

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 948 659 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

05.12.2001 Patentblatt 2001/49

(51) Int Cl.7: **C23C 4/06**

(86) Internationale Anmeldenummer:

PCT/DE97/02207

(21) Anmeldenummer: **97912020.1**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/14630 (09.04.1998 Gazette 1998/14)

(22) Anmeldetag: **25.09.1997**

(54) **BESCHICHTUNGSPULVER UND VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG**

COATING POWDER AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

POUDRE DE REVETEMENT ET PROCEDE DE PRODUCTION DE LADITE POUDRE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH ES FI FR GB IE IT LI NL PT SE

• **MÄNTYLÄ, Tapio**

FIN-33710 Tampere (FI)

(30) Priorität: **02.10.1996 DE 19640788**

(56) Entgegenhaltungen:

DD-A- 224 057

DE-A- 4 134 144

US-A- 3 859 057

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

13.10.1999 Patentblatt 1999/41

(73) Patentinhaber: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.**

80636 München (DE)

• **P.VUORISTO ET AL.:** "Properties of TiC-Ni and (Ti,Mo)C-NiCo coatings sprayed from agglomerated and sintered powders" THERMAL SPRAYING CONFERENCE, INTERNATIONAL DVS-CONFERENCE, 6-8 MARCH 1996, ESSEN, Seiten 58-61, XP002056407 in der Anmeldung erwähnt

(72) Erfinder:

• **BERGER, Lutz-Michael**

D-01189 Dresden (DE)

• **NEBELUNG, Manfred**

D-01309 Dresden (DE)

• **VUORISTO, Petri**

FIN-33240 Tampere (FI)

• **S.ECONOMOU ET AL.:** "Tribological behavior of TiC/TaC-reinforced cermet plasma sprayed coatings tested against sapphire" WEAR, Bd. 185, 1995, Seiten 93-110, XP002056408 in der Anmeldung erwähnt

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).

EP 0 948 659 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Beschichtungspulver für die Anwendung in verschiedenen Beschichtungstechnologien, wie beispielsweise den unterschiedlichen Varianten des thermischen Spritzens, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen. Mittels dieser Verfahren kann das erfindungsgemäße Beschichtungspulver auf verschiedene hochbeanspruchte Bauteile aufgetragen werden, die den verschiedensten Beanspruchungen, wie zum Beispiel abrasivem und erosivem Verschleiß, Korrosion und hohen Temperaturen oder unterschiedlichsten Kombinationen dieser Beanspruchungen ausgesetzt sind, und die in den unterschiedlichsten Gebieten der Technik ihre Anwendung finden. Anwendungsbeispiele sind beschichtete Bauteile im Fahrzeugbau, im Maschinenbau, in chemischen und petrochemischen Anlagen, und vielen anderen Wirtschaftszweigen.

[0002] Verschiedene hartmetallähnliche Beschichtungspulver finden breite Anwendung in der Technik. Diese sind dadurch gekennzeichnet, daß ein carbidischer Hartstoff wie WC oder Cr_3C_2 in eine duktile Bindermatrix eingebettet sind. Die wichtigsten Systeme für Beschichtungen sind WC-Co und Cr_3C_2 -NiCr. Dabei weist WC-Co eine sehr hohe Verschleißfestigkeit auf. Der Einsatz bei erhöhter Temperatur (bis maximal 450°C) und gleichzeitiger chemischer Belastung ist begrenzt. Man hat versucht durch Verwendung anderer Binder wie Ni und Legierung mit Chrom insbesondere die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, was aufgrund der geringen Legierbarkeit des Systems nur begrenzt möglich ist. Cr_3C_2 -NiCr kann dagegen gut bei höheren Temperaturen (bis 750 - 800°C) und korrosiver Belastung eingesetzt werden. Jedoch ist die Verschleißfestigkeit des Systems geringer als die von WC-Co.

[0003] Aufgrund seiner hohen Härte, geringen Dichte und guten Verfügbarkeit wurden in der Vergangenheit immer wieder Versuche unternommen einen hartmetallähnlichen pulverförmigen Beschichtungswerkstoff auf der Basis von kubischen Ti-Hartstoffphasen [TiC oder Ti(C,N)] zu entwickeln, aus denen mit gängigen Beschichtungstechnologien, insbesondere den Technologien, die der Verfahrensgruppe des thermischen Spritzens zugeordnet werden, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen, Schichten erzeugt werden können, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

[0004] In DD 224 057 wird ein Beschichtungspulver auf der Basis von TiC beschrieben, welches neben mindestens einem der Metalle Ni, Co, Cr, W sowie B und/oder Si noch Mo oder Mo_2C und freien Kohlenstoff enthält. Dabei können einzelne Komponenten, wie Mo_2C , an das TiC gebunden sein. Dadurch, daß kein Verbund-

pulver mit einer hartmetallähnlichen Mikrostruktur vorliegt und die einzelnen Pulverkomponenten sehr grob sind, können keine hochverschleißfesten Schichten erzeugt werden.

[0005] In DE 41 34 144 wird ein carbidisches Spritzpulver, welches durch Umhüllen mit aktivem Kohlenstoff den Kern vor Oxidationserscheinungen schützen soll, beschrieben. Als zu umhüllende Spritzpulver werden dort in einer Matrix aus Metallen der Gruppe Eisen, Nickel und Cobalt auch Titancarbid und Titancarbonitrid erwähnt.

[0006] Mehrere Patentschriften beschreiben Verfahren zur Herstellung von hartmetallähnlichen Schichten mit TiC als Hartstoffphase bzw. beschichtete Bauteile. WO 87/04732 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer verschleißfesten Schicht, aus einem pulverförmigen Werkstoff der 10-50 Masse-% TiC und eine Fe- und/oder Ni-Legierung oder eine Co-Legierung enthält. Der Anteil der Hartstoffphase ist bei diesen Zusammensetzungen zu gering, um die Verschleißfestigkeit entscheidend zu steigern.

[0007] Die . US-Patentschrift 4.233.072 verwendet mechanische Mischungen der Zusammensetzung 60-85% Mo, 10-30% einer NiCr-Legierung und 5-20% TiC für die Beschichtung von Kolbenringen. Neben den Nachteilen durch die mechanische Mischung ist auch der Hartstoffanteil ausgesprochen gering.

[0008] S.Economou et al. (Wear, Vol. 185, 1995, p. 93-110) beschreiben mehrere Legierungsvarianten von hartmetallähnlichen Beschichtungspulvern mit TiC, TaC oder (Ti,Ta)C als Hartstoffphase sowie NiCrMo bzw. Mo als Binderphasen. Der Anteil der carbidischen Hartstoffe betrug jeweils 60 Vol.-%. Die Herstellung dieser Beschichtungspulver erfolgte aus den jeweiligen Einzelhartstoffen, einem NiCr-Legierungspulver und metallischem Molybdän über agglomerieren (in Auswertung von REM-Aufnahmen muß hier ein Sprühtrocknungsprozeß angenommen werden) und sintern bei $1200^\circ\text{C}/6$ h unter Argon. Aus röntgenographischen Untersuchungen für das am höchsten legierte (Ti,Ta)C-NiCrMo Beschichtungspulver geht hervor, daß Molybdän nach dem Sintern noch als Phase nachweisbar war. Die Gründichte der sprühgetrockneten Granalien und/oder die Sintertemperatur waren daher zu gering, um das Molybdän vollständig mit den anderen Komponenten der Binderphase zu lösen bzw. eine Mo-haltige Hartstoffphase zu bilden. Der Korngrößenbereich dieser Beschichtungspulver betrug 25 - $90\text{ }\mu\text{m}$ bzw. 20 - $75\text{ }\mu\text{m}$. Nichts destoweniger wurden im Vergleich der untersuchten Schichtsysteme untereinander die besten Schichten mit der Legierungsvariante (Ti,Ta)C-NiCrMo erhalten. Schichten unter Verwendung nur von TiC als Hartstoffphase zeigten schlechtere Verschleißeigenschaften.

