(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 341 946 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.09.2004 Patentblatt 2004/36

(21) Anmeldenummer: **01270182.7**

(22) Anmeldetag: **17.11.2001**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 4/06**, C23C 30/00

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2001/004336

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2002/048422 (20.06.2002 Gazette 2002/25)

(54) **VERSCHLEISSCHUTZSCHICHT FÜR KOLBENRINGE ENTHALTEND WOLFRAMKARBID UND CHROMKARBID**

WEAR PROTECTION LAYER FOR PISTON RINGS, CONTAINING WOLFRAM CARBIDE AND CHROMIUM CARBIDE

COUCHE D'USURE POUR SEGMENTS DE PISTON RENFERMANT DU CARBURE DE TUNGSTENE ET DU CARBURE DE CHROME

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

(30) Priorität: **12.12.2000 DE 10061750**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.09.2003 Patentblatt 2003/37

(73) Patentinhaber: **Federal-Mogul Burscheid GmbH**
51399 Burscheid (DE)

(72) Erfinder: **HERBST-DEDERICHS, Christian**
51399 Burscheid (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 512 805
EP-A- 0 657 237
EP-A- 0 960 954
GB-A- 867 455
US-A- 3 606 359
US-A- 3 814 447
US-A- 3 837 817
US-A- 4 218 494
US-A- 4 925 626
US-A- 5 713 129

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 1 341 946 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Kolbenring für Brennkraftmaschinen mit auf mindestens eine Umfangsfläche des Kolbenringes mittels thermischem Spritzen aufgetragenen Verschleißschutzschicht, im wesentlichen bestehend aus Chrom-Karbiden, Wolfram-Karbid, Chrom und Nickel.

[0002] Die Laufflächen von Kolbenringen in Verbrennungskraftmaschinen unterliegen während ihres Einsatzes einem Verschleiß. Um den Verschleiß zu minimieren werden die Laufflächen der Kolbenringe mit einer Schutzschicht beaufschlagt. Je nach eingesetztem Fertigungsverfahren gehört es zum allgemeinen Stand der Technik, diese Schichten mittels eines Hochgeschwindigkeits-Flammspritz-Verfahrens zu erzeugen. Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial, das als Pulver vorliegt, mittels einer Sauerstoff-/Brennstoff-Spritzpistole geschmolzen und auf den Kolbenring aufgespritzt. Die EP 0 960 954 A2 offenbart ein entsprechendes Pulver zur Erzeugung dieser Verschleißschutzschichten. Dieses Pulver enthält Nikkel, Chrom und Kohlenstoff, wobei das Chrom als Chrom-Karbid und als Nickel-Chrom-Legierung vorliegen kann. Der Aufsatz: "The Application of Cermet Coating on Piston Ring by HVOF" von H. Fukutome, aus dem Jahre 1995, des japanischen Kolbenringherstellers Teikoku Piston Ring, beschreibt ebenfalls den Einsatz von Chrom-Karbiden und Nickel-Chrom-Legierungen zur Erzeugung von Verschleißschichten mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens. Die in beiden Schriften zum Einsatz kommenden Legierungskomponenten bilden eine Nikkel-Chrom-Matrix, in die je nach Legierungsanteil Chrom-Karbide eingelagert sind. Nachteilig an diesen Schichten ist, das sie aufgrund ihrer Härte und Sprödigkeit rissanfällig sind, wobei die Rissanfälligkeit sogar der lebensdauerbestimmende Faktor für die Kolbenringe sein kann. Diese Rissanfälligkeit resultiert aus den großen Karbiddurchmessern, was spannungsbedingt zu Karbidausbrüchen und damit zum Ringverschleiß führt. Insbesondere in den plasmabehandelten Pulvern liegen die Karbide in einer bereits zersetzten Form vor, so dass die Matrix versprödet und die Karbide durch Umwandlung vom Cr3C2 zu Cr7C3 oder sogar zu Cr23C6 an Härte verlieren. Um diesem Nachteil entgegenzutreten werden in der DE 197 20 627 A1 dem Spritzpulver 20 bis 80 Vol-% Molybdän zugemischt. Molybdän besitzt eine relativ hohe Zähigkeit und kann somit das Risswachstum stoppen. Die Patentanmeldung offenbart bevorzugte Beschichtungen aus gesinterten Chrom-Karbid- und Nickel-Chrom-Pulvern mit bis zu 100 Gew.-% Molybdän. Durch das Einbringen des Molybdäns in das Pulver entstehen aber in der daraus resultierenden Schicht Phasen aus Molybdän, die annähernd die Größe des Ausgangspulvers besitzen und in der Regel einen Durchmesser von 5 bis 50 µm besitzen. Negativ wirkt sich dabei die relativ niedrige Abriebbeständigkeit des Molybdäns aus, die Molybdänphasen werden bevorzugt verschlissen und folglich nimmt die Verschleißbeständigkeit der Schutzschicht ab.

