(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 707 188 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(51) Int. Cl.[6]: **F27D 5/00**, F27D 3/02

(21) Anmeldenummer: **95116102.5**

(22) Anmeldetag: **12.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **14.10.1994 DE 4436823**

(71) Anmelder: **W. Haldenwanger**
Technische Keramik GmbH & Co. KG
D-13516 Berlin (DE)

(72) Erfinder: **Sonntag, Andreas, Dr.**
D-83530 Schnaitsee (DE)

(74) Vertreter: **Pfenning, Meinig & Partner**
Mozartstrasse 17
D-80336 München (DE)

(54) Tragkörper aus SiC

(57) Die Erfindung betrifft Tragkörper in Form von Rollen, Balken, Platten, Positionierstützen oder dergleichen als Ausrüstungsteil in Wärmebehandlungsöfen zur Wärmebehandlung von Metallen, wobei der Tragkörper zumindest im Kontaktbereich aus SiC besteht und daß auf dem SiC eine thermisch gespritzte Korrosionsschutzschicht mit einer Dicke von 1 bis 399 µm aufgebracht ist.

EP 0 707 188 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Tragkörper in Form von Rollen, Balken, Platten, Positionierstützen oder dergleichen als Ausrüstungsteil in Wärmebehandlungsöfen zur Wärmebehandlung von Metallen, die aus SiC bestehen und mit einer Korrosionsschutzschicht beschichtet sind sowie ein Verfahren zur Wärmebehandlung von Metallen mit einem derart ausgebildeten Tragkörper.

In Wärmebehandlungsöfen für Metallbauteile, die z.B. zum Härten, Vergüten, Anlassen, Vorwärmen etc. verwendet werden, werden für die im direkten Kontakt mit dem zu behandelnden Metallbauteilen metallische bzw. oxidkeramische Werkstoffe als Trägermaterialien eingesetzt. Diese Trägerkörper, welche in Form von z.B. Rollen, Balken, Platten, Positionierstützern benötigt werden, sind während des Einsatzes unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt. Zu diesen gehören z.B. Kontaktreaktionen mit dem zu erwärmenden Metallbauteil (z.B. mit Fe) bei hohen Temperaturen, Temperatur- und Atmosphärenwechsel beim Kühlen der zu härtenden Metalle sowie mechanische Belastungen. So werden z.B. beim Härten von Stählen je nach Stahlsorte und Verfahren Temperaturen von bis zu 1.300° C angewandt. Bei der Verwendung von metallischen Trägermaterialien treten im Hochtemperatureinsatz bzw. Temperaturwechsel Probleme hinsichtlich Verzug (z.B. bei Positionierungen, Halterungen etc.) und Formstabilität auf. So werden metallische Rollen im Hochtemperatureinsatz unter Energieaufwand von innen mit z.B. Luft gekühlt, um ein Kriechen des Werkstoffes unter mechanischer Last im ausreichenden Maße zu unterbinden. Andererseits treten im Hochtemperaturbereich an den Kontaktstellen zwischen Metallgut und metallischer Tragrolle sog. "Pittings" auf, eine typische Erscheinung bei dem Aufeinandergleiten zweier heißen Metalloberflächen.

Der Einsatz hochtemperaturbeständiger keramischer Trägerbauteile bietet gegenüber Metallen den Vorteil, daß diese sowohl unter (statischer oder dynamischer) mechanischer Belastung bei hohen Einsatztemperaturen ihre Formstabilität beibehalten und keinen Verzug nach bzw. während des Abkühlens zeigen. Ebenfalls fallen die oben beschriebenen Oberflächenfehler ("Pittings") beim Einsatz keramischer Träger weg. Bei diesen Keramiken handelt es sich um oxidkeramische Werkstoffe, die sich auch bei Temperaturen oberhalb von 1.000° C durch eine gute Kriechbeständigkeit sowie Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnen. Dennoch ist die Haltbarkeit oxidkeramischer Tragkörper im Hochtemperaturbereich begrenzt, da deren typische Zusammensetzungen gegenüber den Bestandteilen des Metallgutes, insbesondere Fe, nicht korrosionsbeständig sind. Dies liegt darin begründet, daß auch nur geringste SiO_2-haltige Phasenanteile mit eindiffundierenden Metallionen wie z.B. $Fe^{2+/3+}$ zu einer Schmelzpunkteniedrigung der Phasenzusammensetzungen oder Erniedrigung der Viskosität einer Restglasphase im Werkstoff führt. Bedingt durch diese Korrosionsreaktion ist die Einsetzbarkeit oxidkeramischer Tragkörper nur bedingt möglich. Bei sehr hohen mechanischen Belastungen, wie sie z.B. beim Transport von Stahlblöcken durch Rollenhärteöfen auftreten können oder bei sehr schroffen Temperaturwechseln, wie sie beispielsweise beim Abschrecken in einem diskontinuierlich arbeitenden Härteofen auftreten, wird die Einsatzbarkeit o.g. oxidkeramischer Werkstoffe zusätzlich überhaupt eingeschränkt, da sie die erforderlichen Festigkeiten und Temperaturwechselbeständigkeiten nicht erbringen können. Diese beschriebenen Problematiken zum Einsatz von keramischen oder auch metallischen Tragkörpern in Wärmebehandlungsöfen für Metalle hat sogar dahingehend geführt, daß berührungslos arbeitende Härteöfen konstruiert wurden und sich im Einsatz befinden, die mit Gasdruck die zu härtenden Metallbleche in der Schwebe halten. (Furukawa, T. "Steel floats through furnace" American Metal Market, 100, (145), 3, 1992.)

