



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 061 152 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
20.12.2000 Patentblatt 2000/51

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C23C 4/08

(21) Anmeldenummer: 00112185.4

(22) Anmeldetag: 07.06.2000

(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**

- Schmutzler, Hans-Joachim, Dr.  
67487 Maikammer (DE)
- Sommer, Marianne, Dr.  
69207 Sandhausen (DE)
- Waschbüsch, Bettina, Dipl.-Ing.  
66571 Eppelborn (DE)

(30) Priorität: 12.06.1999 DE 19926818

(71) Anmelder: ABB Research Ltd.  
8050 Zürich (CH)

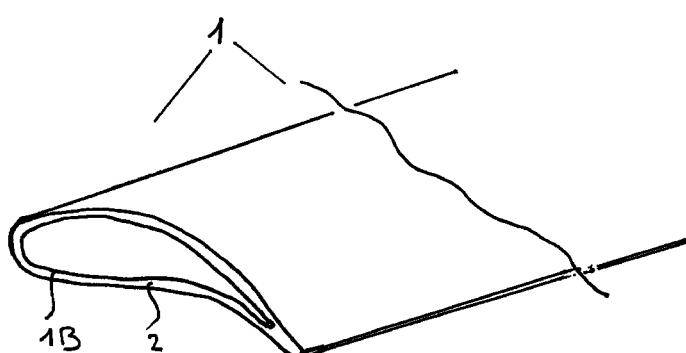
(74) Vertreter: Miller, Toivo et al  
ABB Patent GmbH  
Postfach 10 03 51  
68128 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:  
• Bossmann, Hans-Peter, Dr.  
69168 Wiesloch (DE)

### (54) Schutzschicht für Turbinenschaufeln

(57) MCrAlY-Schutzschichten (2) weisen nach ihrer Wärmebehandlung  $\beta$ -,  $\gamma'$ - und  $\sigma$ -Phasen in einer  $\gamma$ -Matrix auf. Die Volumenanteile der einzelnen Phasen verändern sich hierbei jedoch auch nach der Wärmebehandlung. Zudem kann es auch zu einer Vergrößerung bestimmter Phasen kommen. Im Gegensatz dazu kommt es bei der erfindungsgemäßen MCrAlY-Schutz-

schicht (2) nach der Wärmebehandlung zu keiner Veränderungen mehr, da sie aus mindestens zwei metallischen Pulvern hergestellt wird. Jedes der Pulver kann wenigstens eine Phase der Schutzschicht (2) bilden, wobei mindestens ein chemisches Element der beiden Pulver in beiden Phasen vorhanden ist.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf eine Schutzschicht für Turbinenschaufeln gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

**[0002]** Turbinenschaufeln dieser Art werden in vielen Fällen aus einer Ni-Basislegierung hergestellt und zum Antrieb von Gasturbinen direkt mit heißen Verbrennungsgasen beaufschlagt. Sie sind dabei sowohl thermischen als auch mechanischen Beanspruchungen während des Betrieb der Gasturbine sowie Belastungszyklen ausgesetzt. Um die Turbinenschaufeln vor korrosiven chemischen Elementen und Verbindungen in Form von Schwefel, Ölaschen, Sauerstoff, Erdalkalien und Vanadium zu schützen, welche von den heißen Gasen mitgeführt werden, sind die Turbinenschaufeln mit einer Schutzschicht versehen. Hierfür werden MCrAlY-Schichten verwendet, wobei M stellvertretend für Ni, Co, Fe oder eine Kombination der genannten Elemente steht. Die Beschichtung wird aus einem Pulver hergestellt, das die oben genannten Metalle enthält. Die Herstellung eines solchen Pulvers erfolgt beispielsweise durch Verdüsing aus dem schmelzflüssigen Zustand, wobei die Pulverpartikel anschließend sehr schnell abgekühlt werden. Das Ausbilden der Beschichtung auf einer Turbinenschaufel erfolgt mit Luft-Plasmaspritzen, Vakuum-Plasmaspritzen, Niederdruck-Plasmaspritzen oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Die Mikrostruktur der aufgebrachten Schicht resultiert auf dem Herstellungsprozeß des Pulvers, dem Spritzprozeß, der chemischen Zusammensetzung und der Wärmebehandlung, wobei Art, Größe und Menge der Phasen nur geringfügig variiert werden können. Von Nachteil ist bei diesen bekannten Schichten, daß ihre mechanischen, thermomechanischen und physikalischen Eigenschaften durch bestimmte ungünstige Mikrostrukturen negativ beeinflußt werden. So weisen MCrAlY-Schutzschichten nach ihrer Wärmebehandlung  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\sigma$ -Phasen in einer  $\gamma$ -Matrix auf. Es läßt sich bei diesen Schichten nicht vermeiden, daß sich die Volumenanteile der einzelnen Phasen nachträglich verändern bzw. sich bestimmte Phasen durch Ostwald Reifung vergrößern, was durch langsame Prozesse der Gleichgewichtseinstellungen verursacht wird.

