

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 776 985 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

04.06.1997 Patentblatt 1997/23(51) Int Cl.⁶: **C23C 4/02**(21) Anmeldenummer: **96810768.0**(22) Anmeldetag: **11.11.1996**

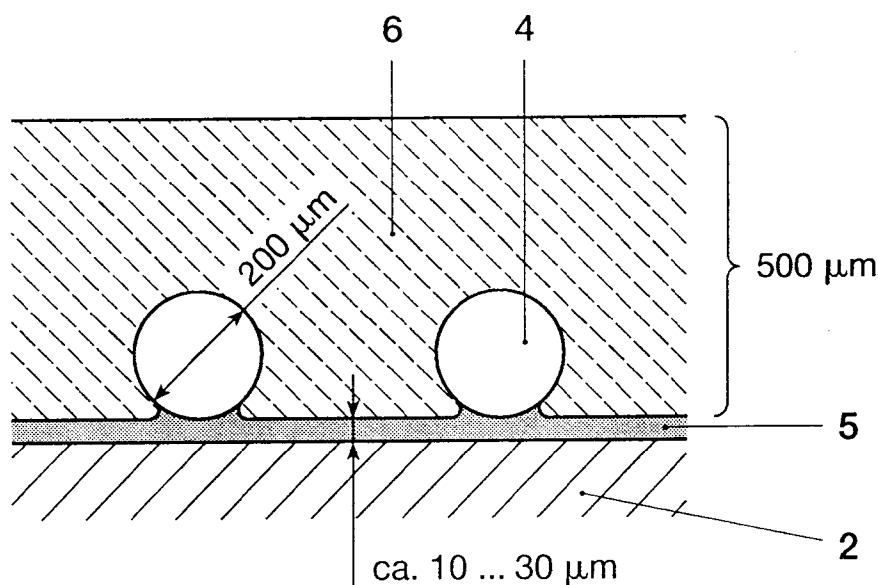
(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE(30) Priorität: **02.12.1995 DE 19545025**(71) Anmelder: **ABB RESEARCH LTD.****8050 Zürich (CH)**(72) Erfinder: **Fried, Reinhard****5415 Nussbaumen (CH)**(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al****Asea Brown Boveri AG****Immaterialgüterrecht(TEI)****Haselstrasse 16/699 I****5401 Baden (CH)**

(54) **Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für keramische Wärmedämmschichten auf metallische Bauteile**

(57) Bei einem Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallische Bauteile (1), wobei die zu beschichtende Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt gereinigt wird, so dass eine fett- und oxidfreie metallische Oberfläche vorliegt, wird in einem zweiten Verfahrensschritt ein Binder (3) auf die metallische Oberfläche des Grundmaterials (2) aufgebracht.

In einem dritten Verfahrensschritt wird auf den Binder (3) gleichmässig metallisches Haftpulver (4) und in einen vierten Verfahrensschritt gleichmässig Lotpulver (5), welches eine geringere Teilchengrösse als das Haftpulver (4) aufweist, aufgebracht. Nach Trocknung des Binders (3) erfolgt eine Wärmebehandlung zwecks Lötung. Die so erzeugten Haftschriften sind rau und bieten einen grossen Formschluss für die darauf zu spritzenden keramische Wärmedämmschichten (6).

FIG. 4

EP 0 776 985 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft ein Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (TBC) auf metallische Bauteile sowie eine nach diesem Verfahren hergestellte metallische Haftschrift.

Stand der Technik

Normalerweise lassen sich Metall und Keramik wegen der unterschiedlichen Wärmesausdehnungskoeffizienten nicht miteinander verbinden.

Bekannt ist, dass zur Lösung dieses Problems eine duktile Zwischenschicht zwischen die zu verbindenden Teile gebracht wird, welche die Differenzdehnungen bei unterschiedlichen Temperaturen elastisch-plastisch ausgleicht (vgl. W. J. Brindley, R. A. Miller: "TBcs for better engine efficiency", Nasa Lewis Research Center Cleveland, Advanced Materials & Progress 8/1989, S.29-33). Diese als Haftschriften bezeichnete Zwischenschichten werden üblicherweise mittels bekannter Flamspritzverfahren, Plasmaspritzverfahren oder Detonationsspritzverfahren aufgebracht. Sie ermöglichen eine metallurgisch-mechanische Bindung an das metallische Bauteil und eine rein mechanische Bindung der ebenfalls thermisch gespritzten Keramikschrift an die Haftschrift, wobei diese Verbindung ausgesprochen schlagempfindlich und thermoschockempfindlich ist.

Da die keramischen Wärmedämmschichten die beschichteten metallischen Bauteile vor schädlichen Wärmespannungen schützen, ist deren lückenloses Vorhandensein wichtig für eine ausreichende Lebensdauer der Bauteile. Derartig beschichtete Bauteile werden insbesondere im Gebiet der Verbrennungstechnik eingesetzt, beispielsweise für Brennkammerteile oder Gasturbinenschaufeln.

Der Nachteil der bisher erzeugten metallischen Haftschriften für keramische Wärmedämmschichten besteht darin, dass sie eine ungenügende Rauigkeit aufweisen und damit zu wenig Formschluss (Hinterschneidungen) bieten, so dass die Schichtdicke der TBC-Schichten begrenzt ist. Bekannt sind Schichtdicken von ca. 0,2 bis 0,4 mm, wobei Schichtdicken von etwa 0,3 mm am häufigsten anzutreffen sind. Sind sie dicker, so steigt die Gefahr des Abplatzens rapide an. Sind sie dünner, so lässt die Wärmedämmwirkung schnell nach. Neuere Entwicklungen gehen zwar dahin, gröbere Haftschriften (ca. 0,6 mm) zu spritzen, jedoch fehlt der nötige Formschluss.

Eine für bekannte metallische Haftschriften typische Rauigkeit (Unterschied Spitze-Tal) liegt bei etwa 30 µm. Rauher können die Schichten nicht gespritzt werden, da die Dimension der aufzuschmelzenden Pul-

verteilen je nach Beschichtungsverfahren (unterschiedliche Spritztemperaturen und Spritzgeschwindigkeiten) auf ca. 10 bis 50 µm begrenzt ist und die flüssigen Pulverteilen beim Auftreffen auf das Substrat abflachen (vgl. B. Heine: "Thermisch gespritzte Schichten", Metall, 49. Jahrgang, 1/1995, S.51-57).

