

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 798 402 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.10.1997 Patentblatt 1997/40

(51) Int Cl.⁶: **C23C 30/00**

(21) Anmeldenummer: **97200888.2**

(22) Anmeldetag: **24.03.1997**

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

(30) Priorität: **27.03.1996 AT 170/96**

(71) Anmelder: **PLANSEE Aktiengesellschaft**
6600 Reutte, Tirol (AT)

(72) Erfinder:
• **Martinz, Hans-Peter, Dr.**
6600 Höfen (AT)

• **Sulik, Manfred**
6600 Reutte (AT)
• **Disam, Joachim Dr. Ing.**
55116 Mainz (DE)

(74) Vertreter: **Lohnert, Wolfgang, Dr.**
Plansee Aktiengesellschaft
6600 Reutte (AT)

(54) **Oxidationsschutzschicht**

(57) Die Erfindung betrifft eine Oxidationsschutzschicht für hochschmelzende Metalle aus der Gruppe

Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob bzw. deren Legierungen. Sie besteht aus 1 - 14 Gew.% Bor, 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff und Silizium als Rest.

EP 0 798 402 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine auf einem Substrat aus einem hochschmelzenden Metall aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob und deren Legierungen, bzw. Verbundwerkstoffen davon, aufgebrachte Oxidationsschutzschicht, die im wesentlichen aus Silizium sowie 1 - 14 Gew.% Bor besteht.

Hochschmelzende Metalle besitzen die Eigenschaften, bis zu höchsten Temperaturen ihre Festigkeit beizubehalten. Problematisch ist jedoch, daß diese Metalle und Legierungen eine nur geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation aufweisen, wenn sie bei hohen Temperaturen von über 400°C Luft oder anderen oxidierenden Medien ausgesetzt sind.

Um diese starke Oxidationsanfälligkeit zu verbessern ist es bekannt, die Oberfläche der hochschmelzenden Metalle mit entsprechenden Schutzschichten zu versehen. Insbesondere die Aufbringung von Beschichtungen auf Siliziumbasis, die durch eine Diffusionsglühbehandlung mit dem hochschmelzenden Metall ein entsprechendes Silizid bilden, sind für diesen Zweck vielfach zur Anwendung gekommen. Werden derartig beschichtete hochschmelzende Metalle bei hohen Temperaturen sauerstoffhaltiger Atmosphäre ausgesetzt, bildet sich auf der Oberfläche des Silizids eine Oxidschicht, die als Schutzschicht gegen weitere Oxidation wirkt. Wird auf das hochschmelzende Metall eine reine Siliziumschicht aufgebracht, ist die Oxidschicht auf der Silizidschicht SiO_2 . Reines SiO_2 bildet sich jedoch relativ langsam und weist einen hohen Schmelzpunkt auf, so daß eine derartige Schicht insbesondere bei Einsatztemperaturen des hochschmelzenden Metalles unter 1200°C schlechte Reißheileigenschaften aufweist und damit einen vielfach unzureichenden Oxidationsschutz bildet.

Deshalb hat sich die Verwendung modifizierter Beschichtungen insbesondere auf Zweistoffbasis, wie SiC, SiB, SiGe, SiMn, SiTi, SiCr, aber auch auf Dreistoffbasis, wie SiCrAl, SiTiAl, SiCrB, SiCrTi und SiCrFe, in der Praxis durchgesetzt.

Die Verwendung modifizierter Beschichtungen auf Siliziumbasis hat den Vorteil, daß sich auf den Silizidschichten im Vergleich zu reinem SiO_2 niedriger schmelzende Oxidgemische bilden, sodaß derartige Überzugsschichten gute Reißheileigenschaften aufweisen und die Oberfläche des hochschmelzenden Metalles über einen weiten Temperaturbereich schützen. Die Aufbringung der Oxidationsschutzschichten kann durch die unterschiedlichsten Beschichtungsverfahren, wie Plasmaspritzen, Elektrophorese, Schmelzflußelektrolyse, Schmelztauchverfahren, CVD- oder PVD-Verfahren, durch Aufbringen eines Schlickers der gewünschten Pulvermischung auf die Oberfläche des hochschmelzenden Metalles (Slurry-Beschichtung) oder durch Auslagern des hochschmelzenden Metalles in einer entsprechenden Pulvermischung mit Aktivator (Pack cementation) erfolgen. Im Anschluß daran erfolgt im Falle der

