

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 652 958 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**03.05.2006 Patentblatt 2006/18**

(51) Int Cl.:  
**C23C 8/16 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **05021551.6**

(22) Anmeldetag: **01.10.2005**

(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**

(71) Anmelder: **Forschungszentrum Jülich GmbH  
52425 Jülich (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Naumenko, Dmytro  
52428 Jülich (DE)**  
• **Quadackers, Willem J.  
6363 EG Wijnandsrade (NL)**

(30) Priorität: **26.10.2004 DE 102004052104**

(54) **Verfahren zur Behandlung aluminiumhaltiger Komponenten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Voroxidation von Komponenten aus einer Al-Legierung oder mit einer aluminiumhaltigen Beschichtung, bei dem die Komponente zur Ausbildung einer stabilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckschicht auf Temperaturen oberhalb von 1050 °C aufgeheizt werden. Anders als bislang üblich wird jedoch eine sauerstoffarme Atmosphäre eingesetzt wird, die bei Raumtemperatur entweder Wasserdampf mit einem freien Sauerstoffgehalt [O<sub>2</sub>] von weniger als 100 ppm aufweist, oder eine Mischung aus Wasserdampf und Wasserstoff, wobei der Gehalt an freiem Sauerstoff geringer als der Gehalt an Wasserstoff ist ([O<sub>2</sub>] < [H<sub>2</sub>]), oder eine

Mischung aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, wobei der Gehalt an freiem Sauerstoff geringer als der Gehalt an Kohlenmonoxid ist ([O<sub>2</sub>] < [CO]). Durch die vorgenannten Atmosphären wird der k-Wert der Oxidation vorteilhaft verringert, so dass einerseits zwar eine vollständige Ausbildung der stabilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deckschicht erzielt wird, andererseits aber die dabei auftretende Aluminiumverarmung in der Legierung oder der Schicht vorteilhaft verringert wird. Dadurch kann die Lebensdauer dieser so vorbehandelten Legierungen, bzw. Schichten deutlich verlängert werden.

**EP 1 652 958 A1**

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Komponenten umfassend aluminiumhaltige Legierungen und/oder aluminiumhaltige Schutzschichten, die die Bildung von metastabilen Oxidschichten verringert bzw. unterdrückt.

Stand der Technik

**[0002]** Legierungen auf der Basis Fe-Al, Ni-Al, Ni-Cr-Al oder Fe-Cr-Al zeichnen sich durch eine hervorragende Oxidationsbeständigkeit bis zu sehr hohen Einsatztemperaturen von ca. 1400 °C aus. Die Oxidationsresistenz beruht auf der Bildung einer dichten und langsam wachsenden Aluminiumoxidschicht, die sich bei Hochtemperatureinsatz auf den Werkstoffoberflächen bildet. Diese schützende Deckschicht, die auf einer selektiven Oxidation des Legierungselementes Aluminium beruht, tritt nur dann auf, wenn der Aluminiumgehalt in der Legierung ausreichend hoch ist, z. B. mindestens etwa 8 Mass.-% in Fe-Al- oder Ni-Al-Legierungen und etwa 3 Mass.-% in Fe-Cr-Al- oder Ni-Cr-Al-Legierungen.

**[0003]** Durch die Bildung der Deckschicht auf Aluminiumoxidbasis wird das in der Legierung vorhandene Legierungselement Aluminium verbraucht. Der Verbrauch pro Zeiteinheit ist proportional zur Oxidwachstumsrate und nimmt daher mit steigender Temperatur zu da die Oxidwachstumsrate ( $k$  in  $\text{cm}^2$  pro Sekunde) mit steigender Temperatur zunimmt. Das insgesamt in einer betreffenden Komponente vorhandene Aluminiumreservoir nimmt proportional zur Komponentenwandstärke zu. Bei einer Schicht oder Folie als Komponente entspricht die Stärke typischerweise der Schichtdicke, bei einem Draht als Komponente beispielsweise dem Durchmesser.

**[0004]** Wird während eines Langzeiteinsatzes der aluminiumhaltigen Komponente durch die Bildung der Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche der Aluminiumgehalt so weit reduziert, dass eine kritische Aluminiumkonzentration unterschritten wird, so kann sich keine weitere schützende Aluminiumoxidschicht mehr ausbilden. Dies führt zu einer sehr schnellen und sogenannten "Breakaway Oxidation", bei der die Hauptlegierungselemente Chrom, Nickel und Eisen oxidieren. Da diese Elemente schlecht-schützende Oxide bilden entspricht der Zeitpunkt, bei der "Breakaway Oxidation" auftritt, auch regelmäßig dem Lebensdauerende der Komponente.

**[0005]** Aus dem vorgenanntem geht hervor, dass die Lebensdauer mit zunehmender Oxidwachstumsrate und abnehmender Komponentenwandstärke abnimmt.