Einer naheliegenden Abhilfe mittels größerem Aufrauen durch Sandstrahlen bzw. mittels Veränderung der Flamspritzparameter sind aber Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann durch Niedergeschwindigkeitsflamspritzen zwar die Schichtdicke der TBC-Keramikschrift erhöht werden, aber derartige Schichten halten keinen Thermoschock aus.

Rauhgewindedrehen oder Einfräsen von Nuten in die zu beschichtenden Oberflächen, wie von B. Heine in o.g. Artikel zur Haftungsförderung bei angestrebten Schichtdicken von grösser 1 mm angegeben werden, sind aufwendig und lassen sich bei komplizierter geometrischer Werkstückform nur schwer realisieren.

Darstellung der Erfindung

Die Erfindung versucht, all diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, eine metallische Haftschrift und ein Verfahren zur Aufbringung dieser Haftschrift für keramische Wärmedämmschichten auf einem metallischen Grundkörper zu entwickeln, mit dem es gegenüber dem bekannten Stand der Technik möglich ist, anschliessend keramische Wärmedämmschichten grösserer Dicke thermisch zu spritzen und zu befestigen. Dabei sollen die Schichten stabil haften und unempfindlich gegen Schlageinwirkung sein.

Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten auf metallische Bauteile, wobei die zu beschichtende Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt gereinigt wird, so dass eine fett- und oxidfreie metallische Oberfläche vorliegt, dadurch erreicht,

- a) dass in einem zweiten Verfahrensschritt ein Binder auf die metallische Oberfläche aufgebracht wird,
- b) dass in einem dritten Verfahrensschritt auf den Binder gleichmässig metallisches Haftpulver aufgebracht wird,
- c) dass in einem vierten Verfahrensschritt auf den Binder gleichmässig Lotpulver, welches eine geringere Teilchengrösse als das Haftpulver aufweist, aufgebracht wird, und
- d) dass nach Trocknung des Binders eine Wärmebehandlung zwecks Lötung erfolgt.

Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten auf metallische Bauteile, wobei die zu beschichtende Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt gereinigt

wird, so dass eine fett- und oxidfreie metallische Oberfläche vorliegt, und in einem zweiten Verfahrensschritt mittels Schutzgasplasmaspritzen eine oxidations- und korrosionsfeste Schicht auf der metallischen Oberfläche erzeugt wird, dadurch erreicht,

- a) dass in einem dritten Verfahrensschritt ein Binder auf die oxidations- und korrosionsfeste Schicht aufgebracht wird,
- b) dass auf den Binder gleichmässig ein grobes Haftpulver der gleichen Zusammensetzung wie die oxidations- und korrosionsfeste Schicht aufgebracht wird, und
- c) dass nach Trocknung des Binders eine Wärmebehandlung (Lösungsglühen) zwecks Bildung einer Sinterverbindung zwischen dem metallischen Bauteil und der Schicht bzw. zwischen der Schicht und dem Haftpulver erfolgt.

Die Vorteile der Erfindung bestehen u.a. darin, dass mit diesen Verfahren Haftsichten erzeugt werden, die gegenüber dem Stand der Technik sehr rauh sind. Die aufgelöteten bzw. angesinterten Metallpulverteilchen stellen dabei sehr stabile und formschlüssige Verankerungen für die aufzuspritzende TBC-Schicht dar, so dass vergleichsweise dicke, stabil haftende keramische Wärmedämmschichten erzeugt werden können.

Es ist besonders zweckmässig, wenn anstelle des zeitlich nacheinander erfolgenden Aufbringens des metallischen Haftpulvers und des Lotpulvers beide Pulver zunächst intensiv gemischt werden und danach dieses Gemisch auf die metallische Oberfläche des Grundmaterials aufgebracht wird. Dadurch wird eine gleichmässige Verteilung der Pulverteilchen erreicht und ausserdem die Verfahrenszeit verkürzt.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn nach erfolgter Lötung zusätzlich auf die Haftsicht eine dünne Schicht des Haftpulvers mittels Spritzverfahren, beispielsweise Schutzgasplasmaspritzen, aufgetragen wird. Das ergibt zwischen der groben Verankerungsmöglichkeit zusätzlich die Möglichkeit einer feinen Verzahnung, was die Haftfestigkeit von dicken TBC-Schichten unter Thermochockbedingungen weiter steigert.

Schliesslich werden mit Vorteil als Lotmaterial artgleiches Material wie das Grundmaterial und borfreie bzw. borarme Lote verwendet. Dadurch wird eine mögliche Sprödphasenbildung verringert.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl örtlich für Reparaturzwecke als auch zur Beschichtung von Neuteilen verwendet werden.

Die erfindungsgemäss hergestellte metallische Haftsicht besteht je nach angewandter Verfahrensvariante aus einer die Oberfläche des metallischen Bauteiles benetzenden Lotschicht mit darin fest verlöteten sphärisch oder spratzig ausgebildeten Haftpulverteilchen oder zusätzlich aus einer dünnen gespritzten, insbesondere schutzgasplasmagespritzten Schicht aus artgleichem Material wie die Haftpulverteilchen oder

aus einer auf die Oberfläche des metallischen Bauteiles schutzgasplasmagespritzten Schutzschicht mit an deren Oberfläche angesinterten Haftpulverteilchen. Diese metallische Haftsicht garantiert ein stabiles Haften der thermisch gespritzten keramischen Wärmedämmschichten, erlaubt grössere Schichtdicken und führt zu guten Notlaufeigenschaften.

Es ist ausserdem vorteilhaft, wenn die Höhe der Haftpulverteilchen etwa so gross ist wie die Schichtdicke der thermisch aufzuspritzenden keramischen Wärmedämmschicht. Dadurch wird die Schicht nahezu schlagunempfindlich, weil Schläge im Wesentlichen metallisch aufgefangen werden.

15 Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

Es zeigen:

- Fig. 1 eine perspektivische Darstellung einer zu beschichtenden Leitschaufel;
- Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Applizieren;
- Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Lötten;
- Fig. 4 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Flamm-spritzen der keramischen Wärmedämmschicht;
- Fig. 5 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach TBC-Beschichtung und seitlicher Druckbeanspruchung;
- Fig. 6 eine perspektivische Darstellung einer zu beschichtenden Wärmedämmplatte;
- Fig. 7 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Lötten und Flamm-spritzen der Haftsicht;
- Fig. 8 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten eines weiteren Ausführungsbeispiels (angesintertes Haftpulver);
- Fig. 9 ein Schliiffbild einer metallischen Probe mit aufgelöteter Haftsicht.

Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

50 Weg zur Ausführung der Erfindung

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von mehreren Ausführungsbeispielen und der Figuren 1 bis 9 näher erläutert.

In Fig. 1 ist eine Leitschaufel einer Gasturbine als Beispiel für ein zu beschichtendes metallisches Bauteil 1 dargestellt. Sie besteht aus dem metallischen Grund-

material (Substrat) 2, in diesem Falle aus der Legierung IN 939 der folgenden chemischen Zusammensetzung: Bal. Ni; 22,5% Cr; 19,0% Co; 2,0% W; 1,0% Nb; 1,4% Ta; 3,7% Ti; 1,9% Al; 0,1 Zr; 0,01 B; 0,15 C. Die Schaufel ist auf den gasführenden Flächen mit einer Korrosions- und Oxidationsschicht versehen (MCrAlY, z.B. SV201473: Bal. Ni; 25% Cr; 5% Al; 2,5% Si; 0,5% Y; 1% Ta). Ausserdem ist diese Schaufel auf der Eintrittskante, der Druckseite des Blattes und auf den Kanalwänden mit einer ca. 0,3 mm dicken keramischen Wärmedämmschicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid folgender Zusammensetzung beschichtet: Bal. ZrO_2 incl 2,5% HfO_2 ; 7-9% Y_2O_3 ; <3% andere.

Nach einer Betriebszeit von 25 000 Stunden kommt die Gasturbinenleitschaufel zur Rekonditionierung. Dabei wird festgestellt, dass durch thermische Überbeanspruchung und Erosion an der Eintrittskante des Blattes und auf der Kanalwand die Wärmedämmschicht nicht mehr vorhanden ist (vgl. schraffierte Bereiche in Fig. 1). Da die Schaufel keine weiteren Schäden aufweist, wird aus Kostengründen keine totale Neubeschichtung, sondern eine partielle Reparatur der Wärmedämmschicht angestrebt. Auf Grund dessen, dass an den oben beschriebenen Stellen systematisch ein besonders starker Angriff der TBC erfolgt, sollte die TBC-Schicht nicht nur in gleicher Stärke, sondern möglichst dicker ausgeführt werden.

Das gelingt mit dem erfindungsgemässen Verfahren, bei dem die keramische Schicht flexibler an das metallische Substrat 2 gebunden wird durch Gradieren des Übergangs Metall-Keramik unter Verwendung einer speziellen Haftschrift.

Zunächst wird die Schaufel 1 im Wasserdampfstrahl von grobem Schmutz (Verbrennungsrückstände) gereinigt. Danach werden noch anhaftende Ablagerungen mittels weichem Sandstrahlen, (z.B. feines Aluminiumpulver, 2 bar Strahldruck, 20 cm Abstand) entfernt. Dabei darf die noch intakte keramische Wärmedämmschicht nicht abgetragen werden.

Nun werden die nicht zu beschichtenden Schaufelteile abgedeckt, beispielsweise mit einer Blechschablone, und die zu beschichtenden Flächen werden blankgestrahlt (z.B. feines Siliziumcarbid, Strahldruck 4 bar, Abstand 40 mm), so dass jegliche TBC-Reste und eventuelle Oxide entfernt werden.

Die so gereinigten, metallischen, sauberen, fett- und oxidfreien Oberflächen werden nun mit Hilfe eines Pinsels, Tupfers oder Sprayers dünn mit einem für die Lotpastenherstellung üblichen organischen Binder 3, sogenanntem Zement, beschichtet. Danach wird Haftpulver 4 des Typs NiAl95/5 mit einer Teilchengrösse im Bereich von 100 bis 200 μm über die mit dem Binder 3 befeuchteten Stellen gestreut, bis etwa alle 0,5 mm solche Haftpulverteilchen 4 zu liegen kommen. Danach wird in gleicher Weise das viel feinere Lotpulver 5 (Teilchendurchmesser ca. 10-30 μm) gestreut. Als Lotmaterial wird die Legierung NB 150 (Bal. Ni; 15% Cr; 3,5% B; 0,1% C) mit einem Schmelzpunkt von 1055°C und

einem Lötbereich von 1065 bis 1200°C verwendet. Vorteilhaft sind dabei etwa gewichtsmässig gleichgrosse Mengen von Haftpulver 4 und Lotpulver 5. Aber selbstverständlich können auch andere Mengenverhältnisse gewählt werden. Dabei ist die Packungsdichte der Teilchen nicht von ausschlaggebender Bedeutung, denn es sind dichte Packungen geeignet, aber auch weniger dichte Packungen sind schon ausreichend.

Der Binder 3 trocknet nach kurzer Zeit (ca. 15 min) und hält das Haftpulver 4 und das Lot 5 fest auf dem Substrat 2. Fig. 2 zeigt schematisch einen Querschnitt der verschiedenen Schichten nach dem Applizieren.

Die so beschichtete Fläche kann nun horizontal, senkrecht oder über Kopf in den Lötöfen gebracht werden. Das Lot 5 und das Haftpulver 4 bleiben an ihrem applizierten Platz, bis das Lot aufgeschmolzen ist und die Substratoberfläche und die Oberfläche der Haftpulverteilchen benetzt und verlötet hat. Die Lötung erfolgt in einem Hochvakuumofen bei 5×10^{-6} mbar, 1080°C und einer Haltezeit von 15 min.

Fig. 3 zeigt schematisch einen Querschnitt der verschiedenen Schichten nach dem Lötvorgang. Das Lot 5 hat die zu reparierende Fläche gänzlich benetzt und die Haftpulverteilchen 4 sind fest verlötet. Die Oberfläche sieht metallisch matt silbrig glänzend aus. Die Diffusionszone ist wegen der kurzen Lötzeit und der relativ niedrigen Löttemperatur nur sehr klein.

Nach dem Aufbringen der erfindungsgemässen metallischen Haftschrift wird die Schaufel wiederum mit einer Schablone abgedeckt und mit einer 0,5 mm dicken keramischen Wärmedämmschicht 6, hier aus Calcium-stabilisiertem Zirkonoxid (MetaCeram 28085), wobei das Zirkonoxid mittels bekanntem Flammsspritzverfahren aufgebracht wird, versehen.

Fig. 4 zeigt schematisch den Schichtaufbau nach dem Flammsspritzverfahren.

