

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 571 796 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**18.09.1996 Patentblatt 1996/38**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C23C 28/00, C23C 4/04**

(21) Anmeldenummer: **93107460.3**

(22) Anmeldetag: **07.05.1993**

(54) **Oberflächenschutzschicht sowie Verfahren zur Herstellung derselben**

Surface protective coating and process for the manufacture thereof

Couche de protection superficielle et procédé pour sa préparation

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

(30) Priorität: **27.05.1992 DE 4217612**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**01.12.1993 Patentblatt 1993/48**

(73) Patentinhaber: **Linde Aktiengesellschaft**  
**D-65189 Wiesbaden (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Heinrich, Peter, Dipl.-Ing.**  
**W-8034 Germering (DE)**  
• **Kreye, Heinrich, prof.Dr.**  
**W-2000 Hamburg 71 (DE)**

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

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 339 153 DE-A- 3 604 762**  
**DE-A- 3 829 007**

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Band 11, Nr. 75, 6. März 1987, THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT Seite 102 C 408**

**EP 0 571 796 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 eine Oberflächenschutzschicht auf metallischen Werkstücken bestehend aus einer Unterschicht zum Schutz vor Korrosion und einer Oberschicht zum Schutz gegen Verschleiß 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 Detonations-spritzen und dem Laserspritzen in sehr guten Qualitäten bewerkstelligt (siehe Jahrbuch Oberflächentechnik, Bd. 48, Artikel "Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik" von P. Heinrich). Gängige, verschleißfeste Schichten liefernde Materialien sind dabei einerseits Reinmaterialien, wie beispielsweise Molybdän und Mangan, Legierungsmaterialien, wie z.B. Chromstähle und weitere 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, etc. - 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.

Aus der DE 38 29 007 A1 ist eine Oberflächenschutzschicht auf metallischen Werkstücken bekannt, die sich aus einer Unterschicht zum Schutz vor Korrosion und einer Oberschicht zum Schutz gegen Verschleiß zusammensetzt. Die Unterschicht besteht aus einer stromlos abgeschiedenen Nickel-Phosphor-Schicht. Die Oberschicht enthält Hartstoffe, bevorzugt Titanitrid, und wird mittels eines Lichtbogenplasmaverfahrens aufgebracht.

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

Diese Aufgabe wird durch eine Oberflächenschutzschicht gelöst, daß die auf dem Werkstück unmittelbar aufsitze-nde Unterschicht aus einem niedrigschmelzenden Metall, ausgewählt aus Nickel-Zinn, Kupfer-Zinn oder Blei, und die Oberschicht aus einem Hartstoffe, bevorzugt Carbide oder Oxide, enthaltenden Material oder aus einer Dispersions-schicht besteht.

Für die Oberschicht eignen sich besonders die mit thermischen Spritzverfahren vorteilhaft auftragbaren Materialien wie Chromstahl, Molybdän, Mangan, oxidkeramische Materialien oder Carbide, 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 Salzprühtest, als besonders korrosionsschützend und gleichzeitig ausgezeichnet verschleißfest erwiesen. Die insbesondere nach hoher Dichtigkeit gegen Flüssigkeiten und Gasen auszuwählenden Unterschichtsmaterialien 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 die Unterschicht mittels eines thermischen Spritzverfahrens, vorzugsweise mittels Hochgeschwindigkeits-Flamspritzens, und die Oberschicht mittels Flamspritzens oder bevorzugt mittels Hochgeschwindigkeits-Flamspritzens 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 mittels Flamspritzverfahrens oder bevorzugt mittels des Hochgeschwindigkeits-

Flammspritzenverfahrens, erzeugt wird.

Die Erzeugung von erfindungsgemäßen Oberflächenschichten wird im folgenden beispielhaft näher erläutert (siehe hierzu auch anhängende Tabelle).

