



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 424 863 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **90120273.9**

51 Int. Cl.⁵: **C25D 15/02**

22 Anmeldetag: **23.10.90**

30 Priorität: **27.10.89 DE 3935957**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.91 Patentblatt 91/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT SE

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

72 Erfinder: **Thoma, Martin, Dr.**
Giselastrasse 3
W-8000 München 40(DE)
Erfinder: **Bindl, Monika, Dr.**
Fuchsberg 10
W-8069 Mitterscheyern(DE)
Erfinder: **Linska, Josef**
Schlosstrasse 20
W-8018 Grafing(DE)

54 Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heissgaskorrosionsschichten.

57 Die Erfindung gibt ein Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heissgaskorrosionsschichten an, bei dem eine Nickel-Kobalt-Matrix abgeschieden wird, in die Metallegierungs-Partikel eingelagert werden.

EP 0 424 863 A1

VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG GALVANISCH ABGESCHIEDENER HEISSGASKORROSIONSSCHICHTEN.

Die Erfindung des Hauptpatents bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten mit in einer Kobalt- und/oder Nickelmatrix eingebauten Metallegierungspartikeln, bei dem ein den Matrixwerkstoff enthaltender Elektrolyt mit einer Suspension aus chrom- und/oder aluminiumhaltigem Metallegierungspulver versetzt ist.

Zur Verbesserung der Struktur und Oberflächenqualität der Heißgaskorrosionsschichten mit einer Kobalt- und/oder Nickelmatrix war die Aufgabe des Hauptpatentes ein Dispersionsbeschichtungsverfahren 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.

Es wurde im Hauptpatent vorgeschlagen, daß das Metallegierungspulver eine Chrom- oder Aluminiumbasislegierung ist und kugelige Form und eine passivierte Oberfläche aufweist und nach dem Abscheiden der Kobalt- und/oder Nickelschicht mit den eingelagerten Legierungspartikeln eine Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt.

Bei diesem Verfahren treten nachteilig unerwartete Einbrüche in der Qualität in bezug auf Gleichmäßigkeit der Schichtdicke und der Einbaurate des Metallegierungspulvers in der abgeschiedenen Metallmatrix auf. Es werden erhebliche Einbauratenunterschiede zwischen Oberseite und Unterseite, sowie zwischen Oberseite und Seitenteilen festgestellt.

Bei entsprechenden Vergleichsversuchen wurde überraschender Weise gefunden, daß vertikal im Elektrolytbad angeordnete Oberflächenbereiche eine geringe Einbaurate mit unter 10 Vol. % an Metallegierungspulver aufweisen und daß dies sowohl im rotierenden als auch im Gasblasen durchströmten stehenden Elektrolytbad auftritt.

Bei horizontal angeordneten Bauteilen wurde auf der Bauteilunterseite ebenfalls eine Einbaurate kleiner 10 Vol. % an Metallegierungspulver festgestellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindungen

Ist es, sowohl mikroskopische Agglomerationen von Metallegierungspartikeln in der abzuschiedenden Metallmatrix, als auch eine partielle Ausdünnung von Metallegierungspartikeln in der Schicht in einzelnen Oberflächenbereichen zu vermeiden und eine gleichmäßige Zusammensetzung der Schicht mit über 40 Vol. %-Anteil der Metallegierungspartikel in der Schicht zu erzielen und eine Schichtdickenvariation auf dem Bauteil zu minimieren.

kenvariation auf dem Bauteil zu minimieren.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß die zu beschichtenden Bauteile mit ihren Beschichtungsflächen horizontal in einem Gasblasen durchmischten stehenden Elektrolytbad angeordnet sind und um eine horizontale Achse gedreht werden.

Diese Lösung hat den Vorteil, daß eine Vergleichmäßigung der Einbaurate und der Schichtdicke zwischen Bauteiloberseite und Bauteilunterseite erreicht wird.

Eine bevorzugte Ausbildung der Erfindung sieht vor, in einem Drehzahlbereich zwischen 2 Umdrehungen/Minute und 10 Umdrehungen/Minute die Abscheidung durchzuführen. Dieser Bereich hat den Vorteil, daß periodisch auftretende mikroskopische Einbauratenunterschiede zwischen Ober- und Unterseite vermieden werden, wie sie bei Drehzahlen unter 2 U/min auftreten und daß ein Abfall der Einbaurate unter die 40 Vol. %-Grenze nicht auftritt solange die Drehzahl 10 U/min nicht übersteigt.

Eine bevorzugte Ausbildung der Erfindung sieht vor, daß als Matrixmaterial Kobalt und Nickel im stöchiometrischen Molverhältnis von 1:1 abgeschieden werden.

