

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 674 662 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.06.2006 Patentblatt 2006/26

(51) Int Cl.:
F01D 5/28 ^(2006.01) **C25D 3/56** ^(2006.01)
C25D 15/02 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **04030732.4**

(22) Anmeldetag: **23.12.2004**

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

(72) Erfinder:
• **Krüger, Ursus, Dr.**
14089 Berlin (DE)
• **Steinbach, Jan, Dr.**
13353 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
80333 München (DE)

(54) **Elektrolyt für die Abscheidung einer Legierung und Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung**

(57) Bisherige Elektrolyten sind nicht unbedingt dafür geeignet, eine Legierung abzuscheiden.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt weist zumindest ein Element auf, das in ihm gelöst ist und das das Ma-

trixmaterial der abzuscheidenden Legierung darstellt. Weitere Legierungsbestandteile sind als Pulver dispergiert in dem Elektrolyt enthalten.

EP 1 674 662 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Elektrolyt zur Abscheidung einer Legierung gemäß Anspruch 1 und ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung gemäß Anspruch 23.

[0002] Elektrolytische Beschichtungsverfahren verwenden einen Elektrolyt, in dem die abzuscheidenden Elemente entweder in einer Lösung gelöst oder als Pulverteilchen dispergiert in einer Lösung vorhanden sind. Jedoch lassen sich Legierungen auf diese Art und Weise schlecht abscheiden.

[0003] Es ist daher Aufgabe der Erfindung dieses Problem zu überwinden.

[0004] Die Aufgabe wird gelöst durch einen Elektrolyt gemäß Anspruch 1, indem zumindest das Matrixmaterial, d. h. dem Bestandteil der Legierung mit dem größten relativen Anteil der abzuscheidenden Schicht in dem Elektrolyten gelöst ist und weitere Bestandteile als Pulver im Elektrolyt dispergiert sind und gemäß Anspruch 23 abgeschieden wird.

[0005] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander in vorteilhafter Art und Weise kombiniert werden können.

[0006] Es zeigen

Figur 1 eine Turbinenschaufel,

Figur 2 eine Brennkammer

Figur 3 eine Gasturbine und

Figur 4 Zusammensetzung von Legierungen, die aus einem erfindungsgemäßen Elektrolyten abscheidbar sind.

[0007] Der Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung einer Legierung ist erfindungsgemäß eine Lösung aus zumindest dem Element des Matrixmaterials und enthält weiterhin dispergiertes Pulver. Gelöst bedeutet, dass der Bestandteil als Ion in einer Lösung (Wasser, Alkohol, Säure, Lauge, ...) vorhanden ist.

[0008] Das Matrixmaterial kann entweder Kobalt oder Nickel sein. Neben dem Matrixmaterial kann noch zumindest ein weiteres Element der Legierung im Elektrolyt gelöst sein. So kann Nickel und Kobalt in dem Elektrolyt gelöst sein.

[0009] Das Pulver, das die weiteren Bestandteile der Legierung enthält, kann entweder Chrom oder Aluminium oder Chrom und Aluminium aufweisen.

Ebenso kann das Pulver die Elemente Chrom, Aluminium und Yttrium aufweisen.

Neben den Elementen Chrom, Aluminium und Yttrium kann auch noch Silizium und/oder Rhenium als dispergiertes Pulver in dem Elektrolyten vorhanden sein.

[0010] Im Falle von so genannten MCrAlX-Legierungen besteht das Matrixmaterial aus Nickel oder Kobalt. Die Legierung besteht beispielsweise aus zumindest drei Elementen, insbesondere aus zumindest fünf Elementen (bspw. NiCoCrAlX). Der Elektrolyt enthält beispielsweise noch zumindest eines der Elemente Chrom, Aluminium

als dispergiertes Pulver.

[0011] Ebenso können Schmelzpunkterniedriger wie B, Si, Hf, Zr im Elektrolyt gelöst sein oder als Pulver vorhanden sein.

[0012] Ebenso können Beschichtungen auf Basis von Superlegierungen mit dem erfindungsgemäßen Elektrolyt abgeschieden werden.

Für einen Elektrolyten, mit dem eine Schicht basierend auf einer Superlegierung abgeschieden oder ein Substrat aus einer Superlegierung repariert werden soll, enthält das Pulver beispielsweise noch die Elemente Titan, Tantal, Wolfram, Molybdän, Niob, Bor, Zirkonium oder Kohlenstoff.

