



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 734 145 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
20.12.2006 Patentblatt 2006/51

(51) Int Cl.:
C23C 4/06 (2006.01) **C23C 28/00** (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01) **F01D 5/28** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05012633.3**

(22) Anmeldetag: **13.06.2005**

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

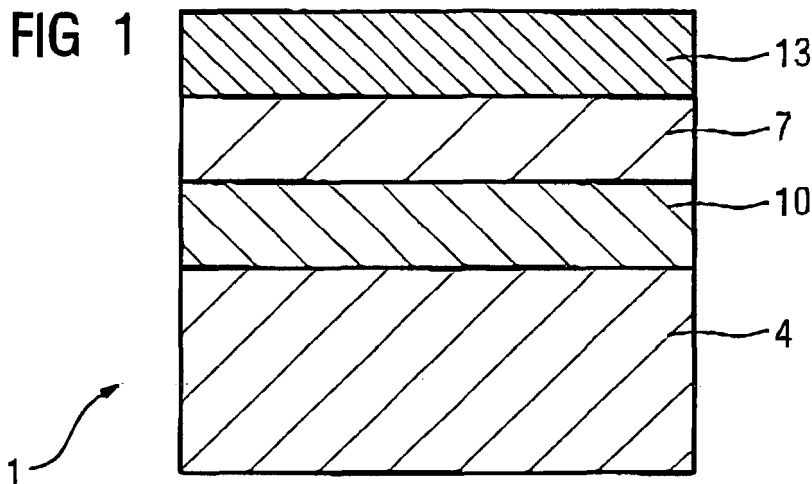
(72) Erfinder:
• **Barnikel, Jochen, Dr.**
45470 Mülheim an der Ruhr (DE)
• **Schmitz, Friedhelm**
46537 Dinslaken (DE)

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

(54) **Schichtsystem für ein Bauteil mit Wärmedämmschicht und metallischer Erosionsschutzschicht, Verfahren zur Herstellung und Verfahren zum Betreiben einer Dampfturbine**

(57) Schichtsystem für ein Bauteil mit Wärmedämmschicht und metallischer Erosionsschutzschicht, Verfahren zur Herstellung und Verfahren zum Betreiben einer Dampfturbine
Die Erfindung betrifft Bauteile (333, 366) einer

Dampfturbine (300, 303) mit einer Wärmedämmschicht (7) und einer metallischen Erosionsschutzschicht (13) auf der Wärmedämmschicht (7), wobei die Erosionsschutzschicht (13) das gleiche Material aufweist wie die metallische Anbindungsschicht (10).



