

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 637 622 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.03.2006 Patentblatt 2006/12

(51) Int Cl.:
C23C 4/08 (2006.01) C23C 28/02 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05018871.3**

(22) Anmeldetag: **31.08.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(72) Erfinder:
• **Chandra, Sharad, Dr.**
46145 Oberhausen (DE)
• **Czech, Norbert, Dr.**
46286 Dorsten (DE)

(30) Priorität: **15.09.2004 DE 102004045049**

(74) Vertreter: **Radünz, Ingo**
Patentanwalt,
Schumannstrasse 100
40237 Düsseldorf (DE)

(71) Anmelder: **MAN TURBO AG**
46145 Oberhausen (DE)

(54) Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht

(57) Zum Schutz einer Basismetallschicht (1) gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion wird auf die Basismetallschicht (1) eine Haftschrift (3) auf MCrAlY-Basis aufgebracht. Die Haftschrift (3) wird durch Alitieren mit einer Al-Diffusionschicht (4) überzogen. Die Diffusionsschicht (4) wird einer Abrasivbehand-

lung unterworfen, so dass durch die Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht (4,2) auf der durch Alitierung erzeugten Diffusionsschicht (4) entfernt wird. Auf die so behandelte Diffusionsschicht (4) wird eine keramische Wärmedämmschicht (2) aus Zirkonoxid, das durch Yttriumoxid teilstabilisiert ist, aufgebracht.

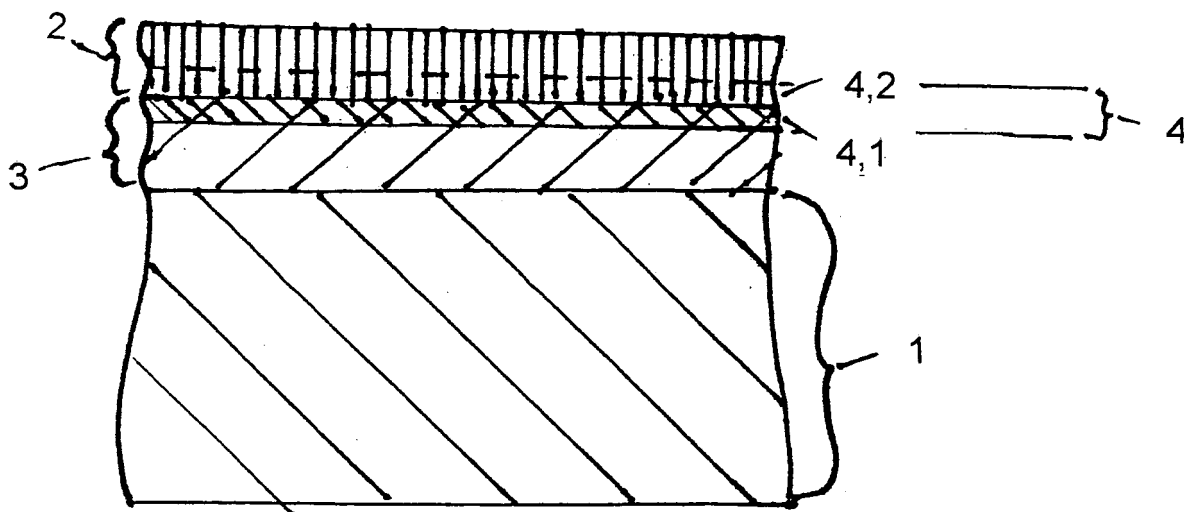


Fig. 1

EP 1 637 622 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein Basismetall mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1.

[0002] Die Oberflächen im Heißgasbereich werden in modernen Gasturbinen fast vollständig mit Beschichtungen versehen. Die dabei eingesetzten Wärmedämmschichten dienen zur Absenkung der Materialtemperatur gekühlter Bauteile. Hierdurch kann deren Lebensdauer verlängert, Kühlluft reduziert oder die Maschine mit höheren Eintrittstemperaturen betrieben werden. Wärmedämmschichtsysteme bestehen immer aus einer mit dem Grundwerkstoff (Basismetall) durch Diffusion verbundenen metallischen Haftschrift und einer darüber liegenden Keramikschicht mit schlechter Wärmeleitfähigkeit, die die eigentliche Barriere gegen den Wärmestrom darstellt und das Basismetall gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion schützt.

