

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 872 575 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
21.10.1998 Patentblatt 1998/43

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 28/00**, C23C 30/00

(21) Anmeldenummer: **98106656.6**

(22) Anmeldetag: **11.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.04.1997 DE 19716533**
01.04.1998 DE 19814613

(71) Anmelder:
**Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V.
01069 Dresden (DE)**

(72) Erfinder:
• **Heilmaier, Martin, Dr.**
01217 Dresden (DE)
• **Endler, Ingolf, Dr.**
01069 Dresden (DE)
• **Bartsch, Karl, Dr.**
01067 Dresden (DE)

(74) Vertreter:
Rauschenbach, Dieter et al
**Institut für Festkörper- und
Werkstofforschung Dresden e.V.,
Postfach 27 00 16
01171 Dresden (DE)**

(54) **Oberflächenschutzschicht für Titanlegierungen**

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet des Oxidationsschutzes und betrifft eine Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile, die einen Titangehalt von > 50 At.% besitzen, zu entwickeln, die bei Temperaturen unterhalb 650°C erzeugt werden kann und bei Temperatur- und Belastungswechseln nicht abplatzt.

Die erfindungsgemäße Oberflächenschutzbeschichtung besteht aus einer auf die Oberfläche des Titanlegierungsbauteils aufgetragenen Grundschrift der Zusammensetzung

Ti	25 bis 50 At. %
Al	25 bis 75 At. %
X	1 bis 21 At. %
O	1 bis 25 At. %
N	1 bis 50 At. %

wobei X eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Si, Cr, Zr und B ist. Auf der Grundschriftschicht kann sich eine Deckschutzschicht auf Al₂O₃-Basis befinden.

Die Erfindung ist insbesondere für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte Turbinen- oder Kompressor-schaufeln anwendbar.

EP 0 872 575 A2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet des Oxidationsschutzes und betrifft eine Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile, die einen Titangehalt von > 50% besitzen, insbesondere für thermisch und mechanisch hoch beanspruchte Turbinen- oder Kompressorenschaufeln.

Titanlegierungen unterliegen bei hohen Temperaturen in Flug- und stationären Turbinen einer komplexen Beanspruchung aus Kriechen, Ermüdung und Heißgaskorrosion. Trotz der Tatsache, daß das Festigkeitsniveau der Titanlegierungen noch den Einsatz bei Temperaturen von über 600°C erlauben würde, werden diese Titanlegierungen derzeit nur bei Temperaturen bis zu 525°C eingesetzt, da die Legierungen wegen der starken Sauerstoffaffinität des Titans bei höheren Temperaturen oxidieren und die oberflächennahen Bereiche der Bauteile durch eindiffundierenden Sauerstoff verspröden. Dieser Prozeß setzt sich mit zunehmender Expositionsdauer weiter fort, da die auf der Oberfläche gebildeten TiO₂-Schichten keine dichten Diffusionsbarrieren für Sauerstoff darstellen.

Es ist auch bereits bekannt, Bauteile aus Titanlegierungen mit einer Oxidationsschutzschicht auf Aluminiumbasis durch Diffusionsbeschichtung (Alitieren) zu versehen. Nachteilig ist dabei jedoch, daß die durch das Alitieren gebildete Ti-Al-Schutzschicht bei höheren Temperaturen an der Oberfläche Al₂O₃ bildet. Dieses hat zum Substratmaterial nur eine geringe Bindung und platzt bei auftretenden mechanischen Belastungen des Verbundes leicht ab. Derartige Belastungen treten beim Einsatz solcher Bauteile als Turbinenschaufeln infolge thermischer Ausdehnung bei Temperaturwechseln auf, oft zusätzlich verstärkt durch Änderungen in der Umdrehungsgeschwindigkeit der Turbine während des An- und Abfahrprozesses. An den freigelegten Oberflächenstellen kann sich neues Al₂O₃ bilden, wodurch aber der Al-Gehalt in der Schutzschicht sinkt. Dies beeinträchtigt die Lebensdauer bzw. die Einsatzdauer der Bauteile. Das ständige Abplatzen und Neubilden von Al₂O₃ führt in nachteiliger Weise auch zu einer Verminderung der Oberflächengüte, was bei aerodynamischen Bauteilen, wie beispielsweise Kompressorenschaufeln, Wirkungsgradverluste zur Folge hat. Nachteilig ist außerdem die infolge der Ausbildung intermetallischer Phasen mit komplexen Gitterstrukturen vorhandene Sprödigkeit der Ti-Al-Schutzschichten.