[0009] EP 0 425 464 beschreibt eine Walze für die Papierherstellung, die mit mehreren Schichten versehen ist. Die oberste Schicht stellt eine hartmetallähnliche Schicht dar, deren Hartstoffphase aus Wolfram-,

Chrom-, Titan-, Niob- oder Borcarbiden oder aus einer Mischung derselben besteht, und deren metallische Binderphase Ni, Co oder Fe oder deren Legierungen mit Übergangsmetallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE legiert sein können. Der Gehalt der Hartstoffphase kann bis 96% betragen. Durch die ungenügende mikrostrukturelle Ausbildung im Beschichtungspulver zeigen damit beschichtete Substrate ein schlechtes Verschleißverhalten, so daß das Anwendungsgebiet einer derartigen Schicht auf diesen speziellen Anwendungsfällen begrenzt bleibt.

[0010] M.Yu.Zashlyapin et al. (Sashchitnye pokrytiya na metallakh, Band 20, 1986, p. 52-55) beschreiben Beschichtungspulver mit TiCN als Hartstoffphase und Bindern bestehend aus 75% Masse-% Ni und 25% Masse-% Mo, welche im Kompositpulver mit 35-65 Masse-% enthalten sind. Das entspricht 65-78 Vol.-% Hartstoffphase im Beschichtungspulver. Nach den Resultaten der Röntgenphasenanalysen bestehen die gesinterten Spritzpulver aus TiCN und einer festen Lösung von TiCN und Mo in der Nickelmatrix. Durch die Verwendung von Mo als Ausgangsstoff und den damit verbundenem geringen Gehalt an Nichtmetallen ist dieses Pulver oxidationsanfällig und damit beschichtete Substrate zeigen ein schlechtes Verschleißverhalten.

[0011] P.Vuoristo et al. (TS'96: Vorträge und Posterbeiträge der Thermischen Spritzkonferenz '96, 6.-8.März 1996, Essen, Herausgeber: E.Lugscheider, DVS-Berichte Band 175, Düsseldorf, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1996, S.58-60) beschreiben Beschichtungspulver mit (Ti,Mo)C als Hartstoffphase und NiCo in der Binderphase. Der Gehalt an carbidischen Hartstoffen in den Beschichtungspulvern betrug 72 Vol.-% bzw. 80 Vol.-%. Diese Materialien zeigen Kern-Hülle Strukturen der Hartstoffphasen, die Hartstoffphase im Kern ist ein TiC, die in der Hülle ein (Ti,Mo)C_{1-x}. Der Gehalt an Molybdän ist nicht spezifiziert. Die aus diesen Beschichtungspulvern hergestellten Schichten sind zwar besser als jene, die aus TiC-haltigen Beschichtungspulvern des früheren Standes der Technik erzeugt wurden, aber noch nicht so entscheidend verbessert (z. B. im abrasiven Verschleiß), daß diese Schichten gegenüber anderen Hartmetallsystemen ausreichend überlegen und konkurrenzfähig sind.

[0012] Es ist nunmehr Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Beschichtungspulver auf der Basis kubischer Hartstoffphasen mit Titan als metallischer Hauptkomponente anzugeben, das durch einfach durchzuführende legierungstechnische Maßnahmen die im Stand der Technik beschriebenen Beschichtungspulver entscheidend verbessert, so daß mit gängigen Beschichtungstechnologien konkurrenzfähige oder den anderen Hartmetallsystemen überlegene Schichten erzeugt werden können.

[0013] Mit diesem erfindungsgemäß vorzuschlagenden hartmetallähnlichen Beschichtungspulver soll demgemäß erreicht werden, daß durch übliche Beschichtungstechnologien hartmetallähnliche, extrem wider-

standsfähige Schichten auf hochbeanspruchten Bauteilen erzeugt werden können, die gegenüber bekannten technischen Lösungen verbesserte Eigenschaftskombinationen wie hohe Verschleißfestigkeit bei hoher Temperatur, hohe Verschleißfestigkeit bei gleichzeitiger hoher korrosiver Belastung, niedriger Reibungskoeffizient bei hoher Temperatur, aufweisen und die durch Variation der Zusammensetzung leicht auf unterschiedliche Beanspruchungsprofile angepaßt werden können.

[0014] Es ist gleichzeitig Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung dieser Spritzpulver anzugeben.

[0015] Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben betreffend das Beschichtungspulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 und betreffend das Verfahren zur Herstellung dieses Pulvers gemäß einem oder mehreren der Ansprüche von 19 bis 21 gelöst.

[0016] Das erfindungsgemäße Beschichtungspulver ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine hartmetallähnliche Mikrostruktur aufweist. Dabei sind zwei kubische Hartstoffphasen, die eine Kern-Hülle-Struktur besitzen und ein Hartstoffkorn bilden, in einer metallischen Bindermatrix aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe eingebettet. Besagte Kern-Hülle-Struktur bildet sich durch metallurgische Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheldungsvorgänge während des Sinterprozesses bei der Beschichtungspulverherstellung. Aufgabe der Hartstoffphase in der Hülle ist es, insbesondere die mangelhafte Benetzung des reinen Hartstoffes TiC mit den üblichen Bindemetallen Ni, Co und Fe bzw. ihren Legierungen zu verbessern. Als besonders geeignet erweisen sich hierfür die Metalle Mo und W, die insbesondere in Form ihrer Carbide Mo₂C oder WC als Ausgangspulver bei der Beschichtungspulverherstellung zugesetzt werden. Während des Sinterprozesses lösen sich diese Carbide gegenüber TiC bevorzugt im Binder und scheiden sich in der Abkühlphase des Sinterprozesses als Mischcarbide (Ti,Mo)C_{1-x} oder (Ti,W)C_{1-x} als Hülle um nicht gelöste TiC-Körner wieder ab. Damit entstehen im Beschichtungspulver von Zusammensetzungen [z.B. (Ti,Mo)C-NiCo] und Strukturen wie sie bereits, wie oben im Stand der Technik ausführlich dargelegt, von P.Vuoristo et al. (TS'96: Vorträge und Posterbeiträge der Thermischen Spritzkonferenz '96, 6.-8.März 1996, Essen, Herausgeber: E. Lugscheider, DVS-Berichte Band 175, Düsseldorf, Deutscher Verlag für Schweißtechnik, 1996, S.58-60) beschrieben worden sind. Bei metallographischer Präparation (Querschliffe) der Beschichtungspulver sind deren Mikrostrukturen gegenüber denen pulvermetallurgisch hergestellter Sinterkörper analoger Zusammensetzung weitgehend identisch. Jedoch hat es sich erwiesen, daß ein derartiger Legierungsgrad (zweiphasige, kubische Hartstoffpartikel mit Kern-Hülle-Struktur in einer Bindermetallmatrix aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe) für technische Anwendungen in der Regel unzureichend ist und erfindungsgemäß dieser Mangel beseitigt werden kann, wenn wenigstens ein

weiteres Legierungselement hinzugefügt wird.