EP 1 734 145 A1

Beschreibung

- 5 [0001] Die Erfindung betrifft ein Bauteil mit einer Wärmedämmschicht und einer metallischen Erosionsschutzschicht nach Anspruch 1, ein Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 31 und ein Verfahren zum Betreiben einer Dampfturbine nach Anspruch 32.
- [0002] Wärmedämmschichten, die auf Bauteilen aufgebracht werden, sind aus dem Bereich der Gasturbinen bekannt, wie sie z.B. in der EP 1 029 115 beschrieben sind.
- 10 [0003] Wärmedämmschichten erlauben es, Bauteile bei höheren Temperaturen einzusetzen, als es der Grundwerkstoff zulässt, oder die Einsatzdauer zu verlängern.
- Bekannte Grundwerkstoffe (Substrate) für Gasturbinen ermöglichen Einsatztemperaturen von maximal 1000°C bis 1100°C, wohingegen eine Beschichtung mit einer Wärmedämmschicht Einsatztemperaturen von bis zu 1350°C ermöglicht.
- [0004] Die Einsatztemperaturen von Bauteilen in einer Dampfturbine sind deutlich niedriger, sodass dort solche Anforderungen nicht gestellt werden.
- 15 [0005] Aus der EP 1 029 104 A ist bekannt, eine keramische Erosionsschutzschicht auf eine keramische Wärmedämmschicht einer Gasturbinenschaufel aufzubringen.
- [0006] Aus der DE 195 35 227 A1 ist bekannt, eine Wärmedämmschicht in einer Dampfturbine vorzusehen, um Werkstoffe mit schlechteren mechanischen Eigenschaften, die aber kostengünstiger sind, für das Substrat, auf das die Wärmedämmschicht aufgebracht wird, verwenden zu können,
- 20 [0007] Die US-PS 5,350,599 offenbart eine erosionsresistente keramische Wärmedämmschicht.
- [0008] Die US 2003/0152814 A1 offenbart ein Wärmedämmschichtsystem bestehend aus einem Substrat aus einer Superlegierung, einer Aluminiumoxidschicht auf dem Substrat und einer Keramik als äußere keramische Wärmedämmschicht.
- 25 [0009] Die EP 0 783 043 A1 offenbart eine Erosionsschutzschicht bestehend aus Aluminiumoxid oder Siliziumkarbid auf einer keramischen wärmedämmschicht.
- [0010] Die US-PS 5,683,226 offenbart eine Komponente einer Dampfturbine dessen Erosionswiderstand verbessert wird.
- [0011] Die US 4,405,284 offenbart eine äußere metallische Schicht, die erheblich poröser ist als die unterliegende keramische Wärmedämmschicht.
- 30 [0012] Die EP 0 783 043 A1 offenbart in der Diskussion des Standes der Technik, dass eine erosionsresistente Beschichtung zweilagig aufgebaut ist, nämlich aus einer inneren metallischen Schicht und einer äußeren Keramikschicht.
- [0013] Die US 5,740,515 offenbart eine keramische Wärmedämmschicht, auf der eine äußere, harte keramische Silizidbeschichtung aufgebracht ist.
- [0014] Die WO 00/70190 offenbart ein Bauteil, bei dem eine äußere metallische Schicht aufgebracht wird, die Aluminium aufweist, die zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit des Bauteils dient.
- 35 [0015] Aufgrund von Verunreinigungen in einem Medium und/oder hohen Strömungsgeschwindigkeiten des strömenden Mediums, das an Bauteilen mit einer Wärmedämmschicht vorbeiströmt, kommt es zu einer starken Erosion der wärmedämmschicht,
- [0016] Daher ist es Aufgabe der Erfindung ein Bauteil, ein Verfahren zur Herstellung des Bauteils und eine sinnvolle Verwendung des Schichtsystems aufzuzeigen, das dieses Problem überwindet.
- 40 [0017] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Bauteil gemäß Anspruch 1, durch ein Verfahren gemäß Anspruch 31 und durch ein Verfahren gemäß Anspruch 32.
- [0018] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Bauteile aufgelistet. Die in den Unteransprüchen aufgelisteten Maßnahmen können in vorteilhafter Art und Weise beliebig miteinander verknüpft werden.
- 45 [0019] Insbesondere bei Bauteilen von Turbinen, die zum Antrieb heißen Fluiden ausgesetzt sind, kommt es häufig durch Verzunderungen zu einem mechanischen Einschlag von abgelösten Zunder-Teilchen auf eine spröde keramische Schicht, was zum Ausbrechen von Material, also zur Erosion führen könnte. Obwohl die keramische Schicht dafür ausgelegt ist, Thermoschocks zu überstehen, ist sie anfällig gegenüber der lokal sehr begrenzt auftretenden mechanischen Beanspruchung, da ein Thermoschock globaler auf die gesamte Schicht einwirkt.
- 50 Daher ist eine metallische Erosionsschutzschicht von besonderem Vorteil, da sie aufgrund ihrer Duktilität elastisch und plastisch verformbar ist.
- [0020] Die Wärmedämmschicht dient nicht notwendigerweise nur dem Zweck den Bereich der Einsatztemperaturen nach oben zu verschieben, sondern die thermische Dehnung aufgrund der Temperaturunterschiede, die an dem Bauteil erzeugt werden bzw. anliegen, wird in vorteilhafter Weise gleichmäßig und/oder reduziert. So können thermomechanischen Spannungen vermieden bzw. zumindest reduziert werden.
- 55 [0021] Ausführungsbeispiele sind in den Figuren dargestellt.
- [0022] Es zeigen

EP 1 734 145 A1

- Figur 1 Anordnungsmöglichkeiten einer erfindungsgemäßen Wärmedämmschicht eines Bauteils,
Figur 2, 3 einen Gradienten der Porosität innerhalb der Wärmedämmschicht eines erfindungsgemäß ausgebildeten Bauteils,
Figur 4, 5 eine Dampfturbine,
5 Figur 6, 7, 8 weitere Ausführungsbeispiele eines erfindungsgemäßen ausgebildeten Bauteils.

[0023] Figur 1 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäß ausgebildeten Schichtsystems 1 für ein Bauteil. Im Folgenden werden die Begriffe Schichtsystem 1 und Bauteil synonym verwendet, wenn das Bauteil das Schichtsystem 1 aufweist.

10 Das Bauteil 1 ist vorzugsweise ein Bauteil einer Gas- oder einer Dampfturbine 300, 303 (Fig. 4), insbesondere ein Dampfeinströmbereich 333 einer Dampfturbine 300, eine Turbinenschaufel 342, 354, 357 (Fig. 4) oder ein Gehäuseteil 334, 335, 366 (Fig. 4, 5) und besteht aus einem Substrat 4 (Tragstruktur) und einer darauf aufgetragenen Wärmedämmschicht 7 sowie einer äußeren metallischen Erosionsschutzschicht 13 auf der Wärmedämmschicht 7.