[0003] Als Keramikwerkstoff für die Wärmedämmschicht hat sich Zirkoniumoxid durchgesetzt, das mit etwa 7 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiert ist (Internationale Kurzbezeichnung: "YPSZ" von Ytria Partially Stabilised Zirconia). Die Wärmedämmschichten werden nach dem jeweiligen Aufbringungsverfahren in zwei wesentliche Klassen eingeteilt. Bei den thermisch (meist mit atmosphärischem Plasma, APS) gespritzten Schichten wird abhängig von der gewünschten Schichtdicke und Spannungsverteilung eine Porosität zwischen etwa 10 und 25 Vol.-% eingestellt. Die Bindung zur rau gespritzten Haftschrift erfolgt durch mechanische Verklammerung.

[0004] Wärmedämmschichten, die durch physikalische Dampfabscheidungsprozesse mittels Elektronenstrahl (EB-PVD-Verfahren) aufgedampft sind, weisen bei Einhaltung bestimmter Abscheidebedingungen eine säulenförmige (kolumnare), dehnungstolerante Struktur auf. Bei diesem Verfahren ist die Schicht chemisch durch Bildung eines Al/Zr-Mischoxides auf einer reinen Aluminiumoxidschicht (Thermally Grown Oxide, TGO) gebunden, die von der Haftschrift während der Aufbringung und anschließend im Betrieb gebildet wird. Dieses Verfahren stellt besondere Anforderungen an das Oxidwachstum auf der Haftschrift. Als Haftschriften können prinzipiell sowohl Diffusions- als auch Auflageschichten zum Einsatz kommen.

[0005] An die Haftschriften werden die folgenden komplexen Anforderungen gestellt, nämlich geringe statische und zyklische Oxidationsraten, die Bildung einer möglichst reinen Aluminiumoxidschicht als TGO (bei nach dem EB-PVD-Verfahren hergestellten Schichten), eine hinreichende Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion, eine niedrige Spröd-, Duktil-Übergangstemperatur, eine hohe Kriechfestigkeit, eine gute Haftung, eine minimale Langzeit-Interdiffusion mit dem Grundwerkstoff und ein wirtschaftliches Aufbringen der Haftschrift in reproduzierbarer Qualität.

[0006] Für die besonderen Anforderungen in stationären Gasturbinen bieten metallische Auflageschichten

aus einer Sonderlegierung auf MCrAlY-Basis (M = Ni, Co) die besten Möglichkeiten zur Erfüllung der chemischen und mechanischen Voraussetzungen. Die Eigenschaften der Auflageschichten können durch Zulegieren spezieller Refraktärelemente wie Rhenium und Tantal oder durch Alitieren weiter verbessert werden. MCrAlY-Schichten enthalten in einer NiCoCr ("y")-Matrix die intermetallische β -Phase NiCoAl als Aluminium-Vorrat. Diese Phase hat allerdings auch einen verspröddenden Einfluss, so dass der praktisch realisierbare Al-Gehalt in der MCrAlY-Schicht bei weniger als 12 Gew.-% liegt. Zur weiteren Steigerung der Oxidationsbeständigkeit ist es bekannt (WO 96/34129), die MCrAlY-Schichten mit einer Al-Diffusionsschicht zu überziehen, um deren Al-Gehalt zu erhöhen. Wegen der Versprödungsgefahr beschränkte man dieses Verfahren allerdings bisher weitgehend auf aluminiumarme Ausgangsschichten.

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, mit dessen Hilfe die Oxidationsbeständigkeit einfacher MCrAlY-Schichten als Haftschriften durch eine Erhöhung des Al-Gehaltes der MCrAlY-Schicht zu verbessern, ohne dass eine Versprödung eintritt.