Ausgehend hiervon, ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Tragkörper vorzuschlagen, der gegenüber den vorbekannten metallischen bzw. oxidkeramischen Tragkörpern eine verbesserte Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit, vorallem aber eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit, aufweist. Außerdem soll das vorstehend erwähnte "Pittings" vermieden werden.

Die Erfindung wird durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird somit vorgeschlagen, Tragkörper aus SiC zu verwenden und diese mit einer thermisch gespritzten Korrosionsschutzschicht zu versehen.

Die erfindungsgemäßen SiC-Tragkörper sind nun im Vergleich zu oxidischen Keramiken höher belastbar und besitzen darüberhinaus eine außerordentlich gute Temperaturwechselbeständigkeit. Somit können die bisher für die oxidkeramischen Tragrollen bekannten Nachteile, wie sie vorstehend beschrieben sind, überwunden werden. Die erfindungsgemäßen Tragkörper zeigen sich auch gegenüber den metallischen deutlich überlegen, da ja nun die typische Erscheinung, die beim Aufeinandergleiten zweier heißer Metalloberflächen ("Pitting") entsteht, nicht mehr auftreten. Als relevante SiC-Werkstoffe kommen erfindungsgemäß insbesondere rekristallisierte SiC (RSiC), das Silicium infiltrierte SiC (SiSiC), das nitridisch oder oxynitridisch gebundene SiC und das gesinterte SiC (SSiC) in Betracht.

Durch die erfindungsgemäße Beschichtung des SiC-Werkstoffes mit einer thermisch gespritzten Korrosionsschutzschicht wird vermieden, daß es zur Reaktion von den in den Stählen enthaltenden Elementen, insbesondere Eisen, mit dem SiC kommt. Aus dem Stand der Technik ist es nämlich bekannt, daS SiC-Werkstoffe gegenüber den in Stählen vorliegenden Elementen (insbesondere Fe oder Ni) chemisch nicht beständig sind, da diese Elemente (Me) das SiC bei hohen Temperaturen unter reduzierenden bzw. Vakuumbedingungen nach der Reaktionsgleichung

$$SiC + Me \rightleftharpoons SiMe + C$$

zersetzen. Weitere Leistungselemente können unter o.g. Bedingungen analoge Silicidbildungsreaktionen eingehen (z.B. Cr, Mn, Co, Mo, Nb). Legierungselemente wie z.B. V, Ti, Ta, W können je nach thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen eine Silicidbildung nach oder eine Carbidbildung nach

$$SiC + Me \rightleftharpoons MeC + Si$$

eingehen. Aus diesem Grund wird SiC-Korn z.B. bei der Verarbeitung von Gußeisen zur Aufkohlung und Aufsilicierung eingesetzt sowie im Stahlgußverfahren als Desoxidationsmittel eingesetzt.

Ähnlich reagieren nitridische Bindephasen unter

$$Si_3N_4 + Me \rightleftharpoons SiMe + xN$$

sowie

$$Si_3N_4 + Me \rightleftharpoons MeN + Si$$

oder überschüssiges metallisches Si im SiC-Werkstoff zu einer u.U. schmelzpunkterniedrigenden und somit dampfdruckerhöhenden Legierungsbildung, welche sich bei Einsatztemperaturen ab ca. 1.200° C in einer Erhöhung der Porosität äußern kann:

$$Si + Me \rightleftharpoons SiMe$$

Diese Reaktionen führen zu einer Schwächung des SiC-Werkstoffgefüges, folglich ist dessen Einsetzbarkeit in Kontakt mit o.g. metallischen Elementen bei hohen Temperaturen nicht möglich. Aus diesem Grunde wurden bisher auch im Stand der Technik für die Wärmebehandlung von Metallen in Wärmebehandlungsöfen keine Tragrollen aus SiC eingesetzt.

Die Beschichtung von SiC-Tragrollen mit Oxiden ist jedoch aus einem anderen Anwendungsgebiet, nämlich auf der Wärmebehandlung von oxidischen Keramiken (Silikat- und Oxidkeramiken) bekannt. Dabei wird vorgeschlagen, zur Vermeidung von Anklebungen bei Hochtemperaturanwendungen für oxidische Werkstoffe, eine Suspension auf dem SiC-Tragkörper aufzubringen. Die Zusammensetzungen der Suspensionen (Engoben) ist überwiegend auf Al_2O_3-Basis und wird bevorzugt auf Platten aus rekristallisiertem SiC aufgebracht, welche als Unterlage für Brenngut im Porzellanglattbrand bei Temperaturen um 1.400° C dienen. Die Verfestigung der Engobenschicht wird durch einen Brand im Bereich der Einsatztemperatur erreicht, die Haftung zu dem SiC-Untergrund beruht auf Verzahnungen mit der offenporösen Oberfläche der RSiC. Im Gegensatz dazu haften Engobenschichten auf dichten SiC-Oberflächen, wie sie bei SSiC oder SiSiC vorliegen grundsätzlich schlechter, da die notwendige mechanische Verzahnung der Engobe mit dem SiC ausbleibt.

