

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 776 985 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.12.2001 Patentblatt 2001/51

(51) Int Cl.7: **C23C 4/02**

(21) Anmeldenummer: **96810768.0**

(22) Anmeldetag: **11.11.1996**

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

Method for applying a metallic adhesion layers for ceramic insulating layer on metallic articles

Procédé de disposition d'une couche métallique d'adhérence pour des couches isolantes sur articles
métalliques

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

(30) Priorität: **02.12.1995 DE 19545025**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.1997 Patentblatt 1997/23

(73) Patentinhaber: **ALSTOM (Schweiz) AG
5400 Baden (CH)**

(72) Erfinder: **Fried, Reinhard
5415 Nussbaumen (CH)**

(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al
ALSTOM (Schweiz) AG, Intellectual Property
CHSP, Haselstrasse 16/699, 5. Stock
5401 Baden (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:
**WO-A-84/01727 DE-A- 2 022 803
DE-A- 2 162 699 FR-A- 1 379 044
GB-A- 971 981 US-A- 4 095 005**

- **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'adherence de zircone projetee sur
un alliage aluminium-silicium 12%."**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 776 985 B1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Werkstofftechnik. Sie betrifft ein Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift für anschliessend auf diese Haftschrift aufzubringende thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (TBC) auf metallische Bauteile sowie eine nach diesem Verfahren hergestellte metallische Haftschrift.

Stand der Technik

[0002] Normalerweise lassen sich Metall und Keramik wegen der unterschiedlichen Wärmesausdehnungskoeffizienten nicht miteinander verbinden.

[0003] 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 Flammsspritzverfahren, 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 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 Pulverteilchen je nach Beschichtungsverfahren (unterschiedliche Spritztemperaturen und Spritzgeschwindigkeiten) auf ca. 10 bis 50 µm begrenzt ist und die flüssigen Pulverteilchen beim Auftreffen auf das Substrat abflachen (vgl. B. Heine: "Thermisch gespritzte Schichten", Metall, 49. Jahrgang, 1/1995, S.51-57).

[0007] Einer naheliegenden Abhilfe mittels größerem Aufrauen durch Sandstrahlen bzw. mittels Veränderung der Flammsspritzparameter sind aber Grenzen gesetzt. Beispielsweise kann durch Niedergeschwindigkeitsflammspritzen zwar die Schichtdicke der TBC-Keramikschrift erhöht werden, aber derartige Schichten halten keinen Thermoschock aus.

[0008] 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

[0009] 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.

[0010] Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift mit Formschluss und Hinterschneidungen für anschliessend auf diese Haftschrift aufzubringende 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 und Lotpulver, welches eine geringere Teilchengrösse als das Haftpulver aufweist, aufgebracht werden, und

c) dass nach Trocknung des Binders eine Wärmebehandlung zwecks Lötung erfolgt.

[0011] Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschrift mit

Formschluss und Hinterschneidungen für anschliessend auf diese Haftschrift aufzubringende 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 Schutzgasplasmastrahlen 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.

[0012] Die Vorteile der Erfindung bestehen u.a. darin, dass mit diesen Verfahren Haftschriften erzeugt werden, die gegenüber dem Stand der Technik sehr rau 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.

[0013] 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.

[0014] Ferner ist es vorteilhaft, wenn nach erfolgter Lötung zusätzlich auf die Haftschrift eine dünne Schicht des Haftpulvers mittels Spritzverfahren, beispielsweise Schutzgasplasmastrahlen, aufgetragen wird. Das ergibt zwischen der groben Verankerungsmöglichkeit zusätzlich die Möglichkeit einer feinen Verzahnung, was die Haftfestigkeit von dicken TBC-Schichten unter Thermoschockbedingungen weiter steigert.

[0015] Schliesslich werden mit Vorteil als Lotmaterial artgleiches Material wie das Grundmaterial und borfreie bzw. borarme Lote verwendet. Dadurch wird eine mögliche Sprödphasenbildung verringert.

[0016] Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl örtlich für Reperaturzwecke als auch zur Beschichtung von Neuteilen verwendet werden.