**[0006]** Aus der Literatur sind einige Beispiele für typische Zeiten ( $t_B$ ) bis zum Lebensdauerende von Komponenten aus FeCrAl-Legierungen (kommerzielle Bezeichnungen z. B. KANHAL AF oder ALUCHROM YHF) als Funktion von Temperatur und Wandstärke bekannt. Beispielsweise

- für 1 mm Wandstärke bei 1200°C, etwa 10000 h,
- für 0,05 mm Wandstärke bei 1100°C etwa 700 h,
- für 0,05 mm Wandstärke bei 1200°C etwa 80 h.

**[0007]** Aus theoretischen Überlegungen lässt sich ableiten, dass die Lebensdauer bei einer Temperaturerhöhung von 100 °C etwa um den Faktor 10 abnimmt. Die Temperaturabhängigkeit von  $t_B$  ergibt sich dabei aus der bekannten Temperaturabhängigkeit der Oxidwachstumsrate  $k$ . Diese ist wie folgt definiert:

$$k = k_0 e^{-Q/RT} \quad (\text{Gl. 1})$$

mit  $Q$  = Aktivierungsenergie für Diffusionsvorgänge in der Oxidschicht,  $T$  = Temperatur und  $R$  = allgemeine Gaskonstante.

**[0008]** Die Abhängigkeit der Zeit bis zum Lebensdauerende ( $t_B$ ) von der Komponentenwandstärke ( $d$ ) ergibt sich für die meisten Anwendungsfälle näherungsweise wie folgt:

$$t_B \text{ proportional zu } d^3. \quad (\text{Gl. 2})$$

**[0009]** Hierdurch wird deutlich, dass die Zeit bis zum Lebensdauerende sehr stark reduziert wird durch eine Verringerung der Komponentenwandstärke. Für sehr dünnwandige Komponenten aus vorgenannten Legierungen wie sie beispielsweise in Trägermaterialien von PKW-Katalysatoren (typische Foliendicken 0,02 bis 0,1 mm), in faserbasierten Gasbrennern oder Filtern (typische Faserdurchmesser 0,015 bis 0,1 mm) vorliegen, sind daher die in der Praxis geforderten Betriebszeiten von einigen Tausend Stunden nur dann erreichbar, wenn die Betriebstemperaturen um 900 °C,

das heißt relativ niedrig gehalten werden. Analoges gilt für sehr dünne Beschichtungen auf Basis von FeCrAl oder Ni (Co)CrAl.

**[0010]** In diesem Temperaturbereich, insbesondere zwischen 750 und 950 °C, zeigt die Wachstumsrate (k) der Oxidschicht jedoch nachteilig eine deutliche Abweichung von der vorgenannten Temperaturabhängigkeit. Diese Abweichung tritt insbesondere in dem Anfangsstadium, insbesondere in den ersten 100 h der Oxidationsbeanspruchung auf. Der Grund für diese Abweichung liegt in der Tatsache, dass bei Temperaturen im Bereich 700 - 950°C metastabile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Modifikationen, insbesondere  $\theta$ -,  $\delta$ - oder  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auftreten, und nicht wie bei hohen Temperaturen, das heißt bei und oberhalb von 1000 °C, das stabile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hexagonale Struktur; Korund-Gitter) ausgebildet wird.

**[0011]** Diese metastabilen Oxidmodifikationen zeichnen sich durch wesentlich höhere Wachstumsraten aus als das  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sie treten generell nur in den Anfangsstadien der Oxidation auf. Nach langen Zeiten tritt ein Übergang in stabiles  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der entsprechenden niedrigen Wachstumsrate auf. Die Zeit bei der dieser Übergang auftritt, nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Bei einer FeCrAl-Legierung tritt der Übergang bei 950°C z. B. nach etwa 15 Stunden ein, bei 800°C jedoch kann die Zeit mehrere hundert Stunden betragen.

**[0012]** Die Lebensdauer einer Komponente bei Temperaturen im Bereich 750 - 950 °C lässt sich somit in der Regel nicht aus den bei höheren Temperaturen bekannten Oxidwachstumsraten extrapolieren. Für dickwandige Komponenten mit beispielsweise 1 bis 2 mm Wandstärke ist dies in der Regel nicht problematisch, da das Aluminiumreservoir in der Legierung so hoch ist, dass die anfängliche hohe Wachstumsrate bei Temperaturen um 900 °C, bedingt durch die metastabilen Oxidmodifikationen, keine signifikante Reduzierung des gesamten Aluminiumreservoirs bewirkt.

**[0013]** Bei sehr dünnen Komponenten, wie beispielsweise 0,03 bis 0,1 mm dünnen Folien, kann jedoch durch die anfänglich hohe Wachstumsrate der Oxidschicht, das vorhandene, sehr geringe Aluminiumreservoir nachteilig bereits in wenigen Stunden erschöpft werden. Dies führt regelmäßig zu einer völligen Zerstörung der Komponente in sehr kurzer Zeit. Die tatsächliche Lebensdauer ist somit um Größenordnungen kleiner als man auf Grund der Extrapolation der Wachstumsraten der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bei hohen Temperaturen (etwa 1000 bis 1200 °C) erwarten würde.

