

Thermisches Spritzpulver für stark beanspruchte Gleitsysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Chromnitrid-haltiger Spritzpulver, ein Chromnitrid-haltiges Spritzpulver, welches durch ein solches Verfahren erhältlich ist als auch ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenbeschichteten Bauteils durch thermisches Beschichten des Bauteils mittels des Pulvers. Weiterhin betrifft die Erfindung ein beschichtetes Bauteil, welches durch ein solches Beschichtungsverfahren erhältlich ist als auch die Verwendung des Pulvers zur Oberflächenbeschichtung von Bauteilen, insbesondere von Komponenten in Kolbenmaschinen wie beispielsweise Kolbenringe oder anderen, tribologisch beanspruchten Bauteilen wie beispielsweise Hydraulikzylinder.

Entsprechende tribologisch beanspruchte Teile werden mit Beschichtungen versehen, um die tribologischen- und Verschleißeigenschaften zu verbessern. Beschichtungen zeichnen sich – analog zu Massivwerkstoffen – durch verschiedene und empirisch ermittelbare Eigenschaften aus. Dazu zählen beispielsweise Härte, Verschleißbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit in unterschiedlichen Umgebungen oder Bearbeitbarkeit. Übliche Beschichtungsverfahren sind beispielsweise das thermische Spritzen, das Laserauftragsschweißen (laser cladding) und die physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung (PVD, CVD).

In vielen Anwendungsfällen spielt jedoch das Reibverhalten von Beschichtungen gegenüber einem zweiten Reibpartner eine besondere Rolle. Dies sind beispielsweise beschichtete Kolbenstangen, welche in einer Führungshülse aus Stahl oder Gusseisen laufen. Von herausragender Bedeutung ist das Verhalten der Reibpaarung "Beschichtung/Reibpartner" beispielsweise bei Verbrennungskraftmaschinen, wo beschichtete Kolbenringe in einer Buchse aus beispielsweise Grauguss oder AlSi-Legierungen laufen. Insbesondere bei solchen Anwendungen hat sich CrN als besonders geeignet herausgestellt. Beschichtungen aus CrN oder dieses enthaltende werden daher in großem Umfang über PVD (Physical Vapor Deposition) auf Kolbenringe für

Verbrennungskraftmaschinen, Kolbenverdichter und ähnlichen Kolbenmaschinen aufgebracht, aber auch auf Extruderschnecken und ähnliche Bauteile beispielsweise für die Kunststoffverarbeitung oder Buntmetallbearbeitung. Derartige Schichten erlauben hohe Laufleistungen oder Standzeiten bei
5 minimalem Verschleiß und sind beispielsweise im PKW-Bereich etabliert. Nachteilig ist jedoch ein hoher Kapitalbedarf für die Anlagentechnik, was nur bei hohen Stückzahlen und kleindimensionierten Bauteilen wirtschaftlich ist. Für größer dimensionierte Bauteile oder dickere Schichten kann CrN mittels PVD bislang nicht wirtschaftlich aufgebracht werden. Zudem bauen sich in PVD-
10 Schichten mit zunehmender Schichtdicke Spannungen auf, deren Ursache in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von zu beschichtendem Substrat und Schichtwerkstoff zu finden ist. Solche Spannungen führen zu Rissbildung bis hin zur Schichtablösung. Das hat zur Folge, dass für viele Anwendungen in stark beanspruchten Reibpaarungen aufgrund einer zu
15 niedrigen Schichtdicke nicht ausreichend Verschleißreserve vorliegt.

Als Alternative zu PVD bietet sich das thermische Spritzen an zur Herstellung von Beschichtungen. Durch thermisches Spritzen aufgebrachte Beschichtungen können bis zu mehreren 100 µm Schichtdicke aufweisen.

20 Unter thermischem Spritzen ist das Aufbringen eines Materials auf eine - üblicherweise metallische - Oberfläche zu verstehen, wobei das Material vor dem Auftreffen auf der Oberfläche in eine Energiequelle gefördert wird, welche üblicherweise durch eine Brenner- oder Plasmaflamme dargestellt wird, und
25 durch die thermische Energie der Energiequelle ganz oder teilweise aufschmilzt und weiterhin durch die kinetische Energie des Gasstroms eine Beschleunigung in Richtung der Substratoberfläche erfährt. Sofern Pulver über einen thermischen Spritzprozess direkt auf das Substrat aufgebracht werden, spricht man von thermischen Spritzpulvern.

30 Übliche thermische Spritzverfahren sind beispielsweise das Hochenergie-Flammspritzen mit Luft oder Sauerstoff, das Plasmaspritzen oder das Lichtbogenspritzen von Pulvern oder mit Pulver gefüllten Drähten. Dabei werden pulverförmige Partikel in eine Verbrennungs- oder Plasmaflamme eingebracht,

welche auf das (meistens metallische) Substrat gerichtet ist, das beschichtet werden soll. Dabei schmelzen die Partikel in der Flamme ganz oder teilweise auf, prallen auf das Substrat, erstarren dort und bilden in Form von erstarrten Fladen (sog. "Splats") die Beschichtung. Die genannten Verfahren geben die Möglichkeit

5 Beschichtungen von etwa 50 µm bis etwa 2000 µm aufzubringen, und erlauben es, durch gezielte Auswahl von Verfahren und Pulver für bestimmte Anwendungen optimale Schichten zu entwickeln.

