

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84102203.1

51 Int. Cl.⁴: C 25 D 15/02

22 Anmeldetag: 01.03.84

30 Priorität: 29.07.83 DE 3327346

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 13.02.85 Patentblatt 85/7

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION
 MÜNCHEN GMBH
 Dachauer Strasse 665 Postfach 50 06 40
 D-8000 München 50(DE)

72 Erfinder: Thoma, Martin, Dr. rer. nat.
 Giselastrasse 3
 D-8000 München 40(DE)

72 Erfinder: Bünger, Paul, Dipl.-Ing.
 Hörwarthstrasse 51
 D-8000 München 40(DE)

64 Galvanisch abgeschiedene Dispersionsschicht.

57 Galvanisch abgeschiedene Dispersionsschicht mit einer
 Kobaltmatrix und einer nichtmetallischen dispersen Phase
 aus Cr_2O_3 -Partikeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und damit
 beschichtete Bauteilpaarung.

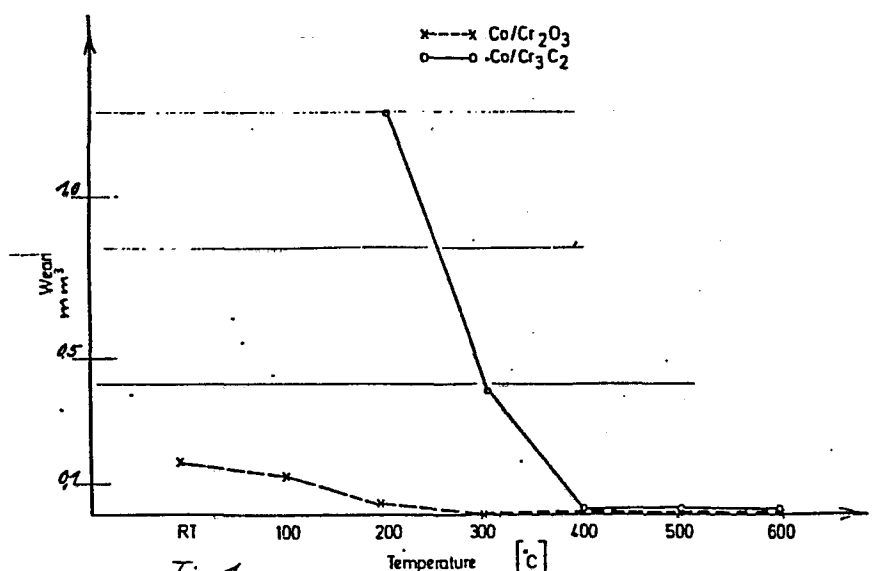


Fig. 1

1 ba/fr

MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION
MÜNCHEN GMBH

5

10 Galvanisch abgeschiedene Dispersionsschicht

15 Die Erfindung bezieht sich auf eine galvanisch abgeschiedene Dispersionsschicht mit einer Kobaltmatrix und einer nichtmetallischen dispersen Phase und auf ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Schicht.

20 Aus der GB-PS 13 58 538 sind Schichten der vorgenannten Gattung bekannt, bei denen in eine Kobaltmatrix Hartstoffphasen, wie z. B. Chromkarbid, Wolframkarbid oder Siliziumkarbid eingelagert sind. Es hat sich gezeigt, daß diese Dispersionsschichten als Verschleißschutz-

25 schichten auf temperaturbelasteten Teilen geeignet sind, weil sie große Härte aufweisen und weil die elektrochemische Abscheidung die Beschichtung auch kompliziert geformter Werkstücke zuläßt. Bei einem Vergleichstest zeigte das System Kobalt/Chromkarbid in einem Temperatur-

30 bereich von etwa 400 °C bis 600 °C besonders niedrige Verschleißwerte infolge Reibkorrosion. Nachteile dieses vorbekannten Verbundsystems aus einer Kobaltmatrix und einer Chromkarbidphase sind darin zu sehen, daß sich bei einer der galvanischen Abscheidung nachfolgenden

