

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **87104785.8**

⑤① Int. Cl. 4: **C23C 30/00**, **C22C 19/05**

②② Anmeldetag: **01.04.87**

③③ Priorität: **15.04.86 DE 3612568**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.10.87 Patentblatt 87/43

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder: **BBC Aktiengesellschaft Brown,
Boveri & Cie.
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)**

⑦② Erfinder: **Singheiser, Lorenz, Dr. Dr.-Ing.
Schwarzwaldstrasse 66/1
D-6900 Heidelberg(DE)**
Erfinder: **Wahl, Georg, Dr. Dipl.-Phys.
Franz-Liszt-Strasse 9
D-6901 Eppelheim(DE)**
Erfinder: **Jahnke, Bernd, Dr. Dipl.-Phys.
Gottlob-Kammstrasse 10
D-6903 Neckargemünd(DE)**

⑦③ Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al
c/o BROWN, BOVERI & CIE AG Postfach 351
Zentralbereich Patente
D-6800 Mannheim 1(DE)**

⑤④ **Hochtemperatur-Schutzschicht.**

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht, die durch eine Legierung auf der Basis von Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium, und meist auch Yttrium gebildet wird. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit der sich auf der Schutzschicht ausbildenden metalloxidischen Deckschicht zu verbessern, und die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Erfindungsgemäß wird der Legierung Silizium als erster Zusatz beigemischt. Die Menge des der Legierung zuzuführenden Siliziums liegt zwischen 1 und 3 Gew.%. Durch einen weiteren Zusatz an Zirkonium in einer Menge von 1 Gew.% kann die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit erhöht werden. Das gleiche Ergebnis läßt sich auch durch einen weiteren Zusatz an Tantal, ebenfalls in einer Menge von 1 Gew.%, erreichen.

EP 0 241 807 A2

Hochtemperatur-Schutzschicht

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Solche Hochtemperatur-Schutzschichten kommen vor allem dort zur Anwendung, wo das Grundmaterial von Bauelementen aus warmfesten Stählen und/oder Legierungen zu schützen ist, die bei Temperaturen über 600 °C verwendet werden.

Durch diese Hochtemperatur-Schutzschichten soll die Wirkung von Hochtemperaturkorrosionen vor allem von Schwefel, Ölaschen, Sauerstoff, Erdalkalien und Vanadium verlangsamt bzw. vollständig unterbunden werden. Solche Hochtemperatur-Schutzschichten sind so ausgebildet, daß sie direkt auf das Grundmaterial des zu schützenden Bauelementes aufgetragen werden können.

Bei Bauelementen von Gasturbinen sind Hochtemperatur-Schutzschichten 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 Gasturbinenteilen kommen vor allem Nickel-Superlegierungen als Grundmaterial zur Anwendung.

Bauelemente, die für Gasturbinen bestimmt sind, werden beispielsweise mit Schutzschichten versehen, die durch eine Legierung gebildet werden, die Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und Yttrium enthält.

Der Aluminiumanteil dieser Legierungen ist relativ hoch, während der Chromgehalt recht niedrig ist, was zu einer geringen Korrosionsbeständigkeit führt. Dies ist ausschließlich auf den niedrigen Chromgehalt zurückzuführen.

Schutzschichten, die aus den oben genannten Legierungen hergestellt sind, weisen die Eigenschaft auf, daß sie unter Betriebsbedingungen insbesondere wenn sie einer Temperatur von mehr als 900° ausgesetzt sind, auf ihrer Oberfläche eine aluminiumoxidhaltige Deckschicht ausbilden. Durch das in der Legierung enthaltene Yttrium wird eine gewisse Haftfestigkeit der Aluminiumoxiddeckschicht auf der Schutzschicht bewirkt.

Das Gefüge dieser Schutzschichten besteht aus einer Matrix, in die eine aluminiumhaltige Phase eingelagert ist. Durch eine fortschreitende Oxidation kommt es zu einer raschen Verarmung der oberflächennahen Bereiche an Aluminium. Dies führt zu erhöhter Anfälligkeit der Schutzschichten gegen Korrosion.

Als weiterer Nachteil ist hervorzuheben, daß diese Schutzschichten nicht genügend an den Grundwerkstoff der zu schützenden Bauelemente angepaßt sind. Eine Anpassung ist insbesondere bei hohen Temperaturen so gut wie nicht vorhanden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperatur-Schutzschicht aufzuzeigen, die eine geringe Oxidationsrate besitzt, korrosionsbeständig ist, und zusätzlich an die Grundwerkstoffe der Bauelemente auch bei hohen Temperaturen angepaßt ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Eine weitere Lösung ist in Patentanspruch 10 offenbart.