[0008] Die Aufgabe wird bei einem gattungsgemäßen Verfahren erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0009] Die Struktur der alitierten MCrAlY-Schicht besteht aus der inneren, weitgehend unveränderten γ/β -Mischphase, einer Diffusionszone, in der der Al-Gehalt auf etwa 20 % ansteigt und einer äußeren Schicht mit einer β -NiAl-Phase, die einen Anteil von etwa 30 % Al aufweist. Diese äußere Schicht stellt die Schwachstelle des Schichtsystems hinsichtlich Sprödigkeit und Rissempfindlichkeit dar. Sie wird erfindungsgemäß durch die Abrasivbehandlung bis herab zur Diffusionszone entfernt, wodurch in der Oberfläche der verbleibenden Schicht ein Al-Gehalt von 18 bis unter 30 % eingestellt wird. Das Entfernen der äußeren Schicht kann durch Strahlen mit üblichen Medien wie Korund, Siliziumkarbid, verkleinerten Metalldrähten und ähnliche Materialien erfolgen.

[0010] Durch die Erhöhung des Al-Gehaltes in der einfachen MCrAlY-Schicht aufgrund der Alitierung wird die Oxidationsbeständigkeit dieser als Haftschrift dienenden Schicht verbessert. Die durch die Alitierung hervorgerufene Versprödung an der Oberfläche der alitierten Schicht wird durch die abrasive Nachbehandlung vermieden, zumindest aber minimiert werden.

[0011] Die Standzeit der insbesondere mittels Elektronenstrahl aufgedampften Wärmedämmschichten wird durch den höheren Aluminiumgehalt der alitierten Schicht erheblich verlängert. Bei vorzeitigem Versagen der Wärmedämmschicht, z. B. durch Fremdkörpereinschlag oder Erosion ist ein längerer "Notbetrieb" möglich. Andererseits wird durch das Entfernen der besonders spröden β -NiAl-Phase das Risiko einer Risseinleitung

minimiert.

[0012] Die Alitierung der Haftschrift und der inneren Kühlkanäle des Bauteils kann simultan durchgeführt werden, so dass nur geringe Mehrkosten für das Abstrahlen entstehen.

[0013] Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf alle Schaufeln und gegebenenfalls andere heißgasbeaufschlagte Turbinenbauteile anwendbar, die mit Wärmedämmschichten, insbesondere mit nach dem EB-PVD-Verfahren hergestellten Wärmedämmschichten beschichtet werden.

[0014] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird nachfolgend näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 schematisch und in nicht maßstabsgerechter Darstellung den Schnitt durch ein mit einer Beschichtung versehenes Basismetall und

Fig. 2 den Längsschnitt durch eine Gasturbinenschaufel.

[0015] Die Gasturbinenschaufel 10 gemäß Fig. 2 ist hohl ausgebildet und weist im Inneren Kühlkanäle 11 auf. Eine Basismetallschicht 1, die der Grundwerkstoff für die Schaufel 10 der Gasturbine oder auch für ein anderes mit Heißgas in Berührung kommendes Bauteil einer Gasturbine sein kann, ist zum Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion mit einer keramischen Wärmedämmschicht 2 versehen. Die Wärmedämmschicht 2 besteht aus Zirkonoxid, das mit etwa 7 Gew.-% teilstabilisiert ist.

[0016] Zur Verbesserung der Haftung der Wärmedämmschicht 2 auf dem Grundwerkstoff der Basismetallschicht 1 wird zunächst auf den Grundwerkstoff eine als Haftschrift 3 dienende Auflageschicht aufgebracht. Die Haftschrift 3 besteht aus einer Sonderlegierung auf MCrAlY-Basis. Der Buchstabe M steht hier für Ni oder Co. Das Aufbringen der Haftschrift erfolgt nach dem physikalischen Dampfabseideprozess unter Verwendung von Elektronenstrahlen (EB-PVD-Verfahren), oder vorzugsweise durch das Niederdruckplasmaspritz-Verfahren (LPPS-Verfahren).

