



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer : **0 167 102 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
23.12.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 23 C 8/18, C 23 C 8/14,**
C 23 C 2/12, C 23 C 2/28

(21) Anmeldenummer : **85107906.1**

(22) Anmeldetag : **26.06.85**

(54) Verfahren zur Erzeugung einer oxidischen Schutzschicht auf einem Formkörper aus Hochtemperaturwerkstoff.

(30) Priorität : **30.06.84 DE 3424164**
22.12.84 DE 3447228

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
08.01.86 Patentblatt 86/02

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **23.12.87 Patentblatt 87/52**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
AT CH DE FR GB LI SE

(56) Entgegenhaltungen :
DE-A- 3 029 488
US-A- 4 150 178
US-A- 4 300 956

(73) Patentinhaber : **Kernforschungsanlage Jülich Gesellschaft mit beschränkter Haftung**
Postfach 1913
D-5170 Jülich 1 (DE)

(72) Erfinder : **Stöver, Detlev, Dr.**
Taubenforst 9
D-5162 Niederzier (DE)
Erfinder : **Heimes, Engelbert**
Dahlienweg 2
D-5940 Lennestadt 11 (DE)

EP 0 167 102 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung einer oxidischen Schutzschicht auf einem Formkörper aus Hochtemperaturwerkstoff, der kein oder wenig Aluminium enthält, bei dem in der metallisch blanken Oberfläche eine dünne aluminiumhaltige Legierungsschicht erzeugt und die so behandelte Oberfläche einem Diffusionsglühen und Oxidationsprozeß unterworfen wird.

Es ist bekannt, metallische Werkstoffe gegen Korrosion und insbesondere Oxidation speziell bei hohen Temperaturen durch deckende Oxidschichten zu schützen, die entweder durch Oxidation des Basismaterials selbst gebildet werden oder — wie in der US-PS 3 129 069 angegeben — durch Legieren der Oberfläche mit einem Oxidschichtbildner wie insbesondere Aluminium und anschließend Oxidation erzeugt werden.

Letzteres Verfahren wurde insbesondere für Nickelbasislegierungen entwickelt, die selbst zu wenig Aluminium für die Bildung einer dichten deckenden Aluminiumoxidschicht enthalten.

Gemäß der oben genannten US-PS wird das zu schützende Werkstück kurzzeitig in geschmolzenes Aluminium getaucht und dann von anhängenden Aluminiumresten befreit, wonach die dünne aluminiumhaltige Legierungsschicht der Oberfläche bei zyklischer Aufheizung des Werkstücks in sauerstoffhaltigem Milieu eine Oxidschutzschicht auf der Nickelbasislegierung bildet.

Die vorstehend beschriebene Schutzschichtbildung wurde insbesondere für Turbinenschaufeln entwickelt, die in oxidierendem Milieu eingesetzt werden.

Es wurde nun festgestellt, daß derart geschützte Werkstücke in nichtoxidierender Atmosphäre, insbesondere in wasserstoffhaltigen Gasen Veränderungen erleiden, da die gebildeten Oxidschutzfilme eine gewisse Durchlässigkeit für Wasserstoff haben.

Ziel der Erfindung ist daher ein Oberflächenschutz, der das Basismaterial besser gegen den Zugriff von permeierendem Wasserstoff schützt. Als Basismaterialien kommen dabei insbesondere mit Aluminium niedrig legierte Hochtemperaturwerkstoffe in Betracht, wie sie in der DIN-Norm 17006, Blatt 3, definiert sind.

Dieses Ziel wird gemäß der Erfindung durch eine Oxidschutzschichtbildung der eingangs genannten Art erreicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß man die aluminiumhaltige Oberfläche zunächst zumindest zehn Stunden lang bei einer Temperatur von zumindest 900 °C, bei der sich das Material des Formkörpers jedoch noch nicht verändert, in Wasserstoff glüht und nach Abkühlung auf eine Temperatur unter 700 °C wenigstens 5 Stunden in einer Mischung von wasserdampfhaltigem Inertgas mit einigen vpm Sauerstoff behandelt und schließlich bei 900-950 °C in einer Mischung von wasserdampfhaltigem Inertgas mit Wasserstoff mit einem $H_2 : H_2O$ -Volumen Verhältnis von etwa 1 : 1 zumindest einen Tag (24

Stunden) lang glüht.

Durch die Oxidschichtbildung in der genannten Art wird überraschenderweise eine deutlich erhöhte Barrierenwirkung der Schicht gegenüber einer Wasserstoffpermeation erreicht. Bei der genannten Oxidschichtbildung dient insbesondere Argon als Inertgas.

