(11) Veröffentlichungsnummer:

0 081 170

A2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82110979.0

(22) Anmeldetag: 27.11.82

(5) Int. Cl.³: **C** 23 **C** 17/00 C 22 C 19/05, F 01 D 5/28

(30) Priorität: 05.12.81 DE 3148198

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.06.83 Patentblatt 83/24

(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE LI NL

71) Anmeider: BBC Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie.

Haseistrasse CH-5401 Baden(CH)

(72) Erfinder: Nicoll, Andrew R. Fohlenweide 17 D-6836 Oftersheim(DE)

(74) Vertreter: Kempe, Wolfgang, Dr. et ai, c/o Brown, Boveri & Cie AG Postfach 351 D-6800 Mannheim 1(DE)

(54) Hochtemperaturschutzschicht.

57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperaturschutzschicht, die durch eine Legierung aus Chrom, Silizium, Bor, Eisen und Nickel gebildet wird. Erfindungsgemäß wird der Legierung ein Leichtmetall als Zusatz beigemischt. Der Zusatz besteht vorzugsweise aus Aluminium. Zusätzlich wird der Siliziumgehalt der Hochtemperaturschuztschicht auf 1,1 bis 3,5 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung begrenzt.

BROWN, BOVERI & CIE

Mannheim

Mp.-Nr. 686/81

AKTIENGESELLSCHAFT

O2. Dez. 1981

ZPT/P1 - Kr/Sd

15

Hochtemperaturschutzschicht

20

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperaturschutzschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Solche Temperaturschutzschichten kommen vor allem dort zur Anwendung, wo das Grundmaterial von Bauelementen aus wärmefesten Stählen und/oder Legierungen, die bei Temperaturen über 600°C verwendet werden, zu schützen ist. Durch diese Hochtemperaturschutzschichten soll die Wirkung von Hochtemperaturkorrosionen vor allem von Schwefel und Ölaschen verlangsamt werden. Die Hochtemperaturschutzschichten werden direkt auf das Grundmaterial des Bauelementes aufgetragen. Bei Bauelementen von Gasturbinen sind solche Hochtemperaturschutzschichten von besonderer Bedeutung. Sie werden vor allem auf Lauf- und

Leitschaufeln sowie auf Wärmestausegmente von Gasturbinen aufgetragen. Für die Fertigung dieser Bauelemente wird vorzugsweise ein austenitisches Material auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Eisen verwendet. Bei der Herstellung von Gasturbinenbauteilen kommen vor allem Nickel-Superlegierungen als Grundmaterial zur Anwendung. Die aufzutragenden Hochtemperaturschutzschichten bestehen vorzugsweise aus chromhaltigen Legierungen.

10

15

20

5

Aus der DE-OS 28 16 520 ist eine Hochtemperaturschutzschicht für Gasturbinenbauteile bekannt. Die Schutzschicht besteht aus einer Matrix, die 40 bis 60 Gew.% Nickel, 15 bis 30 Gew. Chrom sowie 3 bis 6 Gew. Bor enthält. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Matrix. Zusätzlich sind 30 bis 40 Vol. % Chromborid, bezogen auf das Gesamtvolumen der Legierung in die Schutzschicht eindispergiert. Die Schutzwirkung dieser Hochtemperaturschutzschicht beruht darauf, daß sich bei einem Korrosionsangriff Korrosionsprodukte in Form von Deckschichten bilden, welche korrosionsfest sind und die Oberfläche gleichmäßig, homogen, dicht und dauerhaft bedecken, so daß insbesondere das Grundmaterial der Bauelemente vor weiteren Korrosionsangriffen geschützt ist. Diese Deckschichten, die vor allem Chromoxid enthalten, sind mit der Schutzschicht sowohl chemisch als auch mechanisch gut verträglich und unempfindlich gegenüber schockartiger thermischer und/oder mechanischer Beanspruchung.