Durch derartige Verfahren hergestellte Beschichtungen, - sogenannte

10 Dickschichten - bestehen oftmals aus einer oder mehreren zumeist keramischen und/oder metallischen Komponenten. Dabei ist die metallische Komponente in der Lage, Spannungen in der Schicht durch elastische Verformung oder plastisches Fließen abzubauen, wohingegen die keramische Hartphase ein optimales Verschleißverhalten der Schicht einstellt. Eine gute Schichtqualität ist

15 durch eine weitgehend homogene Verteilung der einzelnen Komponenten sowie durch geringe Porosität gekennzeichnet. Darüber hinaus ergeben sich aus der jeweiligen Anwendung heraus definierte Anforderungen, beispielsweise bezüglich Verschleiß- und/oder Korrosionsbeständigkeit.

20 Pulver zum thermischen Beschichten, im weiteren „Spritzpulver“ genannt, können je nach Herstellungsprozess in unterschiedlichen Ausprägungsformen vorliegen. Übliche Ausprägungsformen sind beispielsweise „agglomeriert/gesintert“ oder „dicht gesintert“, „geschmolzen“, „gas- oder wasserverdüst“. Die typische innere Struktur solcher Ausprägungsformen ist in

25 DIN EN 1274 ersichtlich.

Darüber hinaus können Spritzpulver von unterschiedlicher Beschaffenheit gemischt werden. Solche sog. „Blends“ führen aber zu einer inhomogenen Verteilung der Einzelkomponenten in der Schicht, was für viele Anwendungen

30 unvorteilhaft ist. Zudem können während der Pulverförderung und während des Spritzens Entmischungen auftreten, so dass sich die Zusammensetzung der Schicht lokal von der Zusammensetzung der Pulvermischung unterscheiden kann.

Durch das Verwenden von agglomerierten und nachfolgend in sich gesinterten Spritzpulvern („agglomeriert/gesinterte Spritzpulver“) aus unterschiedlichen Einzelkomponenten kann die Schichthomogenität wesentlich verbessert werden, da durch das Einsetzen von feinen Einzelkomponenten eine optimale Verteilung der einzelnen Bestandteile im gesinterten Pellet und in der Spritzschicht erreicht werden kann. Üblicherweise findet das Agglomerieren durch Sprühtrocknen einer wässrigen Suspension der einzelnen Komponenten statt. Durch die Wahl der Prozessparameter bei der Agglomeration ist es möglich, die Korngrößenverteilung gezielt einzustellen und an das Spritzsystem anzupassen.

5 Durch optimale Spritzparameter kann der Auftreffwirkungsgrad wesentlich verbessert werden.

10

Zudem bieten agglomeriert/gesinterte Spritzpulver oder gesinterte Spritzpulver den Vorteil, durch die Wahl der Einzelkomponenten die Zusammensetzung der Schicht gezielt einzustellen. Weitverbreitet sind agglomeriert/gesinterte Spritzpulver auf Basis von beispielsweise WC-Co(-Cr) oder Cr_3C_2 -NiCr.

15

Im Vergleich zu agglomeriert/gesinterten Spritzpulvern sind verdüστε Pulver in ihrer Zusammensetzung einheitlicher als agglomeriert/gesinterte Spritzpulver, da sie aus einer homogenen Schmelze heraus gebildet wurden. Verdüστε Pulver werden hergestellt, indem die Komponenten in nicht-oxidischer Form bereitgestellt werden (dies können beispielsweise Metalle, Ferrolegierungen, Grafit, Masterlegierungen und andere sein), gemeinsam erschmolzen werden, und die Schmelze dann in Tröpfchenform zerstäubt wird. Die Tröpfchen kühlen im Flug durch eine Schutzgasatmosphäre ab oder werden in Wasser erstarrt, und werden anschließend aufgefangen. Während wasserverdüστε Pulver aufgrund ihrer schroffen Abkühlung eine spratzige Morphologie aufweisen sind gasverdüστε Pulver typischerweise gut sphärisch.

20

25

Durch die Wahl der Prozessparameter bei der Verdüsung ist es, wie beim Agglomerieren, ebenfalls möglich, die Korngrößenverteilung gezielt einzustellen. Aufgrund der sphärische Partikelform gasverdüster Legierungen sind diese oft frei fließend und lassen sich vorteilhaft fördern und verarbeiten. Übliche

30

Spritzverfahren für verdüστε Pulver sind beispielsweise das Plasmaspritzen sowie das Hochenergie-Flammspritzen.

5 Im Vergleich zu agglomeriert/gesinterten Spritzpulvern weisen einzelne Partikel verdüster Pulver kaum innere Porosität auf. Schichten aus verdüsten Spritzpulvern sind homogener und porenärmer als vergleichbare Schichten aus agglomeriert/gesinterten Spritzpulvern. Da verdüστε Pulver aus einer homogenen Schmelze erhalten wurden, lassen sich aus mehreren Komponenten zusammengesetzte Verbundpulver nur sehr eingeschränkt auf diesem Weg
10 herstellen.

Weitverbreiteter Stand der Technik innerhalb von Tribosystemen - beispielsweise innerhalb von Hydraulikzylindern oder Kolbenmaschinen - sind thermische Spritzschichten auf Cr_3C_2 -Basis oder Mo_2C -Basis in Kombination mit Metallen und
15 Legierungen wie beispielsweise Ni, Mo oder NiCr oder selbstfließenden Legierungen wie NiCrBSi oder Kombinationen davon. Üblicherweise werden agglomeriert/gesinterte Spritzpulver eingesetzt, mitunter aber auch Blends.

