

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 922 781 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.06.1999 Patentblatt 1999/24

(51) Int Cl.⁶: **C22C 38/06**, C22C 38/18,
C22C 33/02, C23C 4/06

(21) Anmeldenummer: **98811151.4**

(22) Anmeldetag: **20.11.1998**

(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

(72) Erfinder:
• **Nazmy, Mohamed, Dr.**
5442 Fislisbach (CH)
• **Staubli, Markus**
5605 Dottikon (CH)

(30) Priorität: **05.12.1997 DE 19753876**

(74) Vertreter: **Pöpper, Evamaria, Dr. et al**
Asea Brown Boveri AG
Immaterialgüterrecht(TEI)
Haselstrasse 16/699 I
5401 Baden (CH)

(71) Anmelder: **Asea Brown Boveri AG**
5401 Baden (CH)

(54) **Eisenaluminidbeschichtung und Verfahren zum Aufbringen einer Eisenaluminidbeschichtung**

(57) Eine Eisenaluminidbeschichtung besteht im wesentlichen aus:

5 - 35	Gew.-%	Aluminium
15 - 25	Gew.-%	Chrom
0.5 - 10	Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
0 - 0.3	Gew.-%	Zirkon
0 - 1	Gew.-%	Bor
0 - 1	Gew.-%	Yttrium

Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.

EP 0 922 781 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung geht aus von einer Eisenaluminidbeschichtung nach dem Oberbegriff des ersten Anspruches. Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Aufbringen einer Eisenaluminidbeschichtung nach dem Oberbegriff des unabhängigen Verfahrensanspruches.

Stand der Technik

10 **[0002]** Aus der EP 0 625 585 B1 ist eine Fe-Cr-Al-Legierung mit hoher Oxidationsbeständigkeit bekanntgeworden. Aus dieser Legierung wurden Folien für Katalysatorträger in katalytischen Konvertern hergestellt.

Beschichtungen die aus dieser Legierung hergestellt wurden zeigten aber insbesondere bei hohen Temperaturen und als Beschichtung von thermisch beanspruchten Elementen von thermischen Strömungsmaschinen ungenügende Oxidationseigenschaften.

15 Um Wärmedämmschichten auf Schaufeln, Hitzeschilder, usw., von thermischen Strömungsmaschinen und Brennkammern aufzubringen wird auf diese Elemente üblicherweise eine Bindschicht aufgebracht, die im Vakuum-Plasma-Verfahren aufgetragen wird. Nachteile dieser Bindschichten sind, dass bei Anwendungstemperaturen über 900°C die Bindschicht üblicherweise versagt und die Wärmedämmschicht abfällt sowie die ungenügende Oxidationsbeständigkeit der Bindschicht.

Darstellung der Erfindung

25 **[0003]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einer Eisenaluminidbeschichtung der eingangs genannten Art das Oxidationsverhalten zu verbessern.

[0004] Erfindungsgemäss wird dies durch die Merkmale des ersten Anspruches erreicht.

[0005] Kern der Erfindung ist es also, dass die Eisenaluminidbeschichtung folgende Zusammensetzung aufweist:

30	5 - 35 Gew.-%	Aluminium
	15 - 25 Gew.-%	Chrom
	0.5 - 10 Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
	0 - 0.3 Gew.-%	Zirkon
	0 - 1 Gew.-%	Bor
35	0 - 1 Gew.-%	Yttrium
		Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.

40 **[0006]** Die Vorteile der Erfindung sind unter anderem darin zu sehen, dass die Beschichtung einen guten Oxidationswiderstand aufweist, dies insbesondere bei Temperaturen über 1000°C. Die Verwendung von intermetallischen Phasen hat zudem den Vorteil, dass die Beschichtung auch bei hohen Temperaturen nicht versagt, dies ist insbesondere ein Vorteil wenn die Schicht als Bindschicht für eine Wärmedämmschicht verwendet wird. Die Eisenaluminidbeschichtung ist somit hervorragend geeignet als Beschichtung und Bindschicht für thermisch beanspruchte Elemente von thermischen Strömungsmaschinen.

45 Die Duktil-Spröd-Uebergangstemperatur DBTT (engl.: Ductile Brittle Transition Temperature) liegt bei den erfindungsgemässen Beschichtungen tiefer als bei herkömmlichen Ni-Basis-Beschichtungen, was sehr vorteilhaft für die Anwendung als Beschichtung ist.

