

(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

(30) Priorität: 15.09.2004 DE 102004045049

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

(72) Erfinder:

- Chandra, Sharad, Dr.
46145 Oberhausen (DE)
- Czech, Norbert, Dr.
46286 Dorsten (DE)

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

(54) Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht

(57) Zum Schutz einer Basismetallschicht (1) gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion wird auf die Basismetallschicht (1) eine Haftschicht (3) auf MCrAlY-Basis aufgebracht. Die Haftschicht (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 Wärmedämmsschicht (2) aus Zirkonoxid, das durch Yttriumoxid teilstabilisiert ist, aufgebracht.

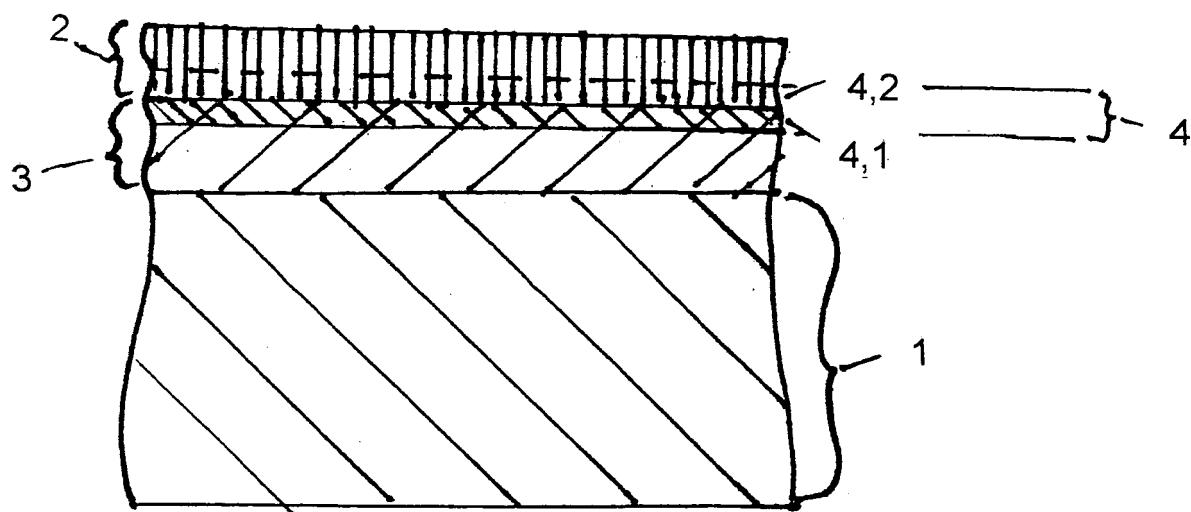


Fig. 1

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 Wärmedämmsschichten dienen zur Absenkung der Materialtemperatur gekühlter Bauteile. Hierdurch kann deren Lebensdauer verlängert, Kühlung reduziert oder die Maschine mit höheren Eintrittstemperaturen betrieben werden. Wärmedämmsschichtsysteme bestehen immer aus einer mit dem Grundwerkstoff (Basismetall) durch Diffusion verbundenen metallischen Haftsicht 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 Wärmedämmsschicht hat sich Zirkoniumoxid durchgesetzt, das mit etwa 7 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiert ist (Internationale Kurzbezeichnung: "YPSZ" von Yttria Partially Stabilised Zirconia). Die Wärmedämmsschichten 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 Haftsicht erfolgt durch mechanische Verklammerung.

[0004] Wärmedämmsschichten, die durch physikalische Dampfabscheideprozesse 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 Haftsicht während der Aufbringung und anschließend im Betrieb gebildet wird. Dieses Verfahren stellt besondere Anforderungen an das Oxidwachstum auf der Haftsicht. Als Haftsichten können prinzipiell sowohl Diffusions- als auch Auflageschichten zum Einsatz kommen.

[0005] An die Haftsichten 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 Haftsicht 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

5 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 versprödenden 10 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 15 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 Haftsichten durch eine Erhöhung des Al-Gehaltes der MCrAlY-Schicht zu verbessern, ohne dass eine Versprödung eintritt.