Die Befestigung des Zirkonoxides lässt sich in etwa mit einer Druckknopftechnik vergleichen. Das Zirkonoxid weist einen starken Formschluss und viele Hinterschneidungen auf im Gegensatz zu bisher üblichen Haftgeometrien, welche bestenfalls nur einen kleinen Formschluss aufweisen. Damit ist die Verankerung der Zirkonoxid(TBC)-Schicht auf dem Bauteil sehr stabil. Für das Aufspritzen der TBC-Schichten auf die erfindungsgemässen Haftschriften ist somit neben dem Plasmaspritzen und dem Detonationsflammspritzen wie oben beschrieben auch das Flammsspritzen geeignet. Letzteres hat den Vorteil, dass dafür transportable Beschichtungsgeräte eingesetzt werden können.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht in der hohen Thermoschockunempfindlichkeit der Schichten. Das gemäss o.b. Verfahren beschichtete metallische Bauteil 1 wurde anschliessend in einem Heissgasstrom thermozykliert (Aufheizen mit etwa 50 Grad/min Gas-temperatur, 2 min Halten bei 1000°C, Abkühlen mit 100 Grad/s Gastemperatur auf 500°C). Selbst nach 70 Zyklen ist noch keine Ablösung der Schicht aufgetreten.

Ein anderer Vorteil besteht in den hervorragenden

Notlaufeigenschaften der auf die erfindungsgemässe Haftschrift thermisch gespritzten TBC-Schichten. Bei Schlag- bzw. seitlicher Druckbeanspruchung platzt die keramische Schicht 6, also in diesem Falle das Zirkonoxid, nur oberhalb des Haftpulvers 4 ab. Zwischen den Haftpulverteilchen 4 fällt die TBC-Schicht 6 aufgrund des grossen Formschlusses nicht heraus, so dass die keramische Wärmedämmschicht 6 mindestens in der Dicke der Haftpulverteilchen 4 (ca. 200 µm) erhalten bleibt. Dies ist schematisch in Fig. 5 dargestellt. Dieses Ergebnis berechtigt zu der Annahme, dass sowohl die Eintrittskante als auch die Kanalwand der reparierten Leitschaukel dem Abtrag der Wärmedämmschicht länger widerstehen kann als die dünnere und weniger verankerte originale Wärmedämmschicht. Mit diesem Ausführungsbeispiel ist die prinzipielle Eignung der grob gelöteten Haftschriften für die Aufbringung thermisch gespritzter Wärmedämmschichten nachgewiesen. Bei der Verwendung der miteinander kombinierten Materialien ist darauf zu achten, dass die Oxidations- und Korrosionsfestigkeit von Haftpulver, Lot und Haftschrift möglichst grösser sind als die entsprechenden Werte des Grundmaterials.

In den Fig. 6 und 7 ist ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung dargestellt. Fig. 6 zeigt in einer perspektivischen Darstellung eine Wärmedämmplatte zur Heissgasführung, die im Neuzustand mit einer möglichst dicken thermisch gespritzten Wärmedämmschicht versehen werden soll. Die Wärmedämmplatte besteht aus der Legierung MAR M 247, die folgende chemische Zusammensetzung aufweist: Bal. Ni; 8,2-8,6% Cr; 9,7-10,3% Co; 0,6-0,8% Mo; 9,8-10,2% W; 2,9-3,1% Ta; 5,4-5,6% Al; 0,8-1,2% Ti; 1,0-1,6% Hf; 0,14-0,16% C).

Zunächst wird das zu beschichtende metallische Bauteil 1 mit relativ groben Siliziumcarbid (Partikeldurchmesser <200 µm) oxidfrei und rauh gestrahlt (10 bis 30 µm). Danach wird die zu beschichtende Oberfläche beispielsweise mit einem Pinsel dünn mit organischem Binder 3 bestrichen. Unter einer Rieselvorrichtung für grobes sphärisches Haftpulver 4 (SV 20 14 73 mit folgender chemischer Zusammensetzung: Bal. Ni; 25% Cr; 5% Al; 2,5% Si; 0,5% Y; 1% Ta) mit einem Korndurchmesser von 150 bis 300 µm wird die zu beschichtende Platte 1 hin- und herbewegt, bis auf der Klebeschicht eine gleichmässige Verteilung des hoch korrosionsfesten Haftpulvers 4 stattgefunden hat. Im Mittel sollten die einzelnen Pulverteilchen 0,3 bis 0,6 mm Abstand voneinander haben. Durch elektrostatische Aufladung ist es möglich, dass mehrere der Haftpulverteilchen 4 aneinander zu liegen kommen, was aber für ihre Funktion keinen Nachteil hat. Als Lot wird Amdry Alloy DF 5, welches zusätzlich zum hohen Cr-Gehalt einen hohen Al-Gehalt bei etwas reduziertem B-Gehalt aufweist, gewählt. Die genaue Zusammensetzung ist folgende: Bal. Ni; 13% Cr; 3% Ta; 4% Al; 2,7% B; 0,02% Y. Das Lot 5 wird ebenfalls mittels einer geeigneten Rieselvorrichtung gleichmässig auf die zu lötfende Fläche aufgebracht. Es ist auch möglich, Haftpulver 4 und Lot

5 zu mischen und dann das Gemisch in einem Verfahrensschritt auf die mit dem Zement-Binder 3 eingestrichene Fläche aufzustreuen.

Die Lötung erfolgt im Hochvakuumofen bei 1100°C und 15 min Haltezeit. Vor dem anschliessenden Luftplasmaspritzen der Wärmedämmschicht 6 wird mittels Schutzgasplasmaspritzen eine dünne Schicht 7 (ca. 50 µm) SV 20 14 73 aufgetragen. Das ergibt neben der groben Verankerungsmöglichkeit (wie im Ausführungsbeispiel 1) noch zusätzlich eine feine Verzahnung, was die Haftfestigkeit von dicken TBC-Schichten im Thermochock weiter steigert.

Fig. 7 zeigt schematisch die Ausbildung dieser Schichten.

Anschliessend wird mittels bekanntem Luftplasmaspritzverfahren eine 1,5 mm dicke Yttrium-stabilisierte Zirkonoxidschicht als TBC-Schicht 6 gespritzt.

Das so beschichtete Bauteil erwies sich bei einem Thermochocktest im Sandbett (1000°C auf Raumtemperatur) als thermochockfest.

Nach längerer Betriebszeit ist zwar die Lotschicht zwischen den grossen Haftpulverkörnern etwas wegkorrodiert, aber der Korrosionsangriff kann den tragenden Teil des Lothalses nicht nennenswert reduzieren.