[0007] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0008] In den Zeichnungen sind Messbeispiele schematisch dargestellt. Es zeigen:

55 Fig. 1 die Gewichtsänderung in Bezug zur Oberfläche [$\Delta m/A$] bei 1050°C über die Zeit in Minuten;
 Fig. 2 die Gewichtsänderung [Δm] bei 1300°C über die Zeit in Minuten.

[0009] Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Ausführung der Erfindung

[0010] Es wurden Beschichtungen auf der Basis von intermetallischen Phasen auf der Basis von Eisenaluminiden entwickelt. Ein bevorzugter Bereich ist:

5

5 - 35 Gew.-%	Aluminium
15 - 25 Gew.-%	Chrom
0.5 - 10 Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
0 - 0.3 Gew.-%	Zirkon
0 - 1 Gew.-%	Bor
0 - 1 Gew.-%	Yttrium
Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.	

10

15

[0011] Ein besonders bevorzugter Bereich ist:

20

10 - 25 Gew.-%	Aluminium
15 - 20 Gew.-%	Chrom
2 - 10 Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
0.1 - 0.3 Gew.-%	Zirkon
0.1 - 0.5 Gew.-%	Bor
0.2 - 0.5 Gew.-%	Yttrium
Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.	

25

[0012] Durch die erfindungsgemäße Kombination der oben beschriebenen Elemente wird eine intermetallische Phase mit hervorragenden Oxidationseigenschaften und hoher Temperaturbeständigkeit erzeugt.

30

[0013] Die Beschichtungen können mittels CVD, PVD, Plasmaspritzen, usw., auf die thermisch beanspruchten Elementen von thermischen Strömungsmaschinen aufgebracht werden.

[0014] Aluminium ist unbedingt nötig um eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Wenn der Aluminiumgehalt unter 5 Gew.-% sinkt wird eine ungenügende Oxidationsbeständigkeit erzielt, bei einem Aluminiumgehalt über 35 Gew.-% versprödet der Werkstoff. Der Aluminiumgehalt liegt somit zwischen 5 Gew.-% und 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 Gew.-% und 25 Gew.-%.

35

[0015] Chrom erhöht die Oxidationsbeständigkeit und verstärkt den Effekt von Aluminium auf die Oxidationsbeständigkeit. Wenn der Chromgehalt unter 15 Gew.-% sinkt wird eine ungenügende Oxidationsbeständigkeit erzielt, bei einem Chromgehalt über 25 Gew.-% wird der Werkstoff zu spröde. Der Chromgehalt liegt somit zwischen 15 Gew.-% und 25 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 Gew.-% und 20 Gew.-%.

40

[0016] Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob erhöhen ebenfalls die Oxidationsbeständigkeit und verbessern die Morphologie der Oxydschicht und reduzieren die Interdiffusion zwischen der Beschichtung und dem Grundwerkstoff. Der Gesamtgehalt dieser Elemente sollte nicht unter 0.5 Gew.-% sinken und einen Gehalt von 10 Gew.-% nicht überschreiten. Der Gesamtgehalt von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob liegt somit zwischen 0.5 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 2 Gew.-% und 10 Gew.-%.

45

[0017] Zirkon erhöht die Oxidationsbeständigkeit und die Duktilität des Werkstoffes, wobei der Zirkongehalt 0.3 Gew.-% nicht übersteigen sollte. Der Zirkongehalt liegt somit bei maximal 0.3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0.1 Gew.-% und 0.3 Gew.-%.

[0018] Bor erhöht ebenfalls die Duktilität des Werkstoffes, der Borgehalt sollte 1 Gew.-% nicht übersteigen. Der Borgehalt liegt somit bei maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0.1 - Gew.-% und 0.5 Gew.-%.

50

[0019] Yttrium bildet Y_2O_3 und erhöht die Haftung der Beschichtung auf dem Grundwerkstoff, der Yttriumgehalt sollte 1 Gew.-% nicht übersteigen. Der Yttriumgehalt liegt somit bei maximal 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0.2 Gew.-% und 0.5 Gew.-%.