Es ist auch bekannt, für diese Anwendungen thermisch gespritzte Beschichtungen aufzubringen. Diese zeichnen sich zu engobierten Beschichtungen durch höhere Eigenfestigkeiten, insbesondere Verschleißfestigkeiten, aus. In der G 91 10 703.2 wird die Anwendung einer von plasmaversprühtem Al_2O_3-Schicht auf SiC-Rollen oder SiC-Unterlagplatten für den Hochtemperaturbrand (1.400° C) von Hartprozellan beschrieben.

Die auf dem SiC aufgebrachte Al_2O_3-Schicht hat in diesem Anwendungsfall die Funktion einer Trennschicht, um die in Temperaturbereichen von 1.200 bis 1.300° C häufig auftretende Anklebung zwischen Rolle und Platte zu unterbinden. Eine ähnliche Funktion haben die in der DE 31 26 062 A1 beschriebenen Plasmabeschichtungen auf ZrO_2-CaO oder Al_2O_3-MgO Basis, die auf keramische Tragrollen gespritzt werden und somit in Rollenherdöfen Anklebungen zwischen glasiertem Brenngut und Tragrolle zu unterbinden. In der G 93 07 308.9 werden Tragrollen aus hochreinem Sinterquarz und aluminiumoxidhaltiger Keramik mittels thermischer Spritzverfahren Haftschichten aus Si, Cr, Ni oder deren Mischungen und darauf folgende Funktionsschicht aus $MgAl_2O4$, $3Al_2O_3$, $2SiO_2$, Al_2TiO_5, ZrO_2, Y_2O_3, TiO_2, BaO, MgO, SnO_2 bzw. den Oxiden der seltenen Erden beschrieben. Hier liegt die Funktion der Oxidschichten darin, Anbackungen und Haftungsreaktionen zwischen den Rollen und dem Brenngut während des Transportes im Ofen zu unterbinden.

Den beschriebenen Beschichtungen von keramischen Tragkörpern ist allen gemeinsam, daß verklebende und somit benetzende silicatische Glasphasenbildungen zwischen Brenngut und Tragkörper vermieden werden sollen. Diese wird bei der Verwendung von SiC-Keramiken durch dessen oberflächige Oxidation zu SiO_2 im oxidierenden Hochtemperatureinsatz bewirkt, bei gesintertem Quarzgut oder aluminiumoxidhaltigen Transportrollen ist der glasphasenbildende SiO_2-Anteil in deren Zusammensetzung von vornherein eingebaut. Derartig beschichtete Rollen finden jedoch ausschließlich in der Temperaturbehandlung von oxidischen Werkstoffen, sprich Silikat- und Oxidkeramiken, oxidische Funktionskeramiken und Glas ihre Anwendung.

Überraschenderweise hat es sich nun gezeigt, daß SiC-Tragkörper mit einer thermisch gespritzten Korrosionsschutzschicht auch zur Wärmebehandlung von Metallen in Wärmebehandlungsöfen bei Temperaturen > 1000° C eingesetzt werden können. Die Tragkörper zeigten dabei selbst in Temperaturbereichen oberhalb 1.300° C eine ausgezeichnete Beständigkeit. Das zu behandelnde Metall ging in keinem Fall eine Reaktion mit dem SiC-Tragkörper ein. Aufgrund der vorstehend geschilderten aus dem Stand der Technik bekannten stofflichen Nachteile, nämlich dem Reaktionsvermögen des SiC mit in den Legierungen enthaltenen Metallen, war es nicht zu erwarten, daß ausschließlich durch die thermisch gespritzte Schutzschicht diese SiC-Tragkörper gegenüber den bekannten metallischen bzw. oxid-

keramischen derart überlegene Eigenschaften aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Korrosionsschutzschichten dienen somit zur chemischen Bindung und/oder Diffusionsbehinderung der in den Schichtaufbau eindiffundierenden Metallionen und/oder zur Abweisung bzw. Verlangsamung einer Penetration von metallischen (Teil-) Schmelzen in den Schichtaufbau.

Die verschiedenen Zusammensetzungen der Korrosionsschutzschichten charakterisieren deren unterschiedlichen Einzelfunktionen. Diese Einzelfunktionen können sich durch entsprechende gradierte bzw. stufige Mischzusammensetzungen untereinander ergänzen, wobei die Gesamtdicke der Korrosionsschutzschicht(en) 300 µm nicht überschreiten. Bevorzugt beträgt die Dicke 200 µm.

Charakteristisch für die Zusammensetzung der Korrosionsschutzschicht ist einerseits, daß diese in reduzierter bzw. Schutzgasatmosphäre oder Vakuum eine geringe Benetzbarkeit von metallischen Schmelzphasen aufweisen. Dies wird durch Korrosionsschutzschichtzusammensetzungen erreicht, die anteilig oder vollständig aus Spinellen der allgemeinen Formel AB_2O_4, anteilig oder vollständig aus Chromoxiden, insbesondere Cr_2O_3 Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid oder aus deren Mischungen bestehen. Beispiele für A sind zweiwertige Metalle aus der Gruppe Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Cu oder Cd und für B die Metalle Al, Fe, V, Cr oder Ti. Besonders bevorzugt sind Mg/Al-Spinelle.