Neben den Chrom-Karbiden werden auch Wolfram-Karbide in die Matrix der Verschleißschutzschicht mit eingelagert. Die europäische Patentschrift EP 0 512 805 B1 beschreibt die Bildung eines Oberflächenschutzes mit Chrom- und Wolfram-Karbiden, wobei die eingelagerten Wolfram-Chrom-Karbide eine Partikelgröße im Bereich von 25 - 100 µm aufweisen. Wolfram-Karbide sind härter als Chrom-Karbide und besitzen eine sehr hohe Druck- und Verschleißbeständigkeit. Die außergewöhnlich harten Wolfram-Karbide zeigen aber gleichzeitig einen deutlichen Nachteil bei der Bearbeitung der erzeugten Oberfläche. Die Oberfläche kann mit herkömmlichen Schleifscheiben nicht mehr bearbeitet werden, eine Bearbeitung ist lediglich mit sehr hochwertigen und gleichzeitig teuren Schleifscheiben möglich.

[0003] Die EP -A- 0657237 offenbart ein thermisches Spritzpulver bestehend aus Wolframkarbid- Partikeln welche durch metallisches Kobald miteinander verbunden sind. Darüber hinaus wird eine zweite Art Körner bestehend aus Chromkarbid-Partikeln über eine Ni-Cr-Legierung miteinander verbunden. Die Schutzschicht wird für Hochdruckventile, petrochemische Leitungen, Sitze in Pumpen etc. verwendet. Eine Anwendung für Kolbenringe ist nicht erwähnt.

[0004] Aus der US -A- 3606359 ist eine Beschichtung für Kolbenringe zu entnehmen die eine andere Mikrostruktur als in der vorliegenden Anmeldung aufweist. Es werden zwei verschiedene Pulver aus vorher gesinterten Partikeln aufgespritzt; eine Angabe über die Größe der Partikel für die Karbide wird nicht erwähnt.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die zum Stand der Technik gehörigen Nachteile zu überwinden, und einen Kolbenring für Brennkraftmaschinen zu erzeugen, der auf der Lauffläche eine Verschleißschutzschicht aufweist, die nahezu rissfrei ist und eine hohe Verschleißbeständigkeit besitzt.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch den kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 gelöst, vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen dokumentiert.

[0007] Die erfindungsgemäße Verschleißschutzschicht für die Lauffläche des Kolbenrings ist aus einem Pulvergemisch gebildet, in dem das erste Pulver als agglomeriertes und gesintertes Pulver mindestens aus den Legierungskomponenten Chrom-Karbid, Chrom und Nickel besteht, das keine nachträgliche versprödende Wärmebehandlung wie z. B. eine Plasmaveredlung erfahren hat, wobei die Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der weniger als 3 µm ist und einem zweiten Pulver, das ebenfalls als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und als wesentliches Merkmal Wolfram-Karbid enthält und mittels thermischem Spritzens auf mindestens eine Umfangsfläche der Kolbenringe aufgetragen ist, so dass in der Verschleißschutzschicht zwei unterscheidbare Schichtbereiche erzeugt werden, wobei sich ein erster vor-

nehmlich chromkarbidreicher und ein zweiter hauptsächlich wolframkarbidreicher Bereich ausbildet.

Der Einsatz eines Pulvers mit einer Karbidgröße von weniger als 3 µm ist ein wesentlicher Unterschied zu den herkömmlich eingesetzten Pulvern, deren mittlere Karbidgröße bei über 5 µm liegt, meistens jedoch sogar über 10 µm. Durch die Verringerung der Karbidgröße wird der Karbidausbruch verringert, die Rissgefahr wird minimiert und gleichzeitig werden die Eigenspannungen im Karbid reduziert was wiederum die Karbidzerrüttungstendenz verkleinert. Ein weiterer wesentlicher Unterschied ist der Einsatz von Primärkarbiden im Ausgangspulver, die vorwiegend als blockige Cr3C2- und Cr7C3-Karbide vorliegen. Die über die herkömmliche Schmelzverdüsung gewonnen Pulver weisen dagegen meist dendritische Karbide und vorwiegend aufgelöste Karbide wie zum Beispiel Cr23C6 auf, die sehr viel weicher sind.

