

(19)



(11)

**EP 2 066 822 B1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**12.09.2018 Patentblatt 2018/37**

(51) Int Cl.:  
**C22C 29/02** <sup>(2006.01)</sup> **C23C 4/06** <sup>(2016.01)</sup>

(21) Anmeldenummer: **07803590.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP2007/060058**

(22) Anmeldetag: **21.09.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 2008/034902 (27.03.2008 Gazette 2008/13)**

(54) **Cermetpulver**

Cermet powder

Poudre de cermet

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE BG CH CY CZ DK EE ES FI FR GB GR HU  
IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE SI  
SK TR**

(30) Priorität: **22.09.2006 DE 102006045481**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.06.2009 Patentblatt 2009/24**

(73) Patentinhaber: **H.C. Starck Surface Technology  
and Ceramic  
Powders GmbH  
80339 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **FISCHER, Jürgen  
38685 Langelsheim (DE)**  
• **EILING, Aloys  
44866 Bochum (DE)**  
• **SCHRUMPF, Frank  
38642 Goslar (DE)**

• **ZIMMERMANN, Stefan  
79725 Laufenburg (DE)**  
• **THIENEL, Peter  
38690 Vienenburg (DE)**  
• **SCHOLL, Roland  
79733 Görwihl (DE)**

(74) Vertreter: **Hoffmann Eitle  
Patent- und Rechtsanwälte PartmbB  
Arabellastraße 30  
81925 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**WO-A-2004/104248 WO-A-2004/104250**  
**WO-A-2005/007327 DE-A1- 1 446 207**  
**DE-A1- 19 822 663 DE-A1- 19 855 422**  
**DE-A1-102004 062 295 GB-A- 669 588**  
**GB-A- 2 214 523 JP-A- 2001 081 526**  
**JP-A- 2005 068 515 JP-A- 2005 320 557**

**EP 2 066 822 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft neuartige Pulvermischungen, insbesondere Cermetpulver, für die Oberflächenbeschichtung von Metallsubstraten durch thermische Spritzverfahren, wie Plasmaspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF), Flammspritzen, Lichtbogenspritzen, Laserspritzen oder Auftragsschweißen, wie beispielsweise das PTA-Verfahren.

**[0002]** Derartige Pulver bestehen aus mindestens einem feinteiligen Hartstoffpulver wie WC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , TiC,  $\text{B}_4\text{C}$ , TiCN,  $\text{Mo}_2\text{C}$ , usw., sowie einem feinteiligen Metall- oder Legierungs-Matrixpulver. Hartstoffpulver und Matrixpulver werden intensiv - meist in Gegenwart einer Lösung eines organischen Bindemittels gegebenenfalls unter gemeinsamer Mahlung - vermischt, zerstäubt, getrocknet, gesiebt und anschließend zur Entfernung des organischen Bindemittels und Erzeugung einer Sinterbindung unter Wasserstoff-haltiger Atmosphäre erhitzt, sodass größere Agglomerate von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  Teilchendurchmesser entstehen.

**[0003]** Aus DE-B2-1446207 ist ein Flammspritzpulver bekannt, welches als Hartstoff Metallkarbide und als Metall 10 bis 45 % Aluminium und Nickel enthält.

**[0004]** Als Matrixmetallpulver haben insbesondere stark Kobalt- und Nickel-haltige Pulver Eingang in die Technik gefunden.

**[0005]** GB 2,214,523 beschreibt ein Material, das aus 60 bis 90 Vol.-%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und 40 bis 10 Vol.-% einer Legierung besteht, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Co-28-32%, Cr-9-11% Ni-3,5-5,5% W und Fe-28-31%Cr-4,5-5,5% Al-0,4-0,6%Y und Mischungen davon, wobei sich die %-Angaben auf Gewichtsprozent beziehen.

**[0006]** JP 2005-320557 beschreibt ein abriebfestes Bauteil, das aus einem Basismetall und einer gehärteten Beschichtung besteht, wobei die gehärtete Beschichtung 60-20 Gew.-% einer Matrix aus einer Fe-Cr-C-basierten Legierung und 40-80 Gew.-% harter Metallpartikel mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von D50 von 60-800 $\mu\text{m}$  umfasst, die in der Matrix dispergiert sind.