Andererseits ist für die Zusammensetzung der Korrosionsschutzschicht charakteristisch, daß diese bei etwaigen Kontaktreaktionen mit dem Metallgut teilweise Mischkristallbildungen und/oder Neuphasenbildungen eingehen, die wiederum Schmelzphasenneubildungen im Schichtverbund weitgehend unterbinden oder aber ohne Verbindungsbildung eine Diffusionsbehinderung der Metallionen in Richtung der SiC-Oberflächen bewirken. Dies wird besonders durch Korrosionsschutzschichtzusammensetzungen erreicht, die anteilig oder vollständig aus Al_2O_3, anteilig/vollständig aus Spinellen, bevorzugt Mg-Al-Spinelle, anteilig oder vollständig aus Al_2TiO_5, anteilig oder vollständig aus Titanoxiden, insbesondere TiO_2 sowie anteilig oder vollständig aus teil- bzw. vollstabilisiertem ZrO_2 bestehen. Bei den Zusammensetzungen auf ZrO_2-Basis geht das ZrO_2 typischerweise mit z.B. Fe-Ionen keine Verbindungsbildung ein, sondern stellt eine weitestgehend inerte Korrosionsschutzschicht dar. Schichtaufbauten, welche Festkörperreaktionen mit den eindiffundierenden Metallionen eingehen, können lokal das chemische Potentialgefälle, welche als treibende Kraft für die Diffusion der von außen eindiffundierenden Metallionen verantwortlich ist, erniedrigen. Folglich wird die Diffusionsaktivität der Metallionen in Richtung der SiC-Oberfläche erniedrigt. Die unter den jeweiligen Anwendungsbedingungen und entsprechenden thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen entstehenden Reaktionsprodukte sei an folgenden Beispielen bei einer für Härteprozessen typischen Anwendungstemperatur von 1.250° C illustriert:

- Ein $MgAl_2O_4$-Spinell kann durch den substitutiven Einbau von $Fe^{2+/3+}$ in das Spinellgitter ein Spinellmischkristall in Form von $(Fe^{2+}, Mg^{2+})(Fe^{3+},Al^{3+})_2O_4$ sowie einen $MgFe_2O_4$-Spinell bilden.

- Al_2O_3 kann durch $Fe^{2+/3+}$ ein Spinellmischkristall in Form von $Fe^{2+}(Fe^{3+},Al^{3+})_2O_4$ bilden

- TiO_2 kann durch mit $Fe^{2+/3+}$ Verbindungen in Form von $FeO \cdot 2TiO_2$, $FeO \cdot TiO_2$, $2\,FeO \cdot TiO_2$ und $Fe_2O_3 \cdot TiO_2$ eingehen

- im Al_2TiO_5-Kristall können Fe-Ionen die Al-Ionen vollständig substitutiv ersetzen, bilden also eine vollständige Mischkristallreihe.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform (Anspruch 6) schlägt nun vor, zwischen dem SiC-Tragkörper und der Korrosionschutzschicht eine sog. Ausgleichsschicht mit einer Schichtdicke bis 300 µm, bevorzugt 200µm, aufzubringen. Diese Ausgleichsschichten sind derart zusammengesetzt, daß sie eine Angleichung bzw. Kompensation der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten und/oder unterschiedlichen elastischen Konstanten zwischen Korrosionsschutzschichten und SiC-Trägerkörper bewirken. Die linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten der oben beschriebenen Korrosionsschutzschichten z.B. bei Cr_2O_3, Al_2O_3 oder $MgAl_2O_4$ betragen ca. $\alpha_{20\text{-}1.000°C} = 7\text{-}8\ 10^{-6}$ 1/K, d.h. sie sind deutlich höher als beim SiC mit $\alpha_{20\text{-}1.000°C} = 4{,}5\ 10^{-6}$ 1/K. Dies führt bei Temperaturwechseln zu thermisch induzierten Spannungen und kann folglich zu insbesonderer radial ausgerichteten Rissen im Schichtaufbau führen. Die Kompensation bzw. Angleichung der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten wird erfindungsgemäß dadurch erbracht, daß die Wärmeausdehnungskoeffizienten der Ausgleichsschichten dem des SiC angeglichen werden bzw. unterschritten werden. Dies wird durch eine Zusammensetzung erreicht, die anteilig oder vollständig aus Mullit z.B. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ bzw. Zirkon ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) mit linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten von respektive $\alpha_{20\text{-}1.000°C} = 4{,}5\ 10^{-6}$ 1/K bzw. $\alpha_{20\text{-}1.000°C} = 5.6\ 10^{-6}$ 1/K bestehen oder anteilig bzw. vollständig aus Verbindungen der Gruppe der Anosovite, Pseudobrookit, Karroit und Tialit besteht. Diese Gruppe von Verbindungen wird u.a. durch die allgemeinen Formeln [(Al, Ti, Fe)$_2O_3 \cdot TiO_2$] und [(Mg, Ti, Fe)$O \cdot 2TiO_2$] beschrieben. Diese Verbindungen sind in Ch. Hahn, Sprechsaal 12, 1985 Heft 12 definiert.