55

Ausführungsbeispiel 1:**[0020]**

Tabelle 1

Legierung in Gew.-%	Fe	Cr	Al	Ta	Mo	B	Zr	Y
1	Rest	20	10	4	--	0.05	0.2	0.2
2	Rest	17	20	4	--	0.05	0.2	0.5
3	Rest	20	15	--	4	0.05	0.2	0.5
4	Rest	20	6	4	--	0.05	0.2	0.5
5	Rest	25	5	--	4	0.05	0.2	0.5

[0021] Es wurden knopfgrösse Proben von ca. 20 mg durch Lichtbogenschmelzen aus den Legierungen 1 bis 5 der Tabelle 1 hergestellt. Die Proben wurden dreimal eingeschmolzen, um eine genügende Homogenität zu gewährleisten. Danach wurden die Proben bei 900°C isothermisch geschmiedet mit einer Querhaupt-Geschwindigkeit von 0.1 - mm/s. Die Proben wurden dabei mit einem Deformationsfaktor von 1.28 verformt. Danach wurden die Proben wärmebehandelt, d.h. sie wurden bei 1000°C eine Stunde gehalten und dann im Ofen abgekühlt. Die Oberfläche der Proben wurde danach sandgestrahlt. Die Endgrösse der Proben betrug ca. 40 mm im Durchmesser bei 2 bis 2.5 mm Dicke.

[0022] Diese Proben wurden nun bei 1050°C an Luft gehalten und die Gewichtsänderung im Verhältnis zur Oberfläche gemessen.

Nach Fig. 1 zeigen die Proben der Legierungen 1, 3 und 4 ein hervorragendes Oxidationsverhalten. Schon nach wenigen Minuten zeigen die Proben keine Gewichtszunahme mehr und die Gewichtszunahme in Bezug zur Oberfläche [$\Delta m/A$] liegt unterhalb 1 mg/cm².

Auch die Probe nach der Legierung 2 zeigt ein hervorragendes Oxidationsverhalten, ist aber leicht schlechter als die Proben nach den Legierungen 1, 3 und 4. Trotzdem zeigt die Probe 2 auch nach wenigen Minuten keine Gewichtszunahme mehr und die Gewichtszunahme in Bezug zur Oberfläche [$\Delta m/A$] liegt immer noch unterhalb 1 mg/cm².

Die Probe nach der Legierung 5, die in ihrem Cr- und Al-Gehalt der EP 0 625 585 B1 entspricht zeigt ein deutlich schlechteres Oxidationsverhalten. Die Gewichtszunahme in Bezug zur Oberfläche [$\Delta m/A$] nimmt zwar nach einigen Minuten nicht mehr so stark zu, es wurde jedoch eine stetige Gewichtszunahme über die gesamte Messdauer gemessen.

Ausführungsbeispiel 2:**[0023]**

Tabelle 2

Legierung in Gew.-%	Fe	Cr	Al	Ta	Mo	B	Zr	Y
6	Rest	20	15	--	4	0.05	0.2	--
7	Rest	15	15	--	4	0.05	0.2	0.2

[0024] Aus den in der Tabelle 2 genannten Legierungen 6 und 7 wurden Proben hergestellt und das Oxidationsverhalten bei 1300°C an Luft untersucht. Die Proben zeigen nach Fig. 2 ein hervorragendes Oxidationsverhalten bei 1300°C, sie wiesen nach ungefähr 10 Stunden ebenfalls praktisch keine Gewichtszunahme durch Oxidation mehr auf.

[0025] Die Eisenaluminidbeschichtung kann direkt auf Werkstücke, insbesondere thermisch beanspruchte Elemente von thermischen Strömungsmaschinen, beispielsweise Schaufeln, Hitzeschilde, Auskleidungen von Brennkammern, usw., aus Nickel-Basis-Legierungen aufgetragen werden. Vorteilhaft ist es, zwischen der Eisenaluminidbeschichtung und der Nickel-Basis-Legierung eine Schicht aus Platin anzuordnen. Diese Platinschicht fungiert als Diffusionsbarriere zwischen der Eisenaluminidbeschichtung und der Nickel-Basis-Legierung. Die Platinschicht weist vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 20 µm auf.

[0026] Die Eisenaluminidbeschichtung kann als Bindschicht zwischen thermisch beanspruchten Elementen von thermischen Strömungsmaschinen, beispielsweise Schaufeln, Hitzeschilde, Auskleidungen von Brennkammern, usw., und einer Wärmedämmschicht verwendet werden. Die Wärmedämmschicht besteht dabei beispielsweise aus Zirkonoxid das mit Yttriumoxid, Calciumoxid oder Magnesiumoxid teil- oder vollstabilisiert wurde.