[0017] Die erfindungsgemäss hergestellte metalli-

sche Haftschrift 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 Schutzgasplasmastrahlen gespritzten Schicht aus artgleichem Material wie die Haftpulverteilchen oder aus einer auf die Oberfläche des metallischen Bauteiles Schutzgasplasmastrahlen gespritzten Schutzschicht mit an deren Oberfläche angesinterten Haftpulverteilchen. Diese metallische Haftschrift garantiert ein stabiles Haften der thermisch gespritzten keramischen Wärmedämmschichten, erlaubt grössere Schichtdicken und führt zu guten Notlaufeigenschaften.

[0018] 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.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0019] In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt.

[0020] Es zeigen:

- Fig. 1 eine perspektivische Darstellung einer zu beschichtenden Leitschaukel;
- Fig. 2 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Applizieren;
- Fig. 3 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Löten;
- Fig. 4 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten nach dem Flammstrahlen 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 Löten und Flammstrahlen der Haftschrift;
- Fig. 8 einen schematischen Querschnitt durch die verschiedenen Schichten eines weiteren Ausführungsbeispiels (angesintertes Haftpulver);
- Fig. 9 ein Schliffbild einer metallischen Probe mit aufgelöteter Haftschrift.

[0021] Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

[0022] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von mehreren Ausführungsbeispielen und der Figuren 1 bis 9 näher erläutert.

[0023] In Fig. 1 ist eine Leitschaufel einer Gasturbine als Beispiel für ein zu beschichtendes metallisches Bauteil 1 dargestellt. Sie besteht aus dem metallischen Grundmaterial (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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 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.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 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.

[0032] 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.

[0033] Fig. 4 zeigt schematisch den Schichtaufbau nach dem Flammsspritzverfahren.

[0034] 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.

[0035] 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 Gastemperatur, 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.

[0036] 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 Haftpulverteilen 4 fällt die TBC-Schicht 6 aufgrund des grossen Formschlusses nicht heraus, so dass die keramische Wärmedämmschicht 6 mindestens in der Dicke der Haftpulverteile 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 Leitschaufel 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.

[0037] 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).

[0038] 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 Pulverteile 0,3 bis 0,6 mm Abstand voneinander haben. Durch elektrostatische Aufladung ist es möglich, dass mehrere der Haftpulverteile

chen 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.

[0039] 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 Thermoschock weiter steigert.

[0040] Fig. 7 zeigt schematisch die Ausbildung dieser Schichten.

[0041] Anschliessend wird mittels bekanntem Luftplasmaspritzverfahren eine 1,5 mm dicke Yttrium-stabilisierte Zirkonoxidschicht als TBC-Schicht 6 gespritzt.

[0042] Das so beschichtete Bauteil erwies sich bei einem Thermoschocktest im Sandbett (1000°C auf Raumtemperatur) als thermoschockfest.

[0043] 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.

[0044] In einem dritten Ausführungsbeispiel soll eine gekühlte Leitschaufel, 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.

[0045] Dazu wird die Schaufel im ganzen Kanalbereich mittels Schutzgasplasmaspritzen mit dem Pulver ProXon 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 Haftschiicht ist, gebunden.

[0046] Fig. 8 verdeutlicht dies in einer schematischen Darstellung der einzelnen Schichten.

[0047] Danach werden die Profilsaugseite und die Bereiche der Kühlluftbohrungen der Leitschaufel abgedeckt. Die Druckseite und die Kanalwände, die mit Haftschiichtpulver 4 belegt sind, werden nun mittels bekanntem Flamspritzen CastoDyn DS 8000 mit MetaCeram 28085 (Zirkonoxid/Calcium-stabilisiert) ca. 0,8 bis 0,7 mm dick beschichtet.

[0048] Selbst nach 1000 Thermozyklen im Flie遑bett (Bedingungen: 1000°C/RT/1000°C, Zykluszeit: 6min) konnte keine Beschädigung der Beschichtung festgestellt werden.

[0049] In einem vierten Ausführungsbeispiel soll ebenfalls eine gekühlte Leitschaufel aus CM 247 LC DS mit einer Wärmedämmschiicht versehen werden. Als Lot 5 für die Befestigung der groben Haftpulverteilchen 4 aus ProXon 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-Schiicht 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 lösungsgeglüht 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 Löttschiicht, die in diesem Ausführungsbeispiel dicker aufgetragen wird und eine etwa 65 µm dicke Korrosions- und Oxidations-schiicht 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-Wärmedämmschiicht aufgebracht.