[0008] Die Aufgabe wird bei einem gattungsgemäß 25 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 y/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 35 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 Haftsicht 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 Wärmedämmsschichten wird durch den höheren Aluminiumgehalt der alitierten Schicht erheblich verlängert. Bei vorzeitigem Versagen 55 der Wärmedämmsschicht, 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 Haftsicht 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 Wärmedämmsschichten, insbesondere mit nach dem EB-PVD-Verfahren hergestellten Wärmedämmsschichten 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 Wärmedämmsschicht 2 versehen. Die Wärmedämmsschicht 2 besteht aus Zirkonoxid, das mit etwa 7 Gew.-% teilstabilisiert ist.

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

[0017] Zur Erhöhung des Al-Gehaltes in der Haftsicht 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 ($A1X_2$) 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 ($A1X_2$) eine Innenbeschichtung der Kühlkanäle 11 der Gasturbinenschaufel 10 vorgenommen werden.

[0019] Durch das Alitieren entsteht auf der weitgehend unveränderten Haftsicht 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 Wärmedämmsschicht 2 durch einen physikalischen Dampfabscheideprozess 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 Haftsicht (3) auf MCRAIY-Basis aufgebracht wird, die Haftsicht (3) durch Alitieren mit einer Al-Diffusionsschicht (4) überzogen wird, auf die Diffusionsschicht (4) eine keramische Wärmedämmsschicht (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 A1 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 Haftsicht (3) in einem Verfahrensschritt simultan mit einer Innenbeschichtung der Kühlkanäle eines hohlen Bau- teils vorgenommen wird.