[0017] Zur Erhöhung des Al-Gehaltes in der Haftschrift 3 wird diese mit einer Al-Diffusionsschicht 4 überzogen. Das Überziehen erfolgt durch Alitierung, das heißt durch eine Behandlung, bei der ein reaktives Al-haltiges Gas, das in der Regel ein Al-Halogenid (AlX_2) ist, bei höherer Temperatur eine Einwärtsdiffusion von Al, verbunden mit einer Auswärtsdiffusion von Ni bewirkt.

[0018] Gleichzeitig kann durch eine entsprechende Führung des reaktiven Al-haltigen Gases (AlX_2) eine Innenbeschichtung der Kühlkanäle 11 der Gasturbinenschaufel 10 vorgenommen werden.

[0019] Durch das Alitieren entsteht auf der weitgehend unveränderten Haftschrift 3 innerhalb der Diffusionsschicht 4 eine innere Diffusionszone 4,1 und darüber eine äußere Aufbauschicht 4,2 aus einer spröden β -NiAl-Phase.

[0020] Die äußere Aufbauschicht 4,2 wird durch Strahlen mit harten Partikeln, wie Korund, Siliziumkarbid, Metalldrähten oder anderen bekannten Schleif- oder Poliermitteln bis herab auf die innere Diffusionszone 4,1 der Diffusionsschicht 4 entfernt.

[0021] Die abrasive Behandlung wird soweit getrieben, dass die Oberfläche der verbliebenen Diffusionsschicht 4 einen Al-Gehalt von über 18% und unter 30% aufweist.

[0022] Die gestrahlte Diffusionsschicht 4 wird nach der abrasiven Behandlung vorzugsweise einer Feinglättung unterworfen.

[0023] Im Anschluss an die oben geschilderten Verfahrensschritte wird die Wärmedämmschicht 2 durch einen physikalischen Dampfabseideprozess mittels Elektronenstrahlen aufgebracht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht auf eine Basismetallschicht (1), wobei auf die Basismetallschicht (1) eine Haftschrift (3) auf MCrAlY-Basis aufgebracht wird, die Haftschrift (3) durch Alitieren mit einer Al-Diffusionsschicht (4) überzogen wird, auf die Diffusionsschicht (4) eine keramische Wärmedämmschicht (2) aus Zirkonoxid, das durch Yttriumoxid teilstabilisiert ist, aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionsschicht (4) einer Abrasivbehandlung unterworfen wird, so dass durch die Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht (4,2) der durch Alitierung erzeugten Diffusionsschicht (4) entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** durch das Alitieren eine Diffusionsschicht (4) mit der eigentlichen Diffusionszone (4,1) mit einem Al-Gehalt von etwa 20 % und eine äußere Aufbauschicht (4,2) mit einem Al-Gehalt von etwa 30% erzeugt wird und dass durch die Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht (4,2) der Diffusionsschicht (4), die oberhalb der eigentlichen Diffusionszone (4,1) liegt, soweit entfernt wird, dass der Gehalt an Al in der Oberfläche der verbliebenen Diffusionsschicht (4) mindestens 18% und maximal 30% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die abrasiv behandelte Diffusionsschicht (4) einer Feinglättung unterworfen wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Alitieren der Haftschrift (3) in einem Verfahrensschritt simultan mit einer Innenbeschichtung der Kühlkanäle eines hohlen Bauteils vorgenommen wird.

