitere positive Eigenschaften einer erfindungsgemäßen Oberflächenschicht bestehen in einer guten Haftung auch im Bereich von Werkstückkanten sowie in einer geringen Oberflächenrauigkeit.

Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung einer solchen zweilagigen Oberflächenschutzschicht besteht darin, daß sowohl die Unterschicht als auch die Oberschicht mit einem thermischen Spritzverfahren, vorzugsweise dem Flamspritzen oder dem Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, erzeugt wird.

Ein weiteres vorteilhaftes Herstellungsverfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf ein Bauteil zunächst aufzubringende Unterschicht durch chemisches oder elektrolytisches Abscheiden aufgebracht wird, während die Oberschicht anschließend wiederum mit einem thermischen Spritzverfahren, vorzugsweise dem Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, erzeugt wird.

Die Erzeugung von erfindungsgemäßen Oberflächenschichten wird im folgenden beispielhaft näher erläutert.

Das Aufbringen der Unterschicht kann in einer ersten Variante mit Vorteil durch eines der thermischen Spritzverfahren (Flammspritzen, Plasmaspritzen, Lichtbogenspritzen, Detonationsspritzen, Laserspritzen) erfolgen. Hierbei sind die beiden Flammspritzmethoden, nämlich das Flammspritzen und das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, im Kalkül zwischen Kostenaufwand und anzustrebender Qualität, besonders vorteilhaft. Dabei gelangen - entsprechend den auszubildenden Schichten - die entsprechenden Spritzmaterialien, also z.B. eine Ni-Sn-Legierung oder eine Cu-Sn-Legierung, zur Anwendung. Es ist auch möglich, ein Verbundpulver anzuwenden, d.h. ein Spritzmaterial, in dem die Metalle, die die gewünschte Schicht in Form einer Legierung bilden sollen, elementar enthalten sind. Ebenso ist auch ein Pulvergemisch aus den Komponenten der zu bildenden Legierung anwendbar. Bei den Verbundpulvern und den Pulvergemischen erfolgt die Legierungsbildung entweder beim Spritzvorgang selbst, oder sie kann durch eine geeignete, nachfolgende Wärmebehandlung in einem Ofen oder mit einer Flamme bewirkt werden.

Die weiteren Möglichkeiten zum Aufbringen einer Unterschicht bestehen im elektrolytischen Aufbringen oder chemischen Abscheiden von entsprechenden Materialien auf das jeweilige Bauteil (chemisches Abscheiden heißt: auf ein oberflächenaktiviertes Bauteil wird aus einer Lösung Material niedergeschlagen).

Dabei kann die Bildung der Unterschicht im Falle von Legierungsmaterialien unmittelbar durch die Abscheidung der jeweiligen Legierung erfolgen, oder es werden die die gewünschte Legierung bildenden Materialien in zwei aufeinanderfolgenden Schritten und Schichten nacheinander aufgebracht und die Legierung wiederum durch eine thermische Nachbehandlung mit einer Flamme oder in einem Ofen (wie oben!) erzeugt.

Nach dem Aufbringen der Unterschicht nach einer der beschriebenen Methoden erfolgt das Auftragen der verschleißfesten Oberschicht. Diese wird mit Vorteil aus Chromstahl, Molybdän, Mangan, oxidkeramischen Materialien oder Karbide, Oxide oder andere Hartstoffe enthaltende Materialien gebildet, wobei insbesondere auch die aus Metall-Keramik-Verbindungen bestehenden, ebenfalls Hartstoffe enthaltenden Cermets anwendbar sind. Das jeweils am besten geeignete Material kann dabei abhängig vom jeweiligen Anwendungsfall ausgewählt werden. Der Schichtauftrag erfolgt sehr günstig mit einem der bekannten thermischen Spritzverfahren (Flammspritzen,..., Plasmaspritzen, etc. ...), wobei vor allem das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen als vorteilhaft einzustufen ist, da mit diesem Verfahren mit vertretbarem Investitionsaufwand Schichten in gewünschter, hochwertiger Qualität, nämlich insbesondere sehr kompakte und abriebfeste Schichten, herstellbar sind.