[0008] Erfindungsgemäß bilden sich zwei unterscheidbare Schichtbereiche als Basis in der Verschleißschutzschicht aus. Dabei ist der Schichtaufbau ungeordnet. Den ersten Schichtbereich bildet beispielsweise eine Matrix aus Nickel, Chrom und Molybdän aus, in der homogen und fein verteilt Chrom-Karbide und molybdänreiche Phasen eingelagert sind. Die Molybdänphasen liegen im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten 5 bis 50 µm großen Molybdänphasen lediglich in einer Größe von nicht größer als 5µm vor, so dass keine verschleißerhöhenden Phasen in der Matrix vorliegen.

Im zweiten sichtlich unterscheidbaren Schichtbereich sind in die Nickel-Matrix vernehmlich Wolfram- und Chrom-Karbide eingelagert. Dabei haben die Wolfram-Karbide im Mittel einen Durchmesser, der nicht größer als 1,5 µm ist und die Chrom-Karbide einen Durchmesser, der kleiner als 3 µm ist, wodurch die spanende Bearbeitung unterstützt wird. Ein diesem Schichtaufbau entsprechendes Verhältnis könnte beispielhaft aus 2-Teilen wolframkarbidreichen Bereichen und 8 Teilen chromkarbidreichen Bereichen bestehen. Versuche in realen Verbrennungsmotoren haben gezeigt, dass eine nach diesem Beispiel ausgebildete Verschleißschutzschicht auf den Kolbenringen eine völlige Rissfreiheit und ein annähernd mit galvanisch erzeugten Schichten vergleichbares Verschleißverhalten aufwies.

Durch die Überlagerung der beiden Schichtwerkstoffe in einer Verschleißschutzschicht ist es nun möglich, die relativ gute Bearbeitbarkeit der Chrom-Karbide mit der sehr hohen Verschleißbeständigkeit des Wolfram-Karbids kombinativ zu vereinen. Ein sich hieraus ergebender Vorteil ist, dass eine Bearbeitung bei völliger Rissfreiheit mit herkömmlichen Schleifscheiben problemlos möglich ist, dass heißt, eine Fertigbearbeitung ist nicht kostenintensiver als bei einer herkömmlichen, mittels heutiger Plasmaspritztechniken erzeugten Verschleißschutzschicht.

Die Cobaltanteile in der Legierung dienen insbesondere als Bindemittel in den wolframkarbidreichen Bereichen. Die Hartstoffphasen Chrom-Karbid und Wolfram-Karbid sind die Träger der Härte und bestimmen unter anderem die Verschleißeigenschaften, während das Bindemetall der Verschleißschutzschicht die Zähigkeit verleiht.

[0009] Eine erfindungsgemäße Verschleißschutzschicht für einen Kolbenring einer Verbrennungskraftmaschine ist anhand eines Ausführungsbeispiels in der Zeichnung dargestellt und wird im weiteren näher erläutert. Es zeigt:

Figur 1 einen Längsschnitt durch eine Verschleißschutzschicht auf einem Kolbenring. In Figur 1 ist auf einen Kolbenring 1 eine Verschleißschutzschicht 2 aufgebracht. Die Grenzen 3 in der Verschleißschutzschicht 2 markieren die unterschiedlichen Schichtbereiche 4 und 5. Der Schichtbereich 4 beinhaltet vornehmlich chromkarbidreiche Phasen 6 und Molybdänphasen 7 die Matrix 8 besteht hauptsächlich aus Nickel und Chrom. Der Schichtbereich 5 besitzt in diesem Ausführungsbeispiel ebenfalls eine Nickel-Chrom-Matrix, in die hauptsächlich Wolfram-Karbide 9 und Chrom-Karbide 10 eingelagert sind.

Patentansprüche

1. Kolbenring für Brennkraftmaschinen, mit auf mindestens eine Umfangsfläche des Kolbenringes mittels thermischem Spritzen aufgetragenen Verschleißschutzschicht, bestehend aus Chrom-Karbiden, Wolfram-Karbid, Chrom und Nickel, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verschleißschutzschicht aus einem Pulvergemisch gebildet ist, in dem das erste Pulver als agglomeriertes und gesintertes Pulver mindestens aus den Legierungskomponenten Chrom-Karbid, Chrom und Nickel besteht, das keine nachträgliche versprödende Wärmebehandlung wie z. B. eine Plasmaveredlung erfahren hat, wobei die Karbide im Pulver einen mittleren Durchmesser aufweisen, der kleiner als 3 µm ist und einem zweiten Pulver, das ebenfalls als agglomeriertes und gesintertes Pulver vorliegt und Wolfram-Karbid enthält, so dass in der Verschleißschutzschicht zwei unterscheidbare Schichtbereiche erzeugt werden, wobei sich ein erster vornehmlich chromkarbidreicher und ein zweiter hauptsächlich wolframkarbidreicher Bereich ausbildet.