[0050] Thermoschocktests ergaben, dass die so befestigte Wärmedämmschiicht einer konventionell hergestellten Schiicht überlegen ist. Selbst wenn aus unterschiedlichen Gründen ein Stück der TBC-Schiicht wegplatzt, bleibt zwischen den Haftpulverteilchen diese Schiicht erhalten und garantiert somit gute Notlaufeigenschaften. Platzt dagegen bei konventionell beschichteten Schaufeln die TBC-Schiicht 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.

[0051] Fig. 9 zeigt abschliessend ein Schliiffbild eines mit der erfindungsgemässen Haftschiicht beschichteten Plättchens. Das Grundmaterial 2 ist MAR M 247, als Lot 5 wurde NB 150 verwendet und die Haftpulverteilchen 4 bestehen aus NiA195/5.

Bezugszeichenliste

[0052]

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschiicht mit Formschluss und Hinterschneidungen für anschliessend auf diese Haftschiicht aufzubringende thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschiichten (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) und Lotpulver (5), welches eine geringere Teilchengrösse als das Haftpulver (4) aufweist, aufgebracht werden, und

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

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim dritten Verfahrensschritt zuerst das metallische Haftpulver (4) und anschliessend das Lotpulver (5) auf den Binder (3) aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass beim dritten Verfahrensschritt zuerst das metallische Haftpulver (4) und das Lotpulver (5) intensiv gemischt werden und anschliessend dieses Gemisch auf die metallische Oberfläche des Grundmaterials (2) aufgebracht wird.
4. Verfahren zur Aufbringung einer metallischen Haftschiicht mit Formschluss und Hinterschneidungen für anschliessend auf diese Haftschiicht aufzubringende thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschiichten (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 Schutzgasplasmaspritzen 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.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** gewichtsmässig ein Mengenverhältnis von Haftpulver (4) zu Lotpulver (5) von 1:1 verwendet wird.

6. 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.

7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Lotmaterial (5) artgleiches Material wie das Grundmaterial (2) verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** borfreie bzw. borarme Lote (5) verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren für örtlich begrenzte Reparaturzwecke angewendet wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren für die Beschichtung von Neuteilen angewendet wird.

11. 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) benet-

zenden Lotschicht (5) mit darin fest verlöteten sphärisch oder spratzig ausgebildeten Haftpulverteilchen (4) besteht.

12. Metallische Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallischen Bauteilen (1), welche mit einem Verfahren nach Anspruch 6 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.

13. Metallische Haftschrift für thermisch gespritzte keramische Wärmedämmschichten (6) auf metallischen Bauteilen (1), welche mit einem Verfahren nach Anspruch 4 hergestellt werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftschrift aus einer auf die Oberfläche des metallischen Bauteiles (1) schutzgasplasmagespritzten Schutzschicht (8) mit an deren Oberfläche angesinterten Haftpulverteilchen (4) besteht.

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

Claims

1. Process for applying a metallic adhesion layer, using a positive lock and undercuts, for thermally sprayed ceramic thermal barrier coatings (6) to metallic components (1), which coatings are to be applied subsequently to this adhesion layer, the surface which is to be coated being cleaned in a first process step, so that the metallic surface is free of grease and oxide, **characterized in that**

a) a binder (3) is applied to the metallic surface of the base material (2) in a second process step,

b) metallic adhesive powder (4) and solder powder (5), which has a smaller particle size than the adhesive powder (4), are applied uniformly to the binder (3) in a third process step, and

c) after drying the binder (3), a heat treatment is carried out for the purpose of soldering.

2. Process according to Claim 1, **characterized in that** in the third process step first the metallic adhe-

sive powder (4) and then the solder powder (5) are applied to the binder (3).