**[0014]** Die vorgenannten Legierungen und Schichten sind daher für den Einsatz in den genannten dünnwandigen Komponenten wie beispielsweise PKW-Katalysatoren, Gasbrennern oder Filtersystemen, sowie in sehr dünnen Schutzschichten von z. B. Schichtdicke von 20 - 50  $\mu$ m nicht geeignet.

**[0015]** Die Bildung von schnell wachsenden, metastabilen Aluminiumoxidschichten während des Einsatzes der dünnwandigen Legierungen oder Schutzschichten im Temperaturbereich 700 - 950°C kann regelmäßig dadurch verhindert werden, dass die Legierung oder aufgebrauchte Schutzschicht bei hohen Temperaturen, insbesondere bei 1050 °C oder höher voroxidiert wird. Wird, jedoch, diese Voroxidation in, wie üblicherweise verwendet, Luft oder einem sauerstoffhaltigen Gas, wie beispielsweise reinem Sauerstoff oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Inertgas durchgeführt, so wächst die  $\alpha$ -Aluminiumoxidschicht relativ schnell auf. Dadurch wird bei sehr dünnen Komponenten das Aluminiumreservoir in der Legierung oder der Schutzschicht bereits während der Voroxidation zu einem großen Teil oder sogar vollständig erschöpft.

**[0016]** Aus Untersuchungen zum Massenzuwachsverhalten von aluminiumhaltigen Legierungen beim Aufheizen und einer anschließenden isostatischen Oxidation bei 1200 °C geht hervor, dass die Voroxidationszeiten sehr kurz sind und extrem genau eingehalten werden müssten um "Breakaway-Oxidation", bzw. unverträglichem hohem Aluminiumverbrauch zu vermeiden.

**[0017]** Dies ist in der Praxis jedoch kaum einzuhalten, da insbesondere bei größeren Komponenten oder bei großen Stückzahlen in einem Ofen, regelmäßig längere Zeiten von einige Stunden benötigt werden, um eine gleichmäßige Temperaturverteilung im ganzen Ofen, d. h. in allen Komponenten zu gewährleisten. Zudem sind bei der hohen Temperatur von z. B. 1200°C in der Regel längere Zeiten von ca. ein bis zwei Stunden erforderlich, um metastabile Oxide, die sich während der Aufheizphase gebildet haben, vollständig in die stabile  $\alpha$ -Modifikation des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umzuwandeln.

#### Aufgabe und Lösung

**[0018]** Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei welchem Komponenten umfassend aluminiumhaltige Legierungen und aluminiumhaltige Schutzschichten bei einem Einsatz im Temperaturbereich 750 - 950°C ein deutlich verbessertes Langzeitverhalten aufweisen.

**[0019]** Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Behandlung von aluminiumhaltigen Legierungen und aluminiumhaltigen Schichten für den Hochtemperatureinsatz gemäß Hauptanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen des Verfahrens finden sich in den davon abhängigen Ansprüchen wieder.

#### Gegenstand der Erfindung

**[0020]** Es wurde herausgefunden, dass die Langzeitstabilität von Komponenten umfassend aluminiumhaltige Legierungen und Schutzschichten bei einem Einsatz im Temperaturbereich von 750 - 950 °C deutlich verbessert werden kann, wenn insbesondere im Anfangsstadium der Oxidation der Komponente anstelle der metastabilen Oxidmodifika-

tionen eine überwiegend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgebaute oxidische Deckschicht ausgebildet wird. Unter Komponenten sind dabei sowohl aus einer Al-Legierung bestehende Folien oder Drähte zu verstehen, als auch mit einer Al-haltigen Schutzschicht versehene Bauteile, wie beispielsweise Gasturbinenschaufeln. Typische Al-haltige Legierungen sind Legierungen auf der Basis Fe-Al, Ni-Al, Ni-Cr-Al oder Fe-Cr-Al, wie sie auch schon eingangs erwähnt wurden.

**[0021]** Im Unterschied zum bisherigen Stand der Technik, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Voroxidation nicht in einer Atmosphäre, die Sauerstoff als oxidierende Komponente enthält (wie z. B. reiner Sauerstoff oder Luft), durchgeführt, sondern in einer Atmosphäre, die als oxidierende Gaskomponente Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Wasserdampf mit einem sehr geringen Anteil an freiem Sauerstoff enthält. Beispiele solcher Gase sind insbesondere:

- Wasserdampf
- Wasserstoff mit Wasserdampf
- Kohlendioxid mit Kohlenmonoxid
- Gemisch aus einem Inertgas (z.B. Argon oder ggf. Stickstoff) und Wasserdampf
- Gemisch aus einem Inertgas (z.B. Argon oder ggf. Stickstoff) mit Wasserdampf und Wasserstoff
- Gemisch aus einem Inertgas (z.B. Argon oder ggf. Stickstoff) mit Kohlendioxid und Kohlenmonoxid.