Vergleichsversuche zeigten unerwartete Vorteile für diese stöchiometrische Abscheidung gegenüber einer reinen Kobalt-Matrix-Abscheidung. Es konnte die Abscheidegeschwindigkeit mehr als verdoppelt werden, da überraschenderweise die kritische Stromdichte, bei der die Schichtqualität bereits wieder abfällt, mehr als verdoppelt werden konnte. Bei reiner Kobalt-Matrix-Abscheidung würde bei der Verdoppelung der kritischen Stromdichte eine verminderte Einbaurate an Metallegierungspulver und eine rauhere Schichtoberflächen an exponierten Stellen des Bauteils wie beispielsweise Kanten, Spitzen, Rundungen oder Graten gegenüber anderen Oberflächenbereichen auftreten.

Eine bevorzugte Ausführung des Abscheidungsverfahrens sieht für eine stöchiometrische Kobalt-Nickel-Matrix eine Stromdichte von 500 bis 800 A/m² vor, was vorteilhaft eine hohe Abscheidungsrate zwischen 100 µm/h und 150 µm/h bewirkt. Dabei wird vorteilhaft eine Schichtdickenvariation von kleiner 10 % erreicht und die Einbaurate von Metallegierungspulver auf 45 Vol. % erhöht.

Im folgenden wird ein Anwendungsbeispiel der Erfindung beschrieben.

In einem Elektrolytbad der Zusammensetzung:

- 320 g/l NiSO₄ • 6H₂O
- 30 g/l CoSO₄ • 6H₂O
- 50 g/l NiCl₂ • 6H₂O
- 35 g/l H₃BO₃
- 20 g/l CrAlY (Metallegierungspulver, Korngröße < 10 µm)

wird eine Turbinenschaufel mit ihrer Längsachse horizontal eingetaucht und um ihre Längsachse mit 10 U/min gedreht. Dabei wird eine geregelte Gleichstromdichte von 800 A/m² auf das Bauteil aufgeschaltet. Innerhalb von 60 Minuten scheidet sich eine Schicht aus 50 mol % Kobalt und 50 mol % Nickel mit Einlagerungen von CrAlY-Partikeln der Zusammensetzung 71 mol % Cr, 27 mol % Al, und 2 mol % Y in einer gleichmäßigen Schichtdicke auf der Ober- und Unterseite der Schaufel von 140 ± 10 µm bei einem gleichbleibenden Einbauanteil von 45 Vol. % CrAlY-Partikeln ab.

Zur Verbesserung der Schichtqualität können Netzmittel, Grundglänzer oder andere Glanzmittelzusätze dem Abscheidungsbad zugesetzt werden. Im obigen Beispiel wurde 0,4 g/l Ortho-Benzolsäuresulfid 0,2 g/l Butin-(2)-diol (1,4) und 3 ml/l SNAP A/M zusätzlich im Abscheidebad gelöst.

In einer anschließenden Wärmebehandlung bei 1050 °C für 15 Stunden diffundieren die Matrixelemente Kobalt und Nickel ineinander und in die Oberflächen der CrAlY-Partikel, sowie in die Oberfläche des Grundwerkstoffes des Bauteils, der sich in diesem Beispiel aus folgenden Legierungsbestandteilen zusammensetzt:

0,15 % Kohlenstoff
10,0 % Chrom
15,0 % Kobalt
3,0 % Molybdän
4,7 % Titan
5,5 % Aluminium
0,05 % Zirkonium
0,015 % Bor
1,0 % Vanadium
Rest Nickel

Mit den obenangegebenen Parametern wurden auch Turbinenschaufeln mit nachfolgender Zusammensetzung erfolgreich beschichtet:

9,0 % Chrom
5,0 % Kobalt
9,5 % Wolfram
2,9 % Tantal
0,7 % Niob
5,5 % Aluminium
1,8 % Titan
0,03 % Kohlenstoff
Rest % Nickel

Ansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener 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 Legierungspulver versetzt ist, wobei das Metalllegierungspulver

eine Chrom- oder Aluminiumbasislegierung ist und eine kugelige Form und eine passivierte Oberfläche, aufweist und nach dem Abscheiden der Kobalt- und/oder Nickelschicht mit den eingelagerten Legierungspartikeln eine Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt nach DE-Patentanmeldung P 38 15 976, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden Bauteile mit ihren Beschichtungsflächen in einem Gasblasen durchmischten stehenden Elektrolytbad angeordnet sind und um eine horizontale Achse gedreht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bauteile mit einer Drehzahl im Bereich von 2 bis 10 U/min gedreht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Materialwerkstoff aus Kobalt und Nickel in einem stöchiometrischen Molverhältnis von 1:1 abgeschieden wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bauteile mit einer Stromdichte zwischen 500 und 800 A/m² beaufschlagt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 0273

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	GB-A-2 182 055 (BAJ LTD) * Seite 2, Zeilen 27-35,66-73 * - - -	1	C 25 D 15/02
A	ELECTROPLATING AND METAL FINISHING, März 1966, Seiten 92-96; R.V. WILLIAMS: "Electrodeposited composite coatings" * Seite 93, linke Spalte, Zeilen 32-33, rechte Spalte, Zeilen 1-2 * - - - - -		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 28 Januar 91	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP
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 anderen Gründen angeführtes Dokument ----- &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			