

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 257 319
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 87110805.6

51

Int. Cl.4: **C23C 24/00**

22

Anmeldetag: 25.07.87

30

Priorität: 21.08.86 DE 3628363

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.03.88 Patentblatt 88/09

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT 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: **Hüther, Werner, Dr.**
Nikolaus-Lenau-Strasse 8
D-8047 Karlsfeld(DE)

54

Verfahren zum Herstellen von Schutzschichten.

57

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Schutzschichten angegeben, und zwar u. a. gegen thermische und/oder chemische und/oder mechanische Beanspruchungen von Bauteilen, insbesondere auf kompliziert geformten Bauteilen wie Turbinenschaufeln, welches im wesentlichen folgende Verfahrensschritte beinhaltet:

-Ein Pulver eines Ausgangsmaterials für die Schicht wird mit Lösungsmittel in eine Suspension gebracht.

-Die Suspension wird auf einer Temperatur, knapp oberhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bereitgehalten.

-Das zu beschichtende Bauteil wird auf einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bereitgehalten.

-Das Bauteil wird in die Suspension eingetaucht, und es friert eine Schicht des in der Suspension vorhandenen Ausgangspulvers fest, deren Dicke von der Temperatur des Bauteils und der Zeitdauer des Eintauchens des Bauteils in das Bad der Suspension abhängt.

-Das mit der Schicht überzogene Bauteil wird einer Gefriertrocknung ausgesetzt und bis zum Abschluß des Gefriertrocknens nicht auf eine Temperatur oberhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels erwärmt.

EP 0 257 319 A1

Verfahren zum Herstellen von Schutzschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Schutzschichten gegen thermische und/oder chemische und/oder mechanische Beanspruchungen von Bauteilen, insbesondere auf kompliziert geformten Bauteilen, wie Turbinenschaufeln.

Stand der Technik: Bekannte Schutzschichten oder Schichtverbundwerkstoffe nutzen die Tatsache, daß es mit heutiger Verfahrenstechnologie möglich ist, in der Oberfläche eines Bauteils andere Eigenschaften zu erzeugen, als sie der Grundwerkstoff besitzt. Beispiele solcher Schichten bzw. Verbundwerkstoffe mit Schichten dieser Art sind Wärmedämmschichten (Pittingcorrosion), Verschleißschutzschichten (auch tribologische Schichten), Anstreif- und Einlaufbeläge. Die genannten Schichten werden in der Praxis überwiegend durch thermische Spritzverfahren aufgebracht.

Der Nachteil bekannter Verfahren besteht darin, daß bei kompliziert geformten Bauteilen nur mit großen Schwierigkeiten eine ausreichend gleichmäßige Schichtdicke auf das Bauteil aufgebracht werden kann. Zur - wenn auch nur teilweisen - Beseitigung dieser Schwierigkeiten ist ein erheblicher Aufwand erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es, Bauteile bzw. Schichtverbundkörper mit einer geschützten Oberfläche zu versehen, auf bereits einer Formgebung unterworfenen Teilen, insbesondere kompliziert geformten Teilen und diese dabei in gleichmäßiger Schichtdicke, ohne großen Aufwand überziehen zu können.

Die Lösung der Erfindung besteht, allgemein gesprochen, in einem Verfahren zur Abscheidung von Schichten auf einem physikalischen Wege. Dabei wird ein Ausgangspulver in einer Suspension auf einem gekühlten Bauteil durch Eintauchen in das Bad in der Suspension aufgebracht und das mit dem Tauchüberzug versehene Bauteil einer Gefriertrocknung ausgesetzt.

Ausgehend von einem Verfahren nach der eingangs genannten Gattung ist die gestellte Aufgabe insbesondere durch die im Kennzeichnungsteil des Patentanspruchs 1 angegebenen schrittweisen Verfahrensmerkmale erfindungsgemäß gelöst.

In vorteilhafter Weise kann mit der Erfindung praktisch jede gewünschte Schichtdicke gleichmäßig erzeugt werden, und dabei können einzelne Schritte des Verfahrens beliebig oft wiederholt werden, wie z.B. die Herstellung des Tauchüberzuges.