30

35

25

Von Nachteil ist bei dieser eingangs beschriebenen Hochtemperaturschutzschicht jedoch, daß die chromhaltige Deckschicht bei Temperaturen, die über 900°C liegen abgedampft wird. Hierdurch kommt es, insbesondere bei den oben genannten Temperaturen zu einem schnellen Verbrauch

15

20

25

30

35

der aufgetragenen Hochtemperaturschutzschicht.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperaturschutzschicht so zu schaffen, daß eine Abnutzung derselben auch bei Temperaturen, die über 900°C liegen, dauerhaft unterbunden wird.

Die Lösung dieser Aufgabe erfolgt gemäß dem Kennzeichen des Patentanspruches 1.

Um einen Verbrauch der aufgetragenen Hochtemperaturschutzschicht auch bei Temperaturen, die über 900°C liegen, zu vermeiden wird der die Hochtemperaturschutzschicht bildenden Legierung erfindungsgemäß Aluminium als Zusatz beigemischt. Der Zusatz wird z.B. bei der Herstellung des die Legierung bildenden Pulvers diesem beigemischt. Erfindungsgemäß ist der Siliziumgehalt der Legierung gegenüber der bereits bekannten Hochtemperaturschutzschichten auf der Basis von Chrom, Silizium, Bor, Eisen und Nickel begrenzt. Insbesondere darf der Siliziumgehalt 3,2 Gew.% nicht überschreiten. Die Gewichtsangabe bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Legierung. Der Siliziumgehalt sollte jedoch 1,1 Gew.% nicht unterschreiten. Eine spezielle Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Legierung besteht aus 17,2 bis 17,8 Gew. % Chrom, 4 bis 5,1 Gew. % Aluminium, 1,1 bis 3,2 Gew. % Silizium, 4,5 Gew. % Eisen, 3,5 Gew. % Bor. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel.

Durch die Zugabe von Aluminium zu der die Hochtemperaturschutzschicht bildenden Legierung wird erreicht, daß das Aluminium unter Betriebsbedingungen, bei denen die Hochtemperaturschutzschicht thermisch belastet wird, an die Oberfläche der Schutzschicht diffundiert. Dort bil-

10

30

35

det das Aluminium mit der sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine Aluminium oxiddeckschicht. Diese Deckschicht ist gegen Hochtemperaturkorrosionen beständig. Eine Abdampfung dieser Aluminiumoxiddeckschicht bei Temperaturen, die größer als 900°C sind, ist hier nicht festzustellen. Durch die erfindungsgemäße Aluminiumoxiddeckschicht wird die eigentliche Hochtemperaturschutzschicht vor einem schnellen Verbrauch bewahrt und kann somit dauerhaft zum Schutz des eigentlichen Bauelementes beitragen. Durch die Begrenzung des Siliziumgehaltes wird die Ausbildung der Aluminiumoxiddeckschicht begünstigt.

Die Bildung einer Aluminiumoxiddeckschicht kann außerdem 15 durch die Dotierung der Legierung mit Titan verbessert werden. Wird die Legierung zusätzlich mit Titan dotiert, so ist eine Begrenzung des Siliziumanteils innerhalb der Legierung auf eine Menge, die kleiner als 3,5 Gew. % beträgt, nicht erforderlich. Eine mit Titan dotierte 20 Legierung weist vorzugsweise die nachfolgende Zusammensetzung auf: 2 bis 6 Gew. % Titan, 5 - 5,5 Gew. % Aluminium, 1,1 bis 4,5 Gew, % Silizium, 16,5 bis 17,5 Gew. % Chrom, 4,5 Gew. Eisen, 3,5 Gew. Bor. Der übrige Anteil der Legierung wird durch Nickel gebildet. Die angegebene 25 Gewichtsmenge bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Legierung.