[0013] Mit einer entsprechenden Elektrolyseapparatur können Schichten mittels der erfindungsgemäßen Elektrolyte auf einem Substrat abgeschieden werden. Nach der elektrolytischen Erzeugung der Schicht kann eine Wärmebehandlung durchgeführt werden, um beispielsweise eine bessere Anbindung der elektrolytisch erzeugten Schicht an das Substrat zu erreichen.

In einem weiteren Schritt können noch weitere metallische und/oder keramische Schichten auf die elektrolytisch erzeugte Schicht aufgebracht werden.

Ein Nachteil bei einem elektrolytischen Verfahren nach dem Stand der Technik liegt darin, dass es bei einer Legierung sehr schwierig ist, alle Bestandteile in der Lösung aufzulösen.

Die andere Möglichkeit, nämlich alle Bestandteile als Pulver in der Lösung zu dispergieren, führt zu dem Problem, dass der Abscheidungsprozess sehr stark bestimmt wird durch die Pulverteilchen des Matrixmaterials, das einen großen Volumenanteil einnimmt. Dabei kommt es oft zu einer unregelmäßigen oder unkontrollierten Abscheidung der Legierungselemente mit kleinerem Volumen oder Gewichtsanteil.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt löst das Problem dadurch, dass der größte Anteil (Matrixmaterial) der abzuscheidenden Legierung gelöst ist und die weiteren Elemente als Pulver vorhanden sind.

[0014] Ebenso eröffnet der erfindungsgemäße Elektrolyt die Möglichkeit durch Variation der Pulveranteile die Stöchiometrie der Legierung während der elektrolytischen Abscheidung zu verändern, indem man beispielsweise durch Zugabe von Pulver den Anteil eines Legierungselements ständig erhöht und so eine Gradierung in der Konzentration dieses Legierungselements in der herzustellenden Schicht erreicht.

[0015] Ausführungsbeispiele

I. Die gewünschte Zusammensetzung einer MCrAlX-Legierung besteht zumindest aus (in wt%):

20-22% Chrom,
10,5-11,5% Aluminium,
0,3-0,5% Yttrium,
1,5-2,5% Rhenium,
11-13% Kobalt und
Rest Nickel.

Dabei sind Kobalt und Nickel im Elektrolyten gelöst und das Pulver, das dem wässrigen Elektrolyten beigelegt ist, besteht beispielsweise aus (in wt%)
 61,8% Chrom,
 32,3% Aluminium,
 0,9% Yttrium und
 5% Rhenium.

II. Eine weitere MCrAlX-Legierung besteht zumindest aus (in wt%) :

27-29% Chrom,
 7-8% Aluminium,
 0,5-0,7% Yttrium,
 0,3-0,7% Silizium,
 29-31% Nickel und
 Rest Kobalt.

Dabei sind in dem Elektrolyten wiederum die Elemente Kobalt und Nickel gelöst und das Pulver weist beispielsweise folgende Gewichtsverteilungen auf:

76,5% Chrom,
 20,5% Aluminium,
 1,6% Yttrium und
 1,4% Silizium.

III. Weiteres Ausführungsbeispiel für eine MCrAlX-Legierung ist

16-18% Chrom,
 12-13% Aluminium,
 0,5-0,7% Yttrium,
 0,3-0,5% Silizium,
 21-23% Kobalt und
 Rest Nickel.

Dabei sind wiederum Kobalt und Nickel in dem Elektrolyten gelöst und das Pulver weist beispielsweise folgende Gewichtsbestandteile auf:

56,7% Chrom,
 40% Aluminium,
 2% Yttrium,
 1,3% Silizium.

IV. Weiteres Ausführungsbeispiel für eine MCrAlX-Legierung:

16-18% Chrom,
 9,5-11% Aluminium,
 0,3-0,5% Yttrium,
 1-1,8% Rhenium,
 24-26% Kobalt,
 Rest Nickel.

Dabei sind wiederum Kobalt und Nickel in dem Elektrolyten gelöst und das Pulver enthält
 58,8% Chrom,
 34,6% Aluminium,

1,4% Yttrium und
 5,2% Rhenium.

[0016] Als Beispiel für die Zusammensetzung einer Superlegierung sei hier beispielhaft IN 738 aus der Figur 4 erwähnt mit den Anteilen:

15 - 17% Chrom,
 3,2 - 3,7% Aluminium,
 3,2-3,7% Titan,
 1,5-2,0% Tantal,
 2,4-2,8% Wolfram,
 1,5-2,0% Molybdän,
 0,6-1,1% Niob,
 0,0007-0,012% Bor,
 0,015-0,06% Zirkonium,
 8-9% Kobalt,
 Rest Nickel.