[0017] Vorteilhafterweise wird als weiteres Legierungselement Stickstoff hinzulegiert. Dies erreicht man, indem man das Titancarbid, welches als Ausgangsmaterial zur Beschichtungspulverherstellung verwendet wird, ganz oder teilweise durch Titancarbonitrid ersetzt. Aus den Entwicklungen für Schneidwerkstoffe ist bekannt, daß sich durch die Erhöhung des Stickstoffgehaltes insbesondere der Mo und/oder W-Gehalt in der Binderphase erhöhen läßt (P.Ettmayer et al., Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, 1995, No. 6, Vol.13, p. 343-351). Durch die bekannte Tatsache, daß aus Carbonitriden bei erhöhten Temperaturen, wie sie auch beim thermischen Spritzen auftreten, Stickstoff freigesetzt wird, ist auf die Anwendung von Stickstoff in kommerziellen hartmetallähnlichen Beschichtungspulvern bis jetzt verzichtet worden. Es hat sich aber gezeigt, daß durch die erfindungsgemäße mikrostrukturelle Ausbildung des Beschichtungspulvers die Hartstoffphasen vor Stickstoffverlusten beim Spritzprozeß geschützt sind. Der Einsatz von stickstoffhaltigen Beschichtungspulvern ist besonders dann vorteilhaft, wenn aus diesen Schichten erzeugt werden, die einen niedrigen Reibungskoeffizienten aufweisen müssen. Die Elemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr sind ebenfalls erfindungsgemäße weitere Legierungselemente. Diese können sowohl allein als auch zusammen mit Stickstoff verwendet werden. Legierungselemente wie z.B. Al, B und weitere sind ebenfalls in besonderen Anwendungsfällen vorteilhaft.

[0018] Es ist von besonderem Vorteil, wenn metallische Legierungselemente in der Form von Carbiden bei der Herstellung der Beschichtungspulver eingebracht werden. Dies gilt für die Legierungselemente Mo und W ebenso wie für die anderen metallischen Legierungselemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr, und dies sowohl für stickstofffreie als auch stickstoffhaltige erfindungsgemäße Zusammensetzungen der Beschichtungspulver. Dies kann dazu führen, daß nach dem Sinterprozeß neben den die Kern-Hülle-Struktur bildende kubischen Hartstoffphasen separat vorliegende, weitere auch nicht kubische Hartstoffphasen nachweisbar sind. Das tritt ein, wenn die Lösungsgrenzen für diese Hartstoffe in den die Kern-Hülle-Struktur bildenden kubischen Hartstoffphasen überschritten werden. Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C und Mo_2C können z.B. so nach dem Sinterprozeß durch Röntgenphasenanalyse noch nachweisbar sein. Das orthorhombische Cr_3C_2 wird z.B. nach dem Sintern ab einer bestimmten Menge durch Röntgenphasenanalyse noch nachgewiesen. Manche Beschichtungsprozesse, wie z.B. das Plasmaspritzen an Luft, das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen und das Detonationsspritzen führen zur teilweisen Oxidation hartmetallähnlicher Beschichtungspulver. Es ist bekannt, daß die carbidischen Hartstoffe Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C und Mo_2C derart oxidieren, daß unter Freisetzung von freiem Kohlenstoff ein niederes Carbid des Metalls - wenn dies stabil ist - und dann das Metall selbst gebildet werden (R.F.Voitovich, Okislenie karbi-

dov i nitridov, Kiev, Naukova dumka, 1981). Dieses sich bildende Metall ist in der Lage den metallischen Binder weiter zu legieren. Damit wird gleichzeitig erreicht, daß sowohl der Legierungszustand des Binders positiv beeinflusst wird, als auch der Sauerstoffgehalt in der Schicht verringert wird. Beispielsweise erhöht das durch Oxidation des Cr_3C_2 sich bildende Chrom die Korrosionsbeständigkeit des Binders erheblich. Es ist gleichzeitig von Bedeutung, daß alle eingesetzten carbidischen und carbonitridischen Ausgangsstoffe zur Beschichtungspulverherstellung einen geringen Sauerstoffgehalt aufweisen.

[0019] Bei der Verwendung von Einzelhartstoffen zur Beschichtungspulverherstellung, wie z.B. TiC, Ti(C,N), Mo_2C oder WC, befinden sich praktisch außer Ti keine weiteren Metalle wie Mo, W, Ta und Nb in der Hartstoffphase im Kern. Neben den Einzelhartstoffen können auch vorgebildete Carbide und Carbonitride, wie z.B. (Ti,Mo)C, (Ti,W)C oder (Ti,W)(C,N) verwendet werden. Eine solche Vorgehensweise hat zur Folge, daß, wie aus der Entwicklung von Schneidwerkstoffen bekannt (P.Ettmayer et al., Int. J. Refractory Metals & Hard Materials, 1995, No. 6, Vol.13, p.343-351), die im Kern befindliche Hartstoffphase neben Titan auch noch andere Metalle enthält. Eine solche Verteilung der Legierungselemente ist ebenfalls im Sinne der vorliegenden Erfindung. In besonderem Maße betrifft dies auch den Einsatz von Ti(C,N) als Ausgangsstoff. Es ist bekannt, daß es im Kern der Hartstoffpartikel zur Anreicherung von Stickstoff kommt, während in den Hüllen der Stickstoffgehalt geringer ist, aber eine Anreicherung von Mo oder W zu beobachten ist (P.Ettmayer, H.Kolaska, Metall, 1989, Band 43, Heft 8, S.742-749). Dies bedeutet erfindungsgemäß, daß der Gehalt von Titan und Kohlenstoff in den Kernen der Hartstoffe > 60 Atom-% beträgt, und gleichzeitig in den Hüllen der Gehalt von Titan, des zweiten Metalls und Kohlenstoff > 50 Atom-% beträgt. In der Regel liegen diese Werte deutlich über den angegebenen Grenzwerten. In besonderen Legierungsvarianten können auch mehrere Hüllenphasen nachweisbar sein.

[0020] Prinzipiell kann das Volumenverhältnis zwischen den Hartstoffphasen und der Binderphase im erfindungsgemäßen Beschichtungspulver in weiten Grenzen variiert werden, eine genügend hohe Verschleißfestigkeit der Schichten wird aber nur erreicht, wenn der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, > 60 Vol.-% beträgt.

[0021] Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungspulver können sowohl Einzelhartstoffe, wie z.B. TiC, TiN, Ti(C,N), Mo_2C , WC, und Cr_3C_2 , zum Einsatz kommen, aber auch komplexe Hartstoffe wie (Ti,Mo)C und (W,Ti)C, verwendet werden. Bevorzugt werden aber Einzelhartstoffe verwendet. Der Kohlenstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffe liegt dabei im Bereich von 4 bis 21 Masse-%, der Stickstoffgehalt beträgt maximal 17 Masse-%. Bei Einsatz von TiC oder Ti(C,N) entspricht dies allen Zusammensetzungen der lücken-

losen Mischkristalle von TiC bis in etwa $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$. Im entsprechenden Verhältnis können auch jeweils TiC und TiN als Ausgangsstoffe verwendet werden. Bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C,N) und auf den Gesamthartstoffanteil der Beschichtungspulver beträgt der Volumenanteil dieser titanhaltigen Hartstoffe 50-95 Vol.-%, vorzugsweise 60-85 Vol.-%. Im Falle der Verwendung einer dritten Hartstoffphase beträgt deren Anteil maximal 35 Vol.-%, vorzugsweise maximal 25 Vol.-%. Der Anteil der zweiten, für die Ausbildung der Kern-Hülle-Struktur verantwortlichen Hartstoffphase ergibt sich aus den jeweiligen Differenzen.