2. Kolbenring nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Pulver zusätzlich Chrom, Kohlenstoff und Nickel enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide, Chrom-Karbide und Nickel vorliegen.

3. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 und 2, **da-**

durch gekennzeichnet, dass die Legierungsbestandteile in den wolframkarbidreichen Bereichen mit Anteilen an Kohlenstoff zwischen 8 und 11 %, an Nickel zwischen 6 und 8 %, an Chrom zwischen 18 und 24 % und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

4. Kolbenring nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Pulver zusätzlich Nickel enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide und Nickel vorliegen.

5. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 und 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungsbestandteile mit Anteilen an Kohlenstoff zwischen 4 und 6 %, an Nickel zwischen 11 und 18 % und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

6. Kolbenring nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das zweite Pulver zusätzlich Cobalt und Chrom enthält, so dass beim Spritzen wolframkarbidreiche Bereiche entstehen, in denen vornehmlich Wolfram-Karbide in einer Cobalt-Chrom-Legierung vorliegen.

7. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 und 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierungsbestandteile mit Anteilen an Cobalt zwischen 6 und 18 %, an Chrom zwischen 0,01 und 9 % und der Rest an Wolfram vorhanden sind.

8. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die chromkarbidreichen Bereiche zwischen 7 und 10 % Kohlenstoff, 10 - 20 % Nickel, 1 - 10 % Molybdän und Rest Chrom enthalten.

9. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der wolframkarbidreichen Bereiche im Gemisch zwischen 1 und 95 Vol.-% beträgt.

10. Kolbenring nach einem der Ansprüche 8 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Durchmesser der molybdänreichen Phasen in den chromkarbidreichen Bereichen nicht größer als 5 μm sind.

11. Kolbenring nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wolfram-Karbide im Mittel nicht größer als 1,5 μm sind.

12. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Wolfram-Karbide als WC-Karbide vorliegen.

13. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Chrom-Karbide als Cr3C2-Karbide vorliegen.

14. Kolbenring nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** als thermisches Spritzverfahren das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF) eingesetzt wird.

Claims

1. Piston ring for internal combustion engines, with a wear protection layer composed of chromium carbides, tungsten carbide, chromium and nickel applied to at least one peripheral surface of the piston ring by means of thermal spray-coating, **characterised in that** the wear protection layer is formed from a powder mixture, in which the first powder in the form of agglomerated and sintered powder is composed at least of the alloy components chromium carbides, chromium and nickel, and has not been subject to any subsequent embrittling heat treatment such as plasma refining, for example, wherein the carbides in the powder have an average diameter, which is smaller than 3 μm, and a second powder, which is also present in the form of agglomerated and sintered powder and contains tungsten carbide, so that two different layer regions are generated in the wear protection layer, wherein a first region predominantly containing chromium carbide and a second region principally containing tungsten carbide are formed.

2. Piston ring according to Claim 1, **characterised in that** the second powder additionally contains chromium, carbon and nickel, so that during the spray-coating regions high in tungsten carbide are formed, in which predominantly tungsten carbides, chromium carbides and nickel are present.

3. Piston ring according to one of Claims 1 and 2, **characterised in that** the alloy components in the regions high in tungsten carbide are present with amounts of carbon between 8 and 11%, nickel between 6 and 8%, chromium between 18 and 24% and the rest being tungsten.

4. Piston ring according to Claim 1, **characterised in that** the second powder additionally contains nickel, so that during the spray-coating regions high in tungsten carbide are formed, in which predominantly tungsten carbides and nickel are present.

5. Piston ring according to one of Claims 1 and 4, **characterised in that** the alloy components are present with amounts of carbon between 4 and 6%, nickel between 11 and 18% and the rest being tungsten.

6. Piston ring according to Claim 1, **characterised in that** the second powder additionally contains cobalt and chromium, so that during the spray-coating regions high in tungsten carbide are formed, in which predominantly tungsten carbides in a cobalt-chromium alloy are present.

7. Piston ring according to one of Claims 1 and 6, **characterised in that** the alloy components are present with amounts of cobalt between 6 and 18%, chromium between 0.01 and 9% and the rest being tungsten.