[0017] Hier sind Kobalt und Nickel bspw. ebenfalls wieder in dem Elektrolyten gelöst und das Pulver weist beispielsweise folgende Bestandteile in wt% auf:

53,8% Chrom,
 11,4% Aluminium,
 11,4% Titan,
 5,9% Tantal,
 8,7% Wolfram,
 5,9% Molybdän,
 2,8% Niob,
 0,03% Bor,
 0,13% Zirkonium.

[0018] Andere Schichten aus Superlegierungen gemäß der Figur 4 werden ebenfalls so hergestellt.

[0019] Figur 1 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

[0020] Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätserzeugung, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

[0021] Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie ein Schaufelblatt 406 auf.

Als Leitschaufel 130 kann die Schaufel 130 an ihrer Schaufelspitze 415 eine weitere Plattform aufweisen (nicht dargestellt) .

[0022] Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an einer Welle oder einer Scheibe dient (nicht dargestellt).

Der Schaufelfuß 183 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen als Tannenbaum- oder Schwalbenschwanzfuß sind möglich.

Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem

Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmkante 409 und eine Abströmkante 412 auf.

[0023] Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 beispielsweise massive metallische Werkstoffe, insbesondere Superlegierungen verwendet.

Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt; diese Schriften sind bezüglich den chemischen Zusammensetzungen der Superlegierung Teil der Offenbarung.

Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

[0024] Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile für Maschinen eingesetzt, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Gießverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (kolumnar, d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

Solche Verfahren sind aus der US-PS 6,024,792 und der EP 0 892 090 A1 bekannt; diese Schriften sind Teil der Offenbarung.

[0025] Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion oder Oxidation (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf)). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP

0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1, deren chemischen Zusammensetzungen Teil dieser Offenbarung sein sollen. Diese Schichten können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren elektrolytisch aufgebracht werden.

[0026] Auf der MCrAlX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein und besteht beispielsweise aus ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

[0027] Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile 120, 130 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten befreit werden müssen (z.B. durch Sandstrahlen). Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw. -produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse im Bauteil 120, 130 repariert. Danach erfolgt eine Wiederbeschichtung des Bauteils 120, 130 und ein erneuter Einsatz des Bauteils 120, 130.

[0028] Die Schaufel 120, 130 kann hohl oder massiv ausgeführt sein. Wenn die Schaufel 120, 130 gekühlt werden soll, ist sie hohl und weist ggf. noch Filmkühlöcher 418 (gestrichelt angedeutet) auf.

[0029] Die Figur 2 zeigt eine Brennkammer 110 einer Gasturbine.

Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um die Rotationsachse 102 herum angeordneten Brennern 107 in einen gemeinsamen Brennkammerraum münden. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Rotationsachse 102 herum positioniert ist.

Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen.

[0030] Jedes Hitzeschildelement 155 ist arbeitsmediumseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht ausgestattet oder aus hochtemperaturbeständigem Material gefertigt. Dies können massive keramische Steine oder Legierungen mit MCrAlX und/oder keramischen Beschichtungen sein.

Die Materialien der Brennkammerwand und deren Beschichtungen können ähnlich der Turbinenschaufeln sein.

[0031] Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 kann zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen sein.

[0032] Die Brennkammer 110 ist insbesondere für eine Detektion von Verlusten der Hitzeschildelemente 155 ausgelegt. Dazu sind zwischen der Brennkammerwand 153 und den Hitzeschildelementen 155 eine Anzahl von Temperatursensoren 158 positioniert.

[0033] Die Figur 3 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird.

Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer 106, mit mehreren koaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109.

Die Ringbrennkammer 106 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinander geschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108.

Jede Turbinenstufe 112 ist beispielsweise aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

[0034] Die Leitschaufeln 130 sind dabei an einem Innengehäuse 138 eines Stators 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 beispielsweise mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind.

An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

[0035] Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt. Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

[0036] Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 106 auskleidenden Hitzeschildsteinen am meisten thermisch belastet.

Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, können diese mittels eines Kühlmittels gekühlt werden.

Ebenso können Substrate der Bauteile eine gerichtete

Struktur aufweisen, d.h. sie sind einkristallin (SX-Struktur) oder weisen nur längsgerichtete Körner auf (DS-Struktur).

Als Material für die Bauteile, insbesondere für die Turbinenschaufel 120, 130 und Bauteile der Brennkammer 110 werden beispielsweise eisen-, nickel- oder kobaltbasierte Superlegierungen verwendet.

[0037] Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion (MCrAlX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden bzw. Hafnium). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1, die Teil dieser Offenbarung sein sollen.