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 Carbide, 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 mit dem bekannten thermischen Spritzverfahren des Flammspritzens oder bevorzugt des Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens. Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen ist als besonders vorteilhaft einzustufen, 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 nachfolgenden Tabelle 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.

| Verfahrensmöglichkeiten  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| <b>Unterschicht erzeugt durch:</b>   |  |   |  |
| Thermisches Spritzen   |  | Elektrolytisches / chemisches Abscheiden                              |  |
| thermisches Aufspritzen eines Reinmaterial- oder Legierungspulvers, -drahtes | thermisches Aufspritzen eines Verbundpulvers | unmittelbare Abscheidung des Unterschichtmaterials                    | Abscheidung von mehreren Untermaterialien nacheinander |
| <b>Oberschicht erzeugt durch:</b>  |  |   |  |
| Thermisches Aufspritzen  |  | Thermisches Aufspritzen   |  |
| Flammspritzen, vorzugsweise jedoch Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen        |  | Flammspritzen, vorzugsweise jedoch Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen |  |

### Patentansprüche

1. Oberflächenschutzschicht auf metallischen Werkstücken bestehend aus einer Unterschicht zum Schutz vor Korrosion und einer Oberschicht zum Schutz gegen Verschleiß, **dadurch gekennzeichnet**, daß die auf dem Werkstück unmittelbar aufsitzende Unterschicht aus einem niedrigschmelzenden Metall, ausgewählt aus Nickel-Zinn, Kupfer-Zinn oder Blei, und die Oberschicht aus einem Hartstoffe, bevorzugt Carbide oder Oxide, enthaltenden Material oder aus einer Dispersionsschicht besteht.
2. Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oberschicht aus Chromstahl, Molybdän, Mangan oder oxidkeramischen Materialien besteht.
3. Verfahren zur Herstellung einer Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Unterschicht mittels eines thermischen Spritzverfahrens, vorzugsweise mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens, und die Oberschicht mittels Flammspritzens oder bevorzugt mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens erzeugt wird.
4. Verfahren zur Herstellung der Oberflächenschutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Unterschicht durch chemisches oder elektrolytisches Abscheiden und die Oberschicht mittels Flammspritzens oder bevorzugt mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens erzeugt wird.

### Claims

1. Surface-protective layer on metal workpieces consisting of a base layer for protection against corrosion and a top layer for protection against wear, characterized in that the base layer, which rests directly on the workpiece, consists of a low-melting metal selected from the group consisting of nickel-tin, copper-tin or lead and the top layer consists of a material containing hard materials, preferably carbides or oxides, or of a dispersion layer.
2. Surface-protective layer according to Claim 1, characterized in that the top layer consists of chromium steel, molybdenum, manganese or oxide-ceramic materials.
3. Process for producing a surface-protective layer according to Claim 1 or 2, characterized in that the base layer is produced by means of a thermal spraying process, preferably by means of high-speed flame spraying, and the top layer is produced by means of flame spraying or preferably by means of high-speed flame spraying.
4. Process for producing the surface-protective layer according to Claim 1 or 2, characterized in that the base layer is produced by means of chemical or electrolytic deposition and the top layer is produced by means of flame spraying or preferably by means of high-speed flame spraying.

**Revendications**

1. Couche de protection superficielle sur des pièces métalliques se composant d'une sous-couche pour la protection contre la corrosion et d'une couche supérieure pour la protection contre l'usure, caractérisée en ce que la sous-couche placée directement sur la pièce se compose d'un métal à point de fusion bas, choisi parmi le nickel-étain, le cuivre-étain ou le plomb et que la couche supérieure se compose d'un matériau contenant une substance dure, de préférence des carbures ou des oxydes ou d'une couche de dispersion.
2. Couche de protection superficielle selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche supérieure se compose de matériaux d'acier au chrome, de molybdène, de manganèse ou de céramique aux oxydes.
3. Procédé de production d'une couche de protection superficielle selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la sous-couche est réalisée à l'aide d'un procédé de pulvérisation thermique, de préférence à l'aide d'une pulvérisation à la flamme à haute vitesse et en ce que la couche supérieure est réalisée à l'aide d'une pulvérisation à la flamme ou de préférence à l'aide d'une pulvérisation à la flamme à haute vitesse.
4. Procédé de production d'une couche de protection superficielle selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la sous-couche est réalisée grâce à un dépôt chimique ou électrolytique et en ce que la couche supérieure est réalisée à l'aide d'une pulvérisation à la flamme ou de préférence à l'aide d'une pulvérisation à la flamme à haute vitesse.