[0022] Die Legierungselemente, wie beispielsweise W, Mo, Cr, werden vorzugsweise als Carbide hinzugegeben und können sich während des Sinterprozesses bei der Beschichtungspulverherstellung sowohl in den kubischen Hartstoffphasen und teilweise in der Binderphase auflösen.

[0023] Die das Beschichtungspulver kennzeichnende Kern-Hülle-Struktur der kubischen Hartstoffphasen wird auf die Schicht übertragen und ist in dieser nachweisbar. Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungspulver besteht darin, daß diese mit den verschiedensten Prozeßvarianten des thermischen Spritzens nahezu gleich gut verarbeitet werden können.

[0024] Mit der erfindungsgemäßen Lösung ist es gelungen, Beschichtungspulver auf der Basis des Hartstoffes TiC herzustellen, mit deren Hilfe mit gängigen Beschichtungstechnologien, insbesondere den Technologien, die der Verfahrensgruppe des thermischen Spritzens zugeordnet werden, wie zum Beispiel Plasmaspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Detonationsspritzen, sowie weiteren Verfahren wie Beschichten mittels Laser oder Pulverplasmaauftragsschweißen, konkurrenzfähige oder gar den anderen Hartmetallsystemen überlegene Schichten erzeugt werden können. Dies war trotz aller Bemühungen nach dem Stand der Technik bisher nicht möglich und hat zu Vorbehalten der Fachwelt derart geführt, daß zum Beispiel angegeben wird, daß "TiC nicht zuletzt wegen der Oxidationsneigung und den dadurch resultierenden Schichteigenschaften, die nur durch erhebliche Vorkehrungen umgangen werden können" nur eine geringe Bedeutung hat (J.Beczowski et al., Schweißen und Schneiden, 1996, Band 48, Heft 2, S.132-136).

[0025] Das erfindungsgemäße Beschichtungspulver kann durch unterschiedliche Beschichtungspulverherstellungstechnologien, die als wichtigsten technologischen Schritt einen Sinterprozeß beinhalten, wie z.B. Sintern und Brechen, erzeugt werden. Mit der Technologie des Sintern und Brechens werden jedoch Beschichtungspulverteilchen unregelmäßiger Morphologie hergestellt. Für die Verarbeitung von Beschichtungspulvern hat sich gezeigt, daß sich eine kugelige Morphologie, die die Fließfähigkeit des Pulvers erhöht, besonders günstig auswirkt. Daher wird als bevorzugte Technologie zur Herstellung der erfindungsgemäßen

Spritzpulver das Agglomerieren und Sintern eingesetzt. Für das Agglomerieren wird vorteilhafterweise ein Sprühtrocknungsprozeß verwendet. Die Sprühtrocknungsparameter sind so zu wählen, daß Granalien mit einer hohen Gründichte entstehen, die durch einen einfachen Sinterprozeß verdichtet werden, bei dem sich die Kern-Hülle-Struktur der Hartstoffphasen in der Bindermatrix ausbilden kann. Die hohe Gründichte der Sprühtrocknungsgranalien ist weiterhin dafür von Bedeutung, daß das Zusammensintern einzelner Granalien auf ein Minimum beschränkt bleibt. Durch die Sinterung kommt es zu einer Veränderung der phasenmäßigen Zusammensetzung in den Beschichtungspulvern durch die metallurgischen Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge, die Veränderungen der elementaren Zusammensetzungen sind unbedeutend. Die Größe der Hartstoffteilchen mit Kern-Hülle-Struktur im gesinterten Beschichtungspulver beträgt $<10\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise aber $<5\text{ }\mu\text{m}$. Nach dem Sintern wird das leicht zusammengesinterte Beschichtungspulver durch einen schonenden Mahlprozeß aufbereitet und anschließend entsprechend den Anforderungen für seine Anwendung in einer der genannten Beschichtungstechnologien fraktioniert.

[0026] Die Korngröße des erfindungsgemäßen Beschichtungspulvers muß den Anforderungen der jeweiligen Beschichtungstechnologie angepaßt werden, sie kann daher in einem weiten Bereich von 10-250 μm liegen.

[0027] Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

[0028] 59,6 Masse-% $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, 12,0 Masse-% Mo_2C und 28,4 Masse-% Ni, damit entsprechend 80,4 Vol.-% Hartstoffanteil und 19,6 Vol.-% Binderanteil, werden trocken vorgemischt, in Wasser dispergiert und anschließend in einem Rollenstuhl in Edelstahlbehältern mit Hartmetallkugeln innig gemischt. Dabei wird die Suspension mit 1,5 Mass.-% eines angepaßten Binders aus Polyvinylalkohol und Polyethylenglykol versetzt und anschließend durch Sprühtrocknung Granalien in einer kugeligen Form hergestellt. Das Austreiben des Binders erfolgt zusammen mit der Sinterung in einer einstufigen Temperung. Das Entbindern und die Temperung erfolgen in flachen Graphittiegeln unter Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min bis 600°C und 10 K/min bis zur Sintertemperatur bei 1320°C an die sich eine isotherme Haltezeit von 30 min anschließt. Bild 1 zeigt den metallographischen Querschliff eines Beschichtungspulverteilchens mit 3000facher Vergrößerung. Die Korn-Hülle-Struktur der Hartstoffteilchen ist deutlich zu erkennen. Die gesinterten Pulver werden einer schonenden Mahlung unterzogen und danach entsprechend den Erfordernissen zur Anwendung in den verschiedenen Beschichtungstechnologien fraktioniert. Für die Anwendung beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen

oder Detonationsspritzen beträgt die bevorzugte Korngröße 20-45 µm. Der d10 lag bei diesem Pulver bei 20 µm, der d90 bei 42 µm.

[0029] Das Pulver mit der Korngröße 20-45 µm wurde mit einer Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) mit einem Lauf mit einer Länge von 660 mm und 21 mm Durchmesser zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Dabei wurden die für dieses Material optimierten Spritzbedingungen verwendet. Der Spritzabstand betrug 120 mm bei einer Detonationsrate von 6,6 Detonationen/s. Es wurde ein Acetylen/Sauerstoffgemisch im Volumenverhältnis von 1,0 verwendet. Diese Schichten wurden einem Abrasionstest nach US-Standard ASTM G 65-85 ohne korrosive Belastung unterzogen. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 110 mg. Für den Vergleich mit Standardwerkstoffen muß dieser aufgrund der Dichteunterschiede in mm³ umgerechnet werden und betrug 16,5 mm³. Bei Versuchen mit den Standardwerkstoffen WC-12%Co und Cr₃C₂-25%NiCr betrugen die Volumenverluste entsprechend 7,0 mm³ und 15,9 mm³. Diese Werkstoffe wurden mit den für sie optimalen Parametern gespritzt, d.h. die Volumenverhältnisse des Acetylen/Sauerstoffgemischs betrugen jeweils 1,3.