[0038] Auf der MCrAlX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein, und besteht beispielsweise aus ZrO_2 , Y_2O_3 - ZrO_2 , d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid. Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

[0039] Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143 festgelegt.

Patentansprüche

1. Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung einer Legierung, in dem zumindest das Matrixmaterial der Legierung gelöst ist und in dem zumindest ein weiterer Bestandteil der abzuscheidenden Legierung als Pulver enthalten ist.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixmaterial Kobalt ist.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Matrixmaterial Nickel ist.
4. Elektrolyt nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung aus zumindest drei Elementen besteht, insbesondere aus zumindest fünf Elementen und insbesondere des Typs MCrAlX ist, wobei M zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni) ist, X ein Aktivelement ist und für Yttrium (Y) und/oder Silizium (Si) und/oder Hafnium (Hf) und/oder zumin-

- dest ein Element der Seltenen Erden steht.
5. Elektrolyt nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
neben dem Element des Matrixmaterials zumindest ein weiteres Element der Legierung im Elektrolyt gelöst ist. 5
6. Elektrolyt nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet, dass
Nickel und Kobalt im Elektrolyt gelöst sind. 10
7. Elektrolyt nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pulver zumindest Chrom enthält. 15
8. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pulver zumindest Aluminium enthält. 20
9. Elektrolyt nach Anspruch 1, 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pulver zumindest Yttrium enthält.
10. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pulver zumindest Silizium enthält. 25
11. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Pulver zumindest Rhenium enthält. 30
12. Elektrolyt nach Anspruch 1, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung zumindest besteht aus (in wt%)
20-22% Chrom,
10,5-11,5% Aluminium,
0,3-0,5% Yttrium,
1,5-2,5% Rhenium,
11-13% Kobalt und
Rest Nickel. 35
13. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, dass
Kobalt und Nickel im Elektrolyt gelöst sind und
dass das Pulver besteht aus (in wt%)
61,8% Chrom,
32,3% Aluminium,
0,9% Yttrium und
5% Rhenium. 40
14. Elektrolyt nach Anspruch 1, 2 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung zumindest besteht aus (in wt%)
27-29% Chrom,
7-8% Aluminium,
0,5-0,7% Yttrium,
0,3-0,7% Silizium,
29-31% Nickel und
Rest Kobalt. 45
15. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11 oder 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Elektrolyt Nickel und Kobalt gelöst sind und dass das Pulver besteht aus (in wt%)
76,5% Chrom,
20,5% Aluminium,
1,6% Yttrium,
1,4% Silizium. 50
16. Elektrolyt nach Anspruch 1, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung zumindest besteht aus (in wt%)
16-18% Chrom,
12-13% Aluminium,
0,5-0,7% Yttrium,
0,3-0,5% Silizium,
21-23% Kobalt und
Rest Nickel. 55
17. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11 oder 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Elektrolyt Nickel und Kobalt gelöst sind und dass das Pulver besteht aus (in wt%)
56,7% Chrom,
40% Aluminium,
2% Yttrium,
1,3% Silizium.
18. Elektrolyt nach Anspruch 1, 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass
die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung zumindest besteht aus (in wt%)
16-18% Chrom,
9,5-11% Aluminium,
0,3-0,5% Yttrium,
1-1,8% Rhenium,
24-26% Kobalt,
Rest Nickel.
19. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 11 oder 18,
dadurch gekennzeichnet, dass
in dem Elektrolyt Nickel und Kobalt gelöst sind und dass das Pulver besteht aus (in wt%)
58,8% Chrom,
34,6% Aluminium,
1,4% Yttrium,
5,2% Rhenium.

20. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
 die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung zu-
 mindest besteht aus (in wt%)
- | | |
|------------------------|----|
| 15 - 17% Chrom, | 5 |
| 3,2 - 3,7% Aluminium, | |
| 3,2-3,7% Titan, | |
| 1,5-2,0% Tantal, | |
| 2,4-2,8% Wolfram, | |
| 1,5-2,0% Molybdän, | 10 |
| 0,6-1,1% Niob, | |
| 0,0007-0,012% Bor, | |
| 0,015-0,06% Zirkonium, | |
| 8-9% Kobalt, | |
| Rest Nickel. | 15 |
21. Elektrolyt nach Anspruch 5 oder 20,
dadurch gekennzeichnet,
 das Pulver besteht aus (in wt%)
- | | |
|---|----|
| 53,8% Chrom, | 20 |
| 11,4% Aluminium, | |
| 11,4% Titan, | |
| 5,9% Tantal, | |
| 8,7% Wolfram, | |
| 5,9% Molybdän, | 25 |
| 2,8% Niob, | |
| 0,03% Bor, | |
| 0,13% Zirkonium und
Kobalt und Nickel im Elektrolyt gelöst sind. | 30 |
22. Elektrolyt nach Anspruch 1, 5 oder 6,
dadurch gekennzeichnet,
 die aus dem Elektrolyt abscheidbare Legierung ei-
 nen Schmelzpunkterniedriger enthält.
23. Verfahren zur Abscheidung einer Schicht,
 bei dem ein Elektrolyt nach einem oder mehreren
 der vorherigen Ansprüche verwendet wird.
24. Verfahren nach Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet, dass
 während der elektrolytischen Abscheidung Pulver
 eines Legierungsbestandteils zu dem Elektrolyt hin-
 zu gegeben wird, sodass sich die Konzentration die-
 ses Legierungsbestandteils erhöht,
 wodurch eine gradierte Schicht erzeugt wird.