EP0960954B1 offenbart ein Pulver, welches im Wesentlichen aus Cr, Ni und C besteht und durch eine Gasverdüsung in Verbindung mit einer anschließenden Wärmebehandlung zur Ausscheidung von Karbiden (precipitations) hergestellt wurde.
20

DE102008064190A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines wasserverdüsten, für thermisches Spritzen geeigneten Fe-Basispulver mit einem Kohlenstoffgehalt von 4-9% sowie unter anderem Si als weiterem Bestandteil. Ein derartiges Pulver enthält feine Karbid- bzw. Silizidausscheidungen als Hartstoffbestandteil, Stickstoff jedoch nur als Legierungs- und nicht als Hartstoffbestandteil. Nachteilig ist zudem, dass die thermische Spritzbarkeit
25 durch eine nachfolgende mechanische oder thermische Behandlung hergestellt wird, bei welcher zudem die dieser Anmeldung erfindungsgemäßen Chromnitride abgebaut würden. Weitere verdüστε Pulver mit eingebauten Hartstoffbestandteilen und insbesondere mit Nitriden als Hartstoffphase sind jedoch nicht bekannt.
30

Aufgrund seiner molekularen Struktur und seiner damit einhergehenden ausgeprägten chemischen Inertheit weist CrN eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Reibverschleiß sowie Mikroverschweißungen auf. Dies gilt zudem für
5 korrosive Umgebungen sowie in Gegenwart von Schmierstoffen. Aus diesem Grund werden beispielsweise Umformwerkzeuge aus Kaltarbeitsstählen oder beispielsweise Werkzeuge für die Kunststoffverarbeitung oftmals mit einer dünnen Schicht aus CrN oder Cr₂N versehen. Solche über PVD aufgetragenen Schichten, -sogenannte Dünnschichten- zeichnen sich durch ausgezeichnete
10 Verschleißbeständigkeit aus, beispielsweise bei der Bearbeitung von Buntmetallen, und ermöglichen oftmals Minimalmengenschmierung (Minimal Quantity Lubrication) oder den Wechsel auf wässrige Emulsionen als Schmiermedium. Üblicherweise weisen über PVD aufgetragene Dünnschichten eine typische Dicke von nur ca. 2-10 µm auf. Mit zunehmender Schichtdicke
15 nehmen auch die Schichtdruckeigenspannungen zu. Wenn die Schichtdruckeigenspannungen in die Nähe der Schichthaftfestigkeit kommen, kann es zu Schichtablösung (delamination) oder Abplatzen der Schicht kommen. Durch das Aufbringen von mehreren strukturierten Lagen können Eigenspannungen reduziert werden, wodurch auch Schichten >10µm mit
20 ausreichender Haftfestigkeit via PVD aufgebracht werden können.

EP1774053B1 offenbart ein Verfahren zur Erzeugung einer Beschichtung auf einem Kolbenring welches das Aufbringen von dickeren CrN Schichten über ein modifiziertes PVD-Verfahren erlaubt. Auf diese Weise soll es möglich sein,
25 Schichtdicken zwischen 10 und 80 µm zu erzeugen.

Bekannt sind auch Dünnschichten, in welche feine, aus Nickel bestehende Dispersoide eingebracht wurden, die Schichteigenspannungen durch elastische Verformung oder plastisches Fließen abbauen und dadurch die Schichthärte
30 gezielt absenken (A Plasma assisted MOCVD Process for synthesis of CrN/Ni Composite Coatings, A.Dasgupta, P.Kuppusami, IGCAR).

Weiter bekannt sind Ni-CrN(Cr₂N) PVD-Verbundschichten, welche unter anderem als Alternative zu galvanischen Hartchromschichten eingesetzt werden.

Nachteilig bei PVD-Verfahren ist die Beschränkung auf Substrate mit limitierten Abmessungen, da der PVD-Beschichtungsprozess in einem geschlossenen Ofen stattfindet. Der Prozess ist zudem sehr langwierig, insbesondere bei strukturierten oder mehrlagigen Schichten. Aus diesem Grund ist das Erzeugen und Reparieren von Schichten via PVD sehr kostenintensiv. Zudem ist üblicherweise keine Vor-Ort-Reparatur von PVD-Schichten möglich, da eine PVD-Schicht im Gegensatz zu thermischen Spritzschichten im Reparaturfall nur vollständig neu aufgebaut werden kann, was die Ausfallzeiten drastisch erhöht, und in vielen Fällen wirtschaftlich nicht darstellbar ist.

In der Praxis mitunter besonders nachteilig ist die geringe Dicke der PVD-Schichten, was bedeuten kann, dass die Verschleißreserve für längere Standzeiten nicht ausreicht.

Um diese Nachteile zu überwinden, wäre eine thermisch gespritzte Schicht auf Basis von Chromnitriden vorteilhaft. Basis für eine solche Schicht wäre ein Spritzpulver, welches Chromnitride und einem metallischen Anteil als duktile Komponente zur Aufnahme von Schichtspannungen enthält und welches sich gleichzeitig zu Schichten hoher Qualität verarbeiten lässt.

Nach aktuellem Stand der Technik sind derartige Spritzpulver nicht verfügbar. DE 10 2008 056 720 B3 betrifft ein beschichtetes Gleitelement, welches als Kolbenring in einer Verbrennungskraftmaschine dient. Die zugrundeliegende Beschichtung basiert auf CrN-haltigen Spritzpulvern, deren Herstellverfahren nicht offenbart ist. Stand der Technik für Kolbenringbeschichtungen sind Blends aus einer oder mehreren keramischen und einer oder mehreren metallischen Komponenten (DE69605270T2).

