

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 341 456  
A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 89106922.1

51

Int. Cl.4: **C25D 5/50 , C25D 15/02**

22

Anmeldetag: 18.04.89

30

Priorität: 10.05.88 DE 3815976

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.11.89 Patentblatt 89/46

84

Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT SE

71

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

72

Erfinder: **Bindl, Monika, Dr.**  
**Fromundstrasse 48**  
**D-8000 München 90(DE)**  
Erfinder: **Bünger, Paul**  
**Hörwarthstrasse 51**  
**D-8000 München 40(DE)**  
Erfinder: **Linska, Josef**  
**Schlosstrasse 20**  
**D-8018 Grafing(DE)**  
Erfinder: **Thoma, Martin, Dr.**  
**Giselastrasse 3**  
**D-8000 München 40(DE)**

54

**Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heissgaskorrosionsschichten.**

57

Bei einem Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten wird Metallegierungspulver mit kugelig Form und passivierter Oberfläche in einer Konzentration kleiner 100 g/l eingesetzt. Hierdurch läßt sich eine hohe Einbaurrate von bis zu 45 Vol % bei geringem technischen Aufwand erzielen.

**EP 0 341 456 A2**

## Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten gemäß Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Im Gasturbinenbau gehen die Bestrebungen dahin, das Verhalten thermisch hochbelasteter Bauteile, insbesondere der Turbinenschaufeln der ersten Turbinenstufe durch Aufbringung hochwertiger Korrosionsschutzschichten weiter zu verbessern. Hierzu erwiesen sich Metallschichten als besonders geeignet, die aus einer MCrAlY-Legierung bestehen. Dabei steht M entweder für Nickel, Kobalt oder eine Legierung der beiden. In besonderen Fällen kann auch Eisen zur Anwendung gelangen.

Der die beschichtete Fläche schützende Effekt beruht auf dem Umstand, daß CrAl bei den hohen vorkommenden Temperaturen Oxide bildet ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die als Schutzfilme vor weiterer Oxidation dienen.

Die Legierungen bestehen üblicherweise aus ca. 15 - 25 % Cr, 10 - 15 % Al, 0,2 - 0,5 Y, Rest M (jeweils Gewichtsprozent). Der Anteil von Aluminium und Chrom sollte dabei so hoch wie möglich liegen, damit der Schutzeffekt durch die Oxidbildung ausreichend funktioniert. Als Aufbringverfahren eignen sich das thermische Spritzen oder das PVD-Verfahren (physical vapour deposition), da hierdurch der erforderliche hohe Anteil von CrAlY in der Schicht erzielbar ist. Nachteilig bei diesen Aufbringverfahren wirken sich vor allem die hohen Verfahrenskosten aus. Es wurden deshalb Versuche unternommen, mittels Dispersionsbeschichtung die Schutzschichten aufzubringen, da hierdurch eine erheblich wirtschaftlichere Verfahrensweise erzielbar wäre. Dabei ergaben sich jedoch eine Reihe von Nachteilen. So ließen sich mit herkömmlichen Dispersionsbeschichtungsverfahren nur geringe Einbauraten des Suspensionspulvers in der Metallmatrix erzielen. Diese liegen im Bereich von 20 Vol. %, wodurch der erforderliche hohe Cr und Al-Anteil nicht erzielbar ist und somit die Schichtqualität unzureichend bleibt. Wünschenswert wären Anteile von über 40 Vol. %, um die gleiche Schichtqualität wie bei PVD oder Plasmaspritzverfahren zu erzielen.