[0027] Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das gezeigte und beschriebene Ausführungsbeispiel beschränkt.

Patentansprüche

1. Eisenaluminidbeschichtung, im wesentlichen bestehend aus:

5

5 - 35 Gew.-%	Aluminium
15 - 25 Gew.-%	Chrom
0.5 - 10 Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
0 - 0.3 Gew.-%	Zirkon
0 - 1 Gew.-%	Bor
0 - 1 Gew.-%	Yttrium
Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.	

10

15 2. Eisenaluminidbeschichtung nach Anspruch 1, im wesentlichen bestehend aus:

20

10 - 25	Gew.-%	Aluminium
15 - 20	Gew.-%	Chrom
2- 10	Gew.-%	von Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob
0.1 - 0.3	Gew.-%	Zirkon
0.1 - 0.5	Gew.-%	Bor
0.2 - 0.5	Gew.-%	Yttrium
Rest Eisen sowie herstellungsbedingte Beimengungen und Verunreinigungen.		

25

30 3. Eisenaluminidbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, als Bindschicht zwischen thermisch beanspruchten Elementen von thermischen Strömungsmaschinen und einer Wärmedämmschicht.

4. Eisenaluminidbeschichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das thermisch beanspruchte Element aus einer Nickel-Basis-Legierung besteht.

35 5. Eisenaluminidbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei zwischen dem thermisch beanspruchten Element und der Eisenaluminidbeschichtung eine Platinschicht angeordnet ist.

40 6. Verfahren zum Aufbringen einer Eisenaluminidbeschichtung nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das zu beschichtende Werkstück mit einer Platinschicht überzogen wird und dass die Eisenaluminidbeschichtung auf die Platinschicht aufgetragen wird.

45 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Platinschicht eine Dicke von 10 bis 20 µm aufweist.

50 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass auf die Eisenaluminidbeschichtung eine Wärmedämmschicht aufgetragen wird.

55 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht aus Zirkonoxid das mit Yttriumoxid, Calciumoxid oder Magnesiumoxid teil- oder vollstabilisiert wurde besteht.