Niedertemperaturbeschichtungsverfahren eine Diffusionsglühwandlung bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1600°C unter Schutzgas oder im Hochvakuum zur Ausbildung der Silizidschichten. Bei den Hochtemperatur-Beschichtungsverfahren (Schmelzflußelektrolyse, Schmelztauchverfahren, CVD-Verfahren, pack cementation und in der Regel auch Plasmaspritzen) werden ausreichend dichte Schichten abgeschieden, so daß sich die Silizidschichten während der Oxidation im Einsatz bilden können, ohne daß Sauerstoff in größerem Ausmaß eindringen kann.

Nachteilig bei diesen bekannten Oxidationsschutzschichten ist aber doch, daß sie oftmals nicht sehr gut haften und auch eine gewisse Porosität und Ungleichmäßigkeit aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Oxidationsschutzschicht für hochschmelzende Metalle zu schaffen, die eine verbesserte Schichthaftung, Gleichmäßigkeit und Dichtheit und damit einen deutlich verbesserten Oxidationsschutz gegenüber bisher bekannten Oxidationsschutzschichten aufweist.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Oxidationsschutzschicht neben Bor und Silizium 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff enthält.

Besonders bewährt hat sich dabei eine Oxidationsschutzschicht, die aus 5 bis 12 Gew.% Bor, 0,5 bis 3 Gew.% Kohlenstoff, Rest Silizium besteht.

Die erfindungsgemäße Oxidationsschutzschicht hat sich sowohl für massive Substrate aus hochschmelzenden Metallen als auch für Zwischenschichten aus diesen Werkstoffen hervorragend bewährt.

Es war völlig überraschend und in diesem Ausmaß nicht zu erwarten, daß durch derartig geringfügige Kohlenstoff-Anteile in der Oxidationsschutzschicht Verbesserungen in der Oxidationsbeständigkeit erreicht werden konnten, die gegenüber reinen Bor-Siliziumschichten für gewisse Einsatzbedingungen bis zum Faktor 2 gehen können. Der zur Herstellung der Schutzschicht zugegebene Kohlenstoff dient offensichtlich nicht nur als Legierungselement, sondern auch als Aktivator, der bei der Hochtemperatur-Beschichtung bei der Wärmebehandlung oder auch in der ersten Zeit des Einsatzes in oxidierender Atmosphäre diffusionshemmenden Sauerstoff in Form von CO oder CO_2 entfernt, was daran zu erkennen war, daß der Kohlenstoff-Gehalt in der wärmebehandelten bzw. bei der bereits kurzzeitig bei erhöhter Temperatur im Einsatz befindlichen Oxidationsschutzschicht bis zu einem Faktor 10 geringer ist als die ursprünglich aufgebrachte Menge von Kohlenstoff. Dieser anfänglich verringerte Kohlenstoff-Anteil stabilisiert sich dann und bleibt bis zum Versagen der Oxidationsschutzschicht weitgehend konstant.

Die spezielle oxidationsverbessernde Wirkung des Kohlenstoffes war in keiner Weise vorhersehbar, da für den Fachmann durch den Kohlenstoff in erster Linie eine Karburierung des Substratmaterials zu erwarten war. Die in der Praxis interessanten Schichtstärken der erfindungsgemäßen Oxidationsschutzschicht liegen in ei-

nem Bereich zwischen 50 µm und 500 µm. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Oxidationsschutzschicht haben sich Schichtstärken zwischen 100 und 300 µm bewährt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Oxidationsschutzschichten ist im Prinzip mit allen bekannten Beschichtungsverfahren möglich.

Das atmosphärische Plasmaspritzen und das Schlickerverfahren haben sich jedoch als besonders vorteilhafte Beschichtungsverfahren bewährt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Herstellungsbeispielen näher erläutert.