In der Zeitschrift "Plating and Surface Finishing" vom Oktober 1986 ist auf Seite 42 ein Verfahren beschrieben, das diese Nachteile beseitigen soll. Bei diesem Verfahren rotiert eine suspensionsgefüllte Trommel mit teilweise porösen Wandungen und innen angebrachten Substraten in einem Elektrolytbad. Wenngleich hierbei relativ hohe Einbauraten erzielbar sind, zeigt sich jedoch der Nachteil, daß die Schicht sehr unregelmäßig ist. Insbesondere zeigen sich erhebliche warzige Ab-

scheidungen, und bei Beschichtung von Turbinenschaufeln eine unregelmäßige Beschichtung, d. h., an den Schaufelkanten ist die Schicht dicker als in der Blattmitte. Diese nachteilige Wirkung ließe sich theoretisch durch die Montage von Blenden verhindern, da dies jedoch zu einem Kurzschluß führen würde, muß diese Maßnahme ausscheiden. Schließlich ist das Beschichtungsverfahren sehr zeitraubend und eignet sich daher wirtschaftlich nicht für den Serienbetrieb.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil herkömmlicher Dispersionsbeschichtungen ist es, daß häufig ein sehr poröser Schichtaufbau und rauhe, mit Dendriten besetzte Oberflächen anzutreffen sind.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, diese Nachteile zu vermeiden und ein Dispersionsbeschichtungsverfahren der gattungsgemäßen Art anzugeben, bei dem unter geringem Verfahrensaufwand eine gleichmäßige, qualitativ hochwertige Heißgaskorrosionsschicht erzielbar ist, die eine Einbaurate von über 40 Vol. % des Suspensionspulvers in der Metallmatrix aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Schichten zeichnen sich durch eine Einbaurate von bis zu 45 Vol. % aus, wodurch sich die gleiche Schichtgüte, wie mit den bekannten Beschichtungsverfahren erzielen läßt. Hingegen sind die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Schichten vorteilhafterweise erheblich geringer. Beispielsweise gegenüber thermischen Spritzschichten um den Faktor 10.

Dem Beschichtungsverfahren folgt anschließend eine Wärmebehandlung unter Vakuum zum Diffusionsglühen, wodurch eine Legierungsbildung einsetzt, und eine zu den bekannten Spritzverfahren identische Schichtqualität erzielbar ist.

Die niedrige Suspensionskonzentration von unter 100 g/l erlaubt vorteilhafterweise den Einsatz unkomplizierter, konventioneller Dispersionsabscheidetechniken, wodurch der Aufwand, insbesondere im Hinblick auf die Serienfertigung erheblich geringer ist als beispielsweise bei der Trommeltechnik, die mit Badkonzentrationen von mindestens 600 g/l arbeitet. Um annehmbare Einbauraten zu erzielen, sind bei diesem bekannten Verfahren jedoch Konzentrationen von ca. 5000 g/l erforderlich, wie Vergleichsversuche gezeigt haben.

Besonders vorteilhaft erwies sich eine Suspensionskonzentration von 40 - 60 g/l zur Erzielung einer hohen Einbaurate.

Im Stand der Technik wird die Form und sonstige Beschaffenheit des Suspensionspulvers als

unwesentlich angesehen. Demgegenüber wurde überraschenderweise herausgefunden, daß Pulverpartikel kugeligere Gestalt und passivierter Oberfläche erheblich höhere Einbauraten zulassen als herkömmliche, insbesondere gemahlene Pulver. Hierdurch läßt sich die Suspensionskonzentration bei gleichzeitiger Steigerung der Schichtqualität erheblich senken.

Insbesondere durch die Passivierung der Partikeloberfläche ist ein gleichmäßiger Schichtaufbau möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein auf dem Substrat angelagerter Partikel nichtleitend ist und daher keine negative Veränderung des umgebenden Feldlinienverlaufs bewirkt. Hierdurch ist vorteilhafterweise eine ungestörte Einbettung und Überbeschichtung des Partikels durch Matrix-Material möglich. In bevorzugter Weiterbildung der Erfindung liegt diese Suspensionskonzentration zwischen 40 und 60 g/l vor. Hierbei ergibt sich ein besonders gleichmäßiger Schichtaufbau.