**[0003]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine MCrAlY-Schutzschicht für Turbinenschaufeln mit verbesserten Eigenschaften aufzuzeigen.

**[0004]** Diese Aufgabe wird durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

**[0005]** Bei der erfindungsgemäßen Schutzschicht werden die eingangs genannten Nachteile durch den Einsatz von speziellen Pulvermischungen vermieden. Für die Ausbildung der erfindungsgemäßen MCrAlY-Schutzschicht wird von wenigstens zwei Pulvern ausgegangen, die mit Hilfe eines thermischen Spritzprozesses so aufgetragen werden, daß auf den Begrenzungsflächen einer Turbinenschaufel ein zusammenhängender Überzug ausgebildet wird. Die beiden

Pulver haben erfindungsgemäß unterschiedliche chemische Zusammensetzungen. Für die Ausbildung der erfindungsgemäßen Schutzschicht werden bevorzugt ein erstes Pulver mit einer ersten Phase und ein zweites Pulver mit einer zweiten Phase verwendet, wobei die Schutzschicht diese beiden Phasen bei der Anwendungstemperatur ebenfalls aufweist. Die Pulver werden zudem so ausgewählt, daß mindestens ein gleiches chemisches Element in beiden Pulvern enthalten ist. Beispielsweise wird ein erstes Pulver mit einer Zusammensetzung verwendet, welches die Bildung einer Ni-Basis  $\gamma$ -Matrix ermöglicht, während das zweite Pulver eine Zusammensetzung aufweist, aus der intermetallische Aluminid-Phasen von Ni, Fe, Pt oder Ru gebildet werden. Nach einer Wärmebehandlung weist die Schutzschicht eine Mikrostruktur mit einer Ni-Basis  $\gamma$ -Matrix und einer solchen  $\beta$ -Phase auf.

**[0006]** Erfindungsgemäß kann die Schutzschicht auch so ausgebildet werden, daß sie unter der Betriebstemperatur, die in einer Gasturbine auftritt, eine Mikrostruktur mit  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -Phasen aufweist. Für die Herstellung dieser Schicht werden ebenfalls zwei Pulver verwendet, die beide jeweils zwei Phasen aufweisen. Dabei wird das erste Pulver so gewählt, daß seine Zusammensetzung für die Bildung einer  $\beta$ - und einer  $\gamma$ -Phase geeignet ist, wenn es der Anwendungstemperatur ausgesetzt ist. Das zweite Pulver wird so gewählt, daß seine Zusammensetzung die Bildung einer  $\gamma$ - und einer  $\gamma'$ -Phase unter den gleichen Anwendungsbedingungen ermöglicht. Nach der Wärmebehandlung der Schicht stellt sich die gewünschte dreiphasige Mikrostruktur ein.

**[0007]** Diese Mikrostruktur der erfindungsgemäßen MCrAlY-Schutzschicht besitzt gegenüber den bekannten Schichten dieser Art verbesserte Eigenschaften. Deshalb verändert sich die Schutzschicht nur geringfügig, wenn sie den Betriebstemperaturen einer Gasturbine ausgesetzt wird. Nachteilige Phasentransformationen beispielsweise die Ausscheidung von  $\sigma$ -Phasen werden in jeden Fall vermieden.

**[0008]** Weitere erforderliche Merkmale sind in den abhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

**[0009]** Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von einer Zeichnung näher erläutert.

**[0010]** Die einzige zur Beschreibung gehörige Figur zeigt eine Turbinenschaufel 1, die mit einem Überzug 2 in Form einer MCrAlY-Schutzschicht versehen ist. M steht hierbei stellvertretend für Ni, Co, Fe oder einer Kombination dieser chemischen Elemente. Für die Ausbildung des Überzugs 2 wird ein erstes Pulver verwendet, aus dem sich eine  $\gamma$ -Matrix bildet. Des Weiteren wird eine zweites Pulver benutzt, aus dem sich eine  $\beta$ -Phase bildet. Die beiden Pulver werden zusammen oder getrennt voneinander auf die Turbinenschaufel 1 aufgetragen. Die Pulver (hier nicht dargestellt) werden so ausgewählt, daß mindestens ein gleiches chemisches Element in beiden Pulvern enthalten ist. Vorzugsweise wird ein erstes Pulver verwendet, das zur Bildung einer

Ni-Basis  $\gamma$ -Matrix die chemischen Elemente Ni, Fe, Cr, Co, und Al enthält, während das zweite Pulver zur Bildung von intermetallischen Aluminid-Phasen von Ni, Fe, Pt oder Ru die chemischen Elemente Ni, Fe, Pt, Ru und Al aufweist. Die verwendeten Pulver weisen vorzugsweise eine Teilchengröße zwischen 1  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$  auf. Nach einer Wärmebehandlung des Überzugs 2 weist dieser eine Mikrostruktur mit diesen Phasen auf.

