

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88119394.0**

51 Int. Cl.⁴: **C23C 30/00**

22 Anmeldetag: **22.11.88**

30 Priorität: **28.11.87 DE 3740478**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **Asea Brown Boveri
Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
D-6800 Mannheim 31(DE)**

72 Erfinder: **Singheiser, Lorenz, Dr.
Schwarzwaldstrasse 66/1
D-6900 Heidelberg(DE)**

74 Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al
c/o Asea Brown Boveri Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente Postfach 100351
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, Chrom, Aluminium und 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 und Zirkonium oder Silizium oder Tantal als Zusatz beigemischt. Das Yttrium kann durch Yttrium und Hafnium oder durch Hafnium alleine ersetzt werden.

EP 0 318 803 A1

Hochtemperatur-Schutzschicht

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 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 Gasturbinenbauteilen kommen vor allem Nickel-Superlegierungen als Grundmaterial zur Anwendung.

Bis jetzt ist es üblich, Bauelemente, die für Gasturbinen bestimmt sind, mit Schutzschichten zu versehen, die durch Legierungen gebildet werden, deren wesentliche Bestandteile Nickel, Chrom, Aluminium und Yttrium sind. Solche Hochtemperatur-Schutzschichten weisen eine Matrix auf, in die eine aluminiumhaltige Phase eingelagert ist. Wird ein Bauelement, das mit einer solchen Hochtemperaturschutzschicht versehen ist, einer Betriebstemperatur von mehr als 950 °C ausgesetzt, so beginnt das in der Phase enthaltene Aluminium an die Oberfläche zu diffundieren, wo es zur Ausbildung einer Aluminiumoxiddeckschicht kommt.

Von Nachteil ist hierbei, daß diese Deckschicht keine besonders gute Haftung aufweist, und deshalb durch die Einwirkung von Korrosionen mit der Zeit abgetragen wird, so daß der hierdurch selbsttätig entstandene Schutz für die Hochtemperaturschutzschicht verloren geht. Im Laufe der Zeit schreitet die Korrosion so weit fort, daß die Matrix der Hochtemperaturschutzschicht selbst angegriffen wird.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß durch solche Hochtemperaturschutzschichten Bauelemente aus austenitischen Werkstoffen am Besten geschützt werden, so daß auf diese Schutzschichten nicht verzichtet werden kann.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperaturschutzschicht zu schaffen, die selbst fest haftet und zudem eine fest haftende und langlebige Deckschicht aufweist.

5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen Schutzschicht handelt es sich um eine oxiddispersionsgehärtete Legierung. Sie weist eine deutliche Verbesserung der Oxidbeständigkeit gegenüber den bereits bekannten Hochtemperaturschutzschichten auf. Bei der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Schutzschicht ist festzustellen, daß sie ebenfalls aluminiumhaltige Phasen aufweist, welche die Ausbildung einer aluminiumoxidhaltigen Deckschicht ermöglichen. Wird dem Basiswerkstoff, der die Hochtemperatur-Schutzschicht bildet, Zirkonium und Silizium zulegiert, so kommt es auf der aluminiumoxidhaltigen Deckschicht zur Ausbildung einer zusätzlichen Aluminium-Nickel-Chrom-Oxidschicht, welche den Schutz der Hochtemperatur-Schutzschicht und des darunter befindlichen Bauelementes wesentlich erhöht. Mit einem Zusatz von Silizium und Tantal kann ebenfalls die Ausbildung einer Aluminium-oxiddeckschicht erreicht werden. Die mit dem einen oder anderen Zusatz hergestellte erfindungsgemäße Hochtemperaturschutzschicht erfährt eine wesentlich bessere Haftfestigkeit auf den Bauelementen als bekannte Schichten dieser Art. Dies gilt auch für ihre Deckschichten. Die feste und beständige Haftung der Schutzschicht und ihrer Deckschicht wird durch den speziell für die Legierung festgelegten Anteil an Yttrium erreicht. Unter gewissen Betriebsbedingungen hat sich zur Erzielung einer besonders guten Haftung der Schichten der Zusatz von Yttrium und Hafnium erwiesen. Es hat sich desweiteren gezeigt, daß bei der Einwirkung von bestimmten Schadstoffen die gute Haftfestigkeit auch durch Hafnium alleine erreicht werden kann.

10 15 20 25 30 35 40 45 50 Durch den Zusatz des Yttriums in Mengen von 0,2 bis 2 Gew.% wird die Oxidationsgeschwindigkeit auf der Oberfläche der Hochtemperaturschutzschicht in einem bisher nicht dagewesenen Maß reduziert. Dieser Effekt wird durch den Zusatz von Hafnium sogar noch etwas verstärkt. Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Schutzschicht wird bei einer bevorzugten Ausführungsform durch eine Legierung gebildet, die Chrom, Aluminium, Nickel, Yttrium, Silizium und Zirkonium enthält. An Stelle von Yttrium können auch Yttrium und Hafnium oder Hafnium alleine verwendet werden. Eine bevorzugte Zusammensetzung dieser Legierung weist 25 bis 27 Gew.% Chrom, 4 bis 7 Gew.% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium, 1 bis 3 Gew.% Silizium,

und 1 bis 2 Gew.% Zirkonium auf, wobei der übrige Anteil der Legierung durch Nickel gebildet wird. Die 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium und Hafnium bzw. durch 0,2 bis 2 Gew.% Hafnium ersetzt werden.