3. Process according to Claim 1, **characterized in that** in the third process step first the metallic adhesive powder (4) and the solder powder (5) are intensively mixed and then this mixture is applied to the metallic surface of the base material (2). 5
4. Process for applying a metallic adhesion layer, using a positive lock and undercuts, for thermally sprayed ceramic thermal barrier coatings (6) to metallic components (1), which coatings are to be applied subsequently to this adhesion layer, the surface which is to be coated being cleaned in a first process step, so that the metallic surface is free of grease and oxide, and an oxidation- and corrosion-resistant layer (8) is produced on the metallic surface by means of protective gas plasma spraying in a second process step, **characterized in that** 10
 - a) a binder (3) is applied to the oxidation- and corrosion-resistant layer (8) in a third process step,
 - b) a coarse adhesive powder (4) of the same composition as the oxidation- and corrosion-resistant layer (8) is applied uniformly to the binder (3), 25
 - c) after drying the binder (3), a heat treatment (solution annealing) is carried out for the purpose of forming a sintered join (9) between the metallic component (1) and the layer (8) and between the layer (8) and the adhesive powder (4), respectively. 30
5. Process according to one of Claims 1 to 3, **characterized in that** a quantitative ratio by weight of adhesive powder (4) to solder powder (5) of 1:1 is used. 35
6. Process according to Claim 1, **characterized in that** a thin layer (7) of the adhesive powder (4) is applied to the adhesion layer, after soldering has been carried out, by means of spray processes, preferably protective gas plasma spraying. 40
7. Process according to Claim 1, **characterized in that** material of the same kind as the base material (2) is used as the solder material (5). 45
8. Process according to Claim 1, **characterized in that** boron-free or low-boron solders (5) are used. 50
9. Process according to one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the process is employed for locally limited repairs. 55
10. Process according to one of Claims 1 to 8, **character-**

terized in that the process is employed for coating new parts.

11. Metallic adhesion layer for thermally sprayed ceramic thermal barrier coatings (6) on metallic components (1), which are produced using a process according to Claim 1, **characterized in that** the adhesion layer comprises a solder layer (5) wetting the surface of the metallic component (1) and having adhesive powder particles (4) of spherical or irregular form soldered fixedly therein.
12. Metallic adhesion layer for thermally sprayed ceramic thermal barrier coatings (6) on metallic components (1), which are produced using a process according to Claim 6, **characterized in that** the adhesion layer comprises a solder layer (5) wetting the surface of the metallic component (1) and having adhesive powder particles (4) of spherical or irregular form soldered fixedly therein, and a thin sprayed, preferably protective gas plasma sprayed, layer (7) made of material of the same kind as the adhesive powder particles (4).
13. Metallic adhesion layer for thermally sprayed ceramic thermal barrier coatings (6) on metallic components (1), which are produced using a process according to Claim 4, **characterized in that** the adhesion layer comprises a protective layer (8) which has been protective gas plasma sprayed on the surface of the metallic component (1) and has adhesive powder particles (4) sintered on its surface.
14. Metallic adhesion layer according to Claim 11 or 12 or 13, **characterized in that** the height of the adhesive powder particles (4) corresponds to the layer thickness of the ceramic thermal barrier coating (6) which is to be sprayed on thermally.

Revendications

1. Procédé pour l'application d'une couche adhésive métallique, à crabotage et contre-dépouilles, pour des couches d'isolation thermique (6) en céramique, pulvérisées par voie thermique, à appliquer par la suite sur cette couche adhésive, sur des pièces de construction métalliques (1), la surface à revêtir étant nettoyée dans une première étape de procédé, de sorte qu'il existe une surface métallique exempte de graisse et d'oxydes, **caractérisé**
 - a) en ce que, dans une deuxième étape de procédé, l'on applique un liant (3) sur la surface métallique du matériau de base (2),
 - b) en ce que, dans une troisième étape de procédé, l'on applique sur le liant (3), de manière uniforme, de la poudre adhésive métallique (4)

et de la poudre de soudure (5), qui présente une grandeur de particules inférieure à celle de la poudre adhésive (4), et