**[0011]** Erfindungsgemäß kann die Schutzschicht auch so ausgebildet werden, daß sie unter der Betriebstemperatur, die in einer Gasturbine auftritt, eine Mikrostruktur mit  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -Phasen aufweist. Für die Herstellung dieser Schicht werden ebenfalls zwei Pulver verwendet, die beide jeweils zwei Phasen bilden. Dabei wird das erste Pulver so gewählt, daß seine Zusammensetzung für die Bildung einer  $\beta$ - und einer  $\gamma$ -Phase geeignet ist, wenn es der Anwendungstemperatur ausgesetzt ist. Das zweite Pulver wird so gewählt, daß seine Zusammensetzung die Bildung einer  $\gamma$ - und einer  $\gamma'$ -Phase unter den gleichen Anwendungsbedingungen ermöglicht. Nach der Wärmebehandlung der Schicht stellt sich die gewünschte dreiphasige Mikrostruktur ein.

#### Patentansprüche

1. MCrAlY-Schutzschicht für Turbinenschaufeln (1), dadurch gekennzeichnet, daß auf die Begrenzungsflächen (1B) der Turbinenschaufel (1) ein Überzug (2) aus mindestens zwei metallischen Pulvern verschiedener Zusammensetzungen aufgetragen ist, und daß mindestens ein gleiches chemisches Element in beiden Pulvern enthalten ist.
2. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Pulver eine Zusammensetzung für die Bildung einer ersten Phase und das zweite Pulver eine Zusammensetzung für die Bildung einer zweiten Phase aufweist, welche der Überzug (2) bei der Betriebstemperatur einer Gasturbine besitzt.
3. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Pulver die chemischen Elemente Ni, Fe, Cr, Co, Al und das zweite Pulver die chemischen Elemente Ni, Fe, Pt, Ru und Al enthält.
4. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug (2) eine Ni-Basis  $\gamma$ -Matrix und intermetallische Aluminid-Phasen von Ni, Fe, Pt oder Ru aufweist.
5. Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Pulver eine Zusammensetzung für die Bildung einer  $\beta$ - und einer  $\gamma$ -Phase und das zweite Pulver eine Zusammensetzung für

die Bildung einer  $\gamma$ - und einer  $\gamma'$ -Phase aufweist, und daß der Überzug (2) unter Anwendungsbedingungen eine dreiphasige Mikrostruktur mit  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma'$ -Phasen hat.

6. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Pulver zur Ausbildung des Überzugs (2) gemeinsam oder voneinander getrennt aufgebracht sind.
7. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der beiden Pulver 1  $\mu\text{m}$  bis 150  $\mu\text{m}$  beträgt.

15

20

25

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 00 11 2185

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
A	<p><b>DATABASE WPI</b>            Section Ch, Week 199923            Derwent Publications Ltd., London, GB;            Class M13, AN 1999-267625            XP002147221            -&amp; JP 11 080920 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK),            26. März 1999 (1999-03-26)            * Zusammenfassung *</p> <p>---</p>	1	C23C4/08
A	<p><b>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN</b>            vol. 1997, no. 05,            30. Mai 1997 (1997-05-30)            -&amp; JP 09 003616 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 7. Januar 1997 (1997-01-07)            * Zusammenfassung *</p> <p>---</p>	1	
A	<p><b>US 3 025 182 A (N.G.SCHREWEILUS)</b>            13. März 1962 (1962-03-13)            ---</p>		
A	<p><b>WO 97 37800 A (TMT RESEARCH DEV INC)</b>            16. Oktober 1997 (1997-10-16)            ---</p>		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	<p><b>US 5 561 827 A (ANDERSON ROBERT A ET AL)</b>            1. Oktober 1996 (1996-10-01)            -----</p>		C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	12. September 2000	Gregg, N	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

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

EP 00 11 2185

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.

12-09-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 11080920 A	26-03-1999	KEINE	
JP 09003616 A	07-01-1997	KEINE	
US 3025182 A	13-03-1962	KEINE	
WO 9737800 A	16-10-1997	US 5883314 A EP 0833710 A US 6103186 A	16-03-1999 08-04-1998 15-08-2000
US 5561827 A	01-10-1996	US 5705281 A US 5628814 A	06-01-1998 13-05-1997