Die Erfindung schließt alle diese Verbingungen ein. Al_2TiO_5 hat z.B. einen Wärmeausdehnungskoeffizienten von $\alpha_{20\text{-}1.000°C} \sim 1{,}5 \cdot 10^{-6}$ 1/K . Dabei können die Ausgleichsschichten auf Basis von z.B. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, $ZrO_2 \cdot SiO_2$ oder Al_2TiO_5 gradiert oder stufig aufgebaut sein. So können z.B. 10 Einzelschichten à ca. 20µm mit den Mischungsverhältnissen $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$: Cr_2O_3 aus 5:95, 10: 90, 20:80 etc. bis 90:10 übergehen und somit direkt der äußeren Korrosionsschutzschicht ange-

paßt werden. Darüber hinaus zeichnen sich die Ausgleichsschichten durch bestimmte Riß- bzw. Lamellenstrukturen in ihrem Gefügeaufbau aus. So sind Ausgleichsschichten mit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_3$ und/oder $ZrO_2 \cdot SiO_2$ als Schichtkomponente vorteilhafterweise dadurch charakterisiert, daß diese durch die Anwendung der thermischen Spritztechnik eine paralle zur Grundkörperoberfläche ausgebildete Rißstruktur bzw. Lamellenstruktur ausbilden können. Diese lamellenartig aufgebauten Tangentialrisse innerhalb einer typischerweise ca. 200µm starken Ausgleichsschicht führen zu einem verzögerten oder vollständigen unterbundenem Fortschritt radial ausgerichteter Risse, die wiederum durch thermisch induzierte Spannungen innnerhalb der Korrosionsschutzschichten ihren Ursprung haben. Ausgleichsschichten, die anteilig bzw. vollständig aus Al_2TiO_5 bestehen, haben aufgrund der ausgeprägt anisotropen Wärmeausdehnungsverhalten des Al_2TiO_5-Einzelkristalls ein typischerweise mit feinsten Mikrorissen durchsetztes Werkstoffgefüge mit einem vergleichsweise geringen Elastizitätsmodul von ca. 1,5 GPA (E-Modul von SiSiC liegt bei ca. 360 GPa). Es ist daher charakteristisch für diese Ausgleichsschichten, daß thermisch oder mechanisch induzierte Spannungen im Schichtaufbau innerhalb der mit Mikrorissen durchsetzten Ausgleichsschicht abgebaut bzw. erniedrigt werden können, das Gefüge gibt den aufgebrachten Spannungen relativ leicht nach. Darüber hinaus ist die Verwendung einer anteilig bzw. vollständig aus Al_2TiO_5 bestehenden Ausgleichsschicht deren bereits oben beschriebenen korrosionshemmende Wirkung.

Das Aufbringen einer Haftschicht ist in erster Linie für dichte SiC-Werkstoffe erforderlich, d.h. Werkstoffe ohne offene Porosität bzw. glatter Oberfläche. Hierzu zählen das gesinterte SSiC und das silicuminfiltrierte SiSiC.

Haftschichten werden in einer Gesamtdicke von max. 50µm , bevorzugt 20 µm, direkt auf die vorab gesäuberte und aufgerauhte, d.h. mit z.B. Korundkörnungen gestrahlte Oberfläche, aufgespritzt.

Die Funktion der Haftschichten ist die, einen fest haftenden Übergang zwischen Ausgleichs- bzw. Korrosionsschutzschicht unter der SiC-Werkstoffoberfläche zu gewährleisten. Dies wird typischerweise durch metallische Haftschichtzusammensetzungen aus Si, Ti, Ni, Cr oder Mischungen bzw. Legierungen dieser Elemente oder auch durch NiCrAlY-, CoCrAlY- oder NiCoCrAlY-Legierungen erreicht. Je nach Haftschichtzusammensetzung kann eine Vakuum- oder Schutzgasatmosphäre die Haftungseigenschaften der Schicht positiv beeinflussen. Vorteihafterweise vermögen metallische Haftschichten darüber hinaus mechanische Spannungen durch ihre Duktilität abzubauen. Die Haftbeschichtung offenporöser SiC-Keramiken wie rekristallisiertes SiC (RSiC) oder nitridisch oder oxynitridisch gebundenes SiC unterstützt auch in diesem Fall eine feste Haftung der Ausgleichsschicht und/oder Korrosionsschutzschicht auf dem SiC Untergrund zu erhalten, obwohl auch ohne Haftschicht eine Haftung durch mechanische Verzahnung gegeben ist.

Wie vorstehend beschrieben ist erfindungsgemäß ein diskreter Schichtaufbau aus Einzelschichten vorgesehen. Es ist aber auch möglich, daß entweder in einzelnen Schichten, z.B. in einer Korrosionsschutzschicht ein gradierter Aufbau vorhanden ist oder daß nur eine Schicht in Form einer sich ändernden Materialzusammensetzung eingesetzt wird. Die Erfindung umfaßt somit alle Schichtvarianten, ausgehend von einer Korrosionsschutzschicht mit einheitlicher Zusammensetzung, einer oder mehrerer Schichten mit gradiertem Aufbau, wie mehrere Schichten mit einheitlichen Zusammensetzungen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einer Figur und durch Beispiele erläutert.

Figur 1 zeigt schematisch einen Schichtaufbau auf dem SiC-Tragkörper 1. Auf dem Tragkörper 1 ist im Beispielfall eine Haftschicht 2 mit einer Schichtdicke von 20 µm aufgebracht. Die darauf abgeschiedene Ausgleichsschicht 3 weist eine Dicke von 200 µm auf. Im Beispiel nach Figur 1 sind nun 2 Korrosionsschutzschichten 4, 5 vorgesehen, die jeweils eine Dicke von 50 µm aufweisen. Die Schichtzusammensetzungen können nun so gewählt werden, daß die einzelnen Schichten ausschließlich Materialien des jeweiligen Schichttypes beinhalten oder aber ein gradierter Aufbau besitzen. In diesem Fall ändert sich die Zusammensetzung in einer Schicht.