Die in DE 10 2008 056 720 B3 genannte Gleitschicht hat eine Nominalzusammensetzung von 10 bis 30% Ni, 0,1 bis 5% Kohlenstoff, 10 bis 20% Stickstoff und 40 bis 79,9% Chrom. Das im Ausführungsbeispiel beschriebene Spritzpulver hat eine Nominalzusammensetzung von 60% CrN, 10% Cr_3C_2 , 25% Ni und 5% Cr. Beschrieben ist die homogene Verteilung der

Karbide (die im Spritzpulver enthaltenen 10% Cr_3C_2) in der Spritzschicht. Die Größe und Verteilung des CrN ist nicht offenbart.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorgenannten Probleme des Standes der Technik zu lösen. Insbesondere war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Spritzpulver zur Verfügung zu stellen, welches das Herstellen von Schichten hoher Dichte und Schichthomogenität ermöglicht und welches gleichzeitig gute Verarbeitungseigenschaften als thermisches Spritzpulver und Chromnitride als Hartstoffphase aufweist.

Es wurde gefunden, dass eine Lösung für das Problem in der Herstellung eines Chromnitrid-haltigen Spritzpulvers erreicht werden kann, bei dem ein chromhaltiges Legierungspulver in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr_2N nitridiert wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung Chromnitrid-haltiger Spritzpulver umfassend die folgenden Schritte:

- a) Herstellen oder Bereitstellen eines Legierungspulvers umfassend
 - i) mindestens 10 Gew.-% Chrom und
 - ii) mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Elemente (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems sowie B, Si, Ti, Ga, C, Ge, P und S,
- b) Nitridieren des Pulvers in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr_2N .

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung umfasst das Verfahren die folgenden Schritte (die Schritte a-1) und a-2) sind Teilschritte von Schritt a)):

- a-1) Herstellen einer Schmelze umfassend
 - i) mindestens 10 Gew.-% Chrom und
 - ii) mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Elemente (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems sowie B, Si, Ti, Ga, C, Ge, P und S,

- a-2) Verdüsen der in Schritt a-1) hergestellten Schmelze zu einem Legierungspulver, und
- b) Nitridieren des Pulvers in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr₂N.

5

Das Legierungspulver sowie die Schmelze, aus der das Legierungspulver durch Verdüsen hergestellt wird, umfasst in einer Ausführungsform mindestens 10 Gew.-% Chrom und mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer Elemente (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems (IUPAC-System, entsprechend CAS-System IIIB bis IIB) sowie Aluminium.

Der Chromanteil in dem Legierungspulver ist insbesondere deshalb wichtig, da im sich anschließenden Nitridierungsschritt b) eine Umsetzung des in Legierungspulver vorhandenen Chroms zu CrN und/oder Cr₂N erfolgt.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Legierungspulver Chrom in einer Menge von 30 – 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 – 90 Gew.-%, insbesondere 45 – 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers auf.

20

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die restlichen Metalle des Legierungspulvers (also alle Metalle außer Chrom) oder das/die Element(e) (A) in einer Menge von 15 – 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 – 60 Gew.-% und insbesondere 25 – 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers vor.

25

In einer speziell bevorzugten Ausführungsform sind das/die Element(e) (A) des Legierungspulvers ausgewählt aus einer Kobalt- oder Nickel- oder Eisenbasislegierung, wobei die Basislegierung gegebenenfalls ein oder mehrere Bestandteile enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Mo, Ti, Ta, Nb, V, S, C, P, Al, B, Y, W, Cu, Zn und Mn.

30

Die weiteren Elemente (A), insbesondere die restlichen Metalle (also alle Metalle außer Chrom), des Legierungspulvers liegen bevorzugt in einer Menge von 15 –

70 Gew.-%, vorzugsweise 20 – 60 Gew.-% und insbesondere 25 – 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers vor.

5 In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann das Gewichtsverhältnis von Chrom zu dem/den Element(en) (A), insbesondere den restlichen Metallen, 1:9 bis 9:1, vorzugsweise 2:8 bis 8:2, weiter bevorzugt 3:7 bis 7:3 und insbesondere 2:3 zu 3:2 betragen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Legierungspulver ein oder mehrere Element(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, V, Mo, Ti, Ta, Nb, Al, B, Y, W, Cu, Zn und Mn in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%, speziell 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers.

15

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen die Legierungsbestandteile, aus denen im Verfahrensschritt a) das Legierungspulver hergestellt wird, zumindest teilweise in elementarer Form oder als Ferrolegierung vor.

20

Die Elemente (A) dienen im Wesentlichen als Metallmatrix (Bindemetall) für die Chromnitride, die durch die Nitridierung des Legierungspulvers erhalten werden und die als Hartstoffe wirken.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das Legierungspulver eine Kobalt- oder Nickel- oder Eisen-Basislegierung. Die Basislegierung kann dabei eine oder mehrere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehen aus Si, Mo, Ti, Ta, V, S, C, P, Al, B, Y, W, Cu, Zn und Mn enthalten.

30 Gegebenenfalls, in Abhängigkeit von den gewählten Nitridierungsbedingungen, können ein oder mehrere Metalle des Legierungspulvers neben dem Chrom nitridiert werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Legierungspulver ein Nickel-Chrom-Legierungspulver, Kobalt-Chrom-Legierungspulver oder Eisen-Chrom-Legierungspulver.

- 5 Die Herstellung des Legierungspulvers kann auf unterschiedlichen, dem Fachmann geläufigen Wegen erfolgen. Bevorzugt kann das Legierungspulver durch Zerkleinerung von vergossenen Stücken erhalten werden.

10 Ebenfalls bevorzugt ist die Herstellung des Legierungspulvers durch Herstellen einer Schmelze umfassend

- i) mindestens 10 Gew.-% Chrom und
 - ii) mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems sowie B, Al, Si, Ti, Ga, C, Ge, P und S und anschließendes Verdüsen der
- 15 hergestellten Schmelze zu einem Legierungspulver.