35

ESP-736

- 1 Wärmebehandlung zur Erzielung einer Diffusion das Chromkarbid zersetzt und ein komplexes Chrom-Kobalt-Karbid entsteht. Weiterhin ist die Verarbeitung von Chromkarbid schwierig, weil es ein relativ hohes spezifisches Gewicht
5 hat und deshalb besondere Maßnahmen verlangt, um es im Elektrolyten in Suspension zu halten und weil es relativ gut elektrisch leitend ist und daher dendritisches Wachstum in der abgeschiedenen Schicht entsteht.
- 10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine gattungsgemäße Dispersionsschicht zu schaffen, die noch höheren Widerstand gegen Reibkorrosion bietet als vorbekannte Dispersionsschichten und zwar in einem Temperaturbereich,
15 der möglichst schon Temperaturen ab 200 bis 300 °C einschließt. Dabei soll die Schicht verfahrenstechnisch einfach herstellbar sein, problemlos einer Wärmebehandlung unterzielbar sein und für höhere Temperaturen einsetzbar sein, ohne daß eine Reaktion des Matrixmetalls Co mit dem eingelagerten Feststoff stattfindet.
- 20 Erfindungsgemäß wird die gestellte Aufgabe dadurch gelöst, daß bei einer gattungsgemäßen Dispersionsschicht die disperse Phase aus Cr_2O_3 -Partikeln besteht. Cr_2O_3 ist oxidationsbeständig, temperaturbeständig und gegenüber
25 Cobalt reaktionsbeständig.

In Reibkorrosionstests konnte nachgewiesen werden, daß die erfindungsgemäße Dispersionsschicht unter denselben Versuchsbedingungen noch erheblich geringerem Verschleiß
30 unterliegt als bislang bekannte galvanische Kobalt-Chromkarbid-Verbundschichten. Besonders vorteilhaft ist dabei, daß die hohe Verschleißbeständigkeit bereits bei Temperaturen von 300 °C beginnt, wogegen vergleichbare Werte mit dem Verbundsystem Kobalt/Chromkarbid
35 erst ab 400 °C erreichbar sind. Schließlich bietet das

- 1 Verbundsystem Kobalt/Chromoxid verfahrenstechnische
Vorteile, indem Chromoxid ein relativ niedriges spezifi-
sches Gewicht aufweist und dadurch leicht im Elektrolyten
zu suspendieren ist und indem Chromoxid darüber hinaus
5 aufgrund seines hohen spezifischen Widerstands eindeutig
als elektrisch nichtleitend anzusprechen ist, wodurch der
Einbaumechanismus verändert wird. Es bilden sich keine
dendritischen Auswachsungen (wie bei Cr_3C_2 möglich).
- 10 Beste Ergebnisse im Hinblick auf Reibkorrosion konnten
erzielt werden, wenn die Einbaurrate der dispersen Phase
20 bis 50 %, vorzugsweise 30 % Vol. des Schichtmaterials
beträgt. Die Partikelgröße der Chromoxidpartikel soll da-
bei unter 10 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 6 μm liegen.
- 15 Im weiteren bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren
zur Herstellung einer vorstehend gekennzeichneten Dis-
persionsschicht, bei dem in einem kobaltionenhaltigen
Elektrolyten die disperse Phase suspendiert ist. Er-
findungsgemäß ist ein solches Verfahren dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß der Elektrolyt einen PH-Wert von 4,5 bis 4,9
aufweist und bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C vor-
zugsweise 50 °C und einer Stromdichte von 1 A/dm^2 bis
6 A/dm^2 , vorzugsweise 3,5 A/dm^2 abgeschieden wird.
- 25 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren konnten sowohl, was
die Homogenität der abgeschiedenen Schicht als auch was die
Haftfestigkeit anlangt, beste Ergebnisse erzielt werden.