Die erfindungsgemäße Oxidschichtbildung umfaßt im wesentlichen drei Abschnitte :

- 1) ein Glühen in Wasserstoff ;
- 2) eine sog. « Tieftemperaturoxidation » und
- 3) eine « Hochtemperaturoxidation ».

In der ersten Stufe erfolgt (bei chromhaltigen Legierungen) eine gewisse Chromanreicherung in der Oberfläche und gleichzeitig eine Entfernung restlicher Zunderschichten und Oxide. Zu diesem Zweck beträgt die Temperatur zumindest 900 °C, wobei sich jedoch die Legierung nicht ändern soll, was eine Begrenzung der Temperatur nach oben bedingt. Bei Hastelloy X^(R) soll die Temperatur des Werkstücks dabei unter 1000 °C bleiben. Übliche Temperaturen liegen mithin zwischen 900 und 950 °C.

Die gewünschte Entfernung von Restoxiden und Anreicherung von Chrom in der Oberfläche erfordert eine gewisse Reaktionsdauer, die insbesondere zumindest 10 Stunden betragen soll. Vorzugsweise werden die mit aluminiumhaltiger Oberflächenschicht versehenen Werkstücke etwa 30 Stunden in Wasserstoff geglüht.

In der zweiten Phase erfolgt bei relativ niedriger Temperatur ein oberflächennaher Angriff durch Sauerstoff. In dieser zweiten Phase liegt die Temperatur unter 700 °C bis herab zu Temperaturen von etwa 300 °C, unterhalb derer die Reaktions- und Diffusionsgeschwindigkeit stark vermindert sind. Der Wasserdampfanteil des Gases entspricht etwa dem Dampfdruck von warmem Wasser mit Temperaturen um 50 °C. Der Sauerstoffanteil ist gering und liegt bei einigen vpm O_2 bzw. größenordnungsmäßig bei etwa 10^{-6} bar. Diese « keimbildende Behandlung » erfolgt — je nach Temperatur — mindestens 5 Stunden lang, wobei die Zeitdauer « nach oben unbegrenzt » ist und lediglich von Praktikabilitätsüberlegungen beherrscht wird. Es bildet sich in dieser zweiten Verfahrensstufe eine etwa 0,1 μm « Keimschicht ».

Die « Hochtemperaturoxidation » in Stufe 3 erfolgt bei möglichst hoher Temperatur, die mit der Gefügestabilität des Basiswerkstoffs vereinbar ist. Zweckmäßigerweise werden Temperaturen zwischen 900 und 950 °C angewandt. In dieser Phase erfolgt eine Diffusion der Kationen durch die Oxidschicht, deren Wachstum durch ein parabolisches Zeitgesetz zu beschreiben ist, unter Bildung von etwa 1-2 μm dicken Schutzschichten in einer Wasserstoff/Wasserdampf-Mischung in der Gegend von 1 : 1 in Volumen, die zu einigen Prozenten in Inertgas vorliegen. Zweckmäßig sind beispielsweise Mischungen von Argon mit etwa 5 % Wasserstoff, die bei Umgebungstemperatur mit Wasserdampf aufgesättigt werden. Die

Behandlungsdauer beträgt etwa 30-70 Stunden und ergibt Schichtdicken im Bereich von 1-2 μm . Der Wasserstoffanteil in dieser Mischung bestimmt das Oxidationspotential des Gases, das in der Gegend von 10^{-16} liegt. Unter diesen Bedingungen werden Eisen und Nickel nicht oxidiert und nur Cr_2O_3 und Al_2O_3 gebildet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels beschrieben, und zwar wurde eine Hastelloy X^(R) Probe mit einer Oxidschicht versehen, die der Permeation von Wasserstoff einen beachtlichen Widerstand entgegensetzt.

Die der dreistufigen Oxidschichtbildung zu unterwerfende Aluminiumlegierungsschicht wird auf folgende Weise erhalten: Für die Tauchbehandlung wird ein Aluminiumbad verwendet, dessen Temperatur nur wenig über dem Schmelzpunkt liegt. In dieses Bad wird das gereinigte, nicht vorgewärmte Werkstück kurzzeitig getaucht, und zwar im Mittel für etwa 30 bis 40 Sekunden. In dieser Zeit werden nur die oberflächennahen Bereiche für das Aluminium zugänglich, da die Diffusionsgeschwindigkeit des Aluminiums im festen Material bei etwa 700 °C so langsam verläuft, daß ein tieferes Eindringen nicht erfolgt. Die erreichte Diffusionsschichtdicke wird dabei im allgemeinen bei etwa 5 bis 10 μm liegen.