Vorzugsweise wird als Metallpulver CrAlY verwendet, da die hierdurch erzielbare Schicht bekannt gute Korrosionsschutzeigenschaften aufweist. Im Falle anderer Anforderungen an die Schichteigenschaften, insbesondere hinsichtlich Haftfestigkeit oder Beständigkeit gegenüber besonderen Gaszusammensetzungen (Schwefelkorrosion, Vanadiumkorrosion) sind jedoch alternativ eine oder mehrere der folgenden Legierungen als Pulver einsetzbar: CrAlHf, CrAlYHf, CrAlTa, CrAlYT, CrNiAl, CrCoAl, CrAlSi, CrAl, MoCrSi.

Eine besonders einfache und kostensparende Herstellung des Suspensionspulvers ergibt sich, wenn dieses in Weiterbildung der Erfindung mittels Verdüsung hergestellt ist. Hierdurch lassen sich durch Einstellung der Verdüsungparameter bzw. der Umgebungsgasatmosphäre günstige Werte für den Partikeldurchmesser und den Umfang der Oberflächenpassivierung einstellen. Üblicherweise wird eine Partikelgröße zwischen 1 und 15 µm gewählt.

Vorzugsweise wird die Suspension durch Lufteinleitung, Umpumpen und/oder Rührvorrichtungen im Elektrolyten verteilt gehalten. Hierdurch läßt sich gegenüber einer Trommelanordnung eine Vereinfachung des Verfahrens bei gleichzeitig guter Durchmischung erzielen.

#### Beispiel 1:

In einer Dispersionsbeschichtungsanlage wird ein Co-Elektrolyt mit 480 g/l  $\text{CoSO}_4$ , 35 g/l  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 20 g/l NaCl gegeben, wobei ein pH-Wert zwischen 4,5 und 4,7 eingestellt wird. Eine CrAlY-Suspension mit kugelförmigen, passivierten Pulverpartikeln einer Partikelgröße < 10 µm wurde dazugegeben, bis sich eine Konzentration von 100 g/l

der Suspension ergab. Anschließend wurden die zu beschichtenden Turbinenschaufeln mit der Kathode verbunden und in das Bad eingetaucht. Ein elektrischer Gleichstrom der Stromdichte 2 A/dm<sup>2</sup> wurde eingestellt, bis eine Schichtdicke von etwa 100 µm erzielt war. Anschließend wurden die Turbinenschaufeln entnommen und bei einer von ihnen ein Querschliffbild angefertigt (Fig. 1). Dabei ließ sich eine Einbaurate von etwa 45 Vol. % bei sehr gleichmäßigem Schichtaufbau feststellen.

Anschließend werden die Turbinenschaufeln für 50 h einer Temperatur von 1050 °C im Vakuum unterzogen. Hierdurch wird eine Legierungsbildung bewirkt, durch die eine zu bekannten Verfahren (PVD, thermisches Spritzen) identische Schicht hergestellt wird. Fig. 2a zeigt ein Elementverteilungsbild von Chrom einer Co-CrAlY-beschichteten Probe unmittelbar nach dem Abscheiden. Fig. 2b zeigt das Chrom Elementverteilungsbild nach der Wärmebehandlung.

#### Beispiel 2:

Zu Vergleichszwecken wurde in dem gleichen Elektrolyten ein CrAlY-Pulver einer Partikelgröße < 10 µm in einer Konzentration von 300 g/l gegeben, wobei das Pulver mittels Mahlen unter organischer Flüssigkeit hergestellt worden war. Ein Schliffbild (Querschliff) der hierbei erzielten Schicht ist in Fig. 3 gezeigt, wobei eine Einbaurate von Vol. % erzielbar war.