**[0007]** Aufgabe der Erfindung ist es einerseits, den Einsatz von Kobalt weiter zu reduzieren, da Kobalt auf Grund seines weit verbreiteten Einsatzes ein Mangelrohstoff geworden ist.

**[0008]** Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, Kobalt-arme CermetBeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die gegenüber üblichen Co-Cr-Matrixlegierungen vergleichbare oder erhöhte Abrieb- und Kavitationsbeständigkeit aufweisen.

**[0009]** Aufgabe der Erfindung ist es ferner, die Korrosionsbeständigkeit von Cermetbeschichtungen zu erhöhen, insbesondere die Löslichkeit von Matrixmetallen aus den Beschichtungen zu reduzieren.

**[0010]** Gegenstand der Erfindung sind Cermetpulver enthaltend 75-90 Gew.-% WC und 10 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Matrixmetallpulver, sowie bis zu 3 Gew.-% Modifizierungsmittel

wobei das oder die mehreren Matrixmetallpulver

5 bis 16 Gew.-% Aluminium,  
64 bis 72 Gew.-% Eisen und  
20 bis 26 Gew.-% Chrom enthalten, und

wobei ferner

die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom zwischen 25 und 95 Gew.-% beträgt und die Summe der Gehalte von Kobalt, Nickel und Eisen zwischen 65 und 75 Gew.-% beträgt.

**[0011]** Bevorzugte erfindungsgemäße Cermetpulver enthalten die Matrixmetalle Nickel und Kobalt im Gewichtsverhältnis von mindestens 2:3, weiter bevorzugt im Gewichtsverhältnis 1:1, insbesondere bevorzugt im Gewichtsverhältnis 3:2. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Cermetpulver sind Kobalt-frei. Weiter bevorzugte Cermetpulver sind Kobalt- und Nickel-frei.

**[0012]** Bei insbesondere Kobalt-freien Cermetpulver der Erfindung beträgt das Verhältnis der Summe der Gehalte an Chrom und Aluminium zur Summe der Gehalte an Eisen, Nickel und Chrom in Gewichtsteilen vorzugsweise 1 : 2,2 bis 1 : 3,7, besonders bevorzugt 1 : 2,7 bis 1 : 3,6 beträgt.

**[0013]** Die Matrixpulver können in an sich bekannter Weise durch Verdüsen von Metall- oder Legierungs- oder Teillegierungsschmelzen hergestellt werden. Im Falle das Teillegierungspulver oder nicht vorlegierte Metallpulver eingesetzt werden, erfolgt die Legierung während der Anwendung (beispielsweise des Spritzauftrags) der Cermetpulver.

**[0014]** Bevorzugte Kobalt-, Nickel- und /oder Eisen-Teillegierungs-Matrixpulver werden durch chemische Fällung durch Umsetzung entsprechender Salze mit überschüssiger Oxalsäure, Trocknen und thermischer Behandlung gemäß DE 198 22 663 A1 bzw. US 6,554,885 B1 gewonnen, wobei Chrom als Metallpulver zugemischt wird.

**[0015]** Als Modifizierungsmittel kommen insbesondere Stahlsubstrat-Veredelungselemente wie beispielsweise Mo, Nb, Si, W, Ta und/oder V in Betracht.

**[0016]** Vorzugsweise sind die Matrixmetall- bzw. Matrixlegierungspulver mit Ausnahme tolerierbarer Verunreinigungen frei von weiteren Bestandteilen.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Cermet, welcher die oben beschriebene Zusammensetzung aufweist, sowie einen mit einem solchen Cermet beschichteten geformten Gegenstand.