In einem dritten Ausführungsbeispiel soll eine gekühlte Leitschaukel, die aus dem Material CM 247 LC DS (chemische Zusammensetzung: Ba. Ni; 8,1% Cr; 9,2% Co; 0,5% Mo; 9,5% W; 3,2% Ta; 0,7% Ti; 5,6% Al; 0,01% Zr; 0,01% B; 0,07% C; 1,4% Hf) besteht, im Neuzustand mit einer 0,7 bis 0,8 mm dicken TBC-Schicht versehen werden.

Dazu wird die Schaukel im ganzen Kanalbereich mittels Schutzgasplasmaspritzen mit dem Pulver Pro-Xon 21031 (Legierung auf Nickelbasis) etwa 0,2 mm dick beschichtet (sauerstoffarm gespritzt). Dieses Pulver weist wegen seines hohen Aluminiumgehaltes und Chromgehaltes eine hervorragende Oxidations- und Korrosionsfestigkeit auf. Danach wird auf dieser rauh gespritzten Oxidations- und Korrosionsschutzschicht 8 eine dünne Schicht Binder 3 aufgetragen. Darauf wird ein grobes Haftpulver 4 mit einem Teilchendurchmesser von etwa 100 bis 200 µm der gleichen Zusammensetzung gestreut. Die Beschichtung erfolgt dann im Hochvakuumofen bei Lösungsglühbedingungen für CM 247 LS DS (mehrere Stunden bei 1220 bis 1250°C). Dabei entsteht eine definierte metallurgische Bindung (Sinterverbindung 9) der Oxidations- und Korrosionsschutzschicht 8 am Grundmaterial 1. Die Schicht 8 verdichtet sich weiter und die groben Haftpulverteilchen 4 werden durch eine stabile Sinterbildung 9 auf der Schicht 8, die nunmehr gleichzeitig eine Schutz- und Haftschrift ist, gebunden.

Fig. 8 verdeutlicht dies in einer schematischen Darstellung der einzelnen Schichten.

Danach werden die Profilsaugseite und die Bereiche der Kühlluftbohrungen der Leitschaukel abgedeckt. Die Druckseite und die Kanalwände, die mit Haftpulver 4 belegt sind, werden nun mittels bekanntem

Flammspritzsystem CastoDyn DS 8000 mit MetaCeram 28085 (Zirkonoxid/Calcium-stabilisiert) ca. 0,8 bis 0,7 mm dick beschichtet.

Selbst nach 1000 Thermozyklen im Fließbett (Bedingungen: 1000°C/RT/1000°C, Zykluszeit: 6min) konnte keine Beschädigung der Beschichtung festgestellt werden.

In einem vierten Ausführungsbeispiel soll ebenfalls eine gekühlte Leitschaufel aus CM 247 LC DS mit einer Wärmedämmschicht versehen werden. Als Lot 5 für die Befestigung der groben Haftpulverteilchen 4 aus Pro-Xon 21031 wird ein artgleiches Pulver CM 247 mit einem Zusatz von 6 % Cr; 3% Si; 2% Al und 0,5% B verwendet. Der Auftrag erfolgt wie bereits oben beschrieben, d.h. auf die dünne Zement-Binder-Schicht 3 wird das etwa 150 bis 200 µm grosse Haftpulver 4 gestreut und darauf in reichlicher Menge das Lotpulver 5. Anschließend wird die Schaufel einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der das Grundmaterial 2 lösungsgelüht und das Lot 5 teilweise aufgeschmolzen wird. Dabei geht sowohl die γ -Lösung im Grundmaterial 2 vor sich als auch die feine γ -Bildung in der Lötsschicht, die in diesem Ausführungsbeispiel dicker aufgetragen wird und eine etwa 65 µm dicke Korrosions- und Oxidations-schicht bildet. Auf diese so vorbereitete Schaufeloberfläche an der Profildruckseite und den Kanalwänden wird nun mittels bekanntem Luftplasmaspritzverfahren eine ca. 0,5 bis 0,6 mm dicke Y-stabilisierte Zirkonoxid-Wärmedämmschicht aufgebracht.

Thermoschocktests ergaben, dass die so befestigte Wärmedämmschicht einer konventionell hergestellten Schicht überlegen ist. Selbst wenn aus unterschiedlichen Gründen ein Stück der TBC-Schicht wegplatzt, bleibt zwischen den Haftpulverteilchen diese Schicht erhalten und garantiert somit gute Notlaufeigenschaften. Platzt dagegen bei konventionell beschichteten Schaufeln die TBC-Schicht ab, so verbleiben auf dem Substrat nur minimale Reste, die auf keinen Fall eine wärmedämmende Eigenschaft aufweisen. Ausserdem hat sich in diesem Beispiel gezeigt, dass es günstig ist, borfreie bzw. fast borfreie Lote zu verwenden, da die Sprödphasenbildung mit W-Boriden kaum möglich ist.

Fig. 9 zeigt abschliessend ein Schliffbild eines mit der erfindungsgemässen Haftschicht beschichteten Plättchens. Das Grundmaterial 2 ist MAR M 247, als Lot 5 wurde NB 150 verwendet und die Haftpulverteilchen 4 bestehen aus NiAl95/5.

Bezugszeichenliste

- 1 zu beschichtendes metallisches Bauteil
- 2 metallisches Grundmaterial (Substrat)
- 3 organischer Binder
- 4 Haftpulver
- 5 Lot
- 6 keramische Schicht (TBC)
- 7 schutzgasplasmagespritzte Haftpulverschicht
- 8 Oxidations- und Korrosionsschutzschicht

9 Sinterbildung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschicht für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallische Bauteile (1), wobei die zu beschichtende Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt gereinigt wird, so dass eine fett- und oxidfreie metallische Oberfläche vorliegt, dadurch gekennzeichnet,

a) dass in einem zweiten Verfahrensschritt ein Binder (3) auf die metallische Oberfläche des Grundmaterials (2) aufgebracht wird,

b) dass in einem dritten Verfahrensschritt auf den Binder (3) gleichmässig metallisches Haftpulver (4) aufgebracht wird,

c) dass in einem vierten Verfahrensschritt auf den Binder (3) gleichmässig Lotpulver (5), welches eine geringere Teilchengrösse als das Haftpulver (4) aufweist, aufgebracht wird, und

d) dass nach Trocknung des Binders (3) eine Wärmebehandlung zwecks Lötung erfolgt.

2. Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschicht für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallische Bauteile (1), wobei die zu beschichtende Oberfläche in einem ersten Verfahrensschritt gereinigt wird, so dass eine fett- und oxidfreie metallische Oberfläche vorliegt, und in einem zweiten Verfahrensschritt mittels Schutzgasplasmagespritzten eine oxidations- und korrosionsfeste Schicht (8) auf der metallischen Oberfläche erzeugt wird, dadurch gekennzeichnet,

a) dass in einem dritten Verfahrensschritt ein Binder (3) auf die oxidations- und korrosionsfeste Schicht (8) aufgebracht wird,

b) dass auf den Binder (3) gleichmässig ein grobes Haftpulver (4) der gleichen Zusammensetzung wie die oxidations- und korrosionsfeste Schicht (8) aufgebracht wird,

c) dass nach Trocknung des Binders (3) eine Wärmebehandlung (Lösungsglühen) zwecks Bildung einer Sinterverbindung (9) zwischen dem metallischen Bauteil (1) und der Schicht (8) bzw. zwischen der Schicht (8) und dem Haftpulver (4) erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das metallische Haftpulver (4) und das

Lotpulver (5) intensiv gemischt und danach dieses Gemisch auf die metallische Oberfläche des Grundmaterials (2) aufgebracht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass gewichtsmässig ein Mengenverhältnis von Haftpulver (4) zu Lotpulver (5) von 1:1 verwendet wird. 5
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach erfolgter Lötung auf die Haftschrift eine dünne Schicht (7) des Haftpulvers (4) mittels Spritzverfahren, vorzugsweise Schutzgasplasmaspritzen, aufgetragen wird. 10
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lotmaterial (5) artgleiches Material wie das Grundmaterial (2) verwendet wird. 15
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass borfreie bzw. borarme Lote (5) verwendet werden. 20
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren für örtlich begrenzte Reparaturzwecke angewendet wird. 25
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren für die Beschichtung von Neuteilen angewendet wird. 30
10. Metallische Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallischen Bauteilen (1), welche mit einem Verfahren nach Anspruch 1 hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftschrift aus einer die Oberfläche des metallischen Bauteiles (1) benetzenden Lotschicht (5) mit darin fest verlöteten sphärisch oder spratzig ausgebildeten Haftpulverteilchen (4) besteht. 35
40
11. Metallische Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallischen Bauteilen (1), welche mit einem Verfahren nach Anspruch 5 hergestellt werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftschrift aus einer die Oberfläche des metallischen Bauteiles (1) benetzenden Lotschicht (5) mit darin fest verlöteten sphärisch oder spratzig ausgebildeten Haftpulverteilchen (4) sowie einer dünnen gespritzten, vorzugsweise schutzgasplasmagespritzten Schicht (7) aus artgleichem Material wie die Haftpulverteilchen (4) besteht. 45
50
12. Metallische Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallischen Bauteilen (1), welche mit einem Verfahren nach Anspruch 2 hergestellt werden, dadurch ge- 55

kennzeichnet, dass die Haftschrift aus einer auf die Oberfläche des metallischen Bauteiles (1) schutzgasplasmagespritzten Schutzschicht (8) mit an deren Oberfläche angesinterten Haftpulverteilchen (4) besteht.

13. Metallische Haftschrift nach Anspruch 10 oder 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Höhe der Haftpulverteilchen (4) der Schichtdicke der thermisch aufzuspritzenden keramischen Wärmedämmschicht (6) entspricht.