#### Beispiel 3:

In ein Co-Elektrolytbad gleicher Zusammensetzungen (Zusammensetzung wie in den Beispielen 1 und 2) wurde eine Rotationstrommel gemäß der im Artikel "Plating in surface finishing" Oktober 76, Seite 42 offenbarten Ausführungen gebracht und mit CrAlY-Pulver kugeligere Form in einer Konzentration von 5700 g/l gegeben. Das Pulver wies eine Partikelgröße < 10 µm auf. In Fig. 4 ist dargestellt, daß zwar eine hohe Einbaurate von 35 Vol. % erzielbar war, jedoch eine sehr unregelmäßige Abscheidung mit warzenhaften Auswüchsen erfolgt war. Weiterhin war die Beschichtungsdicke an den Kanten erheblich größer als im Mittelbereich der Schaufel.

#### **Ansprüche**

1. Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgesetzter Heißgaskorrosionsschichten mit in einer Kobalt- und/oder Nickelmatrix eingebauten Metalllegierungspartikeln, bei dem ein den Matrixwerkstoff

enthaltender Elektrolyt mit einer Suspension aus chrom- und/oder aluminiumhaltigem Metallegierungspulver versetzt ist, wobei das Metallegierungspulver eine Chrom- oder Aluminiumbasislegierung ist und nach dem Abscheiden der Kobalt- und/oder Nickelschicht mit den eingelagerten Legierungspartikeln eine Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallegierungspulver kugelige Form und eine passivierte Oberfläche aufweist, und die Suspensionskonzentration < 100 g/l beträgt.

5

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspensionskonzentration 40 - 60 g/l beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Legierungspulver CrAlY ist.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Legierungspulver CrAlHf, CrAlYHf, CrAlTa oder CrAlYTa ist.

20

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallpulver mittels Verdüsung hergestellt ist.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspensierung des Metallpulvers mittels Lufteinblasung, Umpumpen oder Rührung erfolgt.

25

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 900 -1000 °C erfolgt.