**[0018]** Zur Herstellung der Cermetpulver werden das oder die mehreren Hartstoffpulver und das oder die mehreren Matrixpulver sowie Modifizierungsmittel mit gegebenenfalls unterschiedlichen mittleren Teilchengrößen, die jedoch vorteilhaft jeweils unterhalb 10 $\mu\text{m}$  Durchmesser liegen sollen, in an sich bekannter Weise in einer wässrigen Lösung eines organischen Bindemittels aufgeschlämmt, und mittels Mischmahlung in einer Kugelmühle, einem Attritor oder einem Rührwerk homogenisiert, und die Suspension in einem Sprühtrockner zer-

stäubst, wobei das Wasser aus den Sprühtropfchen verdampft. Das resultierende Pulveragglomerat wird mittels Klassierverfahren (Sieben, Sichten) in ein Nennkorn überführt und das organische Bindemittel des Agglomerates durch Sintern bei einer Temperatur von bis ca. 1300°C, insbesondere 1100°C bis 1300°C, in wasserstoffhaltiger Atmosphäre überführt. Der resultierende Sinterkuchen wird durch Aufbereiten (Brechen, Mahlen, Sieben Sichten) in das Nennkornband zurückgeführt.

**[0019]** Ein Cermet gemäß der Erfindung kann erhalten werden durch Pressen und Sintern der beschriebenen Cermetpulver, oder aber durch thermisches Spritzen, d.H. durch ein thermisches Spritzverfahren wie beispielsweise Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen, Kaltgas-spritzen, Plasmaspritzen oder ähnliche Verfahren. Die vorliegende Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Cermets oder eines Gegenstandes mit der oben beschriebenen Zusammensetzung, welcher die Schritte aufweist:

- Bereitstellen des erfindungsgemäßen Pulvers in einer Form oder Zubereitung, die geeignet zum thermischen Spritzen ist;
- Durchführen eines thermischen Spritzverfahrens mit diesem Pulver;
- Erhalten des Cermets bzw. des Gegenstandes.

**[0020]** Die vorliegende Erfindung betrifft daher ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Cermets oder eines Gegenstandes mit der oben beschriebenen Zusammensetzung, welcher die Schritte aufweist:

- Bereitstellen eines erfindungsgemäßen;
- Formen des Pulvers unter Druck, um einen Grünkörper zu erhalten;
- Erhitzen des Grünkörpers, um den Cermet bzw. den Gegenstand zu erhalten.

Beispiele:

**[0021]** Es wurde ein Wolframcarbidpulver einer Teilchengröße von 0,9 µm bestimmt nach FSSS, mit einem Kohlenstoffgehalt von 6,1 Gew.-% und einem Gehalt an freiem Kohlenstoff von 0,05 Gew.-% eingesetzt.

**[0022]** In einer Vorlage aus 10 l Wasser mit ca. 1% Polyvinylalkohol (PVA, Shin-Etsu, GP05) als Binder und ca. 0,5% Nalco (Deutsche Nalco GmbH) als Netzmittel wurden ca. 50 kg Cermetpulver aus WC und Matrixlegierungen eingetragen und mittels Kugelmühle homogenisiert, die homogenisierte Suspension in einem handelsüblichen Sprühtrockner zerstäubt und das Wasser aus den Sprühtropfchen verdampft. Das so erhaltene agglomerierte Pulver wird einer thermischen Behandlung unterworfen und dadurch die Bindung in eine Sinterbindung überführt. Der so erhaltene Sinterkuchen wird durch Brechen, Mahlen, Sieben und Sichten in das Nennkornband überführt.

## Patentansprüche

### 1. Cermetpulver enthaltend

5 75-90 Gew.-% WC und  
10 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Matrixmetallpulver,  
sowie bis zu 3 Gew.-% Modifizierungsmittel

10 wobei das oder die mehreren Matrixmetallpulver

5 bis 16 Gew.-% Aluminium,  
64 bis 72 Gew.-% Eisen und  
20 bis 26 Gew.-% Chrom enthalten, und

15 wobei ferner  
die Summe der Gehalte an Eisen und Chrom zwischen 25 und 95 Gew.-% beträgt und die Summe der Gehalte von Kobalt, Nickel und Eisen zwischen  
20 65 und 75 Gew.-% beträgt.

2. Cermetpulver nach Anspruch 1, wobei die Summe der Gehalte von Kobalt, Nickel und Eisen zwischen 65 und 75 Gew.-% beträgt.

25 3. Cermetpulver nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** Nickel und Kobalt in dem oder den mehreren Matrixpulvern im Gewichtsverhältnis von mindestens 2:3  
30 enthalten sind.

4. Cermetpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die mehreren Matrixpulver Kobalt-frei sind.

35 5. Cermetpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die mehreren Matrixpulver Kobalt- und Nickel-frei sind.

40 6. Cermetpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verhältnis der Summe der Gehalte an Chrom und Aluminium zur Summe der Gehalte an Eisen, Nickel und Chrom in Gewichtsteilen 1 : 2,2 bis 1 :  
45 3,7 beträgt.

7. Cermetpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Modifizierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mo, Nb, Si, W, Ta, V und deren Mischungen.

50 8. Verwendung der Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Oberflächenbeschichtung durch thermische Spritzverfahren.

9. Ein Cermet mit einer Zusammensetzung nach einem

oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

10. Ein geformter Gegenstand, welcher eine Beschichtung mit einem Cermet nach Anspruch 9 aufweist.

11. Ein Verfahren zur Herstellung eines Cermets nach Anspruch 9 oder eines Gegenstandes nach Anspruch 10, welcher die Schritte aufweist:

- Bereitstellen eines Pulvers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in einer Form oder Zubereitung, die geeignet zum thermischen Spritzen ist;
- Durchführen eines thermischen Spritzverfahrens mit diesem Pulver;
- Erhalten des Cermets bzw. des Gegenstandes.

12. Ein Verfahren zur Herstellung eines Cermets nach Anspruch 9 oder eines Gegenstandes nach Anspruch 10, welcher die Schritte aufweist:

- Bereitstellen eines Pulvers nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8;
- Formen des Pulvers unter Druck, um einen Grünkörper zu erhalten;
- Erhitzen des Grünkörpers, um den Cermet bzw. den Gegenstand zu erhalten.

## Claims

1. Cermet powder containing 75-90 wt.% WC and 10 to 25 wt.% of one or more matrix metal powders, and also up to 3 wt.% modification agent, wherein the one or more matrix metal powders contain 5 to 16 wt.% aluminium, 64 to 72 wt.% iron and 20 to 26 wt.% chromium, and wherein further the sum of the contents of iron and chromium is between 25 and 95 wt.% and the sum of the contents of cobalt, nickel and iron is between 65 and 75 wt.%.

2. Cermet powder according to claim 1, wherein the sum of the contents of cobalt, nickel and iron is between 65 and 75 wt.%.

3. Cermet powder according to one or both of claims 1 or 2, **characterised in that** nickel and cobalt are contained within the one or more matrix powders in the ratio of at least 2:3 by weight.

4. Cermet powder according to one or more of claims 1 to 3, **characterised in that** the one or more matrix powders are free of cobalt.

5. Cermet powder according to one or more of claims 1 to 4, **characterised in that** the one or more matrix powders are free of cobalt and free of nickel.

6. Cermet powder according to one or more of claims 1 to 5, **characterised in that** the ratio of the sum of the contents of chromium and aluminium to the sum of the contents of iron, nickel and chromium in parts by weight is 1:2.2 to 1:3.7.

7. Cermet powder according to one or more of claims 1 to 6, **characterised in that** the modification agent is selected from the group consisting of Mo, Nb, Si, W, Ta, V and mixtures thereof.

8. Use of the powders according to any one of claims 1 to 7 for the coating of surfaces by means of thermal spray methods.

9. A cermet having a composition according to one or more of claims 1 to 8.

10. A shaped object having a coating with a cermet according to claim 9.

11. A method for the production of a cermet according to claim 9 or of an object according to claim 10, having the steps:

- provision of a powder according to one or more of claims 1 to 8 in a form or formulation that is suitable for thermal spraying;
- carrying-out of a thermal spraying process with this powder;
- obtaining of the cermet or of the object.

12. A method for the production of a cermet according to claim 9 or of an object according to claim 10, having the steps:

- provision of a powder according to one or more of claims 1 to 8;
- forming of the powder under pressure, in order to obtain a green body;
- heating of the green body, in order to obtain the cermet or the object.