Erfindungsgemäß wird durch einen Zusatz an Silizium die Haftfestigkeit der sich ausbildenden metallischen Oxidschicht, insbesondere der sich ausbildenden Aluminiumoxiddeckschicht erhöht, und hierdurch die Korrosionsbeständigkeit der Hochtemperatur-Schutzschicht wesentlich vergrößert. Durch einen Zusatz an Zirkonium und Silizium zu einer solchen Legierung wird die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit erhöht, wobei der Chromgehalt sehr hoch gehalten werden kann. Die Menge des Zirkoniums, die der Legierung zugesetzt wird, beträgt 0,2 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew. % bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung. Die geringe Löslichkeit des Zirkoniums in einer Legierung auf der Basis von Nickel führt zur Auscheidung von zirkoniumreichen Phasen. Eine solche Legierung kann ggf. mit einer sehr kleinen Menge an Yttrium beispielsweise 0,1 bis 1 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung oder auch ohne Yttrium eingesetzt werden.

Durch die Zugabe von Tantal zu der die Hochtemperatur-Schutzschicht bildenden Legierung wird deren Oxidationsbeständigkeit erhöht, die Haftung der Oxidschicht verbessert und hierdurch die Korrosionsbeständigkeit vergrößert. Das der Legierung zugeführte Tantal liegt in der Matrix gelöst vor. Vorzugsweise werden der Legierung 0,5 bis 3 vorzugsweise 1 Gew.% Tantal zugesetzt. Bei einem Zusatz von Tantal kann ggf. auf den Zusatz von Silizium verzichtet werden. Korrosionsbeständige Schutzschichten werden jedoch in jedem Fall dann besonders gut erreicht, wenn neben dem Tantal der Legierung auch Silizium beigelegt wird. Falls es die Gegebenheiten erfordern, können der Legierung geringe Zusätze an Titan beigelegt werden. Die Menge sollte jedoch nur zwischen 0,1 und 2 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung liegen. Die Zusätze an Silizium, Silizium und

Zirkonium bzw. Silizium und Tantal ermöglichen es, daß die Legierung einen sehr großen Chrom-, Aluminium- und Kobaltgehalt aufweisen kann. Bei der erfindungsgemäßen Legierung kann der Chromgehalt zwischen 18 und 27 Gew.% der Kobaltgehalt bis zu 20 Gew.% und der Aluminiumgehalt bis zu 12 Gew.% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung betragen. Die Mengen an Chrom, Aluminium und Kobalt können auch geringer gewählt werden. Hierdurch ist eine sehr gute Anpassung an das nickelhaltige Grundmaterial der Bauelemente möglich. Das gleiche gilt auch für oxiddispersionsgehärtete Legierungen, aus denen ebenfalls viele zu schützende Bauelemente gefertigt sind. Die Verträglichkeit der Schutzschicht mit diesen Legierungen ist auch bei sehr hohen Temperaturen gegeben. Vor allem können durch die geeignete Wahl der Chrom-, Aluminium- und Kobaltmengen die bei hohen Temperaturen, insbesondere über 950 °C, auftretenden Interdiffusionseffekte und die damit verbundenen Änderungen der Werkstoffeigenschaften deutlich gemindert oder sogar vollständig beseitigt werden. Eine besonders vorteilhafte Hochtemperatur-Schutzschicht, die sehr gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeiten besitzt, wird durch eine Legierung gebildet, die 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium und 3 bis 15 Gew.% Kobalt aufweist, und deren restlicher Anteil aus Nickel besteht. Zusätze an Titan kann diese Legierung in Mengen zwischen 0,1 und 2 Gew.% aufweisen. Die obigen Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Legierung. Eine mit Tantal modifizierte Legierung, durch welche die Haftfestigkeit der sich selbsttätig bildenden Aluminiumoxiddeckschicht besonders begünstigt wird, enthält vorzugsweise 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium, 1 Gew.% Tantal, 3 bis 15 Gew.% Kobalt. Der restliche Anteil der Legierung ist Nickel. Auch diese Legierung läßt einen Zusatz an Titan in Mengen zwischen 0,1 und 2 Gew.% zu, falls dieser Zusatz erforderlich sein sollte. Eine Legierung zur Ausbildung der Hochtemperatur-Schutzschicht bei der ggf. auf das Yttrium verzichtet werden kann, weist in ihrer Zusammensetzung vorzugsweise 18 bis 27 Gew.% Chrom, 8 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 1 Gew.%, Zirkonium, 5 bis 20 Gew.% Kobalt und einen Anteil an Nickel auf, der den restlichen Bestandteil der Legierung bildet. Alle Gewichtsangaben in den oben aufgezeigten Legierungszusammensetzungen beziehen sich auf das jeweilige Gesamtgewicht der Legierung.