8. Piston ring according to one of Claims 1 to 7, **characterised in that** the regions high in chromium carbide contain between 7 and 10% carbon, 10 - 20% nickel, 1-10% molybdenum and the rest being chromium.

9. Piston ring according to Claims 1 to 8, **characterised in that** the proportion of the regions high in tungsten carbide in the mixture amounts to between 1 and 95% by vol.

10. Piston ring according to one of Claims 8 to 9, **characterised in that** the diameters of the phases high in molybdenum in the regions high in chromium carbide are not greater than 5 μm.

11. Piston ring according to one of Claims 8 to 10, **characterised in that** the tungsten carbides on average are not more than 1.5 μm.

12. Piston ring according to one of Claims 1 to 11, **characterised in that** the tungsten carbides are present in the form of WC carbides.

13. Piston ring according to one of Claims 1 to 12, **characterised in that** the chromium carbides are present in the form of Cr_3C_2 carbides.

14. Piston ring according to one of Claims 1 to 13, **characterised in that** the high-velocity flame spray coating (HVOF) is used as thermal spray coating process.

Revendications

1. Segment de piston pour moteurs à combustion interne, comprenant une couche de protection contre l'usure appliquée par pulvérisation thermique sur au moins une surface périphérique du segment de piston, ladite couche étant constituée de carbures de chrome, de carbure de tungstène, de chrome et de nickel, **caractérisé en ce que** la couche de protection contre l'usure est constituée d'un mélange de poudre, dans lequel la première poudre est constituée au moins à partir des composants d'alliage constitués par le carbure de chrome, le chrome et le nickel sous la forme d'une poudre agglomérée et frittée, qui n'a connu aucun traitement thermique fragilisant préjudiciable comme par exemple un enrichissement au plasma, le carbure dans la poudre présentant un diamètre moyen, qui est inférieur à 3 μm et une deuxième poudre, qui se présente également sous la forme d'une poudre agglomérée et frittée et qui contient du carbure de tungstène, de telle sorte que deux zones de couches différenciables sont produites dans la couche de protection contre l'usure, une première zone riche en carbure de chrome de manière prépondérante et une seconde zone riche en carbure de tungstène principalement étant ainsi constituées.

2. Segment de piston selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la seconde poudre contient en plus du chrome, du carbone et du nickel, de telle sorte qu'il se crée lors de la pulvérisation des zones riches en carbure de tungstène, dans lesquelles le carbure de tungstène, le carbure de chrome et de nickel sont prépondérants.

3. Segment de piston selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les pourcentages de constituants d'alliage dans les zones riches en carbure de tungstène sont présents dans des quantités de 8 à 11% pour le carbone, de 6 à 8% pour le nickel, de 18 à 24% pour le chrome et le reste de tungstène.

4. Segment de piston selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la seconde poudre contient en outre du nickel, de telle sorte que des zones riches en carbure de tungstène sont créées lors de la pulvérisation dans lesquelles le carbure de tungstène et le nickel sont prépondérants.

5. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** les constituants d'alliages sont présents dans des quantités de 4 à 6% pour le carbone, de 11 à 18% pour le nickel, et le reste de tungstène.

6. Segment de piston selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la seconde poudre contient en outre du cobalt et du chrome de telle sorte que des zones riches en carbure de tungstène sont créées lors de la pulvérisation dans lesquelles du carbure de tungstène est prépondérant dans un alliage cobalt-chrome.

7. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** les composants d'alliages sont présents avec des quantités de 6 à 18% de cobalt, de 0,01 à 9% de chrome et le reste de

tungstène.

8. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que**: les zones riches en carbure de chrome contiennent entre 7 et 10% de carbone, 10 à 20% de nickel, 1 à 10% de molybdène et le reste de chrome.

9. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la quantité de zones riches en carbure de tungstène dans le mélange est située entre 1 et 95% en volume.

10. Segment de piston selon l'une des revendications 8 et 9, **caractérisé en ce que** les diamètres des phases riches en molybdène dans les zones riches en carbure de chrome ne sont pas supérieurs à 5 µm.

11. Segment de piston selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce que** les carbures de tungstène en moyenne ne sont pas supérieures à 1,5 µm.

12. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** les carbures de tungstène sont prépondérants sous la forme de carbure WC.

13. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 12, **caractérisé en ce que** les carbures de chrome sont prépondérants sous la forme de carbure Cr3C2.

14. Segment de piston selon l'une des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** l'on utilise la pulvérisation par flamme à haute vitesse (HVOF) en tant que procédé de pulvérisation thermique.

Fig.1