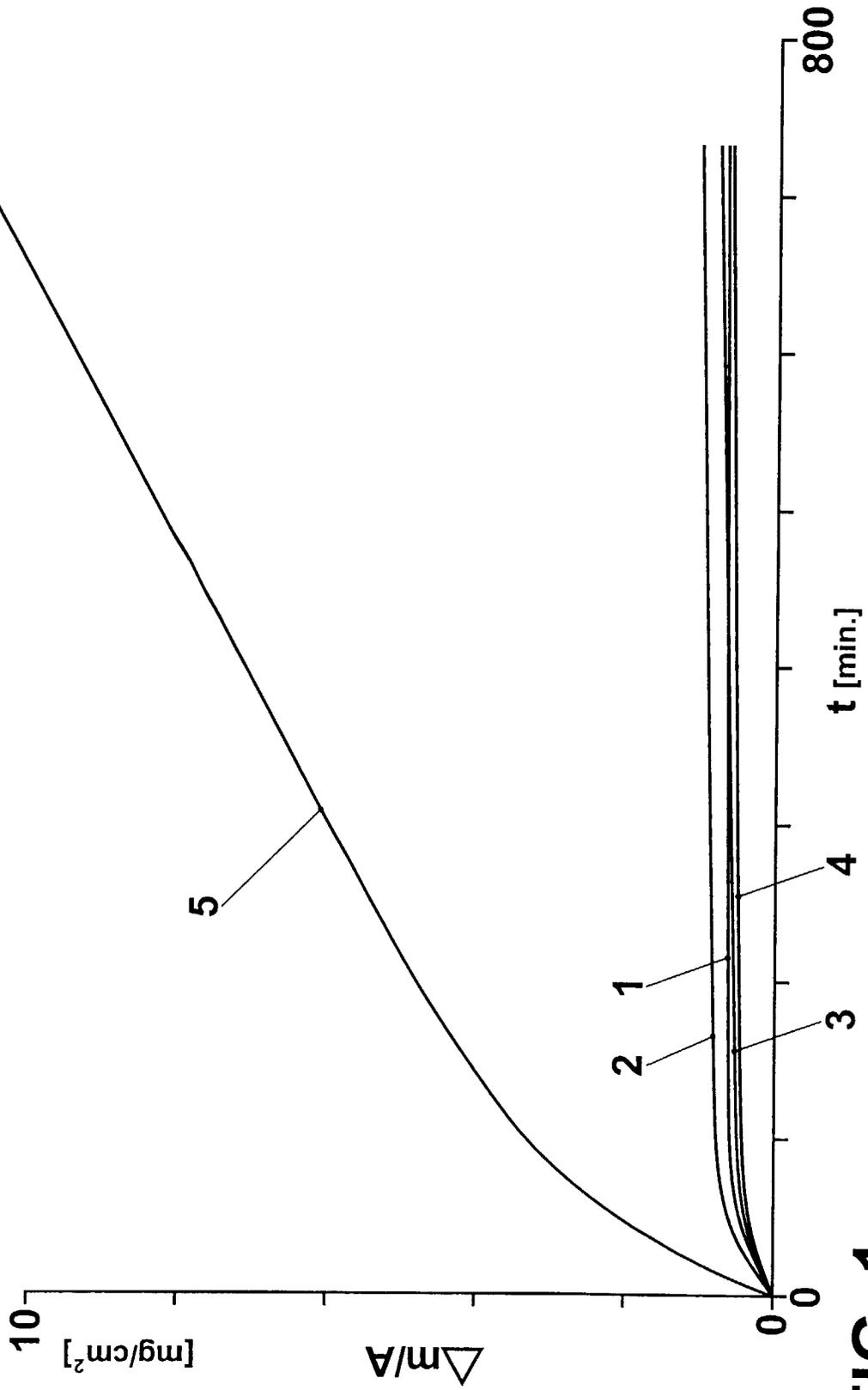


FIG. 1

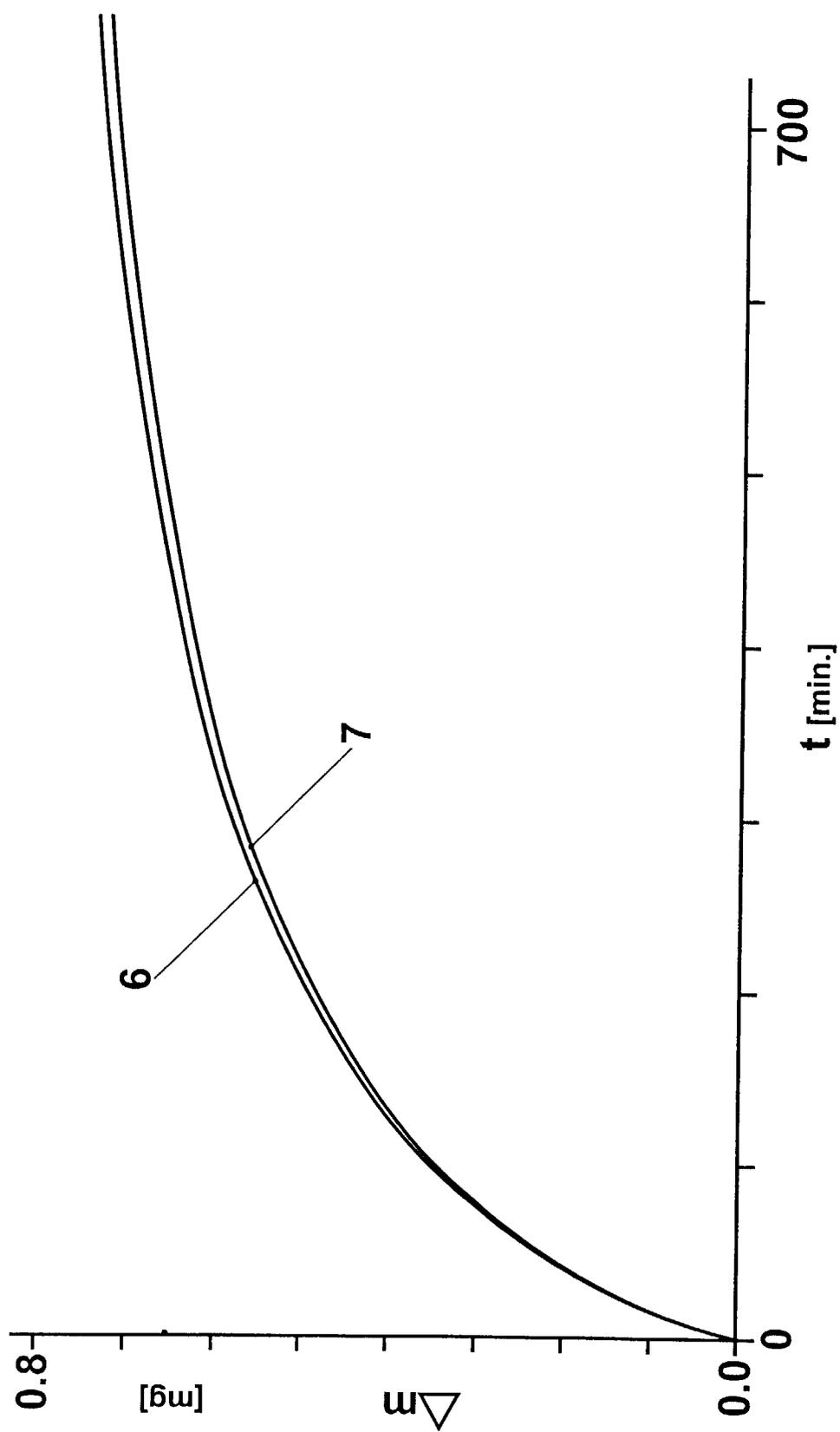


FIG. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 81 1151

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 061 322 A (HITACHI) 29. September 1982 * das ganze Dokument * ---	1,2	C22C38/06 C22C38/18 C22C33/02 C23C4/06
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18, no. 138 (M-1573), 8. März 1994 & JP 05 320701 A (DAIDO STEEL CO.LTD.), 3. Dezember 1993 * Zusammenfassung * ---	1	
X	WO 85 03465 A (CASTOLIN S.A.) 15. August 1985 * Ansprüche 1,4-6,11 * ---	1,2	
A	US 4 348 433 A (KAMMER ET AL.;EUTECTIC CORP.) 7. September 1982 * Ansprüche 1,5-7,11-13,17-19,23,24 * ---	1,2,4	
A	DE 38 22 874 A (CASTOLIN S.A.) 19. Januar 1989 * das ganze Dokument * ---	1,2	
A	DE 38 21 896 A (CASTOLIN S.A.) 28. Dezember 1989 * Ansprüche 1,2,10 * ---	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C22C C23C
A	DE 12 58 110 B (UNITED STATES ATOMIC ENERGY COMMISSION) * das ganze Dokument * ---	1,2	
A	FR 822 317 A (KEMET LABORATORIES CY.) 28. Dezember 1937 * das ganze Dokument * -----	1,2	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 4. März 1999	Prüfer Lippens, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/92 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 81 1151