Vor dem Tauchen wird das Werkstück gereinigt. Insbesondere wird dadurch Vorbehandlung der Oberfläche mit mittelfeinem Schmirgelpapier (insbesondere 220 grit; Körnung von etwa 100 μm) für eine « gestörte » Oberflächenschicht gesorgt, die rasch Aluminium aufnehmen kann. Die Oberfläche wird vor der Tauchbehandlung von allen Verunreinigungen befreit und insbesondere entfettet, wofür sich eine Behandlung im Ultraschallbad bewährt hat, das aus einem fettlösenden Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch besteht.

Durch die Tauchbehandlung im Aluminiumschmelzbad wird neben der an die Oberfläche angrenzenden aluminiumhaltigen Diffusionsschicht ein Aluminiumüberzug gebildet. Die Oxidation dieses Aluminiumüberzuges würde generell zu einer Aluminiumoxidoberflächenschicht führen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß auf diese Weise zwar eine Schutzschicht gebildet wird, jedoch verhindert diese Schutzschicht eine vollständige Oxidation des « Fremdaluminiums », so daß angrenzend an die Schutzschicht oberflächennahe Bereiche des Werkstückes vorliegen, die unerwünschte Veränderungen, insbesondere Versprödungen, zeigen oder zeigen können.

Aus diesem Grunde wird die erzeugte Aluminiumschicht durch Ätzbehandlung wieder entfernt, die lediglich den Oberflächenauftrag von Aluminium entfernen soll. Bewährt hat sich ein Tauchen in warme etwa 20- bis 25 %ige Natronlauge (je nach Dicke des Aluminiumüberzuges etwa 10 bis 15 Minuten lang) mit nachfolgender Behandlung in etwa halbkonzentrierter Salpetersäure mit Zwischenspülung und abschließender gründlicher Entfernung der Ätzmittel. Durch eine zeitliche Begrenzung des Ätzzvorgangs wird das

Eindringen der Ätzmittel in die Werkstückoberfläche und das Herauslösen des eindiffundierten Aluminiums weitestgehend vermieden.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand eines Beispiels beschrieben.

Beispiel

Scheibenförmige Legierungsproben von Hastelloy X^(R) mit einem Durchmesser von 45 mm und einer Dicke von 2,5 mm wurden gesäubert und mit Schmirgelpapier (220 grit) behandelt zur Erzielung einer glatten geschmirgelten Oberfläche. Diese Scheiben wurden dann in ein Ultraschallbad mit einem Aceton/Methanol-Gemisch (1 : 1) gebracht und ca. 60 Sekunden lang gereinigt.

Diese Proben wurden in ein Aluminiumschmelzbad von Reinaluminium (99,8 %) von etwa 700 °C für ca. 40 sec getaucht. Diese Tauchbehandlung führt, wie metallographische Nachuntersuchungen zeigten, zu einer Probenoberfläche mit einer zweilagigen Schicht, deren äußere Zone fast ausschließlich aus Aluminium besteht, während angrenzend an die Probenoberfläche eine zweite Zone in Form einer Aluminiumdiffusionsschicht ausgebildet ist, deren Dicke etwa bei 1 bis 5 μm liegt.

Die erkalteten Proben wurden zur Entfernung des Aluminiumüberzuges und Freilegung der Aluminiumdiffusionsschicht chemisch abgeätzt.

Dazu wurden die Proben zunächst 10 Minuten in warme (80 °C) 20 %ige Natronlauge getaucht, wodurch die Aluminiumschicht entfernt wird. Die zwischengespülten Proben wurden dann in ein Salpetersäurebad aus 1 : 1 mit Wasser verdünnter 65 %iger Salpetersäure getaucht. Diese Nachbehandlung dient zur Entfernung eines dunklen Belages, der nach der Tauchbehandlung in Natronlauge verbleibt.