Vorzugsweise soll der Elektrolyt eine wässrige Lösung
30 folgender Zusammensetzung sein:

Cobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	430 - 470 g/l
Natriumchlorid (NaCl)	15 - 20 g/l
Borsäure (H_3BO_3)	25 - 30 g/l.

35

ESP-736

- 1 Eine Weiterbildung erfährt das erfindungsgemäße Verfahren dadurch, daß die elektrolytisch abgeschiedene Dispersionsschicht einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wird, die eine Oxidation der Matrix bewirkt. Die
- 5 Oxidation des Cobalts zu $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ wird durch das vorhandene (eingelagerte) Cr_2O_3 beeinflusst. Im Gegensatz zur Oxidation von reinem Co sind diese Oxidschichten dünner und gut haftend. Hierdurch kann insbesondere die Haftfestigkeit der Oxidschicht erhöht werden. Vorzugsweise
- 10 erfolgt die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 500 °C bis 700 °C und einer Dauer von 7 bis 9 Stunden. Innerhalb dieser Grenzen liegen die optimalen Bedingungen bei 600 °C und einer Dauer von 8 Stunden.
- 15 Beste Ergebnisse im Hinblick auf Beständigkeit gegen Reibkorrosion können bei Bauteilen für thermische Turbomaschinen erzielt werden, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Verschleißschuttschicht in einer Schichtdicke von 10 bis 300 µm beschichtet werden.
- 20 Im weiteren bezieht sich die Erfindung auf eine auf Verschleiß, insbesondere auf Reibkorrosion beanspruchte Bauteilpaarung, deren Bauteile aus einem Grundwerkstoff wie einer Nickelbasislegierung (z. B. Inconel 100, C 263,
- 25 Nimonic 80) oder einer Titanbasislegierung z. B. 6 % Al, 5 % Zr, 0,8 % Mo, 0,2 % Si, Rest Ti oder Chrom- oder Chrom-Nickel-Stählen bestehen. Erfindungsgemäß wird das Reibkorrosionsverhalten einer solchen Bauteilpaarung dadurch entsprechend verbessert, daß eine der Bauteiloberflächen
- 30 mit einer Dispersionsschicht, wie sie in den Patentansprüchen 1 bis 3 und/oder 8 offenbart ist, versehen ist. Es hat sich gezeigt, daß die Anwendung einer erfindungsgemäßen $\text{Co}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dispersionsschicht auf nur einem Bauteil auch den Verschleiß des nicht beschichteten Bauteils
- 35 auf ein Minimum reduziert.

1 Anhand der beigefügten Zeichnungen wird die Verschleiß-
schutzwirkung erfindungsgemäßer Dispersionsschichten dar-
gestellt. In den Zeichnungen zeigt

5 Fig. 1 einen Vergleich des Verschleißverhaltens
einer Bauteilpaarung, bei der beide Bau-
teiloberflächen mit Dispersionsschichten
versehen sind, in einem Fall mit einer
Co/Cr₂O₃-Dispersionsschicht, im anderen
10 Fall mit einer Co/Cr₃C₂-Dispersions-
schicht,

Fig. 2 einen Vergleich des Verschleißverhaltens
einer Bauteilpaarung des Grundwerkstoffs
15 Nimonic 80 in einem Fall unbeschichtet, in
den beiden anderen Fällen mit einer Bau-
teiloberfläche mit einer erfindungsgemäßen
Dispersionsschicht versehen.

20 Bei dem in Fig. 1 dargestellten Diagramm ist der Reib-
verschleiß in mm³ in Abhängigkeit von der Temperaturbe-
lastung in °C dargestellt. Beide eingezeichnete Kurven-
züge gelten für den Reibverschleiß Dispersionsschicht gegen
Dispersionsschicht. Die durchgezogene Kurve zeigt ein Bei-
25 spiel mit einer Dispersionsschicht aus Co/Cr₃C₂, während
die vor allem in einem Temperaturbereich unterhalb 400 °C
sehr viel niedriger liegende strichlierte Kurve sich auf
Dispersionsschichten Co/Cr₂O₃ bezieht. Aus dieser Ver-
gleichsdarstellung ergibt sich, daß vor allem im Bereich
30 von 200 bis 300 °C die Verschleißwerte für die erfindungs-
gemäßen Dispersionsschichten nur 1/5 bis 1/10 der Ver-
schleißwerte für vorbekannte Co/Cr₃C₂-Schichten betragen.
Der Kurvenzug für die Co/Cr₃C₂-Dispersionsschicht ist aus
der Zeitschrift Kobalt, 1973, Heft 3, Seite 5, Bild 4,
35 übernommen.