**[0022]** In diesen Atmosphären ist die Wachstumsrate der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht und damit der Verbrauch des Aluminiums in der Legierung deutlich geringer als bei Oxidation in Atmosphären die Sauerstoff als wesentliche oxidierende Komponente, wie z. B. Luft haben. Bei einer gegebenen Voroxidationszeit von beispielsweise eine Stunde in einer dieser Atmosphären ist somit die verbrauchte Al-Menge in der Legierung deutlich geringer, als wenn die Voroxidation während der gleichen Zeit in einer Atmosphäre auf Sauerstoffbasis durchgeführt worden wäre. Damit ist das Aluminiumreservoir in der Komponente, die nach dem neuen Verfahren vorbehandelt wurde, wesentlich größer und damit die Lebensdauer wesentlich länger, als in einer Komponente die in einer Atmosphäre auf Sauerstoffbasis vorbehandelt worden ist.

**[0023]** Als besonders vorteilhaft für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens haben sich die nachfolgend im Einzelnen beschriebenen Atmosphären herausgestellt, die so bei Raumtemperatur in einen Ofen eingeführt, bei der entsprechenden Temperatur der Voroxidation eine Atmosphäre ausbildet, die den k-Wert für die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Bildung deutlich herabsetzt.

**[0024]** Es wurde im Rahmen der Erfindung herausgefunden, dass der Anteil an freiem Sauerstoff allein nicht entscheidend für das erfindungsgemäße Verfahren ist. So bilden sich beispielsweise in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei einem Vakuum von  $10^{-6}$  bar die gewünschten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oxidschichten auf der Oberfläche der Al-haltigen Komponenten regelmäßig nicht aus. Dies ist damit zu erklären, dass in einer solchen Atmosphäre das Reservoir an Sauerstoff absolut zu gering ist, um die gewünschte Schichtbildung zu ermöglichen.

**[0025]** Bei der erfindungsgemäß eingesetzten Atmosphäre handelt es sich demgegenüber um ein Gas oder eine Gasmischung, die durch ihre Komponenten Wasserdampf, Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid potentiell genügend Sauerstoff zur Verfügung stellen kann, auch wenn der Gehalt an freiem Sauerstoff absolut gesehen nur sehr gering ist, beispielsweise unterhalb von 100 ppm. Vorteilhafte einzusetzende Atmosphären sind:

a)Wasserdampf

Bei Zugabe von reinem Wasserdampf als oxidierender Atmosphäre sollte der Gehalt an freiem Sauerstoff nicht mehr als 100 ppm betragen.

b)Wasserstoff mit Wasserdampf

Bei Verwendung einer Wasserstoff/Wasserdampf Atmosphäre kann das Verhältnis zwischen  $\text{H}_2$  bis  $1/1000$  frei gewählt werden. Für die Wirkung des Verfahrens ist jedoch entscheidend, dass der freie Sauerstoffgehalt geringer ist, als der entsprechende Wasserstoffgehalt ( $\text{O}_2 < \text{H}_2$ ).

c)Kohlendioxid mit Kohlenmonoxid

Hier gilt ähnliches, wie für die Mischung Wasserstoff mit Wasserdampf. Bei Verwendung einer Kohlendioxid/Kohlenmonoxid Atmosphäre kann das Verhältnis ebenfalls zwischen  $10/1$  bis  $1/1000$  frei gewählt werden. Der freie Sauerstoffgehalt sollte ebenfalls geringer sein, als der entsprechende Gehalt an Kohlenmonoxid ( $\text{O}_2 < \text{CO}$ ).

d)Gemisch aus einem Inertgas (z.B. Argon oder ggf. Stickstoff) und einer unter a) bis c) genannten Atmosphäre  
Das verwendete Inertgas ist bei technischen Gasen häufig Träger von sauerstoffhaltigen Verunreinigungen. Hier gilt für den freien Sauerstoffgehalt der gesamten Mischung jeweils analog das unter a) bis c) gesagte.

**[0026]** Durch die vorgenannten Atmosphären wird der k-Wert der Oxidation bei den Temperaturen der Voroxidation vorteilhaft verringert, so dass einerseits zwar eine vollständige Ausbildung der stabilen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Deckschicht erzielt wird, andererseits aber die dabei auftretende Aluminiumverarmung in der Legierung oder der Schicht vorteilhaft verringert wird. Dadurch kann die Lebensdauer dieser so vorbehandelten Legierungen, bzw. Schichten deutlich verlängert werden.

Spezieller Beschreibungsteil

**[0027]** Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Figuren und Tabellen näher erläutert, ohne dass der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

**[0028]** Die Oxidwachstumsrate, die sich in den vorgenannten Atmosphären im Vergleich zu den Raten in einer Atmosphäre auf Sauerstoffbasis einstellt, können quantitativ aus folgenden Erkenntnissen abgeleitet werden.