Es ist auch bereits ein Verfahren zum Erzeugen von Oxidationsschutzschichten für Titanlegierungen bekannt, bei dem auf die Titanlegierung eine Ti-Al-Schicht und zusätzlich eine dünne Niobschicht aufgebracht werden (DE 37 42 944). Allerdings benötigt dieser Schichtbildungsprozeß Temperaturen von 800°C bzw. 1100°C, was für moderne, komplex aufgebaute und damit hochfeste Hochtemperatur-Titanlegierungen, wegen der dann im Gefüge stattfindenden Erwei-

chungsvorgänge schädlich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile, die einen Titangehalt von > 50 At.% besitzen, zu entwickeln, die bei Temperaturen unterhalb 650°C erzeugt werden kann und bei Temperatur- und Belastungswechseln nicht abplatzt.

Diese Aufgabe ist mit der in den Patentansprüchen beschriebenen Beschichtung gelöst.

Die erfindungsgemäße Oberflächenschutzbeschichtung besteht aus einer auf die Oberfläche des Titanlegierungsbauteils aufgetragenen Grundschrift der Zusammensetzung

Ti	25 bis 50 At. %
Al	25 bis 75 At. %
X	1 bis 21 At. %
O	1 bis 25 At. %
N	1 bis 50 At. %,

wobei X eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Si, Cr, Zr und B ist.

Erfindungsgemäß kann sich auf der Grundschriftschicht eine Deckschutzschicht auf Al₂O₃-Basis befinden. In dieser kann neben Al₂O₃ auch ZrO₂ enthalten sein.

Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann die Beschichtung als Multilagen-Schichtverbund in Form mehrerer übereinander angeordneter Folgen der Schichtkombination von Grundschriftschicht und Deckschutzschicht auf Al₂O₃-Basis ausgeführt sein. Dabei kann erfindungsgemäß in den einzelnen Grundschriftschichten des Multilagen-Schichtverbundes die stoffliche Zusammensetzung und/oder die Konzentration der enthaltenen Elemente unterschiedlich ausgeführt sein.

Zweckmäßigerweise liegt die Gesamtschichtdicke der Oberflächenschutzbeschichtung zwischen 1 und 20 µm.

Die erfindungsgemäße Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile zeichnet sich gegenüber den bekannten Schutzschichten dadurch aus, daß diese bei Temperaturen unterhalb 650°C erzeugt werden kann und daß diese bei Temperatur- und Belastungswechseln nicht abplatzt. Durch die erfindungsgemäß vorgesehene Multilagenausbildung der Beschichtung kann leicht eine Trennung der Funktionen in eine erste Schicht, die als Haftvermittler dient, und in eine äußere Schicht, welche die Oxidation verhindert, erreicht werden.

Durch weitere Zwischenschichten, deren chemische Zusammensetzung zueinander stufenweise verändert ist, können die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften aneinandergrenzender Schichten angepaßt und so ein gradierter Multilagen-Schichtverbund mit verbesserter mechanischer Stabilität erzeugt werden. Durch die Möglichkeit, die Beschichtung mittels PACVD bei Temperaturen unterhalb 650°C herzustellen,

len, werden im Titanlegierungsbauteil Gefügeveränderungen, die zu einem Festigkeitsverlust führen würden, ausgeschlossen.