Je nach gewünschtem Zweck der Schicht können anschließend an die Herstellung des Überzuges eine Wärmebehandlung und andere Behandlungen des überzogenen Bauteils durchgeführt werden, wie z.B. ein Dichtsintern oder Dichtpressen

an der Oberfläche. Bei besonderen Anforderungen können auch ein Sinter- oder ein Preßprogramm kombiniert werden (heißisostatisch Pressen). Auch Energiestrahlebehandlungen der Oberfläche, Dotieren, Infiltration von anderen Stoffen als Schichtwerkstoff und in anderer Form als Pulver können im Rahmen vorliegender Erfindung angewandt werden. Mit Vorteil kann in der Suspensionsflüssigkeit ein Bindemittel, insbesondere ein organisches Bindemittel, gelöst werden, das eine erhöhte Grünfestigkeit der Pulverschicht bewirkt, insbesondere dann, wenn als Schichtwerkstoff ein Pulver verwendet wird, dessen mittlere Korngröße oberhalb 25 µm liegt. Das organische Bindemittel wird dabei zu Beginn des Sintervorganges oder in einer separaten Wärmebehandlung wieder entfernt.

Weitere vorteilhafte Merkmale der Erfindung sind den übrigen Patentansprüchen sowie der Beschreibung von Ausführungsbeispielen zu entnehmen.

Die Anwendungen der Erfindung sind nicht auf die gegebenen Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern allgemein bei Schichtwerkstoffen oder Schichtverbundwerkstoffen, deren Oberflächen eine vom Grundwerkstoff, d.h. der Basis des Bauteils, unterschiedliche Eigenschaft aufweisen sollen. Bevorzugt wird die Erfindung für Schutzschichten angewandt, und hier besonders für solche, die kombinierten Anforderungen unterworfen sind. Hauptanwendungsgebiet sind der allgemeine Maschinenbau, Bauteile für Fahrzeuge jeglicher Art, aber auch stationäre Anlagen wie Fabrikationsanlagen, insbesondere des Apparatebaus. Die Grundkörper des als Endprodukt der Erfindung zu zählenden Verbundkörpers können aus nahezu beliebigen Materialien ausgewählt werden, wie metallischen Werkstoffen, Metallverbindungen, intermetallischen Phasen, Keramik, Metallkeramik, Metallglas, Glaskeramik und/oder Kombinationen der o.g. Stoffe mit Kunststoffen. Als Schutzschichten können je nach Beanspruchungsart hierfür an sich bekannte Stoffe bzw. Werkstoffkombinationen ausgewählt werden. Die in den Beispielen angegebenen Prozentzahlen der Bestandteile für die Ausgangswerkstoffe bzw. Gemische bzw. Suspensionen können in weiten Grenzen verändert werden im Rahmen des eingangs erwähnten allgemeinen physikalischen Lösungsprinzips der Erfindung.

Die Vorrichtungen, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nötig sind, sind von einfacher und üblicher Art, insbesondere was die für das Tauchverfahren nötigen Behältnisse anbelangt oder die Kühlmittel für das Bauteil wie Kühlschränke. Für das Gefriertrocknen können die in

der Lebensmitteltechnologie üblicherweise verwendeten Gefriertrockner angewandt werden und ebenso sind die Glüh- und Sinteröfen bzw. Pressen oder sonstigen Nachbehandlungseinrichtungen an sich bekannter Art.

Ausführungsbeispiele

1. Wärmedämmschicht für Turbinenleitschaufeln

-Suspension:

50 Vol % H₂O

50 Vol % Zr O₂-Pulver mit 5 % Y₂ O₃

teilstabilisiert,

mittlere Korngröße des Pulvers: 0,5 µm

Temperatur der Suspension: + 5 Grad Celsius

-Bauteil : Turbinenleitschaufel

Temperatur - 20 Grad Celsius

-Eintauchen des Teiles: 10 s

-Gefriertrocknen (-10 Grad Celsius, Vakuum 10⁻² mbar, 2 h)

-Sintern: 1200 Grad Celsius, 1 h im Vakuum

2. Korrosionsschutzschicht für Turbinenleitschaufeln:

-Suspension:

54,5 Vol % H₂O

45 Vol % Co Cr Al Y - Pulver, mittlere

Korngröße 30 µm

0,5 Vol % Polyvinylalkohol, Rest: Wasser

-Bauteil: Turbinenleitschaufeln,

Temperatur - 10 Grad Celsius -

-Eintauchen des Bauteils : 5 s

-Bauteil erneut auf - 10 Grad Celsius kühlen

-Eintauchen: 5 s

-Gefriertrocknen (-10 Grad Celsius, Vakuum 10⁻² mbar, 4 h)