c) en ce qu'après séchage du liant (3) a lieu un traitement thermique à des fins de soudure.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, au cours de la troisième étape de procédé, l'on applique sur le liant (3) tout d'abord la poudre adhésive métallique (4) et ensuite la poudre de soudure (5).
3. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, lors de la troisième étape de procédé, l'on mélange tout d'abord de manière vigoureuse la poudre adhésive métallique (4) et la poudre de soudure (5) et **en ce que** l'on applique ensuite ce mélange sur la surface métallique du matériau de base (2).
4. Procédé pour l'application d'une couche adhésive métallique, à crabotage et contre-dépouilles, pour des couches d'isolation thermique (6) en céramique, pulvérisées par voie thermique, à appliquer par la suite sur cette couche adhésive, sur des pièces de construction métalliques (1), la surface à revêtir étant nettoyée dans une première étape de procédé, de sorte qu'il existe une surface métallique exempte de graisse et d'oxydes, et une couche résistante à l'oxydation et à la corrosion (8) étant produite, sur la surface métallique, dans une deuxième étape de procédé, à l'aide d'une pulvérisation à plasma et à gaz de protection, **caractérisé**
 - a) en ce que, dans une troisième étape de procédé, l'on applique un liant (3) sur la couche résistante à l'oxydation et à la corrosion (8),
 - b) en ce que l'on applique sur le liant (3), de manière uniforme, une poudre adhésive grossière (4) de la même composition que la couche résistante à l'oxydation et à la corrosion (8),
 - c) en ce qu'après séchage du liant (3) a lieu un traitement thermique (recuit de mise en solution) en vue de la formation d'un composé de frittage (9) entre la pièce de construction métallique (1) et la couche (8) ou entre la couche (8) et la poudre adhésive (4).
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** l'on utilise, en termes de poids, un rapport de quantité poudre adhésive (4) à poudre de soudure (5) de 1 : 1.
6. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'une** fois la soudure achevée, l'on applique, sur la couche adhésive, une mince couche (7) de la poudre adhésive (4) à l'aide d'un procédé de pulvérisation, de préférence à l'aide d'une pulvérisa-

tion à plasma et à gaz de protection.

7. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise, en tant que matériau de soudure (5), un matériau similaire au matériau de base (2).
8. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'on utilise une soudure (5) exempte de bore ou pauvre en bore.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le procédé est appliqué à des fins de réparation limitées localement.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le procédé est utilisé pour le revêtement de nouvelles pièces.
11. Couche adhésive métallique pour couches d'isolation thermique (6) en céramique, pulvérisées par voie thermique, sur des pièces de construction métalliques (1) qui sont fabriquées grâce à un procédé selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la couche adhésive se compose d'une couche de soudure (5) mouillant la surface de la pièce de construction métallique (1), ayant des particules pulvérulentes adhésives (4), de forme sphérique ou irrégulière, qui y sont fermement soudées.
12. Couche adhésive métallique pour couches d'isolation thermique (6) en céramique, pulvérisées par voie thermique, sur des pièces de construction métalliques (1) qui sont fabriquées grâce à un procédé selon la revendication 6, **caractérisée en ce que** la couche adhésive se compose d'une couche de soudure (5) mouillant la surface de la pièce de construction métallique (1), ayant des particules pulvérulentes adhésives (4), de forme sphérique ou irrégulière, qui y sont fermement soudées, ainsi qu'une couche mince (7) pulvérisée, de préférence appliquée par pulvérisation à plasma et à gaz de protection, faite d'un matériau similaire aux particules pulvérulentes adhésives (4).
13. Couche adhésive métallique pour couches d'isolation thermique (6) en céramique, pulvérisées par voie thermique, sur des pièces de construction métalliques (1) qui sont fabriquées grâce à un procédé selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** la couche adhésive se compose d'une couche de protection (8), appliquée par pulvérisation à plasma et à gaz de protection sur la surface de la pièce de construction métallique (1), ayant des particules pulvérulentes adhésives (4) fixées par frittage sur sa surface.
14. Couche adhésive métallique selon la revendication 11 ou 12 ou 13, **caractérisée en ce que** la hauteur

des particules pulvérulentes adhésives (4) correspond à l'épaisseur de couche de la couche d'isolation thermique (6) en céramique, à pulvériser par voie thermique.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