Nachstehend ist die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Auf Turbinenschaufeln aus einer Titanlegierung werden in einer PACVD-Anlage bei einer Temperatur von 650°C gleichzeitig die Elemente Al, Ti und Cr mit einer Schichtdicke von 4 µm abgeschieden, und zwar so, daß die abgeschiedene Schicht eine Stöchiometrie von etwa 65 At.% Al, 25 At.% Ti, 1 At.% O, 1 At.% N und 8 At.% Cr aufweist. Nachfolgend werden die beschichteten Turbinenschaufeln in Luft bei einer Temperatur von 625°C während einer Dauer von 10 h wärmebehandelt. Diese Wärmebehandlung führt zur Ausbildung einer dichten Al₂O₃-Deckschicht, welche die Titanlegierung beim Einsatz der Turbinenschaufeln vor Oxidation schützt.

Das mit diesem Schichtverbund versehene Bauteil zeigt nach einer Expositionsdauer von 100 h bei 550°C an Luft keine weitere Erhöhung der Al₂O₃-Schichtdicke und es treten auch keine Schichtabplatzungen auf, d.h. es liegt ein mechanisch stabiler und oxidationsbeständiger Substrat-Schicht-Verbund vor. Demgegenüber würde ein unbeschichtetes Bauteil bei dieser Temperatur durch Titanoxidbildung korrodieren.

Beispiel 2

Auf Turbinenschaufeln aus einer Titanlegierung werden in einer PACVD-Anlage bei einer Temperatur von 550°C gleichzeitig die Elemente Al, Ti, O, N und Zr zu einer Grundsicht mit einer Schichtdicke von 4 µm abgeschieden, und zwar so, daß die abgeschiedene Schicht eine Stöchiometrie von etwa 25 At.% Al, 25 At.% Ti, 1 At.% O, 44 At.% N und 5 At.% Zr aufweist. Danach wird auf die Grundsicht in einem zweiten Beschichtungsvorgang in der PACVD-Anlage bei einer Temperatur von 590°C eine Al₂O₃-Deckschicht mit einer Schichtdicke von 3 µm erzeugt, die als Oxidationsschutzschicht dient. Die darunter befindliche Grundsicht hat eine haftvermittelnde Funktion zur Oberfläche der Turbinenschaufel.

Im Korrosionstest bei 600°C an Luft zeigt dieser Verbundwerkstoff nach 100 h weder eine fortschreitende Oxidation noch Abplatzungen des Schichtsystems.

Patentansprüche

1. Oberflächenschutzbeschichtung für Titanlegierungsbauteile, die einen Titangehalt von > 50 At.% besitzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich auf der Oberfläche des Titanlegierungsbauteils eine Grundschutzschicht der Zusammensetzung

Ti	25 bis 50 At. %
Al	25 bis 75 At. %
X	1 bis 21 At. %
O	1 bis 25 At. %
N	1 bis 50 At. %

befindet, wobei X eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe Si, Cr, Zr und B ist.

2. Aluminiumhaltige Oberflächenschutzbeschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich auf der Grundschutzschicht eine Deckschutzschicht auf Al₂O₃-Basis befindet.
3. Aluminiumhaltige Oberflächenschutzbeschichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Al₂O₃-Basis-Deckschutzschicht ZrO₂ enthält.
4. Aluminiumhaltige Oberflächenschutzbeschichtung nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtung als Multilagen-Schichtverbund in Form mehrerer übereinander angeordneter Folgen der Schichtkombination von Grundschutzschicht und Al₂O₃-Basis-Deckschutzschicht auf ausgeführt ist.
5. Aluminiumhaltige Oberflächenschutzbeschichtung nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Multilagen-Schichtverbund in den einzelnen Grundschutzschichten die stoffliche Zusammensetzung und/oder die Konzentration der enthaltenen Elemente unterschiedlich ausgeführt ist.
6. Aluminiumhaltige Oberflächenschutzbeschichtung nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gesamtschichtdicke einen Wert zwischen 1 und 20 µm hat.