In den folgenden Beispielen sollen die durch thermische Spritzverfahren auf SiC-Trägerkörper aufgebrachte Mehrfachbeschichtungen illustriert werden. Als Beschichtungsverfahren wurde eine robotorunterstützte Plasmaspritzapparatur verwendet, mit der die oxidischen Schichten stets an Luftatmosphäre aufgebracht wurden, die metallischen Haftschichten wurden z.T. mit Schutzgasspülung oder in einer Vakuumplasmaspritzanlage auf die vorab gestrahlte SiC-Oberflächen aufgespritzt. Die Charakterisierung der Schichtaufbauten erfolgte

a. nach einem Glühbrand bei 1350°C/5h an Luftatmosphäre, um ein Spannungsausgleich im Schichtverbund zu bewirken. Mangelhafte Haftungen der Schichtverbunde auf dem SiC-Untergrund zeigen sich nach dieser oxidativen Temperaturbehandlung unmittelbar durch lokale Abplatzungen.

b. nach Thermoschockversuchen, d.h. 10 Abkühlung von 1000°C auf Raumtemperatur durch radiales Anblasen mit Preßluftdüsen (2 bar Überdruck)

c. nach jeweils 10 Korrosionsversuchen im Vakuum bei 1300°C/5h, wobei die beschichteten SiC-Tragkörper im direkten Kontakt mit härtbaren Edelstahllegierungen (z.B. Fe-W-Mo-V-C) standen. Im Vergleich wurden unbeschichtete SiC-Tragkörper parallel untersucht. Begleitend wurden Röntgen-

beugungsuntersuchungen zur Analyse evtl. neugebildeter Mineralphasen durchgeführt.

Beispiel Nr. I: Grundkörper: rekristallisiertes SiC (RSiC)

Haftschicht:	- keine -
1. Ausgleichsschicht:	ca. 50µm 50 % $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, 50% Al_2O_3
2. Ausgleichsschicht:	ca. 50µm $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 75% Al_2O_3
Korrosionsschutzschicht:	ca. 100µm $MgO \cdot Al_2O_3$

Beispiel Nr. II: Grundkörper: rekristallisiertes SiC (RSiC)

Haftschicht:	ca. 20µm Ti
1. Ausgleichsschicht:	ca. 40µm $ZrO_2 \cdot SiO_2$
2. Ausgleichsschicht:	ca. 40µm $ZrO_2 \cdot SiO_2/Al_2O_3$ (25%/75%)
Korrosionsschutzschicht:	ca. 100µm Al_2O_3

Die beschriebenen Schichtaufbauten lassen sich mit einer in Vakuumplasmaspritzverfahren aufgebrachten Ti-Haftschicht sowie auch ohne jegliche Haftschicht auf den offenporösen SiC-Träger aufbringen. Die zweifach aufgebrachten Ausgleichschichten haben in Beispiel I. und II. gemeinsam, daß sie in sich eine deutlich ausgeprägte Lamellenstruktur mit gleichmäig verteilten Tangentialrissen ausgebildet haben. Radialrisse, die sich nach Thermoschock in der Korrosionsschutzschicht ausbilden können, laufen in den Tangentialrissen der Ausgleichsschicht aus, so daß die SiC-Grundkörperoberfläche nicht freigelegt wird.

Radialrisse treten dabei bevorzugt bei Korrosionsschutzschichten oberhalb 100µm auf. Korrosionstests zeigen im Beispiel I. keine Mineralphasenneubildung. Lichtmikroskopisch konnte eine Einfärbung der Spinellschicht im Kontaktbereich festgestellt werden. Die Schichtkombination in Beispiel II. zeigt eine teilweise Neuphasenbildung in der Korrosionsschutzschicht von Al_2O_3 zu FeO Al_2O_3 (Hercynit), verbunden mit einer oberflächennahen Verdichtung der Schicht zur geschlossenen Porosität.

Beispiel III: Grundkörper: nitridgebundenes SiC

Haftschicht:	ca. 20µm CrNi
Ausgleichsschicht:	ca. 200µm $Al_2 TiO_5$
Korrosionsschutzschicht:	gradierter Übergang von 100% Al_2O_3 zu 100% ZrO_2 über Gesamtdicke von ca. 70µm, Gradierung durch Zusammensetzungswechsel nach jeder Spritzpassage

Beispiel Nr. IV: Grundkörper: nitridgebundenes SiC

Haftschicht:
ca. 20µm NiCrAlY
Ausgleichschicht:
ca. 200µm Al_2TiO_5
1. Korrosionsschutzschicht:
ca. 35µm 25% ZrO_2 75% Al_2O_3
2. Korrosionsschutzschicht:
ca. 35µm 75% ZrO_2 25% Al_2O_3