**[0029]** Generell geht man davon aus, dass die Abhängigkeit der Dicke  $x$  (z. B. in  $\mu\text{m}$ ) ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht von der Zeit  $t$  (in Stunden) sich aus folgender Gesetzmäßigkeit ergibt:

$$x = p \cdot t^n \quad (\text{Gl. 3})$$

Da die Oxidbildung mit einer Sauerstoffaufnahme korreliert, nimmt die Masse der Komponente während des Oxidationsprozesses zu. Dabei ist die oberflächenspezifische Massenzunahme ( $\Delta m$  in  $\text{mg pro cm}^2$ ) proportional zur Oxidschichtdicke  $x$ . Daher wird in der Praxis die Oxidationsrate nicht mittels Gleichung (3) beschrieben, sondern durch:

$$\Delta m = k \cdot t^n \quad (\text{Gl. 4})$$

Bei reiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung gilt, dass eine Massenänderung von  $1 \text{ mg pro cm}^2$  einer Oxidschichtdicke von ca. 5 Mikrometern entspricht

**[0030]** Welchen Einfluss die Temperatur und der Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck der Atmosphäre während der Voroxidation auf der Oxidationsfaktor  $k$  haben, wird aus den folgenden Figuren deutlich.

**[0031]** Der Wert des Oxidationsfaktors  $k$  ist stark temperaturabhängig. Er nimmt mit zunehmender Temperatur stark zu. Typische Werte von  $k$  während der Oxidation in einer Atmosphäre auf Sauerstoffbasis sind in Abbildung 1 dargestellt. Die Figur 1 zeigt als Beispiel die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit des  $k$ -Wertes für die Bildung einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht in einer Atmosphäre B, die Wasserdampf als oxidierende Komponente enthält (gestrichelte Linie). In diesem Fall besteht die verwendete Atmosphäre aus einem Gemisch aus einem Inertgas Ar mit 4 %  $\text{H}_2$  und 2 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Zum Vergleich ist die Temperaturabhängigkeit des  $k$ -Wertes für eine Atmosphäre A mit einem Gasgemisch von Argon mit 20 % Sauerstoff eingetragen (durchgezogene Linie).

**[0032]** Der Exponent  $n$  ist kaum abhängig von der Temperatur; bei den meisten  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -bildenden Legierungen beträgt er etwa 0,35.

**[0033]** Die Abhängigkeit des Oxidationsfaktor  $k$  vom Sauerstoffpartialdruck ist für drei relevante Temperaturen ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in Figur 2 dargestellt. Der  $k$ -Wert nimmt mit geringerer Temperatur deutlich ab. Allerdings sollten Temperaturen von  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  für die Voroxidation nicht unterschritten werden, weil andernfalls eine vollständige Umwandlung der metastabilen Oxidationszustände in das stabile  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  regelmäßig nicht mehr gewährleistet werden kann.

**[0034]** Deutlich ist zu erkennen, um welchen Faktor vorteilhaft insbesondere bei höheren Temperaturen der  $k$ -Wert reduziert wird, wenn anstelle einer viel Sauerstoff enthaltenen Basisatmosphäre eine erfindungsgemäß eingesetzte Atmosphäre gewählt wird, die Kohlenmonoxid, Kohlendioxid oder Wasserdampf als oxidierende Komponente enthält, und somit einen freien Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck von regelmäßig weniger als  $10^{-4}$ , insbesondere weniger als  $10^{-6}$  und besonders vorteilhaft von weniger als  $10^{-8}$  in bar aufweist.

**[0035]** Die Figur 3 zeigt experimentelle Messungen des Oxidwachstums einer  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -bildenden FeCrAl-Legierung während des Aufheizens auf  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Aufheizrate von  $90 \text{ Grad pro Minute}$  (Phase I) und der anschließenden isothermen Phase (II) bei  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer Sauerstoff-Basisatmosphäre (Luft) und in der bereits oben genannten Ar/ $\text{H}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre (siehe auch Fig. 1). Die Gewichtszunahme wurde mittels Thermogravimetrie bestimmt. Dargestellt ist die Massenänderung durch Sauerstoffaufnahme auf Grund der Oxidbildung als Funktion der Versuchszeit.

**[0036]** Ebenfalls eingetragen sind berechnete Massenänderungswerte (also Oxidschichtdicken) bei denen das Aluminium aus einer typischen dünnwandigen Komponente mit verschiedenen Geometrien vollständig verarmt wäre. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Komponente aus einer FeCrAl-Legierung mit einem typischen Al-Gehalt von 5 Mass.-% gefertigt wurde. Der mit a) bezeichnete Grenzwert entspricht dabei dem vollständigen Aluminiumverbrauch in

## EP 1 652 958 A1

einer Folie mit 20  $\mu\text{m}$  Schichtdicke. Der geringere Grenzwert (b) entspricht analog dem vollständigen Aluminiumverbrauch in einer Folie mit nur 15  $\mu\text{m}$  Schichtdicke oder alternativ einem Draht mit einem Durchmesser von 30  $\mu\text{m}$ .