Die mittels Verdüsung hergestellten Legierungspulver führen zu runden und somit gut fließenden Pulvern mit einer hohen Füllichte. Beim Verdüsen wird die

20 Schmelze zerstäubt. Das Zerstäuben der Schmelze bei der Verdüsung kann mittels eines Gas- oder Wasserstrahls erfolgen. Bevorzugt erfolgt das Verdüsen der Schmelze mit einem Gasstrahl, wobei das Gas im wesentlichen Schutzgase, vorzugsweise im wesentlichen Stickstoff oder Argon umfasst. Die so hergestellten Pulver weisen somit eine äußerst geringe Anzahl an

25 Verunreinigungen auf.

Eine kostengünstige Alternative für die Herstellung der Legierungspulver stellt die Wasserverdüsung dar. Dabei wird statt des gasförmigen Verdüsumediums, welches in großen Mengen eingesetzt wird und entweder

30 verloren ist oder aufwändig aufbereitet werden muss, kostengünstiges Wasser verwendet. Dadurch wird eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich, da Evakuierungs- und Spülprozesse entfallen. Damit stellt die Wasserverdüsung ein äußerst kostengünstiges Fertigungsverfahren dar, das gerade für die Herstellung

von Pulvern, deren Kostenstruktur stärker von Verarbeitungs- und Personalkosten als von Materialkosten bestimmt wird, vorteilhaft ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Legierungsbestandteile, aus denen im Verfahrensschritt a) die Schmelze hergestellt wird, zumindest teilweise in elementarer Form oder als Ferrolegierung vorliegend.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Verdüsung mit Hilfe eines Wasserstrahls, wobei der Verdüsungswinkel α zwischen 8° und 15° liegt und der Verdüsendruck vorzugsweise 50 – 400 bar beträgt und die Wassertemperatur T vorzugsweise zwischen 10 und 50°C , insbesondere 15 und 45°C liegt. Durch Einstellung dieser Parameter ist gewährleistet, dass die Schmelztropfen langsam erstarren und so eine runde Partikelform erhalten. Zudem wird durch das langsame Abkühlen das Wasser weniger stark in seine Bestandteile zerlegt, so dass sich weniger Oxide an den Pulvern anlagern.

Vorzugsweise hat die Schmelze eine Temperatur, die 20 – 250°C oberhalb der Schmelztemperatur der Legierung liegt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Verdüsen in einer Schutzgasatmosphäre, die insbesondere Argon und/oder Stickstoff umfasst und in der der Sauerstoffgehalt unterhalb von 1 Vol.-%, vorzugsweise unterhalb von 0,1 Vol.-% bezogen auf das Gesamtvolumen des Schutzgases vorliegt.

Das in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte oder bereit gestellte Legierungspulver wird in dem nachfolgenden Schritt b) in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr_2N nitridiert.

Die Nitridierung erfolgt diffusionsgesteuert und kann durch die Prozessparameter insbesondere durch Druck, Temperatur und Haltezeit während der Wärmebehandlung beeinflusst werden. Zur Bildung der Chromnitrid-Ausscheidungen nach Überschreiten der Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs ist die Diffusion von Stickstoff ins Innere der Partikel notwendig. Um eine Deckschicht zu bilden, ist es erforderlich, dass Cr nach außen diffundiert und gleichzeitig Stickstoff ins Innere der Partikel. Der Diffusionskoeffizient von Cr im Partikel ist

ausschließlich von der Temperatur abhängig, wohingegen der Diffusionskoeffizient von N im Partikel sowohl von der Temperatur als auch vom Stickstoffpartialdruck abhängt. Somit kann die Dicke der Deckschicht durch die Temperatur eingestellt werden.

5

Durch Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks wird die Bildung von CrN thermodynamisch begünstigt, so dass der Anteil an CrN gegenüber Cr₂N überwiegt. Die Ausprägung der Ausscheidungen kann durch die Haltezeit gesteuert werden. Bei längerer Haltezeit verschwinden die kleinen
10 Ausscheidungen bei gleichzeitigem Wachstum der verbleibenden Ausscheidungen.

Die Nitridierung des Legierungspulvers erfolgt bevorzugt in einer Gasatmosphäre, die Stickstoff mit einem Partialdruck größer 1 bar enthält. Die Nitridierung erfolgt
15 dabei bevorzugt als Festphasennitridierung, wobei Stickstoffpartialdruck und Temperatur so gewählt werden, dass es zu einer Ausbildung oder Anreicherung sowie, falls bereits vorhanden, Stabilisierung von Chromnitriden durch Stickstoffaufnahme während der Nitridierung kommt. Somit kommt es im erfindungsgemäßen Verfahren nicht zu einem Verlust von chemisch gebundenem
20 Stickstoff bei der Nitridierung des Legierungspulvers, sondern zu einer Erhöhung des chemisch gebundenen Stickstoffs.

Das Vorhandensein von Stickstoffgasen in der Gasatmosphäre während des Nitridierens ist essentiell für das erfindungsgemäße Verfahren der vorliegenden
25 Erfindung. In einer vorteilhaften Ausführungsform erfolgt die Nitridierung in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, die mehr als 80 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 90 Vol.-%, insbesondere mehr als 98 Vol.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf die gesamte Gasatmosphäre, aufweist.