50

55

FIG 1

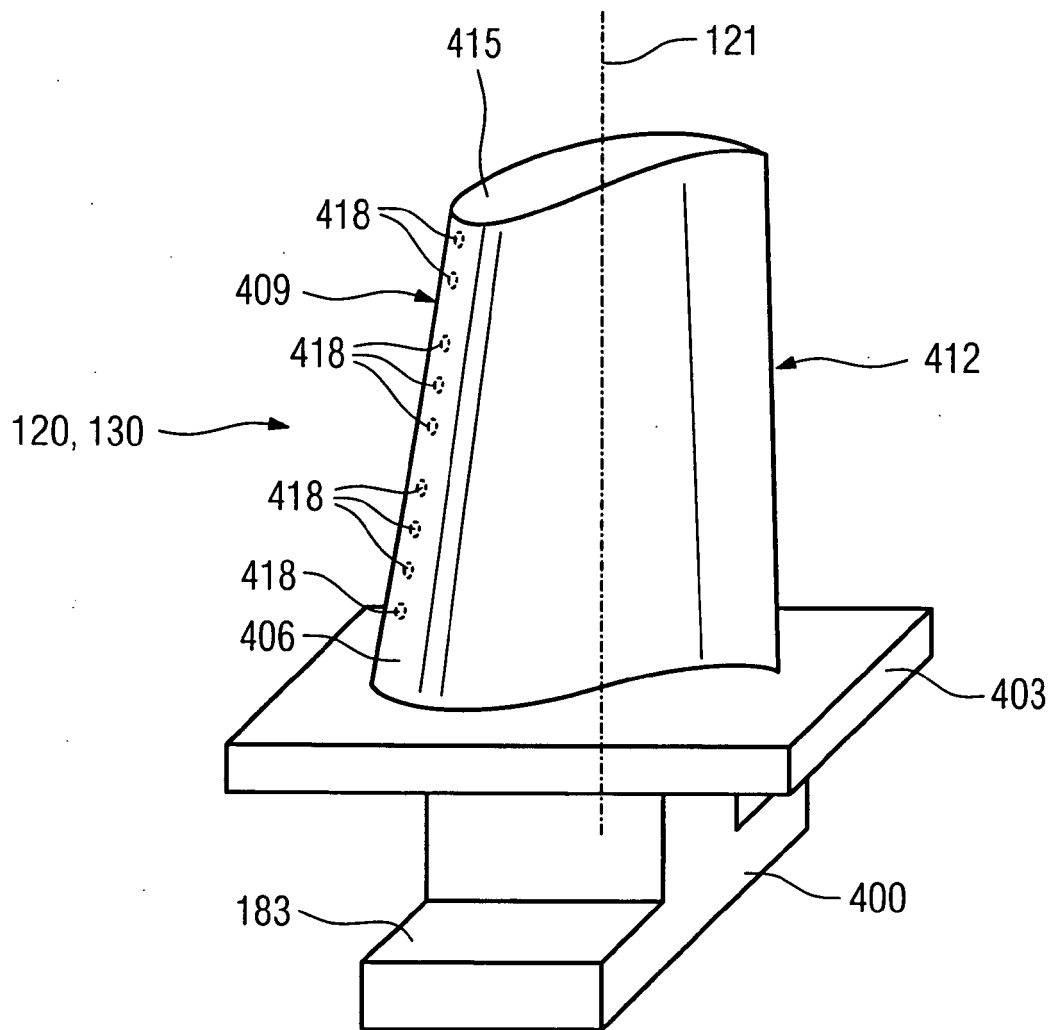


FIG 2

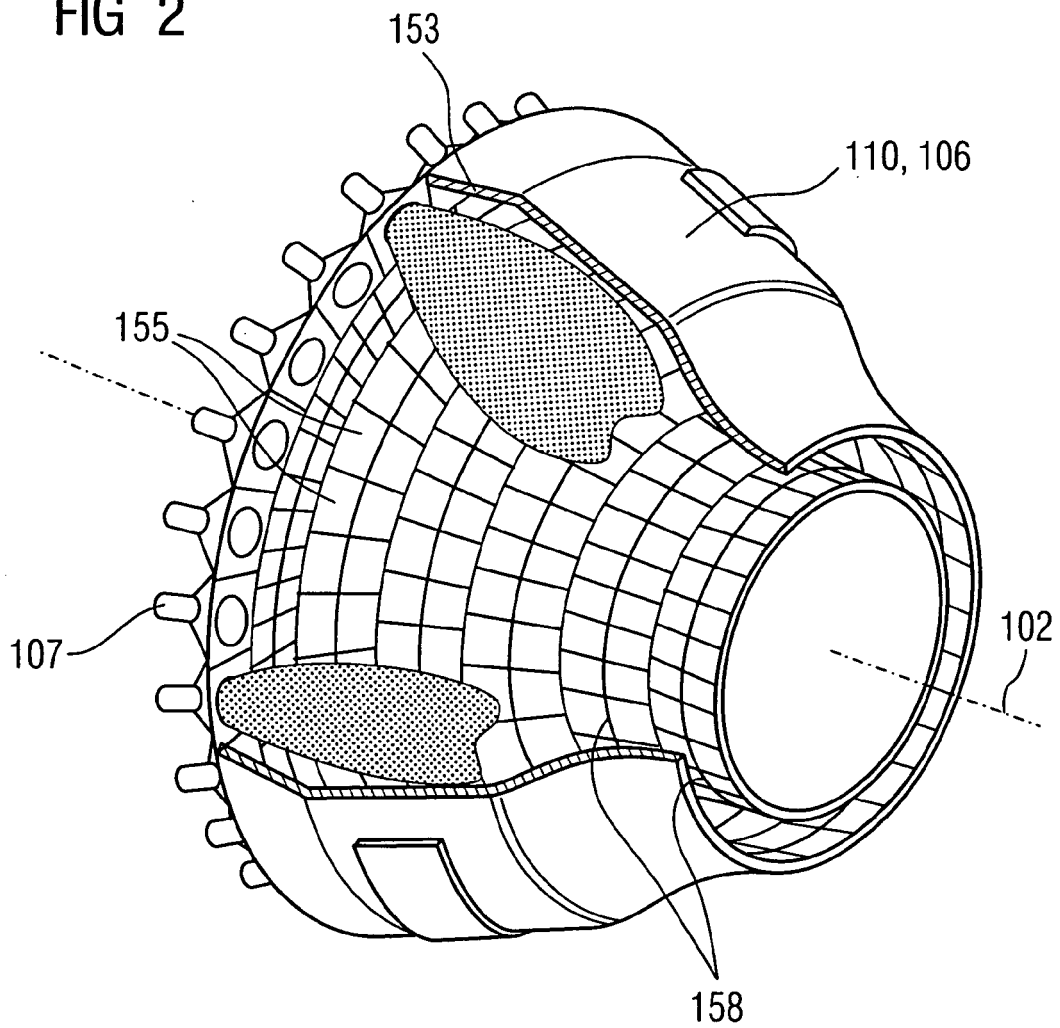


FIG 3

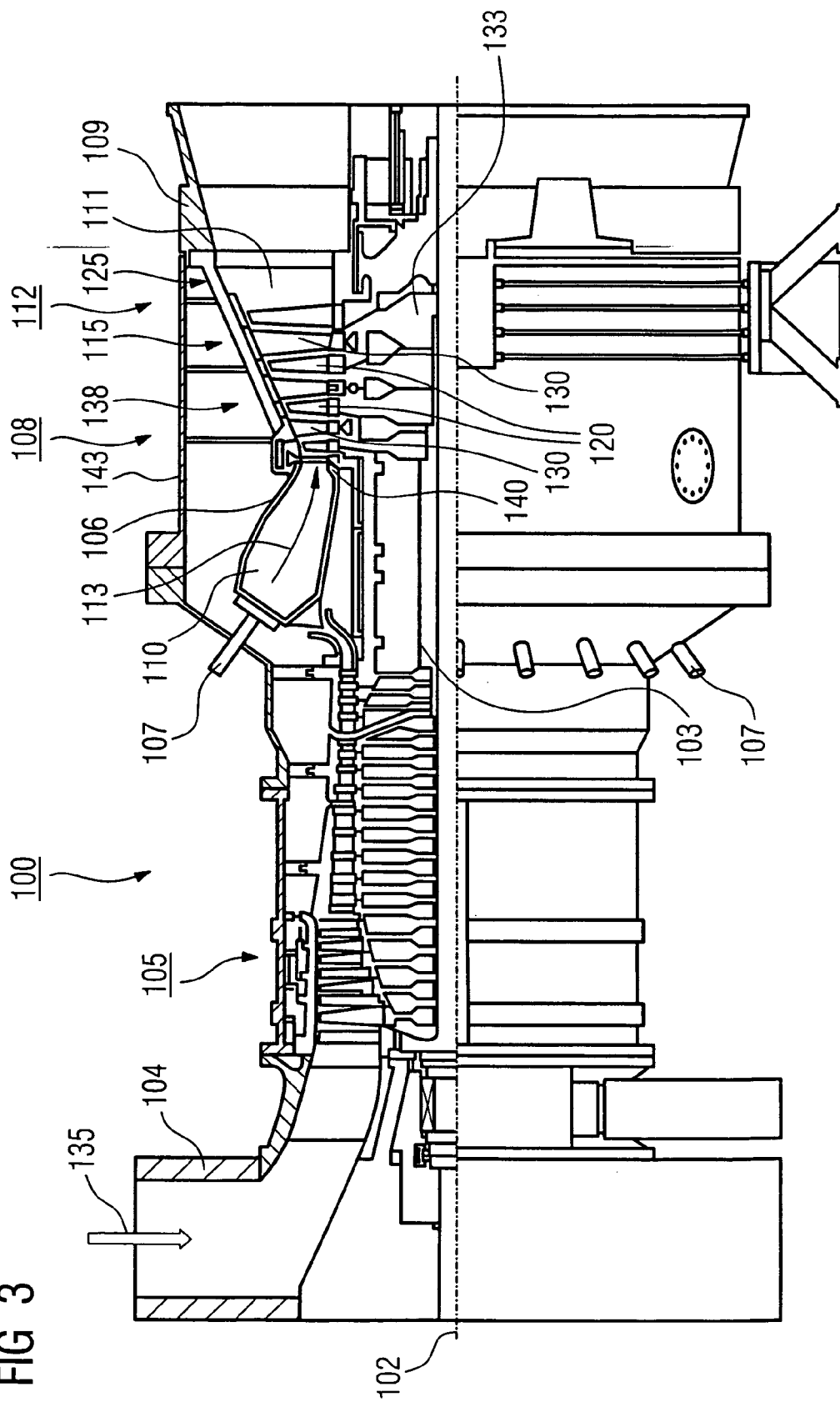


FIG 4

Werkstoff	chemische Zusammensetzung in %												
	C	Cr	Ni	Co	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	B	Zr	Hf
Ni-Basis-Feingußlegierungen													
GTD 222	0.10	22.5	Rest	19.0		2.0	1.0		1.2	2.3	0.008		
IN 939	0.15	22.4	Rest	19.0		2.0	1.4	1.0	1.9	3.7	0.009	0.10	
IN 6203 DS	0.15	22.0	Rest	19.0		2.0	1.1	0.8	2.3	3.5	0.010	0.10	0.75
Udimet 500	0.10	18.0	Rest	18.5	4.0				2.9	2.9	0.006	0.05	
IN 738 LC	0.10	16.0	Rest	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.010	0.10	