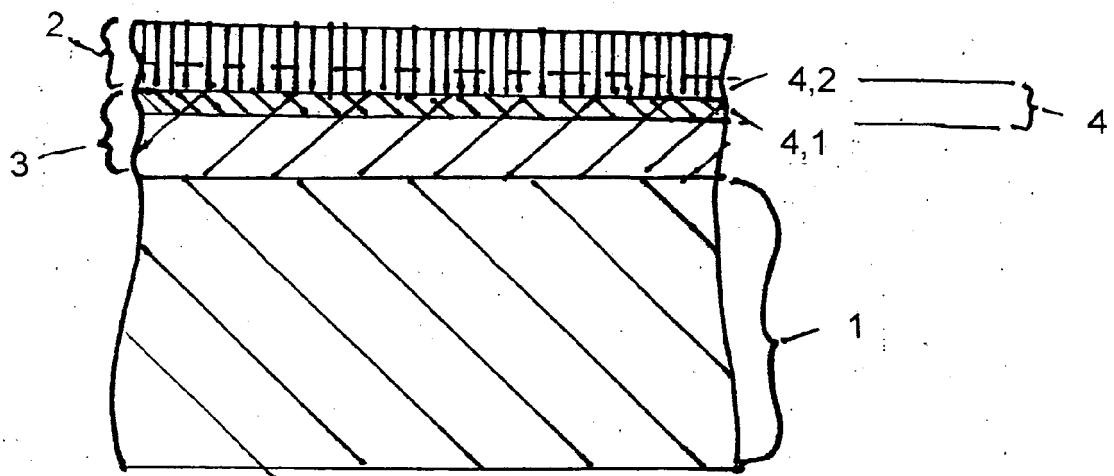


Fig. 1

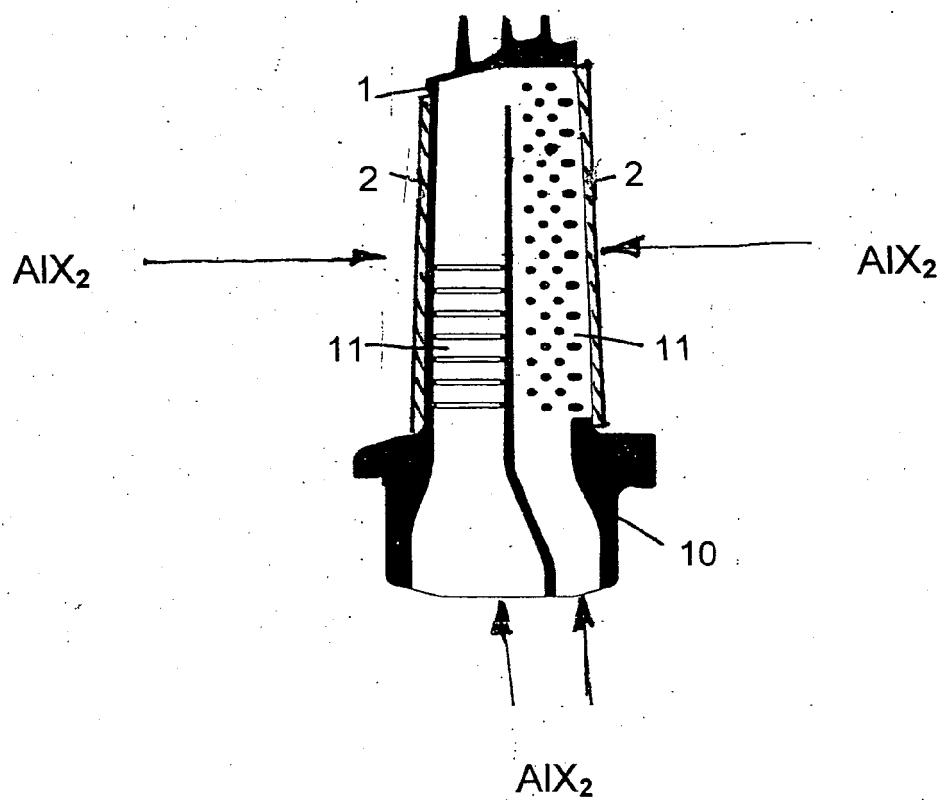


Fig. 2



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift 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)
A	EP 1 378 587 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 7. Januar 2004 (2004-01-07) * das ganze Dokument *	1-4	C23C
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			
1	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 7. Dezember 2005	Prüfer Brown, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum 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			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift 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; FORSCHUNGSZENTRUM) 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)
1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)	Recherchenort München	Abschlußdatum der Recherche 7. Dezember 2005	Prüfer Brown, A
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 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
WO 9634130	A	31-10-1996	CZ DE DE DK EP ES JP JP	9703409 A3 69603183 D1 69603183 T2 826076 T3 0826076 A1 2135900 T3 3414751 B2 11504076 T		17-06-1998 12-08-1999 23-03-2000 07-02-2000 04-03-1998 01-11-1999 09-06-2003 06-04-1999
US 6129991	A	10-10-2000	CA DE DE EP WO US	2202255 A1 69530781 D1 69530781 T2 0787221 A1 9613622 A1 5658614 A		09-05-1996 18-06-2003 25-03-2004 06-08-1997 09-05-1996 19-08-1997
JP 05078860	A	30-03-1993	JP	2949605 B2		20-09-1999
EP 1378587	A	07-01-2004	CN JP US US	1477230 A 2004043968 A 2004001965 A1 2004157081 A1		25-02-2004 12-02-2004 01-01-2004 12-08-2004
EP 1260612	A	27-11-2002	JP US	2003064464 A 2002187336 A1		05-03-2003 12-12-2002
US 4897315	A	30-01-1990	KEINE			
DE 19609690	A1	09-10-1997	AT WO EP JP JP	218670 T 9734076 A1 0886721 A1 3320739 B2 11506186 T		15-06-2002 18-09-1997 30-12-1998 03-09-2002 02-06-1999
EP 0532255	A	17-03-1993	CA JP US	2076118 A1 5195188 A 5236745 A		14-03-1993 03-08-1993 17-08-1993
US 4321310	A	23-03-1982	AU BE BR CA DE EP IL IT	543682 B2 886974 A1 8105749 A 1167328 A1 3162618 D1 0044329 A1 61877 A 1134958 B		26-04-1985 04-05-1981 24-11-1981 15-05-1984 12-07-1984 27-01-1982 30-09-1984 20-08-1986

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 JP 57500292 T KR 8401682 B1 WO 8101983 A1	10-04-1989 18-02-1982 15-10-1984 23-07-1981
US 4916022	A	10-04-1990	KEINE
JP 09157866	A	17-06-1997	KEINE