Ausführungsbeispiel 2

[0030] Aus 59,6 Masse-% TiC, 12,0 Masse-% Mo₂C, 8,5 Masse-% Cr₃C₂ und 19,9% Masse-% Ni, damit entsprechend 86,8 Vol.-% Hartstoffanteil und 13,2 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Bild 2 zeigt den metallographischen Querschliff durch mehrere Beschichtungspulverteilen mit 700facher Vergrößerung. Die Mikrostruktur eines dieser Beschichtungspulverteilen wird mit 8000facher Vergrößerung in Bild 3 gezeigt. Der Anteil der hellen Binderphase ist wesentlich geringer als im Beschichtungspulver nach Ausführungsbeispiel 1. Neben Hartstoffteilchen mit Kern-Hülle-Struktur sind weitere Teilchen einer dritten carbidischen Hartstoffphase zu erkennen. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls ein Korngrößenbereich von 20-45 µm verwendet. Die Morphologie dieses erfindungsgemäßen Spritzpulvers ist in Bild 4 gezeigt. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 68 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 10,6 mm³.

Ausführungsbeispiel 3

[0031] Aus 59,6 Masse-% TiC_{0,7}N_{0,3}, 12,0 Masse-% Mo₂C, 8,5 Masse-% Cr₃C₂ und 19,9 Masse-% Ni, damit entsprechend 86,5 Vol.-% Hartstoffanteil und 13,5 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Die Mikrostruktur dieses Beschichtungspulvers entspricht demjenigen in Ausführungsbeispiel 2. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls Korngröße 20-45 µm verwendet. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 58 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 8,9 mm³.

Ausführungsbeispiel 4

[0032] Aus 56,5 Masse-% TiC, 12,0 Masse-% Mo₂C, 3,0 Masse-% NbC und 28,5% Masse-% Ni, damit entsprechend 80,4 Vol.-% Hartstoffanteil und 19,6 Vol.-% Binderanteil wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Ausführungsbeispiel 1 ein Beschichtungspulver hergestellt. Unterschiede ergaben sich in der Sintertemperatur, diese betrug hier 1300°C. Die Mikrostruktur dieses Beschichtungspulvers entspricht demjenigen in Ausführungsbeispiel 2. Das Beschichtungspulver wurde fraktioniert, für Spritzversuche wurden ebenfalls Korngröße 20-45 µm verwendet. Das Beschichtungspulver wurde unter zu Ausführungsbeispiel 1 analogen Spritzbedingungen mit der Detonationsspritzanlage "Perun P" (Paton-Institut, Ukraine) ebenfalls zu Schichten mit einer Schichtdicke von rund 250 µm auf Stahlsubstraten, die für den Abrasionstest geeignet sind, verarbeitet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 80 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 12,1 mm³.

Ausführungsbeispiel 5

[0033] Ein Beschichtungspulver aus Ausführungsbeispiel 1 wurde mit einer PT A-3000S Plasmaspritzanlage mit einem F4 Brenner an der Atmosphäre ebenfalls auf für den Abrasionstest geeignete Stahlsubstrate aufgebracht. Hierzu wurde ein Ar/H₂-Plasma (beste Ergebnisse bei 45l/min Ar und 14 l/min H₂) mit einer Plasmaleistung 38 kW verwendet. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 100 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 16,4 mm³.

[0034] Bei Versuchen auf der gleichen Anlage mit den Standardwerkstoffen WC-12%Co und Cr₃C₂-25%NiCr betrugen die Volumenverluste entsprechend entsprechend 10,8 mm³ und 20,3 mm³. Diese Werkstoffe wur-

den mit den für sie optimalen Parametern gespritzt; d. h. unter Verwendung eines Ar/He-Plasmas (Ar: 60 l/min, He 120 l/min, 44 kW Plasmaleistung, 110 mm Spritzabstand).

Ausführungsbeispiel 6

[0035] Ein Beschichtungspulver aus Ausführungsbeispiel 1 durch Hochgeschwindigkeitsflammspritzen mit einer PT CDS Spritzanlage mit einem Gasgemisch aus Wasserstoff (600 l/min) und Sauerstoff (300 l/min) bei 200 mm Spritzabstand ebenfalls auf für den Abrasionstest geeignete Stahlsubstrate aufgebracht. Der Masseverlust nach 5904 m Verschleißweg betrug 94 mg, bei Umrechnung auf den Volumenverlust 15,4 mm³.

Patentansprüche

1. Beschichtungspulver mit einer hartmetallähnlichen Mikrostruktur, bestehend aus zwei kubischen Hartstoffphasen, die jeweils eine Kern-Hülle-Struktur eines Hartstoffteilchens darstellen, wobei die Hartstoffphase im Kern zu einem überwiegendem Teil Ti und C und die Hartstoffphase in der Hülle zu einem überwiegendem Teil Ti, ein zweites, aber von Ni, Co und Fe verschiedenes Metall und C enthält, und diese in einer Binderphase aus mindestens einem oder mehreren der Elemente Ni, Co und Fe eingebettet sind, **dadurch gekennzeichnet, daß** entweder in den Hartstoffphasen oder in der Binderphase oder in beiden gleichzeitig wenigstens ein weiteres Legierungselement vorhanden ist, und daß in der metallischen Binderphase wenigstens eine dritte carbidische Hartstoffphase eingebettet sein kann, die sich während des Spritzprozesses unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre unter Kohlenstoffverlust zersetzt und deren metallische Komponente die anderen Hartstoffphasen und /oder die Binderphase legiert oder durch die schnelle Abkühlung als Carbid im Binder gelöst verbleibt.
2. Beschichtungspulver nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die kubische Hartstoffphase in der Hülle als zweites Metall Mo oder W enthält.
3. Beschichtungspulver nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die weiteren Legierungselemente N und/oder wenigstens eins der Elemente Zr, Hf, V, Nb, Ta und Cr sind.
4. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die metallische Binderphase zusätzlich durch W und / oder Mo legiert ist, eins oder beide Elemente aber gleichzeitig in der die Hülle bildenden kubischen Hartstoffphase enthalten sind.

5. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die dritte oder jede weitere carbidische Phase ein kubisches oder anderes Kristallgitter aufweist.
6. Beschichtungspulver nach den Ansprüchen 1 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** es sich bei den carbidischen Phasen um Cr₃ C₂, Cr₇ C₃, Cr₂₃ C₆, WC, W₂ C und Mo₂ C handelt.
7. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung > 60 Vol.-% beträgt.
8. Beschichtungspulver nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung, im Bereich 70 bis 95 Vol.-% beträgt.
9. Beschichtungspulver nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der Hartstoffe, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung im Bereich 80 bis 95 Vol.-% beträgt.
10. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Kohlenstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffmasse 4 - 22 Masse-% und der Stickstoffgehalt der titanhaltigen Hartstoffe maximal 17 Masse-% bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C, N) bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung betragen.
11. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 7 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der titanhaltigen Hartstoffe bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C, N), bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil 50 - 95 Vol.-% beträgt.
12. Beschichtungspulver nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der titanhaltigen Hartstoffe bei Einsatz der Einzelhartstoffe TiC, TiN oder Ti(C, N), bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil 60 - 90 Vol.-% beträgt.
13. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der dritten carbidischen Hartstoffphase, bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamt-

hartstoffanteil maximal 35 Vol.-% beträgt.