Eine Hochtemperatur-Schutzschicht, die aus dieser Legierung gebildet wird, weist eine chromreiche, aluminiumärmere Matrix mit hohem Volumenanteil an einer aluminiumreichen Phase, sowie weitere Ausscheidungen mit hohem Zirkonium- und Siliziumanteil auf.

Alle hier beschriebenen Legierungen sind für die Ausbildung einer Hochtemperatur-Schutzschicht geeignet. Gleichgültig durch welche der oben beschriebenen Legierungen sie gebildet werden, entsteht in jedem Fall unter Betriebsbedingungen auf diesen Schutzschichten jeweils eine Aluminiumoxiddeckschicht, die auch bei Temperaturen, die größer als 900 °C sind, nicht abgetragen werden.

Anhand eines Ausführungsbeispiels, das die Herstellung eines beschichteten Gasturbinenbauelements beschreibt, wird die Erfindung näher erläutert. Es wird dabei davon ausgegangen, daß das zu beschichtende Gasturbinenbauteil aus einem austenitischen Material, insbesondere einer Nickel-Superlegierung gefertigt ist. Vor der Beschichtung wird das Bauelement zunächst chemisch gereinigt, und dann mit einem Sandstrahl aufgeraut. Die Beschichtung des Bauelements erfolgt unter Vakuum mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens. Für die Beschichtung wird eine Legierung verwendet, die 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium und 3 bis 15 Gew.% Kobalt aufweist. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel.

Anstelle dieser Legierung kann auch eine Legierung verwendet werden, die 18 bis 27 Gew.% Chrom, 8 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 1 Gew.% Zirkonium und 5 bis 20 Gew.% Kobalt aufweist, wobei der restliche Anteil der Legierung Nickel ist.

Mit dem Plasmaspritzverfahren kann auch eine Legierung aufgetragen werden, die 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium, 1 Gew.% Tantal und 3 bis 15 Gew.% Kobalt aufweist, wobei der übrige Anteil der Legierung aus Nickel besteht. Das die Legierung bildende Material liegt in Pulverform vor und weist vorzugsweise eine Korngröße von 45 µm auf. Vor dem Aufbringen der Hochtemperatur-Schutzschicht, insbesondere vor dem Aufbringen der die Schutzschicht bildenden Legierung, wird das Bauelement mit Hilfe des Plasmas auf 800 °C erhitzt. Die Legierung wird direkt auf das Grundmaterial des Bauelementes aufgetragen. Als Plasmagas wird Argon und Wasserstoff verwendet. Nach dem Aufbringen der Legierung wird das Bauelement einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese erfolgt in einem Hochvakuumglühofen. In ihm wird ein Druck aufrechterhalten, der kleiner als 5×10^{-3} Torr ist. Nach dem

Erreichen des Vakuums wird der Ofen auf eine Temperatur von 1100 °C aufgeheizt. Die oben angegebene Temperatur wird während etwa 1 Stunde mit einer Toleranz von etwa ± 4 °C gehalten. Anschließend wird die Heizung des Ofens abgeschaltet. Das beschichtete und wärmebehandelte Bauelemente wird im Ofen langsam abgekühlt. Seine Herstellung ist nach dem Abkühlen beendet.

Ansprüche

1. Hochtemperatur-Schutzschicht aus einer Legierung, die Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und meist auch Yttrium erhält, insbesondere für Bauelemente aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierung wenigstens ein metallähnliches Element der vierten Hauptgruppe als erster Zusatz beigemischt ist.

2. Hochtemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als ersten Zusatz 0,5-3 Gew.% Silizium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.

3. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als weiteren Zusatz ein Metall der vierten oder ein Übergangsmetall der fünften Nebengruppe enthält.

4. Hochtemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 0,5 bis 3 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.% Tantal, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als weiteren Zusatz enthält.

5. Hochtemperatur-Schutzschicht, nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 0,2 bis 2 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.% Zirkonium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als weiteren Zusatz enthält.

6. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung erhält.

7. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 18 bis 27 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium und 5 bis 20 Gew.% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.

8. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium, 1 Gew.% Tantal und 3 bis 15 Gew.% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung aufweist, und der restliche Anteil der Legierung aus Nickel besteht.

9. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 18 bis 25 Gew.% Chrom, 7 bis 12 Gew.% Aluminium 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.% Yttrium und 3 bis 15 Gew.% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und der restliche Anteil der Legierung Nickel ist.

10. Hochtemperatur-Schutzschicht aus einer Legierung, die Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium enthält, insbesondere für Bauelemente aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 18 bis 27 Gew.% Chrom, 8 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.% Silizium, 1 Gew.% Zirkonium und 5 bis 20 Gew.% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und der restliche Anteil der Legierung Nickel ist.