- - -
- 1 Das in Fig. 2 dargestellte Diagramm dient dem Vergleich
des Reibverschleisses einer unbeschichteten Bauteilpaarung
aus dem Werkstoff Nimonic 80 mit einer Bauteilpaarung,
bei der eine der Bauteiloberflächen mit der erfindungs-
5 gemäßen Dispersionsschicht $\text{Co/Cr}_2\text{O}_3$ beschichtet ist. Es
ist wiederum der Verschleiß in mm^3 , die Temperaturbelastung
in $^{\circ}\text{C}$ aufgetragen. Die obere durchgezogene Kurve gilt
für den Reibverschleiß der unbeschichteten Bauteilpaarung.
Von den strichlierten Kurven, die sehr nahe beieinander
10 liegen, gibt die obere den Verschleiß der $\text{Co/Cr}_2\text{O}_3$ -Beschich-
tung an, die untere den Verschleiß der unbeschichteten
Bauteiloberfläche aus Nimonic 80.

15

20

25

30

35

ESP-736

1 ba/fr

MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION
MÜNCHEN GMBH

5

10

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 15 1. Galvanisch abgeschiedene Dispersionsschicht mit einer Kobaltmatrix und einer nichtmetallischen dispersen Phase, dadurch gekennzeichnet, daß die disperse Phase aus Cr_2O_3 -Partikeln besteht.
- 20 2. Dispersionsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Einbaurate der dispersen Phase 20 % bis 50 %, vorzugsweise 30 % Vol. des Schichtmaterials beträgt.
- 25 3. Dispersionsschicht nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße der dispersen Phase unter 10 μm vorzugsweise bei 3 bis 6 μm liegt.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung einer Dispersionsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei dem in einem kobalt-ionenhaltigen Elektrolyten die disperse Phase suspendiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt einen PH-Wert von 4,5 bis 4,9 aufweist und bei einer Tempera-
35 tur von 40 bis 60 °C vorzugsweise 50 °C und einer Strom-

1 dichte von 1 A/dm² bis 6 A/dm², vorzugsweise 3,5 A/dm² abgeschieden wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
5 daß der Elektrolyt eine wässrige Lösung folgender Zusammensetzung ist:

Cobaltsulfat (CoSO ₄ ·6H ₂ O)	430 - 470 g/l
Natriumchlorid (NaCl)	15 - 20 g/l
Borsäure (H ₃ BO ₃)	25 - 30 g/l

10

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrolytisch abgeschiedene Schicht einer solchen Wärmebehandlung unterzogen wird, die eine gezielte Oxidation der Matrix bewirkt.

15

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 500 °C bis 700 °C und einer Dauer von 7 bis 9 Stunden stattfindet.

20

8. Bauteil einer thermischen Turbomaschine mit einer Verschleißschuttschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3, in einer Schichtdicke von 10 bis 300 µm.

25 9. Auf Verschleiß insbesondere auf Reibkorrosion beanspruchte Bauteilpaarung, deren Bauteile aus einem Grundwerkstoff wie Ni-Basislegierung (z. B. Inconel 100, C 263, Nimonic 80) oder Ti-Basislegierung (z. B. der Zusammensetzung 6 % Al, 5 % Zr, 0,8 % Mo, 0,2 % Si, Rest Ti) bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Bauteil-
30 oberflächen mit einer Dispersionsschicht nach den Ansprüchen 1 bis 3 und/oder 8 versehen ist.