14. Beschichtungspulver nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Volumenanteil der dritten carbidischen Hartstoffphase bezogen auf die Ausgangsstoffe vor der Sinterung und auf den Gesamthartstoffanteil maximal 25 Vol.-% beträgt. 5
15. Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 10 - 250 µm liegt. 10
16. Beschichtungspulver nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 20 - 90 µm liegt. 15
17. Beschichtungspulver nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngröße der gesinterten Teilchen im Bereich 10 - 45 µm liegt. 20
18. Beschichtungspulver nach Anspruch 15, 16 oder 17, **dadurch gekennzeichnet, daß** die gesinterten Teilchen eine kugelige Morphologie aufweisen. 25
19. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach einem oder mehreren der Ansprüche von 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Einzelhartstoffe und die Metallpulver in einer wäßrigen Suspension durch Mischmahlen in einer Kugelmühle gemischt und homogenisiert, anschließend granuliert, gesintert und mahltechnisch aufbereitet werden. 30
20. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Granulierung durch Sprühtrocknung erfolgt. 35
21. Verfahren zur Herstellung der Beschichtungspulver nach Anspruch 19 oder 20, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Sinterung in Abhängigkeit von der Legierungszusammensetzung bei Temperaturen erfolgt, bei denen ausreichend flüssige Phase gebildet wird, die die metallurgischen Reaktionen, Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge ermöglicht, die zur Herausbildung der Kern-Hülle-Struktur der kubischen Hartstoffphasen notwendig sind. 40
45

Claims

1. Coating powder having a hardmetal-like microstructure consisting of two cubic hard material phases which respectively constitute a core-rim structure of a hard material particle wherein the hard material phase in the core contains mostly Ti and C and the hard material phase in the rim con- 55

tains mostly Ti, a second metal, which is different from Ni, Co and Fe, and C and these are embedded in a binder phase consisting of at least one or more of the elements Ni, Co and Fe, **characterized in that** either in the hard material phases or in the binder phase, or in both simultaneously at least one other alloying element is present, and in the metal binder phase optionally is embedded at least one third carbide hard material phase which during the spraying processes under oxygen-containing atmosphere decomposes with carbon loss and the metal component thereof alloys the other hard material phases and/or the binder phase, or remains dissolved in the binder as carbide due to the quick cooling.

2. Coating powder according to claim 1, **characterized in that** the cubic hard material phase in the rim contains as second metal Mo or W.
3. Coating powder according to claim 1 or 2, **characterized in that** the other alloying elements are N and/or at least one of the elements Zr, Hf, V, Nb, Ta and Cr.
4. Coating powder according to one or more of claims 1 to 3, **characterized in that** the metal binder phase is additionally alloyed by W and/or Mo, but one or both elements are simultaneously contained in the cubic hard material phase that forms the rim.
5. Coating powder according to one or more of claims 1 - 4, characterized in that the third or each further added carbide phase has a cubic or other crystal lattice.
6. Coating powder according to claim 1 or 5, **characterized in that** the carbide phases are Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C and Mo_2C .
7. Coating Powder according to one or more of claims 1 to 6, **characterized in that** the volume portion of the hard material related to the starting materials prior to the sintering amounts to > 60 % vol.
8. Coating powder according to claim 7, **characterized in that** the volume portion of the hard materials related to the starting materials prior to sintering is within the 70 - 95 % vol. range.
9. Coating powder according to claim 8, **characterized in that** the volume portion of the hard materials related to the starting materials prior to sintering is within the 80 - 95 % vol. range.
10. Coating powder according to one or more of claims 1 to 9, **characterized in that** related to the starting materials prior to sintering, the carbon content of the

titanium-containing hard materials amounts to 4 - 22 % wt and the nitrogen content of the titanium-containing hard materials amounts to a maximum of 17 % wt when using the individual hard materials TiC, TiN or Ti(C,N).

11. Coating Powder according to one or more of claims 7 to 10, **characterized in that** the volume portion of the titanium-containing hard materials when using the individual hard materials TiC, TiN or Ti(C,N) amounts to 50 - 95 % vol. related to the starting materials prior to sintering and to the total portion of hard materials.

12. Coating powder according to claim 11, **characterized in that** the volume portion of the titanium-containing hard materials when using the individual hard materials TiC, TiN or Ti(C,N) amounts to 60 - 90 % vol. related to the starting materials prior to sintering and to the total portion of hard materials.

13. Coating powder according to one or more of claims 1 - 12, **characterized in that** the volume portion of the third carbide hard material phase amounts to a maximum of 35 % vol. related to the starting materials prior to sintering and to the total portion of hard material.

14. Coating powder according to claim 13, **characterized in that** the volume portion of the third carbide hard material phase amounts to a maximum of 25 % vol. related to the starting materials prior to sintering and to the total portion of hard materials.

15. Coating powder according to one or more of claims 1 to 14, **characterized in that** the grain size of the sintered particles is within the range of 10 - 250 µm.

16. Coating powder according to claim 15, **characterized in that** the grain size of the sintered particles is within the range of 20 - 90 µm.

17. Coating powder according to claim 16, **characterized in that** the grain size of the sintered particles is within the range of 10 - 45 µm.

18. Coating powder according to claim 15, 16 or 17, **characterized in that** the sintered particles have a spherical morphology.

19. Process for the preparation of the coating powder according to one or more of claims 1 to 18, **characterized in that** the individual hard material and the metal powder particles are mixed and homogenized in an aqueous suspension by mixed grinding in a ball-type mill and then granulated, sintered and prepared using a grinding technique.

20. Process for the preparation of the coating powder according to claim 19, characterized in that the granulation was carried out by spray drying.

21. Process for the preparation of the coating powder according to claim 19 or 20, **characterized in that** the sintering was carried out depending on the alloy composition at temperatures at which a sufficient amount of liquid phase was formed, which made possible the metallurgic reactions, solution and re-precipitation reactions needed to form therefrom the core-rim structure of the cubic hard material phases.

Revendications

1. Poudre pour revêtement à microstructure ressemblant à celle d'un métal dur, constituée de deux phases de matériau dur cubique représentant l'une et l'autre une structure à noyau-enveloppe de particule de matériau dur, la phase de matériau dur dans le noyau étant constituée pour une part prédominante de Ti et de C et la phase de matériau dur dans l'enveloppe étant constituée pour une part prédominante de Ti, un second métal, mais différent de Ni, Co et Fe et de carbone, et celles-ci étant enrobées dans une phase de liant constituée d'au moins un ou plusieurs des éléments Ni, Co et Fe,

caractérisée en ce qu'

on trouve soit dans les phases de matériau dur, soit dans a phase de liant, soit dans les deux simultanément, au moins un autre élément d'alliage, et dans la phase de liant métallique peut être enrobée au moins une troisième phase de matériau dur de type carbure, qui se décompose au cours du processus de revêtement sous une atmosphère contenant de l'oxygène avec perte de carbone et dont les composants métalliques s'allient avec les autres phases de matériau dur et/ou la phase de liant, ou restent sous forme dissoute comme carbure dans le liant par le refroidissement rapide.

2. Poudre pour revêtement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la phase de matériau dur cubique dans l'enveloppe contient comme second métal Mo ou W.

3. Poudre pour revêtement selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les autres éléments d'alliage sont N et/ou au moins un des éléments Zr, Hf, V, Nb, Ta et Cr.

4. Poudre pour revêtement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la phase de liant métallique est en outre alliée avec

W et/ou Mo, mais un des éléments, ou les deux, étant simultanément contenu dans la phase de matériau dur cubique formant l'enveloppe.