Die Haftschichten der Beispiele III und IV werden unter Argonspülung. d.h. O_2-Ausschluß aufgespritzt. Die Schichtaufbauten zeichnen sich durch eine 10%ige bzw. 75% ige ZrO_2-Korrosionsschutzschicht aus. Bedingt durch den relativ hohen Unterschied der thermischen Wärmeausdehnungskoeffizienten von ZrO_2 zu SiC mit 12×10^{-6} 1/k und $4,5\ 10^{-6}$ 1/k (20-1000°C) läßt sich eine stärkere Radialrißausbildung nach den Auslagerungs- bzw. Thermoschockversuchen durch eine max. Korrosionsschutzdicke von 70µm reduzieren. Al_2TiO_5-Ausgleichsschichten erweisen sich insbesondere bei diesen Beispielen als vorteilhaft. Der Radialrißfortschritt kann mit einer Ausgleichsschichtdicke ab 200µm effektiv unterbunden werden. Die Ausbildung von Tangentialrissen konnte durch den gradierten Schichtaufbau im Vergleich zu Zweischichtenaufbau deutlich verringert werden. Analog dem Beispiel II. verbindet sich das Al_2O_3 der Korrosionsschutzschichten bei Kontakt mit dem Stahl zu Hercynit, wobei der gradierte Schichtaufbau einen vergleichsweise geringeren Hercynitanteil bildet.

Beispiel Nr. V: Grundkörper: siliciuminfiltriertes SiC (SiSiC)

Haftschicht:
ca. 20µm Si
Ausgleichsschicht:
ca. 150µm $Al_2 \cdot TiO_5$
1. Korrosionsschutzschicht:
ca. 50µm 25% $MgO \cdot Al_2O_3$ 75% $0,87Al_2O_3$ $O,13TiO_2$
2. Korrosionsschutzschicht:
ca. 100µm $MgO \cdot Al_2O_3$

Beispiel Nr. VI: Grundkörper: siliciuminfiltriertes SiC (SiSiC)

Haftschicht:
ca. 20µm Si
Ausgleichsschicht:
ca. 150µm 50% $(Al, Ti, Fe)_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 50% $(Mg, Ti, Fe)O \cdot 2TiO_2$
1. Korrosionsschutzschicht:
ca. 50µm 25% Cr_2O_3 75% $0,97\ Al_2O_3\ 0,03TiO_2$
2. Korrosionsschutzschicht:
ca. 50µm 75% Cr_2O_3 25% $0,97\ Al_2O_3\ 0,03TiO_2$

Die Si-Haftschichten wurden atmosphärisch an Luft auf die SiSiC-Oberflächen aufgepritzt. Die erste Korrosions-

schutzschichtlagen sind anteilig mit einer TiO_2-haltigen Al_2O_3-Mischungen gespritzt worden, welche sich durch ein porenarmes Gefüge auszeichnen. Die Korrosionsschutzschichten zeigen in Beispiel V. eine höhere Anfälligkeit gegenüber Thermoschock als in Beispiel VI., generell verhindert die Anosovitschicht einen Rißfortschritt auf die SiC-Oberfläche. Neuphasenbildungen nach den Korrosionstests konnten in Beispiel VI. durch Hercynitbildung festgestellt werden, in Beispiel V. konnte eine dunkle Einfärbung der Spinellphase beobachtet werden.

Beispiel Nr. VII: Grundkörper: gesintertes SiC (SSiC)

Haftschicht:	ca. 20µm Si
Ausgleichsschicht:	ca. 100µm (Al, Ti, Fe)$_2O_3$ · TiO_2
Korrosionsschutzschicht:	ca. 50µm Cr_2O_3

Beispiel Nr. VIII: Grundkörper: gesintertes SiC (SSiC)

Haftschicht:	ca. 20µm Si
Ausgleichsschicht:	ca. 250µ (Mg, Ti, Fe)O · $2TiO_2$
Korrosionsschutzschicht:	ca. 50µm ZrO_2

Die Beispiele VII. und VIII. veranschaulichen einen Dreischichtaufbau. Analog Beispiel V. und VI. wurden die Si-Haftschichten atmosphärisch an Luftatmosphäre aufgebracht. Durch die Erhöhung der Ausgleichsschichtdicke auf des Anosovites auf ca. 250µm konnte eine etwa 70µm dicke ZrO_2-Schicht direkt aufgespritzt werden. Radialrißausbildungen nach Auslagerung bzw. Thermoschock könnten mit diesem Schichtdickenverhältnis eingeschränkt werden. Evtl. Risse werden an der Anosovitschicht am weiteren Fortschritt gehindert. Korrosionsversuche zeigten eine dunkle Verfärbung der ZrO_2-Schutzschicht, eine Neuphasenbildung konnte nicht nachgewiesen werden. Die Cr_2O_3-Schutzschichtvariante zeigte ebenfalls keinerlei Neuphasenbildungen. Ein von der Cr_2O_3-Schicht ausgehender Rißfortschritt nach der Auslagerung bzw. nach den Thermoschockversuchen konnte ab einer Ausgleichschichtdicke von etwa 100µm bereits verhindert werden.

Patentansprüche

1. Tragkörper in Form von Rollen, Balken, Platten, Positionierstützen oder dergleichen als Ausrüstungsteil in Wärmebehandlungsöfen zur Wärmebehandlung von Metallen,
   dadurch **gekennzeichnet,** daß der Tragkörper zumindest im Kontaktbereich aus SiC besteht, wobei auf dem SiC eine thermisch gespritzte Korrosionsschutzschicht mit einer Dicke von 1 bis 300 µm aufgebracht ist.