**[0037]** Es wird deutlich, dass bei geringen Schichtdicken oder Drahtdurchmessern bei der bislang üblichen Voroxidation in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre die Lebensdauer der Legierung oder der Schicht schon nach wenigen Stunden erschöpft sein kann. Da eine typische Voroxidationsdauer von ca. 2 Stunden angestrebt wird, wäre in diesem Fall einer Legierung mit einer Schichtdicke von nur 15  $\mu\text{m}$  Dicke nachteilig die "Breakaway Oxidation" schon erreicht.

**[0038]** Tabelle 1 fasst für dieses Beispiel zusammen, welcher prozentuale Anteil des Aluminiums in den verschiedenen Komponentengeometrien nach einer gesamten Oxidationszeit von einer Stunde in den verschiedenen Atmosphären verbraucht wäre. Ebenfalls aufgelistet ist, nach welchen Oxidationszeiten in den beiden Atmosphären 70 % des Aluminiums aus der Legierung verbraucht ist.

**Tabelle 1:** Prozentualer A1-verbrauch nach einer Stunde Vorbehandlung (einschließlich Aufheizzeit) von Komponenten mit unterschiedlicher Geometrie gefertigt aus FeCrAl-Legierung mit 5 Mass.-% A1. Daten abgeleitet aus Figur 3.

**[0039]**

	Komponente	
	Folie mit 20 $\mu\text{m}$ Dicke	Folie von 15 $\mu\text{m}$ Dicke oder Draht/Faser mit 30 $\mu\text{m}$ Durchmesser
Luft	67%	90%
Ar mit 4% H <sub>2</sub> und 2% H <sub>2</sub> O	38%	51%

**Tabelle 2:** Zeiten (einschließlich Aufheizzeit) bis zu einem A1-Verbrauch von 70 % in Komponenten unterschiedlicher Geometrie gefertigt aus einer FeCrAl-Legierung mit 5 Mass.-% A1.

**[0040]**

	Komponente	
	Folie mit 20 $\mu\text{m}$ Dicke	Folie von 15 $\mu\text{m}$ Dicke oder Draht/Faser mit 30 $\mu\text{m}$ Durchmesser
Luft	1,05 Stunden	0,4 Stunden
Ar mit 4% H <sub>2</sub> und 2% H <sub>2</sub> O	4,7 Stunden	1,6 Stunden

Für andere Oxidationstemperaturen und andere Gasgemische können analoge quantitative Daten aus Gleichung 4 mit Hilfe der Daten in Figuren 1 und 2 hergeleitet werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Voroxidation von Komponenten aus einer Al-Legierung oder mit einer aluminiumhaltigen Beschichtung, bei dem die Komponente zur Ausbildung einer stabilen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Deckschicht auf Temperaturen oberhalb von 1050 °C aufgeheizt werden, **dadurch gekennzeichnet,**

**dass** eine sauerstoffarme Atmosphäre eingesetzt wird, die bei Raumtemperatur entweder

- Wasserdampf mit einem freien Sauerstoffgehalt  $[\text{O}_2]$  von weniger als 100 ppm aufweist, oder
- eine Mischung aus Wasserdampf und Wasserstoff aufweist, wobei der Gehalt an freiem Sauerstoff geringer als der Gehalt an Wasserstoff ist ( $[\text{O}_2] < [\text{H}_2]$ ), oder
- eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid aufweist, wobei der Gehalt an freiem Sauerstoff geringer als der Gehalt an Kohlenmonoxid ist ( $[\text{O}_2] < [\text{CO}]$ ).

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die sauerstoffarme Atmosphäre zusätzlich ein Inertgas aufweist.

3. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch 2, bei dem Argon und/oder Stickstoff als zusätzliches Inertgas eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem eine Mischung aus Wasserdampf und

## EP 1 652 958 A1

Wasserstoff im Verhältnis 10 zu 1 bis 1 zu 1000 eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, bei dem eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Kohlendioxid im Verhältnis 10 zu 1 bis 1 zu 1000 eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