5. Poudre pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4,
caractérisée en ce que
la troisième phase ou toute autre phase carbure présente un réseau cristallin cubique ou autre. 5
6. Poudre pour revêtement selon les revendications 1 ou 5,
caractérisée en ce que
pour ce qui est des phases carbures, il s'agit de Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , WC, W_2C et Mo_2C . 10
7. Poudre pour revêtement selon une ou plusieurs des revendications 1 à 6,
caractérisée en ce que
la proportion volumique des matériaux durs, par rapport aux produits de départ avant frittage, s'élève à plus de 60 % en volume. 20
8. Poudre pour revêtement selon la revendication 7,
caractérisée en ce que
la proportion volumique des matériaux durs par rapport aux produits de départ avant le frittage, se situe dans un intervalle allant de 70 à 95 % en volume. 25
9. Poudre pour revêtement selon la revendication 8,
caractérisée en ce que
la proportion volumique des matériaux durs, par rapport aux produits de départ avant le frittage, se situe dans un intervalle allant de 80 à 95 % en volume. 30
10. Poudre pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 9,
caractérisée en ce que
la teneur en carbone de la masse de matériau dur contenant du titane s'élève à 4 à 22 % massique et la teneur en azote des matériaux durs contenant du titane s'élève au maximum à 17 % massique en cas d'utilisation des divers matériaux durs TiC, TiN ou Ti(C,N) par rapport aux produits de départ avant le frittage. 40
11. Poudre pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 7 à 10,
caractérisée en ce que
la proportion volumique des matériaux durs contenant du titane lors de l'utilisation des divers matériaux durs TiC, TiN ou Ti(C,N), par rapport aux produits de départ avant le frittage et à la proportion totale en matériau dur, s'élève à 50 à 95 % en volume. 50
12. Poudre pour revêtement selon la revendication 11,

caractérisée en ce que

la proportion volumique des matériaux durs contenant du titane lors de l'utilisation des divers matériaux durs TiC, TiN ou Ti(C,N), par rapport aux produits de départ avant le frittage et à la proportion totale de matériau dur, s'élève à 60 à 90 % en volume.

13. Poudre pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 12,
caractérisée en ce que
la proportion volumique de la troisième phase de matériau dur carbure, par rapport aux produits de départ avant le frittage et à la proportion totale de matériau dur, s'élève au maximum à 35 % en volume.
14. Poudre pour revêtement selon la revendication 13,
caractérisée en ce que
la proportion volumique de la troisième phase de matériau dur carbure, par rapport aux produits de départ avant le frittage et à la proportion totale de matériau dur, s'élève au maximum à 25 % en volume.
15. Poudre pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 14,
caractérisée en ce que
la granulométrie des particules frittées se situe dans un intervalle allant de 10 à 250 μm .
16. Poudre pour revêtement selon la revendication 15,
caractérisée en ce que
la granulométrie des particules frittées se situe dans un intervalle allant de 20 à 90 μm .
17. Poudre pour revêtement selon la revendication 16,
caractérisée en ce que
la granulométrie des particules frittées se situe dans un intervalle allant de 10 à 45 μm .
18. Poudre pour revêtement selon la revendication 15, 16 ou 17,
caractérisée en ce que
les particules frittées présentent une morphologie sphérique.

19. Procédé de production des poudres pour revêtement selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 18,
caractérisé en ce que
les divers matériaux durs et les poudres métalliques sont mélangés et homogénéisés dans une suspension aqueuse par une opération simultanée de broyage et de mélange dans un broyeur à boulets, puis granulés, frittés, et préparés par une technique de broyage.

20. Procédé de production de la poudre pour revêtement selon la revendication 19,

caractérisé en ce que

la granulation s'effectue au moyen d'un séchage par pulvérisation.

5

21. Procédé de production des poudres pour revêtement selon la revendication 19 ou 20,

caractérisé en ce que

le frittage s'effectue en fonction de la composition de l'alliage et à des températures auxquelles il se forme une phase suffisamment liquide, qui permet les réactions métallurgiques et les processus de dissolution et de redépôt, qui sont nécessaires pour la formation de la structure noyau-enveloppe des phases de matériau dur cubique.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

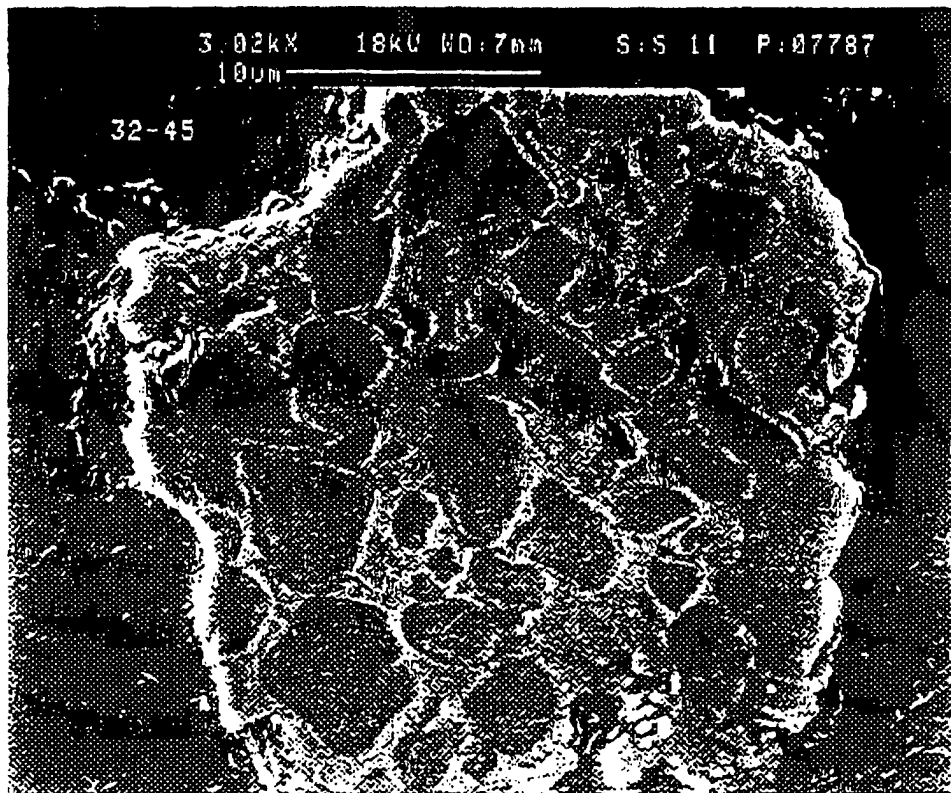


Bild 1. 3000fache Vergrößerung des metallographischen Querschliffes eines Teilchens eines Beschichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 1