Weitere geeignete Verschleißschichten sind sogenannte Dispersionsschichten, bei denen die Hartstoffe in eine, aus dem korrosionsbeständigen Unterschichtmaterial bestehende Matrix eingebettet sind. Derartige Schichten lassen sich wiederum durch thermisches Spritzen erzeugen, wobei

- ein Pulvergemisch oder ein agglomeriertes Pulver verwendet wird, dessen Komponenten aus Hartstoff oder Hartlegierung und korrosionsbeständigem Material bestehen, oder
- ein ummanteltes Pulver verwendet wird, bei dem die einzelnen Partikel des Hartstoffs oder der Hartlegierung elektrolytisch mit korrosionsbeständigem Material beschichtet sind.

Die verschiedenen Möglichkeiten, eine erfindungsgemäße Doppelschicht herzustellen, sind in der anhängenden Graphik nochmals gezeigt. Bei der Durchführung der einzelnen Auftragsschritte mit den verschiedenen Methoden wird die jeweilige Methode in der jeweils üblichen Weise mit Abstimmung auf das aufzutragende Material angewendet. Es sind also keine besonderen Verfahrensabweichungen notwendig, um die erfindungsgemäßen Ober- oder Unterschichten zu erzeugen.

Die erfindungsgemäßen Schutzschichten eignen sich vor allem für Bauteile, die hohen Anforderungen sowohl hinsichtlich Korrosion als auch hinsichtlich Abrieb ausgesetzt sind. Beispielsweise sind dies Teile, die in chemischen Anlagen oder Apparaturen in aggressiver Umgebungen zur Anwendung kommen, oder auch Teile, die in Meerwasser eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Oberflächenschutzschichten besitzen jedenfalls sowohl hinsichtlich Verschleißfestigkeit als auch hinsichtlich Korrosionswiderstand hochwertige Eigenschaften.

50

55

VERFAHRENSMÖGLICHKEITEN

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Unterschicht durch:

Thermisches Spritzen

thermisches Aufspritzen
eines Reinformaterial- oder
Legierungspulvers, -drahtes

thermisches Aufspritzen
eines Verbundpulvers

Elektrolytisches oder chemisches Abscheiden

unmittelbare Abscheidung
des Unterschichtmaterials

Abscheidung von mehreren
Untermaterialien nacheinander

Oberschicht durch:

Thermisches Aufspritzen

alle Methoden, vorzugsweise jedoch
Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

Thermisches Aufspritzen

alle Methoden, vorzugsweise jedoch
Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

Patentansprüche

1. Oberflächenschutzschicht mit hoher Verschleißfestigkeit und zugleich hochwertigen Korrosionsschutzeigenschaften,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie eine auf dem jeweiligen Bauteilwerkstoff unmittelbar aufsitzende, dem Korrosionsschutz dienende Unterschicht aufweist und darauf eine, aus einem verschleißfesten Werkstoff bestehende, Oberschicht aufsitzt.

2. Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Unterschicht aus einem niedrigschmelzenden Metall, vorzugsweise aus Nickel-Zinn, Kupfer-Zinn, Nickel-Phosphor oder Blei besteht.
- 5 3. Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberschicht aus Chromstahl, Molybdän, Mangan, oxidkeramischen Materialien oder Karbide, Oxide oder andere Hartstoffe enthaltende Materialien oder aus einer Dispersionsschicht besteht.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung der Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1,2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß sowohl Unterschicht als auch Oberschicht mit einem thermischen Spritzverfahren, vorzugsweise dem Flamspritzen oder dem Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, erzeugt wird.
- 15 5. Verfahren zur Herstellung der Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1,2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Unterschicht durch chemisches oder elektrolytisches Abscheiden aufgebracht wird, während die Oberschicht mit einem thermischen Spritzverfahren, vorzugsweise dem Hochgeschwindigkeits-Flamspritzen, erzeugt wird.

20

25

30

35

40

45

50

55



EP 93107460.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	
X	<u>EP - A - 0 339 153</u> (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) * Ansprüche 1,3; Beispiele 1,2 * --	1-4	C 23 C 28/00 C 23 C 4/04
X	<u>DE - A - 3 829 007</u> (MULTI-ARC GMBH) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 37-43 * --	1-3	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Band 11, Nr. 75, 6. März 1987, THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 102 C 408 * Nr. 61-231 163 * ----	1-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 05 D 1/00 B 32 B 15/00 C 23 C 4/00 C 23 C 28/00 C 23 C 30/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 03-08-1993	Prüfer PUSTERER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			