## Revendications

1. Poudre de cermet contenant

75 à 90 % en poids de WC et  
10 à 25 % en poids d'une ou plusieurs poudres métalliques matricielles,

ainsi que jusqu'à 3 % en poids d'agent modifiant, dans laquelle la ou les poudres métalliques matricielles contiennent

5 à 16 % en poids d'aluminium,  
64 à 72 % en poids de fer et

- 20 à 26 % en poids de chrome, et
- dans laquelle, en plus,  
la somme des teneurs en fer et en chrome est comprise entre 25 et 95 % en poids et la somme des teneurs en cobalt, nickel et fer est comprise entre 65 et 75 % en poids.
2. Poudre de cermet selon la revendication 1, dans laquelle la somme des teneurs en cobalt, nickel et fer est comprise entre 65 et 75 % en poids. 5 10
  3. Poudre de cermet selon une ou deux des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le nickel et le cobalt sont contenus dans la ou les poudres matricielles avec un rapport pondéral d'au moins 2:3. 15
  4. Poudre de cermet selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la ou les poudres matricielles sont exemptes de cobalt. 20
  5. Poudre de cermet selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** la ou les poudres matricielles sont exemptes de cobalt et de nickel. 25
  6. Poudre de cermet selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** le rapport de la somme des teneurs en chrome et en aluminium à la somme des teneurs en fer, nickel et chrome en parties en poids est compris entre 1:2,2 et 1:3,7. 30
  7. Poudre de cermet selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** l'agent modifiant est choisi dans le groupe constitué de Mo, Nb, Si, W, Ta, V et leurs mélanges. 35
  8. Utilisation de la poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour le revêtement de surface par un procédé de pulvérisation à chaud. 40
  9. Un cermet avec une composition selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8. 45
  10. Un objet formé, qui présente un revêtement avec un cermet selon la revendication 9.
  11. Un procédé pour la fabrication d'un cermet selon la revendication 9 ou d'un objet selon la revendication 10, qui présente les étapes : 50
    - fourniture d'une poudre selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 sous une forme ou préparation qui convient à la pulvérisation à chaud ; 55
    - mise en oeuvre d'un procédé de pulvérisation à chaud avec cette poudre ;
    - obtention du cermet ou de l'objet.

12. Un procédé pour la fabrication d'un cermet selon la revendication 9 ou d'un objet selon la revendication 10, qui présente les étapes :
  - fourniture d'une poudre selon une ou plusieurs des revendications 1 à 8 ;
  - mise en forme de la poudre sous pression, pour obtenir un corps de base ;
  - chauffage du corps de base, pour obtenir le cermet ou l'objet.