Anhand eines Ausführungsbeispiels, das die Herstellung eines beschichteten Gasturbinenbauteils beschreibt, wird die Erfindung näher erläutert. Das Bauteil, das insbesondere den Einwirkungen von heißen Gasen ausgesetzt ist, wird mit der erfindungsgemäßen Hochtemperaturschutzschicht versehen. Die Beschichtung des Bauteiles erfolgt mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens. Das Grundmaterial des zu beschichtenden Bauteils ist bei dem hier

10

15

20

25

30

35

beschriebenen Ausführungsbeispiel eine Nickelsuperlegierung, insbesondere IN 738. Das die Hochtemperaturschutzschicht bildende Pulver besteht aus 17,2 gew. % Chrom, 4,0 Gew. % Aluminium, 3 Gew. % Silizium, 4,5 Gew. % Eisen und 3,5 Gew. Bor. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel. Die angegebene Gewichtsmenge bezieht sich auf das Gesamtgewicht der Legierung. Das Aluminium. das die Legierung als Zusatz enthält, kann bei der Herstellung des Pulvers mechanisch den übrigen die Legierung bildenden Metallen beziehungsweise Metallverbindungen beigemischt werden. Vor dem Auftragen der Hochtemperaturschutzschicht wird das Bauelement mit chemischen und/oder mechanischen Mitteln gereinigt und entfettet. Daraufhin werden alle nicht zu beschichtenden Bereiche abgedeckt. Dafür können beispielsweise Blech- oder Graphitabdeckungen dienen. Anschließend werden alle zu beschichtenden Bereiche mechanisch aufgerauht. Das Auftragen des die Hochtemperaturschutzschicht bildenden Pulvers geschieht mittels Plasmaspritzen. Die Hochtemperaturschutzschicht wird direkt auf das Grundmaterial des Bauelementes aufgebracht. Als Plasmagas wird Argon in einer Menge von etwa 1,2 Nm3/h verwendet. Der Plasmastrom beträgt 480 Ampere, die angelegte Spannung 60 Volt. Nach dem Aufbringen der Legierung auf das Grundmaterial wird das Bauelement einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese erfolgt in einem Hochvakuumglühofen. In ihm wird ein Druck p aufrecht erhalten, der kleiner als 5 x 10^{-4} Torr ist. Nach dem Erreichen des Vakuums wird der Ofen auf eine Temperatur von 1080° bis 1140°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird die Hochtemperaturschutzschicht mindestens teilweise selbstfließen. Dadurch werden ihre Poren verschlossen. Zusätzlich kommt es zu einer Diffusion des Schichtmaterials in das Grundmaterial des Bauelementes. Beim Plasmaspritzen

selbst wird das Schichtmaterial nur mechanisch mit dem Grundmaterial verbunden. Die oben angegebene Temperatur wird während etwa einer Stunde mit einer Toleranz von etwa plus/minus 4°C gehalten. Anschließend wird die Heizung des Ofens abgeschaltet. Das beschichtete, wärmebehandelte Bauteil kühlt sich dann im Ofen langsam ab.

Mannheim
Mp.-Nr. 686/81

O2. Dez. 1981 ZPT/P1 - Kr/Sd

10

Ansprüche

- Hochtemperaturschutzschicht auf der Basis von Chrom, Silizium, Bor, Eisen und Nickel, insbesondere für Gasturbinenbauteile aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung mindestens ein Leichtmetall als Zusatz enthält.
- 2. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung Aluminium als
 Zusatz enthält.
- 3. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 oder
 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Siliziumgehalt in der
 Legierung auf 1,1 bis 3,5 Gew. bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung begrenzt ist.
- 4. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 4 bis 5,1 Gew. Aluminium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
- 5. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 17, 2 bis 17,8 Gew. % Chrom bezogen auf das Gesamtgewicht der

Legierung enthält.

- 6. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 4,5 Gew. % Eisen bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
- 7. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 3,5 Gew.%
 Bor bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
- 8. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der übrige Bestandteil der Legierung Nickel ist.
 - 9. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung zusätzlich mit Titan dotiert ist.

10. Hochtemperaturschutzschicht nach Anspruch 1, 2 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 2 bis 6 Gew. % Titan, 5 bis 5,5 Gew. % Aluminium, 1,1 bis 4,5 Gew. % Silizium, 16,5 bis 17,5 Gew. % Chrom, 4,5 Gew. % Eisen, 3,5 Gew. % Bor bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und daß der übrige Bestandteil der Legierung Nickel ist.

30

20

5