30 Die Anwesenheit von Sauerstoff ist nachteilig für den Verfahrensschritt der Nitridierung. Die Gegenwart von Sauerstoff führt zur Ausbildung von Oxiden, welche das Eigenschaftsprofil des Spritzpulvers beeinträchtigen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt daher die Nitridierung in einer stickstoffhaltigen Gasatmosphäre, die weniger als 1 Vol.-%

%, vorzugsweise weniger als 0,5 Vol.-%, insbesondere weniger als 0,05 Vol.-% und speziell weniger als 0,01 Vol.-% Sauerstoff aufweist, jeweils bezogen auf die gesamte Gasatmosphäre.

- 5 Es hat sich darüber hinaus herausgestellt, dass der Druck der Gasatmosphäre während der Nitridierung, insbesondere während der Festphasennitridierung, einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung von CrN und/oder Cr₂N nehmen kann. Vorzugsweise liegt der Druck der Gasatmosphäre oberhalb von 1 bar, beispielsweise oberhalb von 1,5 bar.

10

Besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, wenn die Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck oberhalb von 6 bar, vorzugsweise in einem Bereich von 7 bis 100 bar, weiter bevorzugt 8 – 15 bar und insbesondere 9 – 20 bar erfolgt.

15

Je höher die Nitridierungstemperatur ist, desto höher sollte auch der erforderliche Mindestwert für den Stickstoffpartialdruck gewählt werden.

- 20 Die Nitridierung, insbesondere die Festphasennitridierung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur oberhalb von 1000°C, vorzugsweise zwischen 1050 und 1500°C, weiter bevorzugt zwischen 1100°C und 1350°C und insbesondere zwischen 1100°C und 1250°C.

- 25 Üblicherweise wird die Nitridierung, insbesondere die Festphasennitridierung, über einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde, vorzugsweise mindestens 2 Stunden, weiter bevorzugt mindestens 2,5 Stunden und insbesondere zwischen 3 und 48 Stunden durchgeführt.

- 30 Eine weitere Ausführungsform des vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass die bei der Nitridierung gegebenenfalls erzeugten Sinterbrücken zwischen den durch die Verdüsung entstandenen Pulverteilchen nach der Nitridierung überwiegend gebrochen werden.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Chromnitrid-haltigen Spritzpulver weisen hervorragende Eigenschaften auf. Die Verwendung der Spritzpulver in thermischen Spritzverfahren ermöglicht die Ausbildung wesentlich dickerer Schichten als vergleichbare PVD-Verfahren.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Chromnitrid-haltiges Spritzpulver, welches erhältlich ist durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung Chromnitrid-haltiger Spritzpulver.

10 Das Chromnitrid-haltige Spritzpulver der vorliegenden Erfindung enthält als Hartstoffe CrN und/oder Cr₂N.

Diese Hartstoffe liegen üblicherweise als disperse Hartstoffausscheidungen vor. Die Hartstoffausscheidungen sind gewöhnlich in den Partikeln dispergiert und von
15 der metallischen Matrix umgeben, insbesondere von den weiteren Elementen (A).

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Chromnitrid-haltiges Spritzpulver, vorzugsweise erhältlich gemäß dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren, welches Chromnitridausscheidungen mit einem mittleren
20 Durchmesser von 0,1 – 20 µm, vorzugsweise 0,2 – 10 µm und insbesondere 0,4 – 6 µm aufweist (z.B. elektrooptisch als Zahlenmittel bestimmt aus Bildauswertung (elektronen)mikroskopischer Aufnahmen, etwa als Jeffries-Durchmesser).

25 Das erfindungsgemäße Spritzpulver enthält Chromnitrid, wobei vorzugsweise CrN in einer Menge von 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 78 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Chromnitrids im gesinterten Spritzpulver, enthalten ist.

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Spritzpulver im Wesentlichen frei von Karbiden und/oder Boriden. Im Wesentlichen frei im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass Ausscheidungen von Karbiden und Boriden kleiner als 1 µm sind und

insbesondere in Mengen kleiner 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hartstoffe, vorliegen.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße Spritzpulver verteilte Chromnitridausscheidungen auf.

Alternativ oder zusätzlich ist das erfindungsgemäße Spritzpulver von einer Deckschicht aus Chromnitriden umgeben, welche vorzugsweise eine mittlere Schichtdicke von 1 – 8 µm aufweisen.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße Spritzpulver 50 – 80 Gew.-%, vorzugsweise 55 – 75 Gew.-% Chromnitride auf, wobei die Gewichtsangabe auf das Gesamtgewicht des Pulvers bezogen ist.

15

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das erfindungsgemäße Spritzpulver Bor und/oder Schwefel auf, vorzugsweise in einer Menge bis zu 1 Gew.-%.

20 Das erfindungsgemäße Spritzpulver kann zudem auch Bestandteil eines Blends aus verschiedenen Spritzpulvern sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Spritzpulverblend mit einem erfindungsgemäßen Spritzpulver. Der Spritzpulverblend weist vorzugsweise ein
25 oder mehrere Spritzpulver auf, das/die von dem erfindungsgemäßen Spritzpulver verschieden ist/sind.

Die erfindungsgemäßen Chromnitrid-haltigen Spritzpulver sowie auch die erfindungsgemäßen Spritzpulverblends eignen sich insbesondere zur
30 Oberflächenbeschichtung von Bauteilen, beispielsweise Reibflächen. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines oberflächenbeschichteten Bauteils durch Beschichten eines Bauteils mittels thermisches Spritzens eines Spritzpulvers der vorliegenden Erfindung oder eines Spritzpulverblends der vorliegenden Erfindung.