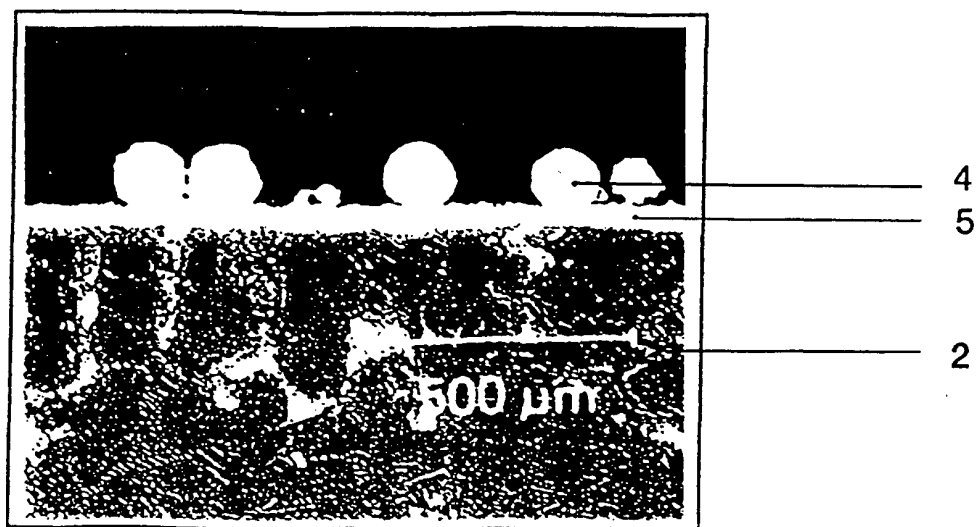
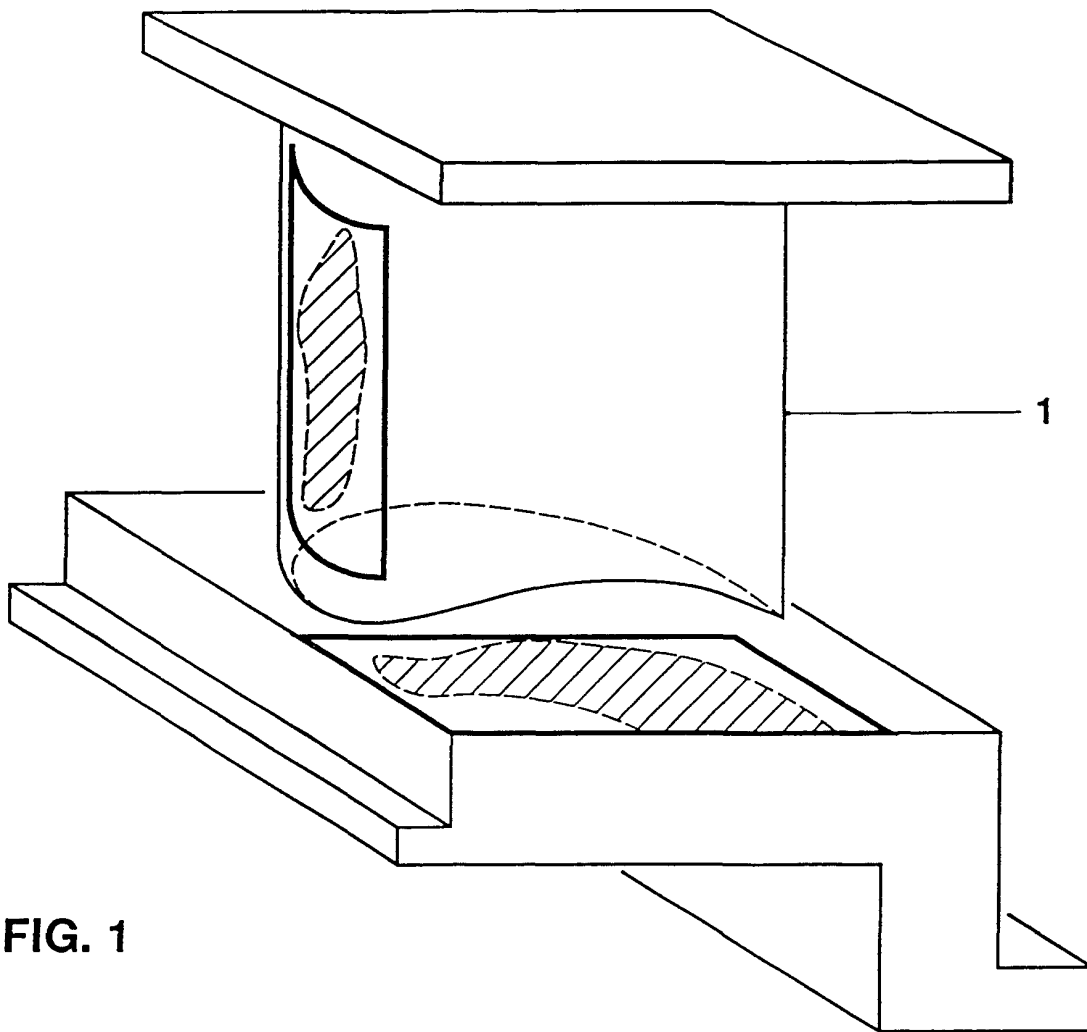