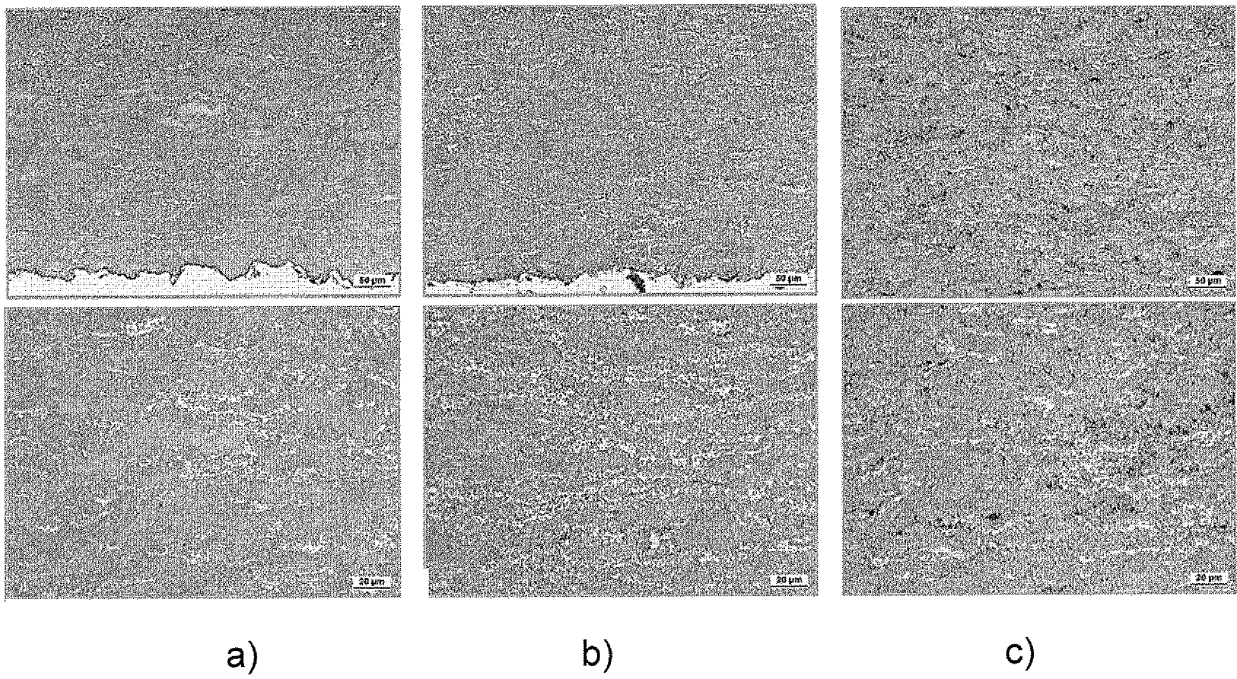


**Fig.1**

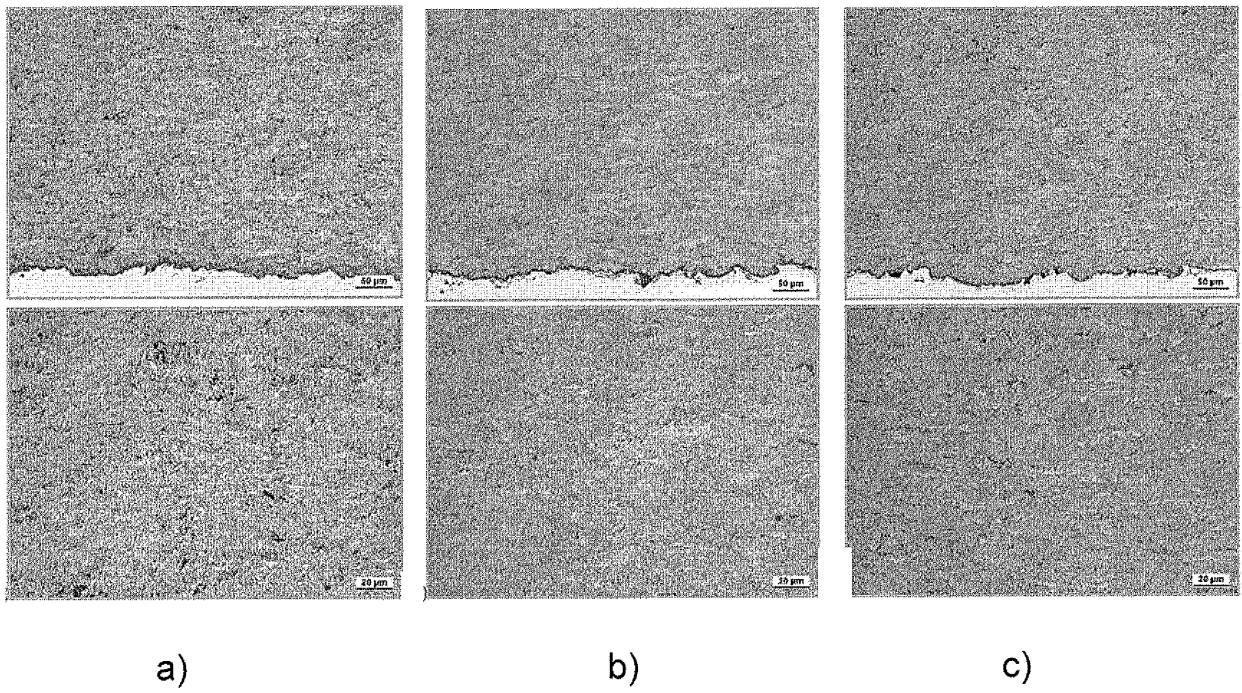


**Fig. 2**

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- DE 1446207 B2 [0003]
- GB 2214523 A [0005]
- JP 2005320557 A [0006]
- DE 19822663 A1 [0014]
- US 6554885 B1 [0014]