-Ausbrennen des Polyvinylalkohols:

Warmbehandlung, kontinuierliches Aufheizen von Raumtemperatur auf 600 Grad Celsius in 24 h im Vakuum, Druck (p) < 10⁻² mbar

-Sintern der Schicht:

1150 Grad Celsius, 1/2 h, Vakuum, Druck (p) < 10⁻² mbar

Ansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Schutzschichten gegen thermische und/oder chemische und/oder mechanische Beanspruchungen von Bauteilen, insbesondere auf kompliziert geformten Bauteilen, wie Turbinenschaufeln, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Ein Pulver eines Ausgangsmaterials für die Schicht wird mit Lösungsmittel in eine Suspension

gebracht.

-Die Suspension wird auf einer Temperatur, knapp oberhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bereitgehalten.

5 -Das zu beschichtende Bauteil wird auf einer Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bereitgehalten.

-Das Bauteil wird in die Suspension eingetaucht, und es friert eine Schicht des in der Suspension vorhandenen Ausgangspulvers fest, deren Dicke von der Temperatur des Bauteils und der Zeitdauer des Eintauchens des Bauteils in das Bad der Suspension abhängt.

15 -Das mit der Schicht überzogene Bauteil wird einer Gefriertrocknung ausgesetzt und bis zum Abschluß des Gefriertrocknens nicht auf eine Temperatur oberhalb des Gefrierpunktes des Lösungsmittels erwärmt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangspulver ein metallisches oder ein keramisches Pulver mit einer Korngröße unterhalb von 50 µm, insbesondere unterhalb 25 µm und ein verdampfbares Lösungsmittel verwendet wird.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, durch gekennzeichnet, daß der Suspension ein organisches, austreibbares Bindemittel zugesetzt wird, insbesondere wenn die Korngröße oberhalb 25 µm liegt.

30 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspulver in einer Flüssigkeit wie Wasser suspendiert ist und diese Suspension in einem Gefäß auf einer Badtemperatur zwischen 0 und 20 Grad, vorzugsweise zwischen 0 und 10 Grad Celsius, gehalten wird.

35 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil auf eine Temperatur bis etwa -20 Grad Celsius gebracht und dann einige Sekunden in das Bad der Suspension getaucht wird.

40 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem Tauchüberzug versehene Bauteil im Vakuum im Größenordnungsbereich von 10⁻² mbar oder besser, gefriergetrocknet wird, bei Temperaturen zwischen etwa -10 Grad und etwa -30 Grad Celsius über mehrere Stunden.

45 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Gefriertrocknung eine Wärmebehandlung anschließt, bestehend aus allmählichem kontinuierlichem Aufheizen auf eine Temperatur von etwa 600 Grad Celsius (im Vakuum drucklos) und danach, in einer zweiten Stufe der Wärmebehandlung, eine Sinterung bei einer Temperatur über 1.000 Grad Celsius (im Vakuum, drucklos) erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Arbeitsgänge des Eintauchens des abgekühlten Bauteils in das Bad der Suspension und des Gefrier-trocknens für eine gewünschte Schichtdicke wie- 5 derholt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Ver- wendung eines Bindemittels dieses zu Beginn des Sintervorgangs oder in einer separaten 10 Wärmebehandlung wieder entfernt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ge- friertrocknung unter der Verwendung eines Propa- nols, insbesondere Isopropanol als Hilfsmittel, statt- 15 findet.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 0805

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-1 428 311 (SIEMENS-PLANIAWERKE AG FÜR KOHLEFABRIKATE) * Anspruch; Beispiele 1,3,4 * ---	1-4,7,9	C 23 C 24/00
A	FR-A-1 502 325 (R. MOSER et al.) * Anspruch A; Seite 2, linke Spalte, Zeilen 18-24 * ---	1-3,7-9	
A	US-A-3 475 161 (E.R. RAMIREZ) ---		
A	FR-A-2 179 251 (RCA CORP.) ---		
A	DE-A-2 718 758 (SIEMENS) ---		
A	FR-A-1 126 103 (THE BIRMINGHAM SMALL ARMS) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-11-1987	Prüfer ELSEN D.B.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	