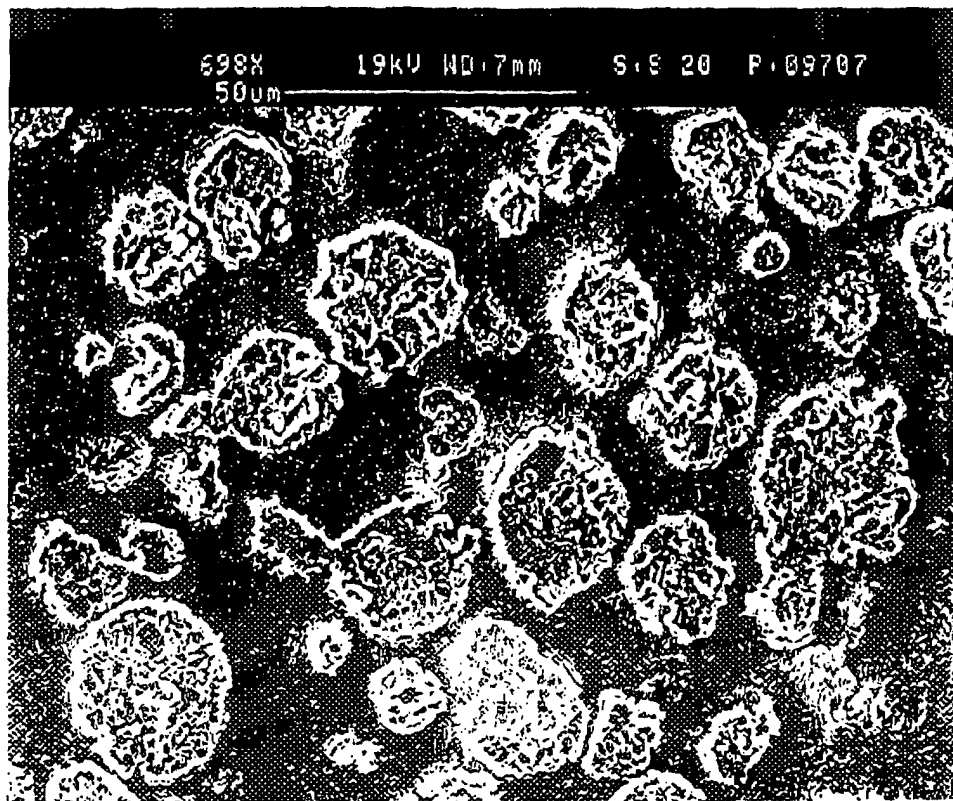


Bild 2. 700fache Vergrößerung des nachfolgenden Querschliffes mehrerer Teilchen eines Beschichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 2.

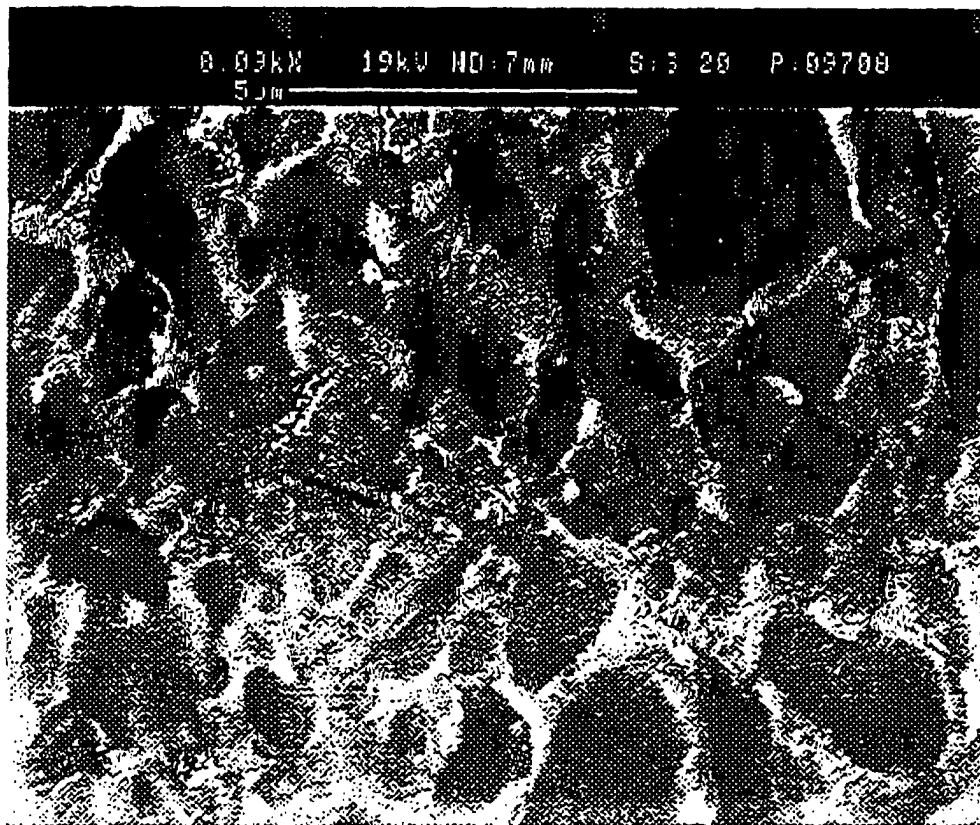


Bild 11: 8000fache Vergrößerung des metallographischen Querschliffes eines Teilchens eines Beschichtungspulvers nach Ausführungsbeispiel 2.

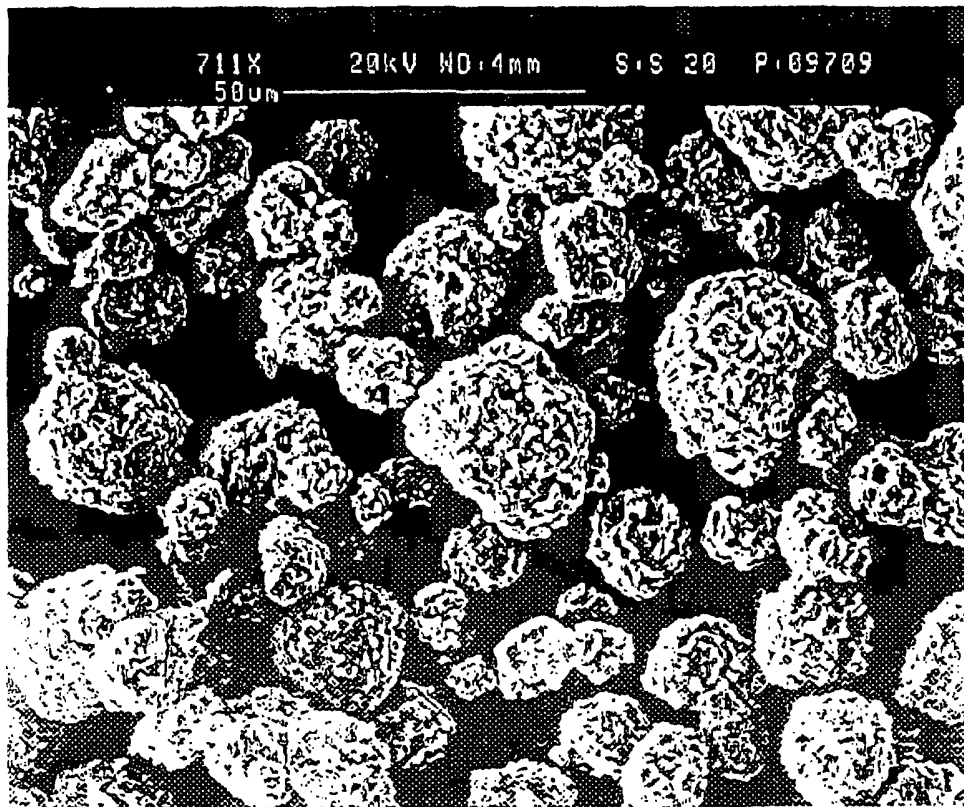


Bild 4. Morphologie des erfindungsgemäßen Beschichtungspulvers, nach Ausführungsbeispiel 2 (700fache Vergrößerung).