SC 16	<0.01	16.0	Rest		3.0		3.5		3.5	3.5	<0.005	<0.008	
Rene 80	0.17	14.0	Rest	9.5	4.0	4.0			3.0	5.0	0.015	0.03	
GTD 111	0.10	14.0	Rest	9.5	1.5	3.8	2.8		3.0	4.9	0.012	0.03	
GTD 111 DS													
IN 792 CC	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	
IN 792 DS	0.08	12.5	Rest	9.0	1.9	4.1	4.1		3.4	3.8	0.015	0.02	1.00
MAR M 002	0.15	9.0	Rest	10.0		10.0	2.5		5.5	1.5	0.015	0.05	1.50
MAR M 247 LC DS	0.07	8.1	Rest	9.2	0.5	9.5	3.2		5.6	0.7	0.015	0.02	1.40
CMSX-2	<.006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	
CMSX-3	<.006	8.0	Rest	4.6	0.6	8.0	6.0		5.6	1.0	<.003	<.0075	0.10
CMSX-4		6.0	Rest	10.0	0.6	6.0	6.0		5.6	1.0		Re=3.0	0.10
CMSX-6	<.015	10.0	Rest	5.0	3.0	<.10	2.0	<.10	4.9	4.8	<.003	<.0075	0.10
PWA 1480 SX	<.006	10.0	Rest	5.0		4.0	12.0		5.0	1.5	<.0075	<.0075	
PWA 1483 SX	0.07	12.2	Rest	9.0	1.9	3.8	5.0		3.6	4.2	0.0001	0.002	
Co-Basis-Feingußlegierungen													
FSX 414	0.25	29.0	10	Rest		7.5					0.010		
X 45	0.25	25.0	10	Rest		8.0					0.010		
ECY 768	0.65	24.0	10	51.7		7.5	4.0		0.25	0.3	0.010	0.05	
MAR-M-509	0.65	24.5	11	Rest		7.5	4			0.3	0.010	0.60	
CM 247	0.07	8.3	Rest	10.0	0.5	9.5	3.2		5.5	0.7			1.5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 03 0732