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 61322 A	29-09-1982	JP 57155338 A	25-09-1982
WO 8503465 A	15-08-1985	CH 663219 A	30-11-1987
		BE 901608 A	17-05-1985
		BR 8505002 A	21-01-1986
		CA 1250715 A	07-03-1989
		DE 3590031 C	22-06-1995
		DE 3590031 T	23-01-1986
		EP 0169858 A	05-02-1986
		FR 2558751 A	02-08-1985
		GB 2162867 A,B	12-02-1986
		IN 164191 A	28-01-1989
		JP 61501713 T	14-08-1986
		SE 455054 B	20-06-1988
		SE 8504515 A	30-09-1985
		US 4681734 A	21-07-1987
US 4348433 A	07-09-1982	BR 8201792 A	01-03-1983
		CA 1192422 A	27-08-1985
		DE 3212512 A	04-11-1982
		FR 2505878 A	19-11-1982
		GB 2096646 A,B	20-10-1982
		JP 1656530 C	13-04-1992
		JP 3013303 B	22-02-1991
		JP 58042767 A	12-03-1983
DE 3822874 A	19-01-1989	AT 67522 T	15-10-1991
		DE 3864963 A	24-10-1991
		EP 0309657 A	05-04-1989
		US 4935266 A	19-06-1990
DE 3821896 A	28-12-1989	KEINE	
DE 1258110 B		BE 662120 A	02-08-1965
		DE 1558670 A	23-04-1970
		FR 1429100 A	11-05-1966
		GB 1045993 A	
		US 3298826 A	17-01-1967
FR 822317 A	28-12-1937	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82