BEISPIEL 1:

Zylindrische Probekörper mit 10 - 25 mm Durchmesser und 50 - 250 mm Länge aus Molybdän wurden an der Oberfläche sandgestrahlt und alle scharfen Kanten verrundet. Eine Pulvermischung aus 880 g Siliziumpulver, 100 g Borphpulver und 20 g Kohlenstoffpulver wurde im Taumelmischer 30 Minuten gemischt. Dann wurde durch Zugabe von 560 ml eines farblosen Nitrolackes, gelöst in 140 ml Nitroverdünnung, und vierstündiger Homogenisierung der Mischung im Taumelmischer ein entsprechender Schlicker hergestellt. Die Probekörper wurden durch Besprühen mit Schlicker beschichtet. Nach einer Lufttrocknung von 24 Stunden wurden die Probekörper bei 1370°C einer Schutzgasglühung (H₂, 1 bar) während 2 Stunden unterworfen, wodurch die Lackanteile des Schlickers vollständig entfernt wurden. Anschließend wurden die Probekörper von schlechthafenden Schlickerresten befreit und optisch auf Schichtfehler, wie Risse oder Abplatzungen, geprüft und ggf. neuerlich beschichtet. Die derartig beschichteten Probekörper wiesen Schichtdicken im Bereich zwischen 50 und 100 µm auf. Zur Überprüfung der Oxidationsbeständigkeit wurden die beschichteten Probekörper bei 1200°C an Luft geglüht, wobei eine durchschnittliche Standzeit von 3000 Stunden bis zum Ausfall der Oxidationsschutzschicht festgestellt werden konnte. Zum Vergleich wurden Probekörper auf gleiche Weise mit einem Schlicker gleicher Zusammensetzung, aber ohne Kohlenstoff-Anteile beschichtet und ebenfalls bei 1200°C an Luft getestet. Bei den derartig beschichteten Probekörpern konnte eine durchschnittliche Standzeit von nur etwa 2000 Stunden festgestellt werden.

BEISPIEL 2:

Plattenförmige Probekörper mit den Abmessungen 300 mm x 200 mm x 6 mm aus Molybdän wurden oberflächlich sandgestrahlt und alle Kanten und Ecken verrundet. Anschließend wurden die Probekörper durch atmosphärisches Plasmaspritzen beschichtet. Das verwendete Spritzpulver wurde dabei folgendermaßen hergestellt: 8,8 kg Siliziumpulver, 1,0 kg Borphpulver und 0,2 kg Kohlenstoffpulver wurden gemischt, anschließend unter Wasserstoff bei 1350 - 1380°C während 3,5 Stunden

gesintert und daraus eine Pulverfraktion mit einem Korngrößenbereich zwischen 36 und 120 µm ausgesiebt. Das Plasmaspritzen selbst erfolgte mit üblichen Einstellungen auf eine durchschnittliche Schichtdicke von 250 - 300 µm, die in mehmaligen Spritzgängen erreicht wurde. Bei einem Glühen der Proben bei 1400°C an Luft wurde eine durchschnittliche Standzeit von 300 Stunden erreicht.

10 BEISPIEL 3:

Plattenförmige Proben, wie nach Beispiel 2, jedoch aus Wolfram, wurden mit demselben Spritzpulver und denselben Bedingungen wie nach Beispiel 2 beschichtet. Bei einem Glühen der derart beschichteten Proben bei 1400°C an Luft wurde eine durchschnittliche Standzeit von 200 Stunden erreicht.

20 Patentansprüche

1. Auf einem Substrat aus einem hochschmelzenden Metall aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob und deren Legierungen, bzw. Verbundwerkstoffen davon, aufgebrachte Oxidationsschutzschicht, die im wesentlichen aus Silizium sowie 1 - 14 Gew.% Bor besteht,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie zusätzlich 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff enthält.
2. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 - 12 Gew.% Bor, 0,5 - 3 Gew.% Kohlenstoff, Rest Silizium besteht.
3. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schichtstärke zwischen 100 und 300 µm aufweist.
4. Oxidationsschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch atmosphärisches Plasmaspritzen hergestellt ist.
5. Oxidationsschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein Schlickerverfahren hergestellt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 20 0888

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 5 246 736 A (GOUJARD STEPHANE R ET AL) 21.September 1993 * Spalte 1, Zeile 8-10; Anspruch 1 * -----	1-5	C23C30/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3.Juli 1997	Prüfer Flink, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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)