Eine Hochtemperatur-Schutzschicht mit den gleichen Eigenschaften wird durch die Verwendung einer Legierung erzielt, die Chrom, Aluminium, Yttrium, Nickel, Silizium und Tantal enthält. Auch hierbei kann der Anteil des Yttriums durch Yttrium und Hafnium bzw. Hafnium alleine ersetzt werden. Vorzugsweise wird eine Legierung verwendet, die 23 bis 27 Gew.% Chrom, 3 bis 5 Gew.% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium, 1 bis 2,5 Gew.% Silizium, 1 bis 3 Gew.% Tantal enthält, wobei der übrige Anteil der Legierung aus Nickel besteht. Die 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium und Hafnium bzw. durch 0,2 bis 2 Gew.% Hafnium ersetzt werden. Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Legierung.

Alle hier beschriebenen Legierungen sind in gleicher Weise für die Ausbildung einer Hochtemperatur-Schutzschicht geeignet. Gleichgültig durch welche der oben beschriebenen Legierungen sie gebildet werden, es entstehen in jedem Fall unter Betriebsbedingungen auf diesen Schutzschichten Aluminiumoxid-Deckschichten, die sich bei jeder der erfindungsgemäßen Legierungszusammensetzungen gleich schnell und gleich stark ausbilden, und die auch bei Temperaturen, die größer als 950 °C sind, nicht abgetragen werden.

Anhand eines Ausführungsbeispiels, das die Herstellung eines beschichteten Gasturbinenbauteils beschreibt, wird die Erfindung näher erläutert. Das zu beschichtende Gasturbinenbauteil ist aus einem austenitischen Material, insbesondere einer Nickel-Superlegierung gefertigt. Vor der Beschichtung wird das Bauteil zunächst chemisch gereinigt und dann mit einem Sandstrahl aufgeraut. Die Beschichtung des Bauelementes erfolgt unter Vakuum mittels Plasmaspritzen.

Für die Beschichtung wird eine Legierung verwendet, die 25 bis 27 Gew.% Chrom, 4 bis 7 Gew.% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium, 1 bis 3 Gew.% Silizium, 1 bis 2 Gew.% Zirkonium aufweist. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel.

Die 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium und Hafnium oder durch 0,2 bis 2 Gew.% Hafnium ersetzt werden.

Anstelle dieser Legierung kann auch eine Legierung verwendet werden, die 23 bis 27 Gew.% Chrom, 3 bis 5 Gew.% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium, 1 bis 2,5 Gew.% Silizium, 0,1 bis 3 Gew.% Tantal aufweist, wobei der restliche Anteil der Legierung Nickel ist. Die 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium können auch durch 0,2 bis 2 Gew.% Yttri-

um und Hafnium bzw. durch die gleiche Menge Hafnium alleine ersetzt werden.

Alle Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der verwendeten Legierung.

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 aufrecht erhalten, 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 Bauelement wird im Ofen langsam abgekühlt. Seine Herstellung ist nach dem Abkühlen beendet. Alle Legierungsvarianten werden in der gleichen Weise aufgetragen.

Ansprüche

1. Hochtemperatur-Schutzschicht aus einer Legierung, die Nickel, Chrom, Aluminium und Yttrium erhält, insbesondere für Bauelemente aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierung wenigstens ein Metall der 4. oder ein Übergangsmetall der 5. Nebengruppe des Periodensystems sowie ein metallähnlicher Werkstoff zulegiert sind.

2. Hochtemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als Zusatz Silizium und Zirkonium enthält.

3. Hochtemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als Zusatz Silizium und Tantal enthält.

4. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 1 bis 3 Gew.% Silizium und 1 bis 2 Gew.% Zirkonium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als Zusatz enthält.

5. Hochtemperatur-Schutzschicht, nach einem der Ansprüche 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 1 bis 2,5 Gew.% Silizium und 0,1 bis 3 Gew.% Tantal bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als Zusatz enthält.

6. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium und/oder Hafnium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung erhält.

5

7. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1,2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 25 bis 27 Gew.% Chrom, 4 bis 12 Gew.% Aluminium, 0,2 bis 2 Gew.% Yttrium und/oder Hafnium, 1 bis 3 Gew.% Silizium und 1 bis 2 Gew.% Zirkonium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und der restliche Anteil der Legierung aus Nickel besteht.

10

8. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 23 bis 27 Gew.% Chrom, 3 bis 5 Gew.% Aluminium, 1 bis 2,5 Gew.% Silizium und 0,1 bis 3 Gew.% Tantal bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung aufweist, und der restliche Anteil der Legierung aus Nickel besteht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	FR-A-2 511 042 (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) * Ansprüche 1,7 * ---	1,6	C 23 C 30/00
X	EP-A-0 025 263 (THE SECRETARY OF STATE FOR DEFENCE IN HER BRITANNIC MAJESTY'S GOVERNMENT OF THE UNITED KINGDOM OF GB AND N. IRL.) * Ansprüche 1,4,5,7 * ---	1	
X	FR-A-2 205 578 (ROLLS-ROYCE) * Anspruch 1 * ---	1	
Y	EP-A-0 207 874 (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) * Seite 6, Zeilen 32-42 * ---	1	
Y	EP-A-0 241 807 (BBC) * Ansprüche 1-3 * ---	1	
A	EP-A-0 134 821 (BBC) * Ansprüche 1-5 * ---	2,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	GB-A-2 114 603 (CABOT CORP.) ---		C 23 C C 22 C
X,P	US-A-4 743 514 (T.E. STRANGMAN) * Anspruch 1 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-03-1989	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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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			