30

35

40

45

50

55

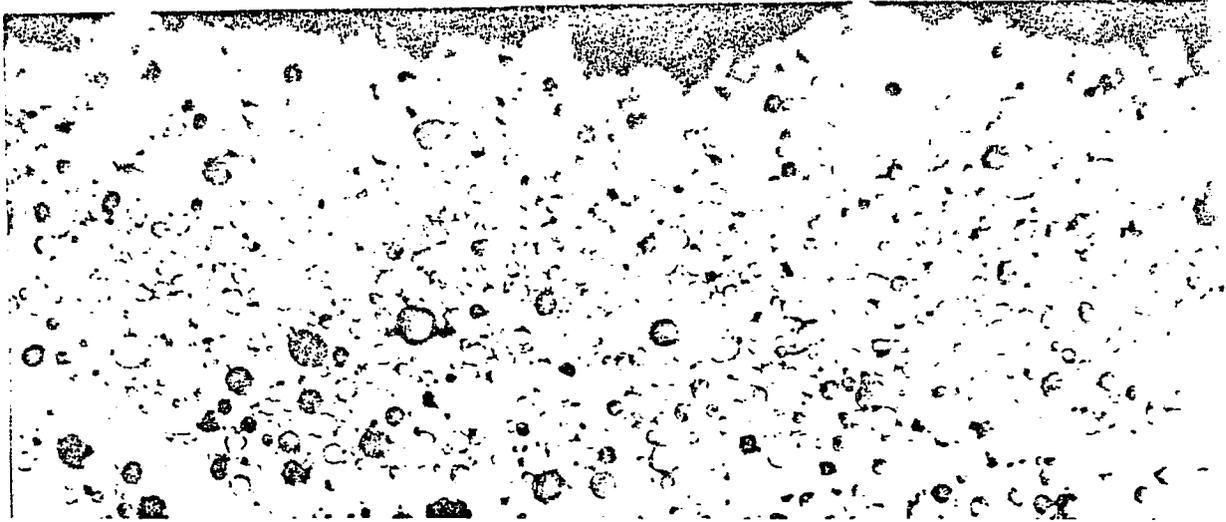


Fig. 1

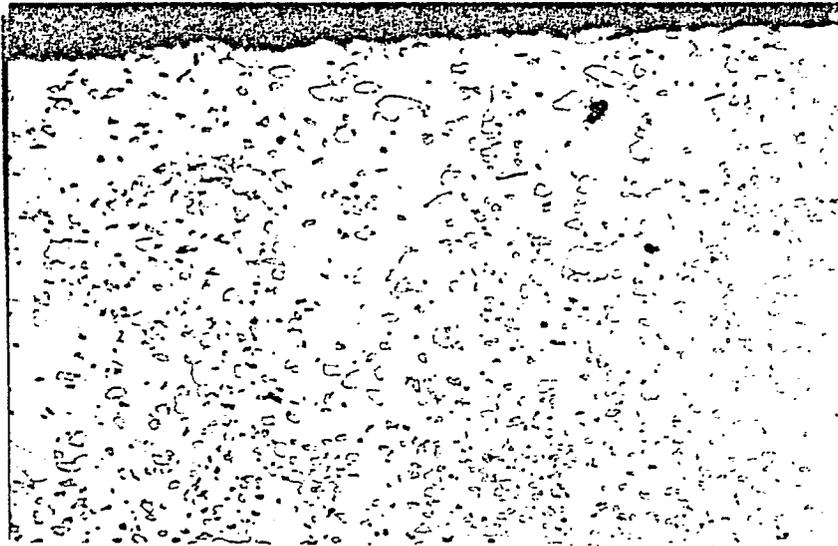


Fig. 3