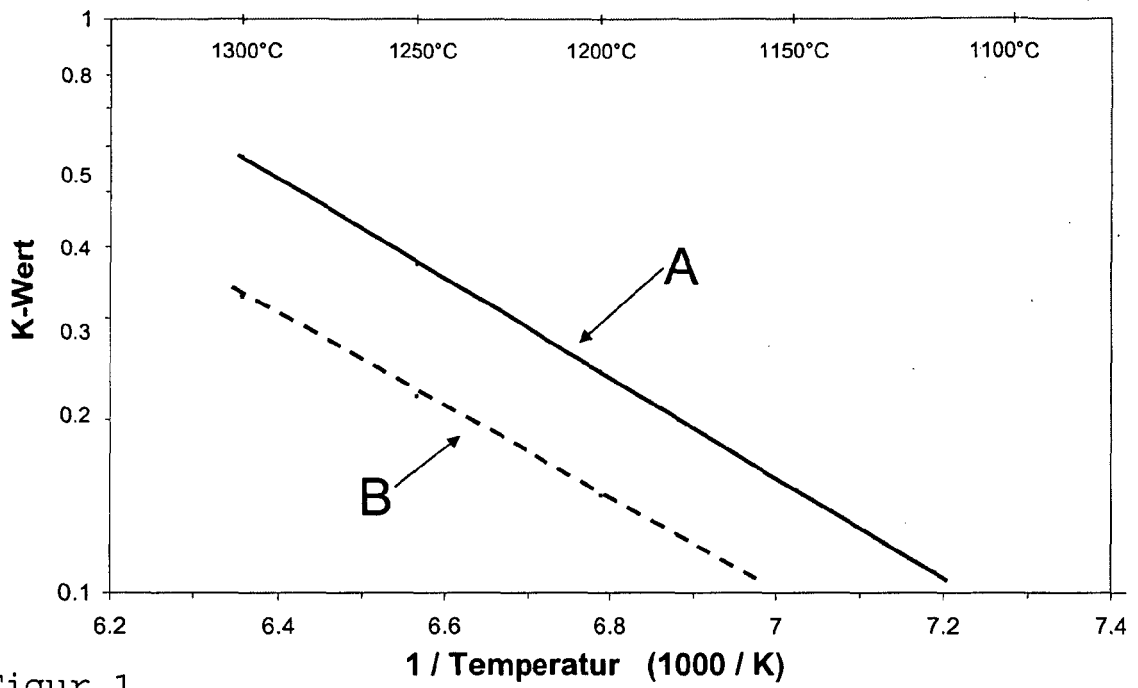
35

40

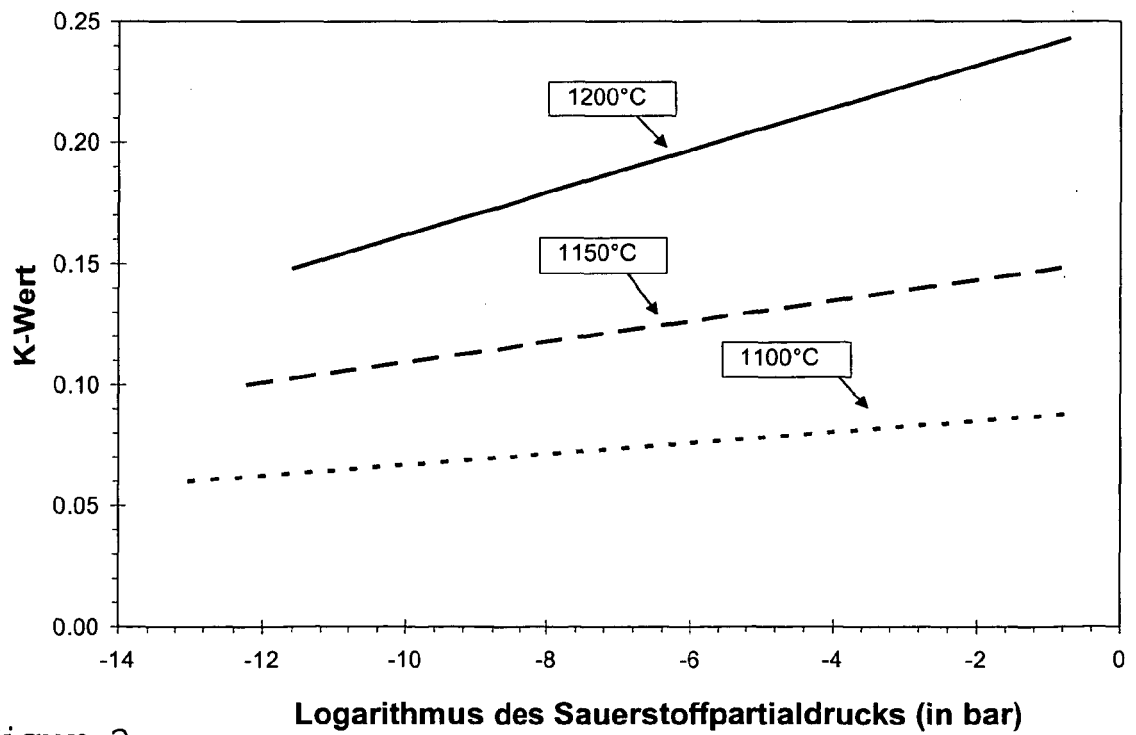
45

50

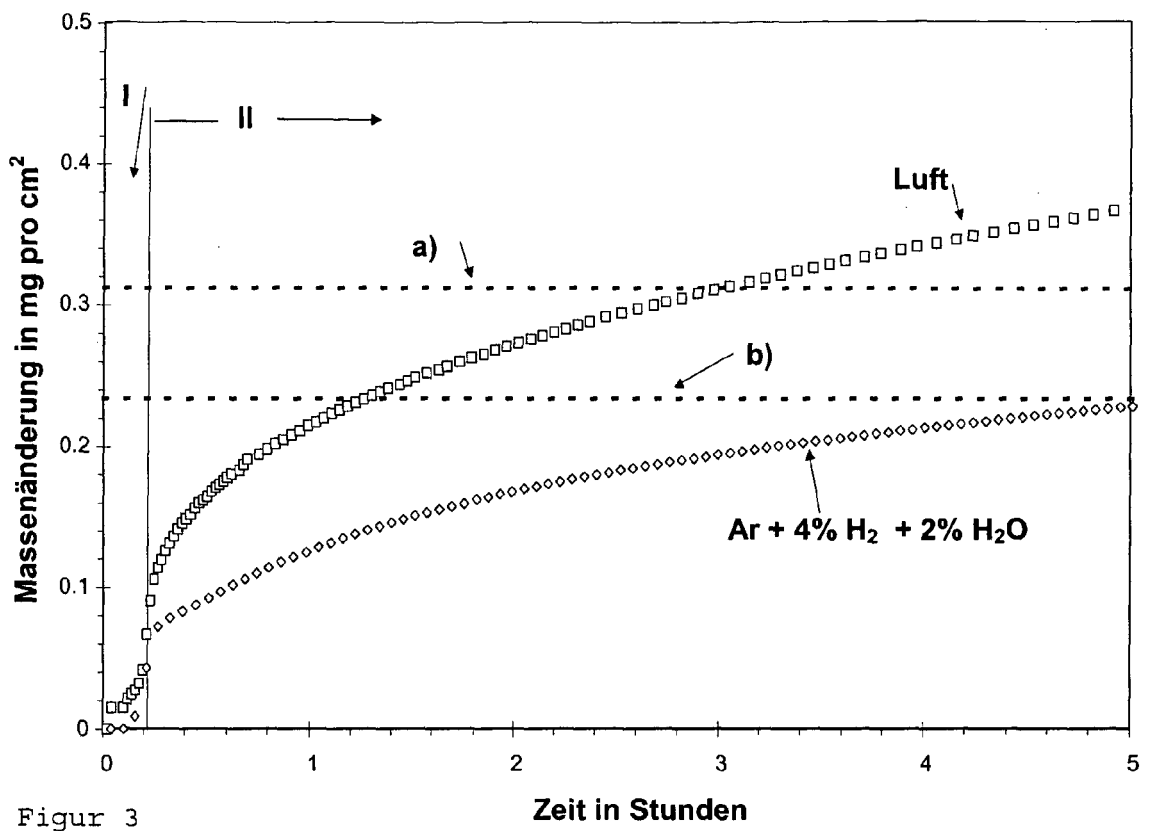
55



Figur 1



Figur 2



Figur 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 95/28818 A (CERAMASPEED LIMITED; MCWILLIAMS, JOSEPH, ANTHONY; PAYBARAH, ALI) 26. Oktober 1995 (1995-10-26) * Seite 13, Zeile 1 - Seite 19, Zeile 2; Ansprüche 1-24,26-35; Beispiele 1,2; Tabelle 1 *	1-5	C23C8/16
X	----- WO 98/40534 A (WATKINS-JOHNSON COMPANY) 17. September 1998 (1998-09-17) * Seite 7, Zeilen 9-25; Ansprüche 1,3,22,24 *	1-4	
A	----- WO 96/34122 A (ALGER, DONALD, L) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) * Seite 20, Zeile 22 - Seite 25, Zeile 26 *	1-5	
A	----- US 2004/009359 A1 (ALGER DONALD L) 15. Januar 2004 (2004-01-15) * Absätze [0056] - [0065]; Abbildung 14 *	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (IPC) C23C
Recherchenort <b>München</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>30. Januar 2006</b>	Prüfer <b>Hoyer, W</b>
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 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	

1 EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 05 02 1551

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

30-01-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9528818	A	26-10-1995	AT 166521 T	15-06-1998
			AU 2143895 A	10-11-1995
			DE 69502601 D1	25-06-1998
			DE 69502601 T2	26-11-1998
			EP 0756808 A1	05-02-1997
			ES 2116741 T3	16-07-1998
			JP 9512129 T	02-12-1997
			US 5800634 A	01-09-1998
-----				
WO 9840534	A	17-09-1998	AU 6454498 A	29-09-1998
			CN 1252108 A	03-05-2000
			EP 1007763 A1	14-06-2000
			JP 2001514704 T	11-09-2001
			TW 466596 B	01-12-2001
			US 5916378 A	29-06-1999
-----				
WO 9634122	A	31-10-1996	JP 11505293 T	18-05-1999
-----				
US 2004009359	A1	15-01-2004	WO 0236844 A2	10-05-2002
			US 6599636 B1	29-07-2003
-----				

EPO FORM P0461

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