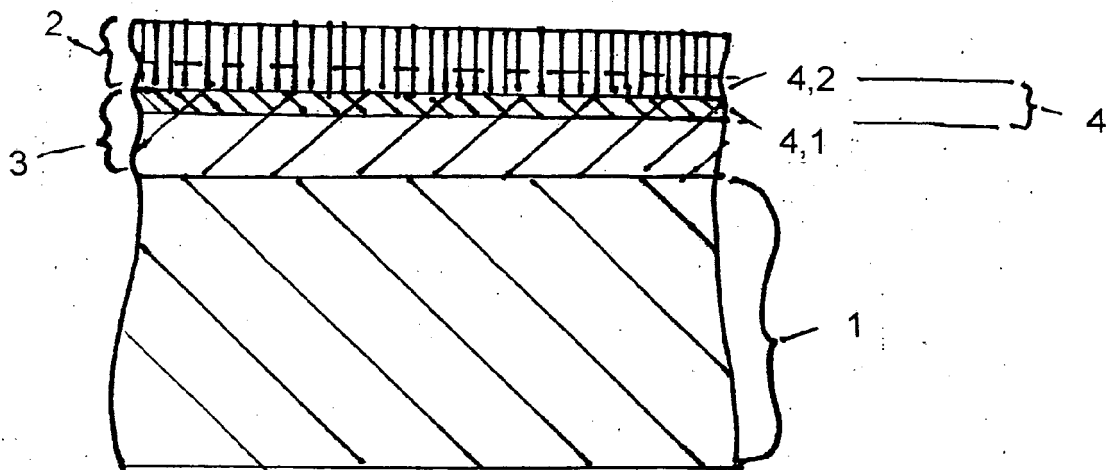


Fig. 1

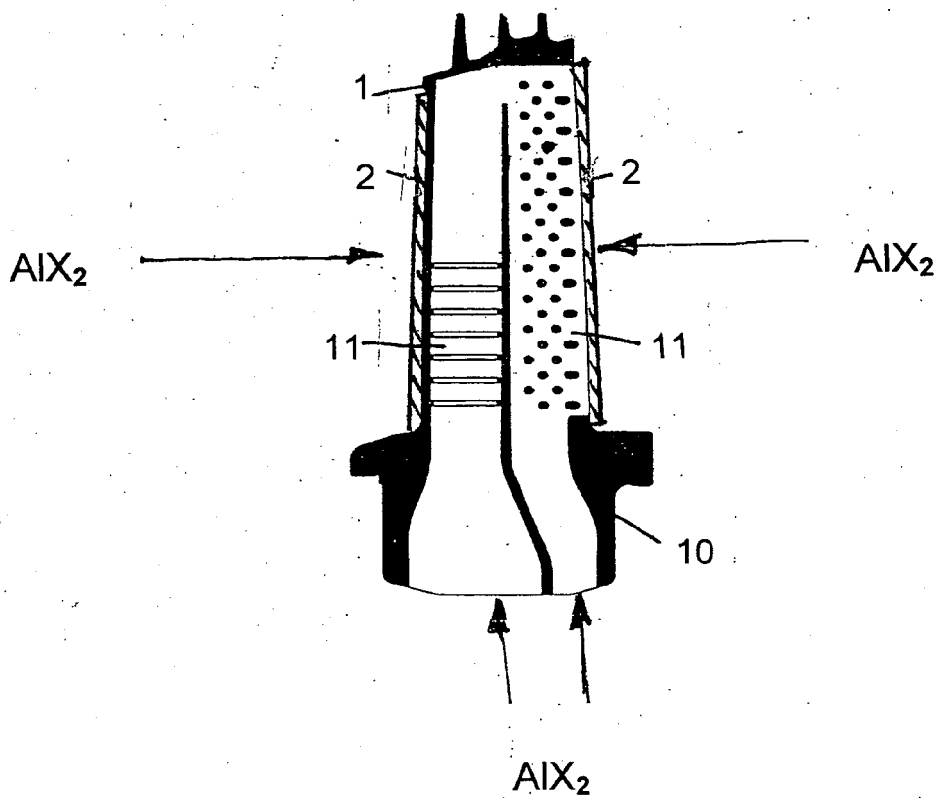


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 8871

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 96/34130 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; BEELE, WOLFRAM) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) * Seite 6, Zeilen 1-30 * * Seite 7, Zeile 33 - Seite 8, Zeile 12 * * Seite 10 - Seite 13 * * Ansprüche 1,2,4-7,12-15 * -----	1,3,4	C23C4/08 C23C28/02
A	US 6 129 991 A (WARNES ET AL) 10. Oktober 2000 (2000-10-10) * das ganze Dokument *	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 017, Nr. 409 (C-1091), 30. Juli 1993 (1993-07-30) & JP 05 078860 A (HITACHI LTD), 30. März 1993 (1993-03-30) * Zusammenfassung *	1-4	
A	ASHOK, K,R AND STEINBRECH R.W: "Crack Propagation Studies of Thermal Barrier Coatings Under Bending" JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 19, 1999, Seiten 2097-2109, XP002357805 England * das ganze Dokument *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
A	EP 1 378 587 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7. Januar 2004 (2004-01-07) * das ganze Dokument *	1-4	
A	EP 1 260 612 A (ALSTOM LTD) 27. November 2002 (2002-11-27) * das ganze Dokument *	1-4	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Dezember 2005	Prüfer Brown, A
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 01 8871

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 4 897 315 A (GUPTA ET AL) 30. Januar 1990 (1990-01-30) * das ganze Dokument *	1-4	
A	DE 196 09 690 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH, 76133 KARLSRUHE, DE; FORSCHUNGSZENTR) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) * das ganze Dokument *	1-4	
A	EP 0 532 255 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17. März 1993 (1993-03-17) * das ganze Dokument *	1-4	
A	US 4 321 310 A (ULION ET AL) 23. März 1982 (1982-03-23) * das ganze Dokument *	1-4	
A	US 4 916 022 A (SOLFEST ET AL) 10. April 1990 (1990-04-10) * das ganze Dokument *	1-4	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 10, 31. Oktober 1997 (1997-10-31) & JP 09 157866 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 17. Juni 1997 (1997-06-17) * Zusammenfassung *	1-4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 7. Dezember 2005	Prüfer Brown, A