2. Tragkörper nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem SiC-Tragkörper und der Korrosionsschutzschicht eine thermisch gespritzte Ausgleichsschicht mit einer Dicke von 1 bis 300 µm mit einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten
   $\alpha_{20\text{-}1000°C} < 6 \times 10^{-6}$ 1/K aufgebracht ist.

3. Tragkörper nach Anspruch 1 oder 2,
   dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien der Korrosionsschutzschicht ausgewählt sind aus Spinellen der allgemeinen Formel I

   $$AB_2O_4 \qquad (I)$$

   worin A ein zweiwertiges Metall aus der Gruppe Mg, Fe, Zn, Mn, Co, Ni, Cu oder Cd und
   B ein drei- oder vierwertiges Metall aus der Gruppe Al, Fe, V, Cr oder Ti ist
   und/oder Chromoxide
   und/oder Aluminiumoxide
   und/oder Titanoxide
   und/oder Zirkoniumoxid.

4. Tragkörper nach Anspruch 3,
   dadurch gekennzeichnet, daß A Magnesium und B Aluminium ist.

5. Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
   dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsschutzschicht aus 2 bis 20 Einzelschichten mit gleicher und/oder unterschiedlicher Materialzusammensetzung aufgebaut ist.

6. Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
   dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien der Ausgleichsschicht ausgewählt sind aus der Gruppe Anosovite, Pseudobrookit, Karrooit, Tialit oder eine Mischung davon und/oder Zirkoniumsilicat und/oder Mullit.

7. Tragkörper nach Anspruch 6,
   dadurch gekennzeichnet, daß das Material Tialit (Al_2TiO_5) ist.

8. Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,
   dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgleichsschicht aus 2 bis 20 Einzelschichten mit gleicher und/oder unterschiedlicher Material-Zusammensetzung aufgebaut ist.

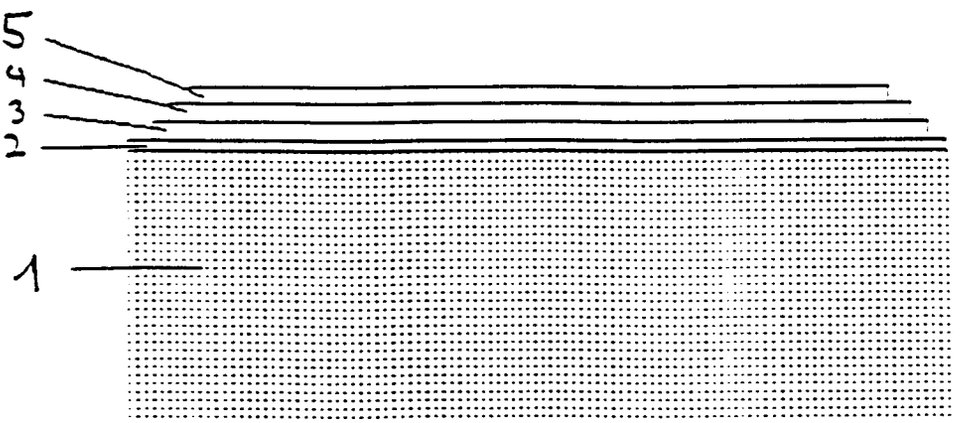
9. Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,
   dadurch gekennzeichnet, zwischen der Ausgleichsschicht und dem SiC-Tragkörper eine thermisch gespritzte Haftschicht mit einer Schichtdicke von 1 bis 50 µm aufgebracht ist.

10. Tragkörper nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, daß die Haftschicht ausgewählt ist aus Si, Ti, Ni, Cr oder Mischungen bzw. Legierungen und/oder NiCrAlY und/oder CoCrAlY und/oder NiCoCrAlY-Legierungen.

11. Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1-10,
dadurch gekennzeichnet, daß eine thermisch gespritzte Schicht auf den SiC-Tragkörper mit einer Dicke von 2 - 600 µm aufgebracht ist, deren Materialzusammensetzung sich, ausgedehnt von der SiC-Oberfläche, von den Stoffen der Ausgleichsschicht zu den Materialien der Korrosionsschutzschicht kontinuierlich ändert.

12. Verfahren zur Wärmebehandlung von Metallen in Wärmebehandlungsöfen,
dadurch gekennzeichnet, daß ein SiC-Tragkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11 eingesetzt wird.

Figur 1:



Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6102

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Week 8634, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86222225 & JP-A-61 153 227 (KAWI) 11. Juli 1986 * Zusammenfassung *	1,3,10, 12	F27D5/00 F27D3/02
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 10, no. 355 (C-388) 29. November 1986 & JP-A-61 153 227 (KAWASAKI STEEL CORP) 11. Juli 1986 * Zusammenfassung *	1,3,12	
A	DATABASE WPI Week 8630, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86194079 & JP-A-61 127 657 (NIRU) 14. Juni 1986 * Zusammenfassung *	1,3	
A	BE-A-894 731 (E.PLUMAT) * Seite 2, Zeile 14 - Zeile 19; Ansprüche * ---	1,3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) F27D
A	FR-A-2 612 511 (SHIZ) * Ansprüche; Abbildungen * ---	1,3,4	
A	US-A-2 984 473 (M.N.ORNITZ) * Ansprüche * ---	2	
A,D	DE-U-91 10 703 (HEIMSOTH KERAMISCHE ÖFEN GMBH) * Seite 5, Zeile 4 - Zeile 6 * -----	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	3. Januar 1996	Coulomb, J

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 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

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)