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 833 829 A (FOSTER ET AL) 10. November 1998 (1998-11-10)	1-10,22, 23	F01D5/28 C25D3/56
Y	* Beispiel 1 *	24	C25D15/02
	* Anspruch 1 *		

Y	JUN L ET AL: "MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF THE NICKEL MATRIX IN ELECTRODEPOSITED NI-PSZ GRADIENT COATING" TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, INSTITUTE OF METAL FINISHING, LONDON, GB, Bd. 76, Nr. PART 4, Juli 1998 (1998-07), Seiten 131-134, XP000765554 ISSN: 0020-2967 * Zusammenfassung *	24	

X	FR 2 367 833 A (BBC SA BROWN BOVERI ET CIE) 12. Mai 1978 (1978-05-12) * Seite 2, Zeile 36 - Seite 3, Zeile 2 * * Seite 4, Zeile 3 - Zeile 16 * * Ansprüche 1-3 *	1-10,22, 23	

X	WO 00/36180 A (ONERA ; BACOS, MARIE PIERRE; JOSSO, PIERRE) 22. Juni 2000 (2000-06-22) * Seite 6, Zeile 14 - Zeile 27 * * Seite 7, Zeile 1 - Zeile 3 *	1-9,11, 22,23	F01D C25D

X	EP 0 484 115 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 6. Mai 1992 (1992-05-06)	1-5,7-9, 22,23	
Y	* Seite 6, Zeile 5 - Zeile 8 *	20	
A	* Beispiel 3 *	21	

Y	EP 0 532 150 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17. März 1993 (1993-03-17)	20	
A	* Ansprüche 1,2,4 *	21	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 24. Mai 2005	
		Prüfer Desbois, V	
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	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 04 03 0732

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.

24-05-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5833829 A	10-11-1998	AT 196171 T	15-09-2000
		AU 711870 B2	21-10-1999
		AU 2988995 A	22-02-1996
		CA 2172071 A1	08-02-1996
		DE 69518732 D1	12-10-2000
		DE 69518732 T2	31-05-2001
		DK 724658 T3	16-10-2000
		EP 0724658 A1	07-08-1996
		ES 2150578 T3	01-12-2000
		FI 961304 A	21-05-1996
		WO 9603536 A1	08-02-1996
		GR 3034959 T3	28-02-2001
		JP 3593663 B2	24-11-2004
		JP 9504341 T	28-04-1997
		NO 961153 A	21-03-1996
		RU 2134313 C1	10-08-1999
FR 2367833 A	12-05-1978	CH 599352 A5	31-05-1978
		CA 1131947 A1	21-09-1982
		DE 2649388 A1	20-04-1978
		DE 7634200 U1	25-01-1979
		FR 2367833 A1	12-05-1978
		JP 53086645 A	31-07-1978
		SE 7711357 A	16-04-1978
WO 0036180 A	22-06-2000	FR 2787471 A1	23-06-2000
		AT 232913 T	15-03-2003
		AU 1571200 A	03-07-2000
		CA 2355692 A1	22-06-2000
		DE 69905497 D1	27-03-2003
		DE 69905497 T2	30-10-2003
		EP 1141441 A1	10-10-2001
		ES 2188271 T3	16-06-2003
		WO 0036180 A1	22-06-2000
EP 0484115 A	06-05-1992	CA 2048804 A1	02-05-1992
		EP 0484115 A1	06-05-1992
		JP 4285198 A	09-10-1992
EP 0532150 A	17-03-1993	US 5316866 A	31-05-1994
		CA 2076124 A1	10-03-1993
		EP 0532150 A1	17-03-1993
		JP 5132751 A	28-05-1993

EPO FORM P0461

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