Die so behandelten Proben wurden in 10 Stunden in Wasserstoffatmosphäre auf 950 °C aufgeheizt und dort 30 Stunden lang belassen. Nach Abkühlung auf 650 °C innerhalb von 13 Stunden wurde der Wasserstoff gegen eine wasserdampfhaltige Argon/Sauerstoffmischung ausgetauscht, die 2,5 vpm O_2 und 180 mbar H_2O enthielt. In dieser Atmosphäre wurden die Proben 29 Stunden lang belassen, wonach der Sauerstoffanteil des Argons gegen 5 % Wasserstoff ausgetauscht und der Wasserdampfanteil auf 30 mbar abgesenkt wurde. In dieser Atmosphäre wurden die Proben innerhalb von 10 Stunden auf 950 °C aufgeheizt und 72 Stunden lang bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurden die Proben in der Argon/Wasserstoff/Wasserdampfmischung innerhalb von etwa 12 Stunden auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Die Wasserstoffhemmfaktoren der so behandelten Proben lagen zwischen 1800 und 2200, während unbehandelte Vergleichsproben üblicherweise Werte zwischen 400 und 600 ergeben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer oxidischen Schutzschicht auf einem Formkörper aus Hochtemperaturwerkstoff, der kein oder wenig Aluminium enthält, bei dem in der metallisch blanken Oberfläche eine dünne aluminiumhaltige Legierungsschicht erzeugt und die so behandelte Oberfläche einem Diffusionsglühen und Oxidationsprozeß unterworfen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man die aluminiumhaltige Oberfläche (a) zunächst zumindest zehn Stunden lang bei einer Temperatur von zumindest 900 °C, bei der sich das Material des Formkörpers jedoch noch nicht verändert, in Wasserstoff glüht und nach Abkühlung (b) auf eine Temperatur unter 700 °C wenigstens 5 Stunden in einer Mischung von wasserdampfhaltigem Inertgas mit einigen vpm Sauerstoff behandelt und schließlich (c) bei 900-950 °C in einer Mischung von wasserdampfhaltigem Inertgas mit Wasserstoff mit einem $H_2 : H_2O$ -Volumen Verhältnis von etwa 1 : 1 zumindest 24 Stunden lang glüht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Inertgas Argon verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wasserstoff-Glühbehandlung (a) 30 Stunden lang bei 900-950 °C durchführt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Tieftemperaturoxidation (b) bei 625 °C etwa einen Tag lang in einer 2-3 vpm O_2 enthaltenden Mischung von Argon mit etwa 10-20 % Wasserdampf durchführt.

5. Verfahren nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hochtemperaturoxidation (c) 30 bis 70 Stunden lang in einer bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigten Mischung von Argon mit 5 % Wasserstoff durchführt.

Claims

1. A process for producing a protective oxide layer on a shaped article made from high-temperature material with no or little aluminium content, in which a thin alloy layer containing aluminium is produced in the untarnished surface and the surface thus treated is subjected to a diffusion annealing and oxidizing operation, characterised by first (a) annealing the surface containing aluminium in hydrogen for at least ten hours at a temperature not less than 900 °C but at which the material of the shaped article is not yet altered, and after cooling (b) to a temperature below 700 °C treating it for not less than 5 hours in a mixture of steam-containing inert gas and some vpm oxygen, and finally (c) annealing it at 900-950 °C for at least 24 hours in a mixture of steam-containing inert gas and hydrogen in a

volume ratio of $H_2 : H_2O$ of about 1 : 1.

2. The process according to Claim 1, characterised by using argon as the inert gas.

3. The process according to Claim 1 or 2, characterised by carrying out the hydrogen annealing treatment (a) for 30 hours at 900-950 °C.

4. The process according to any one of the preceding Claims, characterised by carrying out the low-temperature oxidation (b) at 625 °C for approximately one day in a mixture of argon containing 2-3 vpm O_2 and about 10-20 % steam.

5. The process according to at least one of the preceding Claims, characterised by carrying out the high-temperature oxidation (c) for 30 to 70 hours in a mixture of argon and 5 % hydrogen that is saturated with steam at room temperature.

Revendications

1. Procédé de production d'une couche protectrice d'oxyde sur un corps façonné en un matériau résistant aux hautes températures et ne contenant pas d'aluminium, ou n'en contenant que peu, qui consiste à produire, dans la surface métallique nue, une mince couche d'alliage contenant de l'aluminium, et à soumettre la surface ainsi traitée à un recuit de diffusion et à un processus d'oxydation, caractérisé en ce que l'on recuit dans de l'hydrogène la surface contenant de l'aluminium (a) d'abord pendant au moins dix heures à une température d'au moins 900 °C, à laquelle cependant le matériau du corps façonné ne se modifie pas encore et, après refroidissement, (b) on la traite à une température inférieure à 700 °C pendant au moins cinq heures dans un mélange de gaz inerte contenant de la vapeur d'eau et de quelques vpm d'oxygène, et enfin (c) on la recuit pendant au moins vingt-quatre heures entre 900 et 950 °C dans un mélange de gaz inerte contenant de la vapeur d'eau et de l'hydrogène ayant un rapport en volume $H_2 : H_2O$ de 1 : 1 environ.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise de l'argon comme gaz inerte.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement de recuit par l'hydrogène (a) pendant 30 heures entre 900 et 950 °C.

4. Procédé suivant l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue l'oxydation à basse température (b) à 625 °C pendant environ une journée dans un mélange, contenant de 2 à 3 vpm de O_2 , d'argon et de 10 à 20 % environ de vapeur d'eau.

5. Procédé suivant l'une au moins des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue l'oxydation à haute température (c) pendant 30 à 70 heures dans un mélange d'argon et d'hydrogène à 5 % saturé de vapeur d'eau à la température ambiante.