Das thermische Spritzen kann beispielsweise durch ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen oder Plasmaspritzen erfolgen. Die durch das Beschichtungsverfahren erhältlichen Bauteile weisen extrem gute Reibeigenschaften auf. Darüber hinaus kann durch das Spritzverfahren das Bauteil mit einer dickeren Verschleißschicht im Vergleich zu herkömmlichen nach dem PVD-Verfahren herstellbaren Schichten versehen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein beschichtetes Bauteil, welches erhältlich ist durch das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren. Das beschichtete Bauteil weist vorzugsweise eine durch thermisches Spritzen erhaltene Verschleißschicht auf, die mindestens 15 µm, vorzugsweise mindestens 50 µm, insbesondere mindestens 100 µm, weiter bevorzugt mindestens 200 µm und im Speziellen mindestens 250 µm dick ist.

Bei den beschichteten Bauteilen handelt es sich bevorzugt um Kolbenringe oder Komponenten in Verbrennungskraftmaschinen, Kolbenverdichtern, oder Kolbenmaschinen oder anderen tribologisch beanspruchten Bauteilen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den beschichteten Bauteilen um Umformwerkzeuge oder Werkzeuge zur Kunststoffbearbeitung oder Buntmetallbearbeitung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem die Verwendung des erfindungsgemäßen Spritzpulvers oder des erfindungsgemäßen Spritzpulverblends zur Oberflächenbeschichtung von Bauteilen, insbesondere Kolbenringen oder Komponenten in Verbrennungskraftmaschinen, Kolbenverdichtern oder Kolbenmaschinen oder anderen, tribologisch beanspruchten Bauteilen.

Insbesondere wird das erfindungsgemäße Spritzpulver verwendet zur Oberflächenbeschichtung durch thermisches Spritzen, insbesondere Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder Plasmaspritzen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne die Erfindung auf die Beispiele zu beschränken.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

5

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 7 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0.001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1160°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 8,86 % N, 43,9 % Ni, 0,41 % C, 0,25 % O.

Abbildung 1 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des gemäß Beispiel 1 erhaltenen Pulvers.

15

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 11 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1160°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 9,45 % N, 43,3 % Ni, 0,43 % C, 0,39 % O.

25

Abbildung 2 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, dass gemäß Beispiel 2 erhalten wurde.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 15 bar Stickstoffatmosphärendruck in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und

1160°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 6,61 % N, 44,1 % Ni, 1,59 % C, 1,01 % O.

Abbildung 3 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, das gemäß Beispiel 3 erhalten wurde.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 7 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1200°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 7,32 % N, 44,8 % Ni, 0,63 % C, 0,37 % O.

15

Abbildung 4 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, das gemäß Beispiel 4 erhalten wurde.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß):

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 11 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1200°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 9,42 % N, 44,4 % Ni, 0,22 % C, 0,37 % O.

25

Abbildung 5 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, das gemäß Beispiel 5 erhalten wurde.

30

Beispiel 6 (erfindungsgemäß):

Aus einer verdüsten Legierung, welche kommerziell erhältlich ist (Fa. CuLox Technologies, Alloy Ni-Cr 50/50) und aus etwa 50 Gewichtsprozent Ni und etwa 50 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem

Stickstoffpartialdruck von 15 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1200°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 10,3 % N, 43,1 % Ni, 0,17% C, 0,29 % O.

5

Abbildung 6 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, das gemäß Beispiel 6 erhalten wurde.

Beispiel 7 (erfindungsgemäß):

- 10 Aus einer verdüsten Legierung, die aus etwa 45 Gewichtsprozent Co und etwa 55 Gewichtsprozent Cr besteht, wurde durch eine Nitridierung bei einem Stickstoffpartialdruck von 11 bar in einer Stickstoffgasatmosphäre, die weniger als 0,001 Vol.-% Sauerstoff aufwies, und 1160°C für 3 Stunden ein Pulver folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erhalten: 10,49 % N, 42,16 %
15 Co, 0,19 % C, 0,27 % O

Abbildung 7 zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme eines Pulvers, das gemäß Beispiel 7 erhalten wurde.

- 20 Beispiel 8 (nicht erfindungsgemäß):

Verdüstes Legierungspulver, welches die Grundlage für die Beispiele 1 bis 6 war.

Es ist in Abbildung 8 erkennbar, dass die nicht-nitridierten Pulver keine Hartstoffabscheidung von Chromnitriden aufweisen.

25

Die erfindungsgemäßen Pulver zeichnen sich durch hervorragende Verarbeitungseigenschaften aus. Aufgrund ihrer weitgehend sphärischen Morphologie sind die erfindungsgemäßen Pulver fließfähig, zudem werden Anbackungen in der Spritzpistole durch die äußere Hülle aus CrN vermieden.