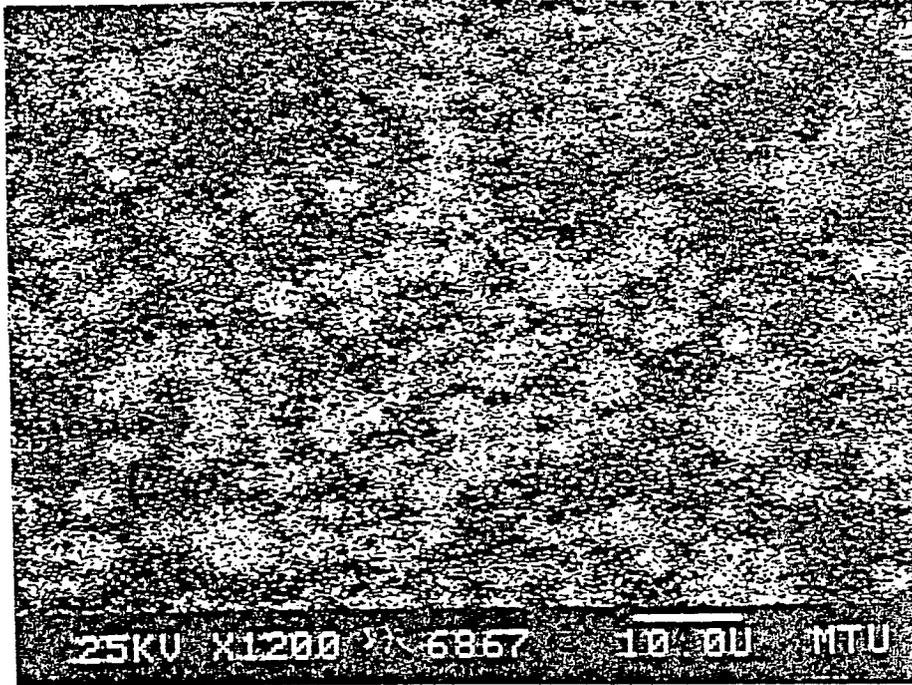


Fig. 2a

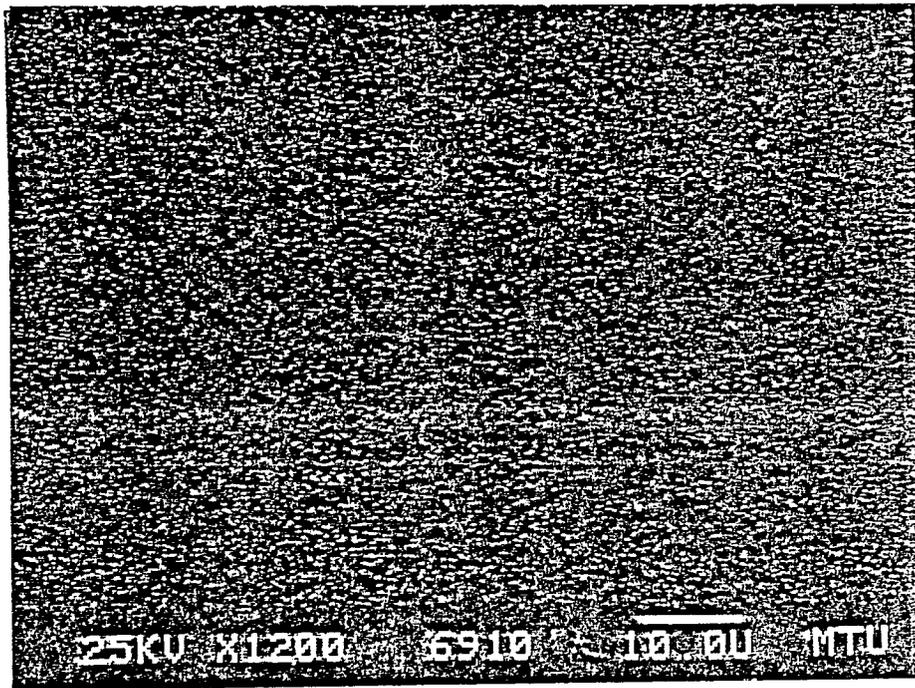


Fig. 2b

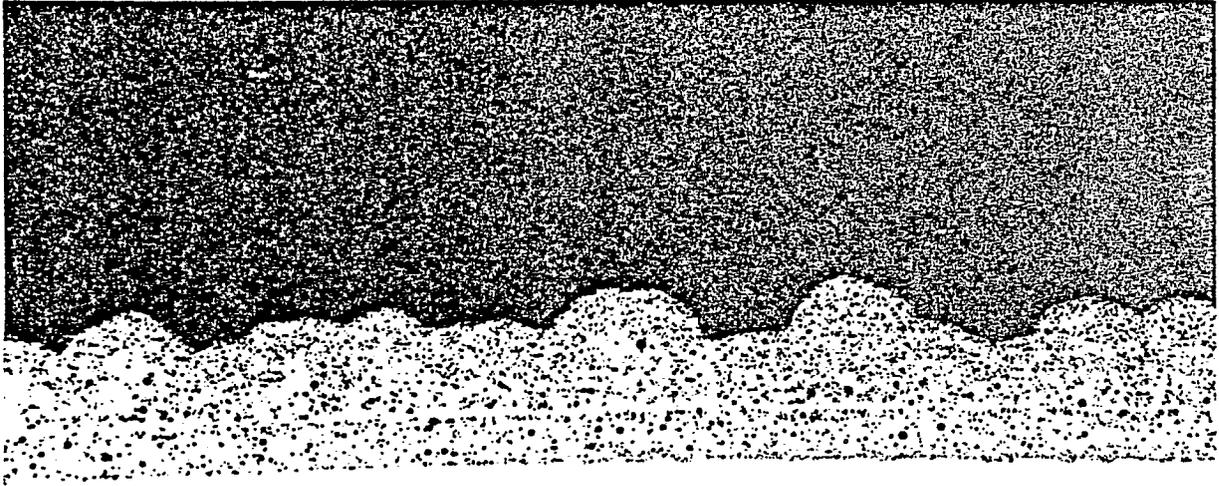


Fig. 4