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 Patentedokument, 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	

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 05 01 8871

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

07-12-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9634130 A	31-10-1996	CZ 9703409 A3	17-06-1998
		DE 69603183 D1	12-08-1999
		DE 69603183 T2	23-03-2000
		DK 826076 T3	07-02-2000
		EP 0826076 A1	04-03-1998
		ES 2135900 T3	01-11-1999
		JP 3414751 B2	09-06-2003
		JP 11504076 T	06-04-1999
US 6129991 A	10-10-2000	CA 2202255 A1	09-05-1996
		DE 69530781 D1	18-06-2003
		DE 69530781 T2	25-03-2004
		EP 0787221 A1	06-08-1997
		WO 9613622 A1	09-05-1996
		US 5658614 A	19-08-1997
JP 05078860 A	30-03-1993	JP 2949605 B2	20-09-1999
EP 1378587 A	07-01-2004	CN 1477230 A	25-02-2004
		JP 2004043968 A	12-02-2004
		US 2004001965 A1	01-01-2004
		US 2004157081 A1	12-08-2004
EP 1260612 A	27-11-2002	JP 2003064464 A	05-03-2003
		US 2002187336 A1	12-12-2002
US 4897315 A	30-01-1990	KEINE	
DE 19609690 A1	09-10-1997	AT 218670 T	15-06-2002
		WO 9734076 A1	18-09-1997
		EP 0886721 A1	30-12-1998
		JP 3320739 B2	03-09-2002
		JP 11506186 T	02-06-1999
EP 0532255 A	17-03-1993	CA 2076118 A1	14-03-1993
		JP 5195188 A	03-08-1993
		US 5236745 A	17-08-1993
US 4321310 A	23-03-1982	AU 543682 B2	26-04-1985
		BE 886974 A1	04-05-1981
		BR 8105749 A	24-11-1981
		CA 1167328 A1	15-05-1984
		DE 3162618 D1	12-07-1984
		EP 0044329 A1	27-01-1982
		IL 61877 A	30-09-1984
		IT 1134958 B	20-08-1986

EPO FORM P0461

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

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

EP 05 01 8871

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.

07-12-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4321310 A		JP 1018994 B	10-04-1989
		JP 57500292 T	18-02-1982
		KR 8401682 B1	15-10-1984
		WO 8101983 A1	23-07-1981
US 4916022 A	10-04-1990	KEINE	
JP 09157866 A	17-06-1997	KEINE	

EPO FORM P0461

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