- 30 Aufgrund der weitgehend porenfreien Morphologie der Pulver können zudem dichte Schichten gespritzt werden, was Substratkorrosion wirksam verhindert.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung Chromnitrid-haltiger Spritzpulver umfassend die folgenden Schritte:
 - 5 a) Herstellen oder Bereitstellen eines Legierungspulvers umfassend
 - i) mindestens 10 Gew.-% Chrom und
 - ii) mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Elemente(s) (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems sowie B, Al, Si, Ti, Ga, C, Ge, P und
 - 10 S,
 - b) Nitridieren des Pulvers in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr₂N.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
- 15 Nitridieren bei einem Stickstoffpartialdruck von größer 1 bar erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung bei einem Stickstoffpartial-Druck oberhalb von 6 bar, vorzugsweise in einem Bereich von 7 bis 100 bar, weiter bevorzugt 8 bis
- 20 50 bar und insbesondere 9 bis 20 bar erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung in einer Stickstoff-haltigen Gasatmosphäre erfolgt, die weniger als 1 Vol.-%, vorzugsweise weniger
- 25 als 0,5 Vol.-%, insbesondere weniger als 0,05 Vol.-% Sauerstoff, jeweils bezogen auf die gesamte Gasatmosphäre, aufweist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung in einer Stickstoff-haltigen
- 30 Gasatmosphäre erfolgt, die mehr als 80 Vol.-%, vorzugsweise mehr als 90 Vol.-%, insbesondere mehr als 98 Vol.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf die gesamte Gasatmosphäre, aufweist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Element(e) (A) ausgewählt sind aus einer Kobalt- oder Nickel- oder Eisenbasislegierung, wobei die Basislegierung gegebenenfalls ein oder mehrere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Mo, Ti, Ta, Nb, V, S, C, P, Al, B, Y, W, Cu, Zn und Mn enthält.
7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung, insbesondere die Festphasennitridierung, bei einer Temperatur oberhalb von 1000°C, vorzugsweise zwischen 1050°C und 1500°C, weiter bevorzugt zwischen 1100°C und 1350°C und insbesondere zwischen 1100°C und 1250°C erfolgt.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridierung, insbesondere die Festphasennitridierung, über einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde, vorzugsweise mindestens 2 Stunden, weiter bevorzugt mindestens 2,5 Stunden und insbesondere zwischen 3 und 48 Stunden erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Chrom in einer Menge von 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, insbesondere 45 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers, vorliegt.
10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Element(e) (A) in einer Menge von 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und insbesondere 25 bis 55 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Legierungspulvers, vorliegt.
11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Legierungspulver ein oder mehrere

zusätzliche Element(e), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, V, Mo, Ti, Ta, Nb, Al, B, Y, W und Mn in einer Menge bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%, speziell 0,5 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Legierungspulver, aufweist.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche umfassend die folgenden Schritte:

a-1) Herstellen einer Schmelze umfassend

- i) mindestens 10 Gew.-% Chrom und
- ii) mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Elemente (A), ausgewählt aus den Nebengruppen IIIA bis IIB des Periodensystems sowie B, Al, Si, Ti, Ga, C, Ge, P und S,

a-2) Verdüsen der in Schritt a-1) hergestellten Schmelze zu einem Legierungspulver, und

b) Nitridieren des Pulvers in Gegenwart von Stickstoff unter Ausbildung von CrN und/oder Cr₂N.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Zerstäuben der Schmelze bei der Verdüsung mittels eines Gas- oder Wasserstrahls erfolgt.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas des Gasstrahls im Wesentlichen Schutzgase, vorzugsweise im Wesentlichen Stickstoff oder Argon umfasst.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze eine Temperatur aufweist, die 20 bis 250°C oberhalb der Schmelztemperatur der Legierung liegt.

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Legierungsbestandteile, aus denen im Verfahrensschritt a-1) die Schmelze oder das Legierungspulver hergestellt

wird, zumindest teilweise in elementarer Form oder als Ferrolegierung vorliegt.

- 5 17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die bei der Nitridierung gegebenenfalls erzeugten Sinterbrücken zwischen den durch die Verdüsung entstandenen Pulverteilchen nach der Nitridierung überwiegend gebrochen werden.
- 10 18. Chromnitrid-haltiges Spritzpulver erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.
19. Chromnitrid-haltiges Spritzpulver gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver als Hartstoffe CrN und/oder Cr₂N enthält.
- 15 20. Chromnitrid-haltiges Spritzpulver, vorzugsweise gemäß Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass es Chromnitridausscheidungen mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 µm, vorzugsweise 0,2 bis 10 µm, insbesondere 0,4 bis 6 µm aufweist.
- 20 21. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das nitridierte Spritzpulver Chromnitrid enthält, wobei CrN in einer Menge von mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 75 Gew.-%, weiter bevorzugt mindestens 78 Gew.-% und insbesondere mindestens 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf
25 das Gesamtgewicht des Chromnitrids im gesinterten Spritzpulver, vorliegt.
22. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver im Wesentlichen frei von Karbiden und Boriden ist.
30
23. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver homogen verteilte Chromnitridausscheidungen aufweist.

24. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Spritzpulver von einer Deckschicht aus Chromnitriden umgeben ist, welche vorzugsweise eine mittlere Schichtdicke von 1 bis 8 µm aufweist.
- 5
25. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 75 Gew.-% Chromnitride aufweist, wobei die Gewichtsangabe auf das Gesamtgewicht des Pulvers bezogen ist.
- 10
26. Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver bis zu 1 Gew.-% Bor und/oder Schwefel enthält.
- 15
27. Spritzpulverblend umfassen ein Spritzpulver gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 18 bis 26.
28. Verfahren zur Herstellung eines oberflächenbeschichteten Bauteils durch Beschichten eines Bauteils mittels thermisches Spritzens eines Spritzpulvers gemäß einem der Ansprüche 18 bis 26 oder eines Spritzpulverblends gemäß Anspruch 27.
- 20
29. Verfahren gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Spritzen ein Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen oder Plasmaspritzen ist.
- 25
30. Beschichtetes Bauteil erhältlich durch das Verfahren gemäß Anspruch 28 oder 29.
- 30
31. Verwendung des Spritzpulvers gemäß einem der Ansprüche 18 bis 26 oder des Spritzpulverblends gemäß Anspruch 27 zur Oberflächenbeschichtung von Bauteilen, insbesondere Kolbenringe oder Komponenten in Verbrennungskraftmaschinen, Kolbenverdichtern oder Kolbenmaschinen oder anderen, tribologisch beanspruchten Bauteilen.

32. Verwendung gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung durch thermisches Spritzen, insbesondere Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen oder Plasmaspritzen erfolgt.