FIG. 2

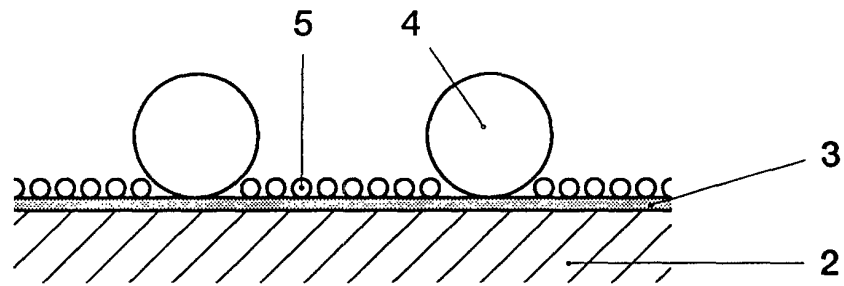


FIG. 3

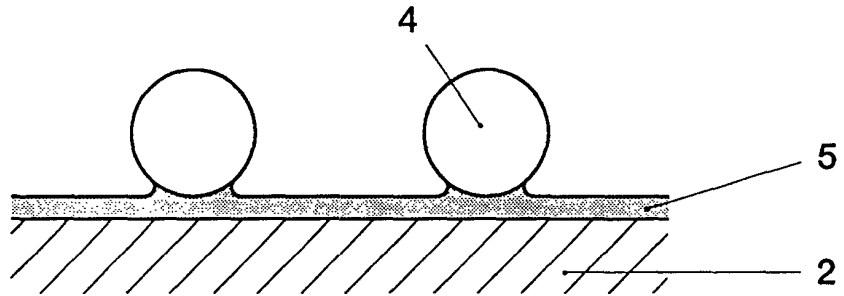


FIG. 4

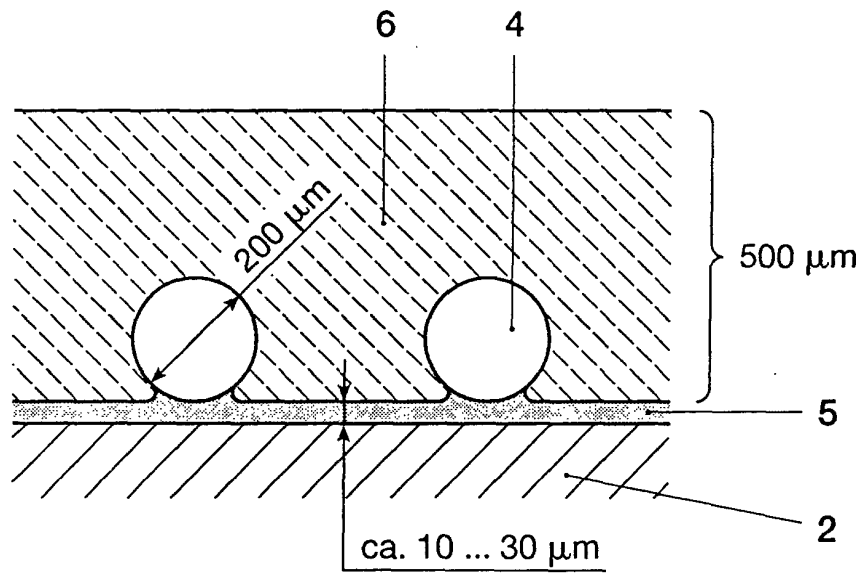


FIG. 5