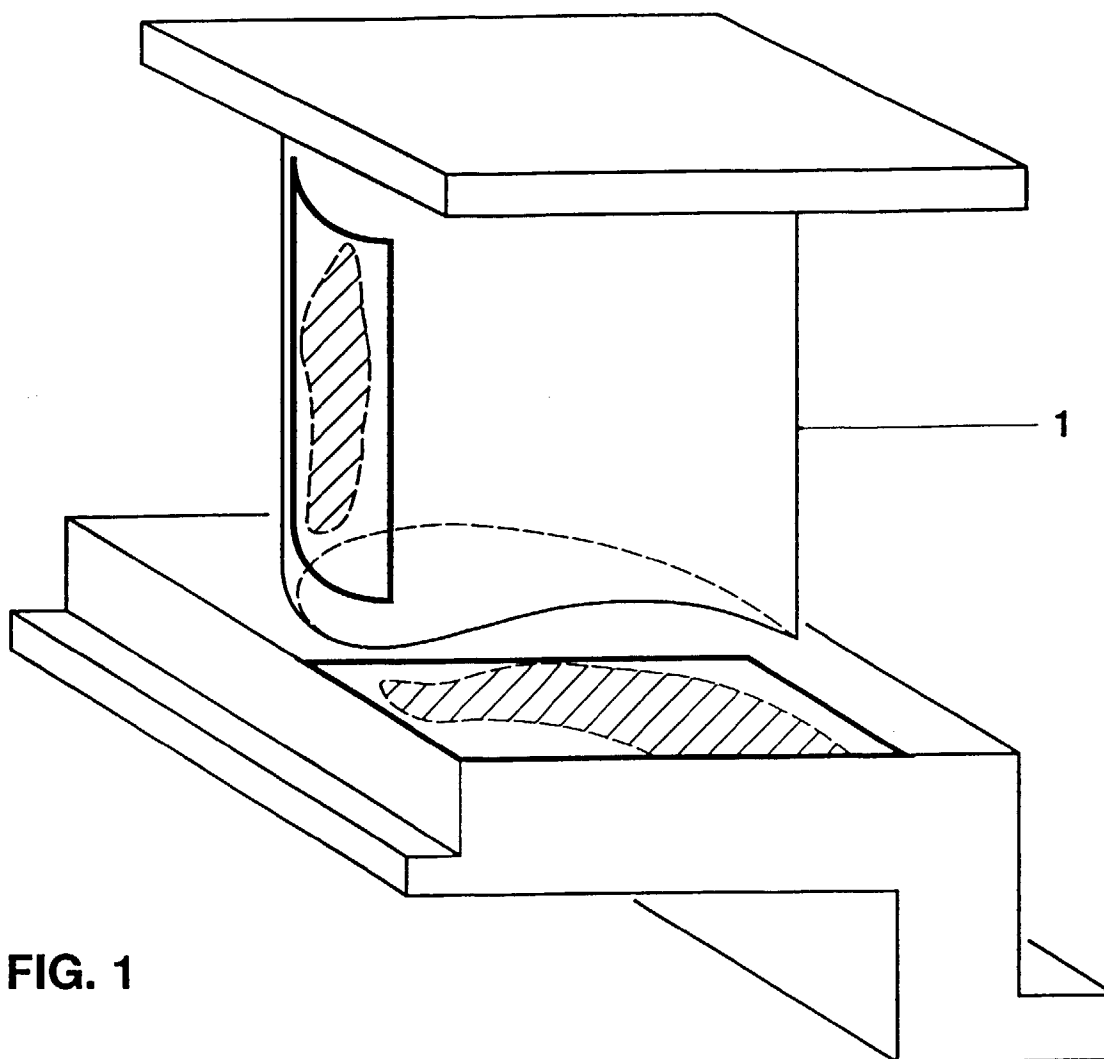


FIG. 1

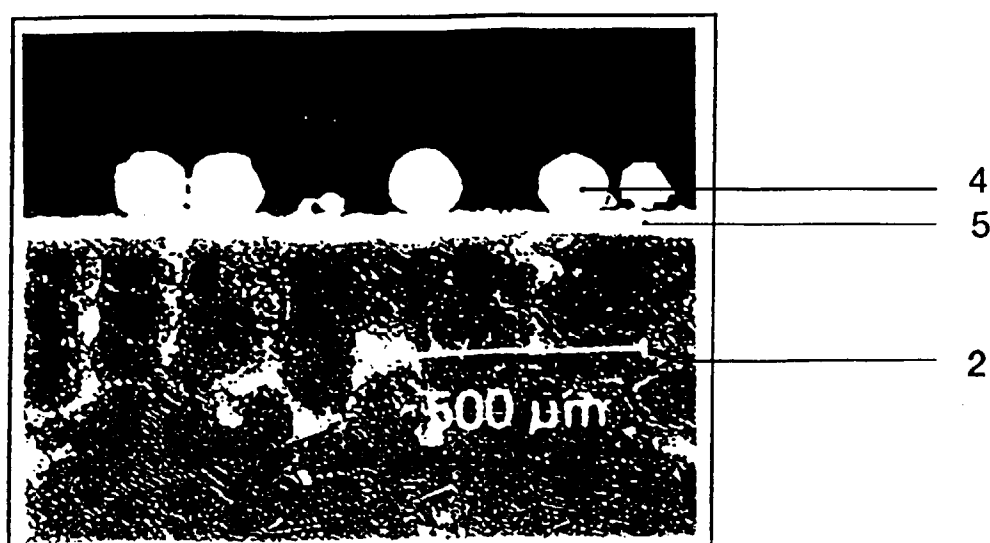


FIG. 9

FIG. 2

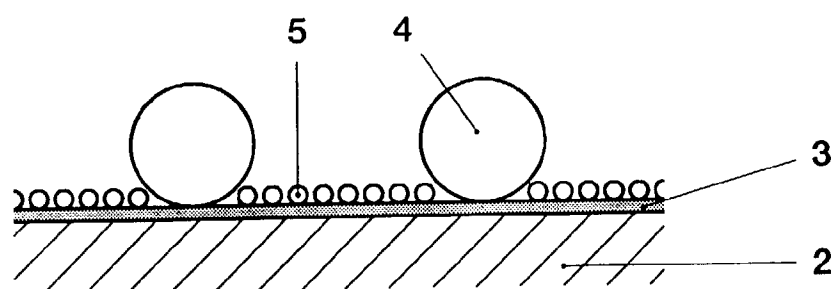


FIG. 3

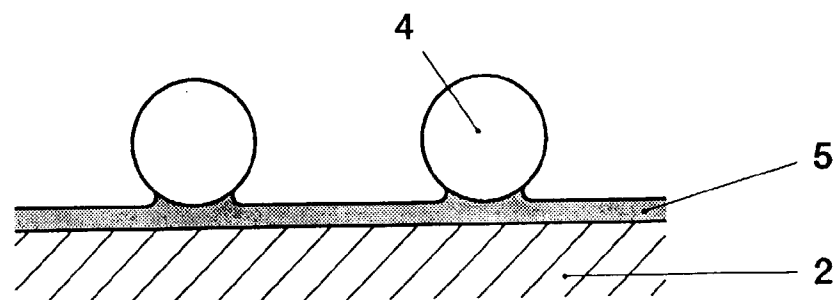


FIG. 4

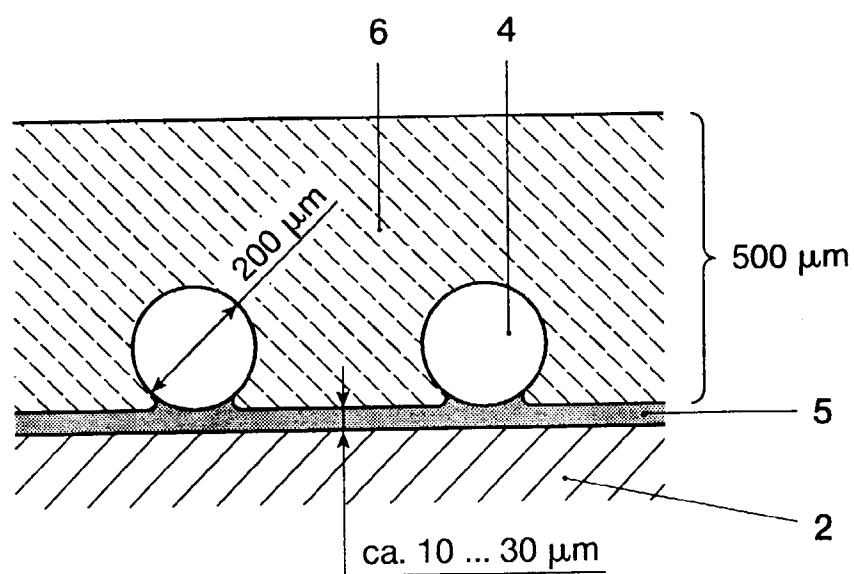


FIG. 5

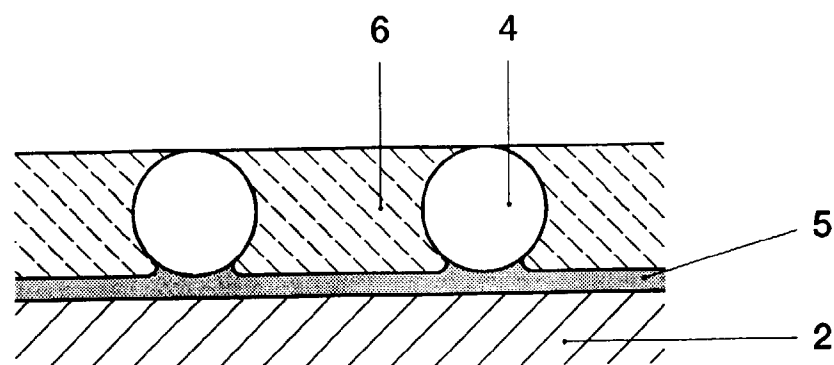


FIG. 6

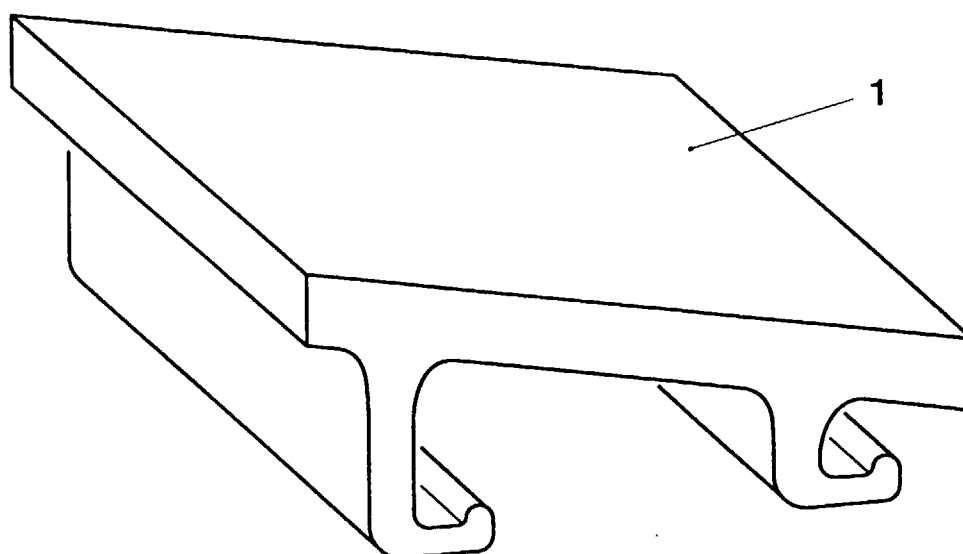


FIG. 7

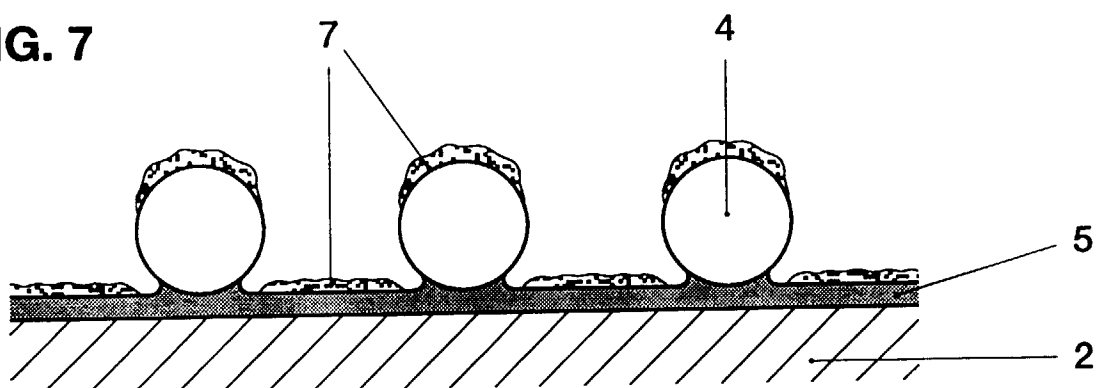
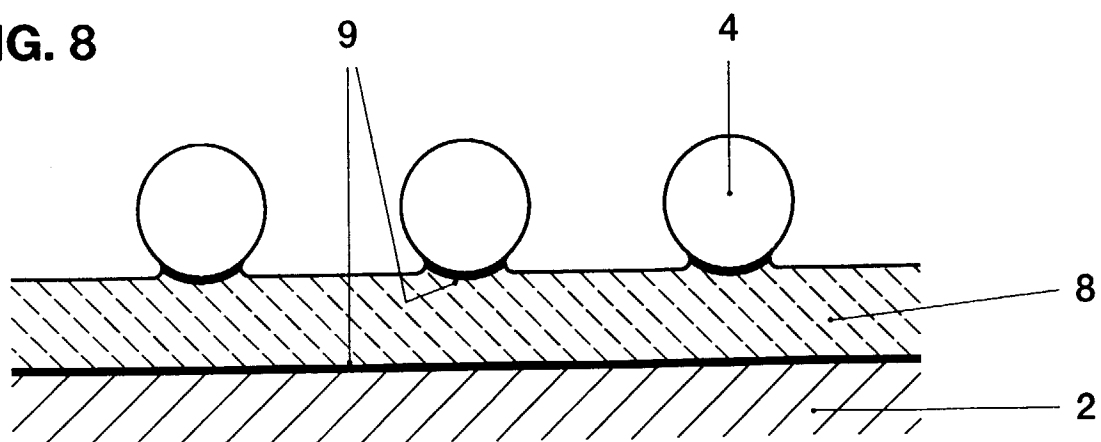


FIG. 8





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 81 0768

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	REVUE DE METALLURGIE, Bd. 90, Nr. 12, Dezember 1993, PARIS, FR, Seiten 1673-1680, XP000425777 N. MESRATI: "role du zinc et de l'argent sur l'adhérence de zircone projetée sur un alliage aluminium-silicium 12%." * Seite 1674 - Seite 1675 *	1,3,10	C23C4/02
A	WO 84 01727 A (SERMATECH INTERNATIONAL) * Ansprüche 1-33 *	1,10	
A	GB 971 981 A (THE HAVILLAND AIRCRAFT COMPANY) * Ansprüche 1-33 *	1,10	
A	DE 21 62 699 A (DAIMLER-BENZ) * Ansprüche 1-3 *	1,2	
A	US 4 095 005 A (KATSUHIRO KISHIDA)		
A	FR 1 379 044 A (L. DESMARQUEST)		
A	DE 20 22 803 A (CASTOLIN)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		12.März 1997	
		Prüfer	
		Elsen, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>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</p>			
<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p>			
<p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 150 (03.82 (P/MC00))