Zwischen dem Substrat 4 und der Wärmedämmschicht 7 ist zumindest eine metallische Anbindungsschicht 10 angeordnet.

15 Die Anbindungsschicht 10 dient zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation des Substrats 4 und/oder zur besseren Anbindung der Wärmedämmschicht 7 an das Substrat 4. Dies ist insbesondere der Fall, wenn die Wärmedämmschicht 7 aus Keramik und das Substrat 4 aus einem Metall besteht.

20 Die Erosionsschutzschicht 13 besteht aus einem Metall oder einer Metalllegierung und schützt das Bauteil vor Erosion und/oder Verschleiß, wie es insbesondere bei Dampfturbinen 300, 303 (Fig. 4), die einer Verzunderung unterliegen, der Fall ist, und bei der mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 50m/s (d.h. 20m/s - 100 m/s) und Drücke von 350 bis 400 bar auftreten.

[0024] Die äußere metallische Erosionsschutzschicht 13 (= äußerste Schicht) ist vorzugsweise dichter als die Wärmedämmschicht 7 ausgebildet.

25 Dichter in diesem Zusammenhang bedeutet, dass die Porosität der äußeren metallischen Erosionsschutzschicht 13 absolut um mindestens 1%, insbesondere mindestens um 3% höher liegt als die der Wärmedämmschicht 7 (beispielsweise $\rho(7) = 90\%$, d.h. $\rho(13) \geq 91\%$, insbesondere $\geq 93\%$).

Die Dichte der Wärmedämmschicht 7 liegt vorzugsweise bei 80% - 95% der theoretischen Dichte, wobei die Dichte ρ der metallischen Erosionsschutzschicht 13 vorzugsweise bei mindestens 96%, vorzugsweise bei 98% der theoretischen Dichte liegt.

30 **[0025]** Unter Metall werden nicht nur elementare Metalle, sondern auch Legierungen, Mischkristalle oder intermetallische Verbindungen verstanden.

[0026] Die Anbindungsschicht 10 und die Erosionsschutzschicht 13 weisen erfindungsgemäß die gleiche oder ähnliche Zusammensetzung auf.

35 Gleiche Zusammensetzung bedeutet, dass beide Schichten 10, 13 dieselben Elemente mit denselben Anteilen aufweisen (Identität), vorzugsweise aus einer MCrAlX-Legierung oder aus SC 21, SC 23 oder SC 24, Durch die vorzugsweise Verwendung der gleichen Zusammensetzung für die Erosionsschutzschicht 13 wird die Beschaffung vereinfacht und auch das Korrosionsverhalten des Substrats 4 deutlich verbessert.

40 **[0027]** Ähnliche Zusammensetzung bedeutet, dass beide Schichten 10, 13 dieselben Elemente aufweisen, aber mit leicht unterschiedlichen Anteilen, d.h. Unterschiede von maximal 3% pro Element (beispielsweise Schicht 10 hat Chrom-Anteil von 30%, dann kann die Schicht 13 Chrom-Anteile von minimal 27% (30 - 3) oder maximal 33% (30 + 3) aufweisen und dass bis zu 1wt% zumindest ein weiteres Element vorhanden sein kann.

[0028] Die SC 21 besteht aus (in wt%) 29% - 31% Nickel, 27% - 29% Chrom, 7% - 8% Aluminium, 0,5% - 0,7% Yttrium, 0,3% - 0,7% Silizium und Rest Kobalt.

45 **[0029]** Die SC 23 besteht aus (in wt%) 11% - 13% Kobalt, 20% - 22% Chrom, 10,5% - 11,5% Aluminium, 0,3% - 0,5% Yttrium, 1,5% - 2,5% Rhenium und Rest Nickel.

[0030] Die SC 24 besteht aus (in wt%) 24% - 26% Kobalt, 16% - 18% Chrom, 9,5% - 11% Aluminium, 0,3% - 0,5% Yttrium, 1,0% - 1,8% Rhenium und Rest Nickel.

50 **[0031]** Vorzugsweise besteht die Verschleiß/Erosionsschutzschicht 13 aus Legierungen auf der Basis von Eisen, Chrom, Nickel und/oder Kobalt oder beispielsweise NiCr 80/20 oder NiCrSiB mit Beimengungen von Bor (B) und Silizium (Si) oder NiAl (bspw.: Ni: 95wt%, Al 5wt%).

[0032] Insbesondere kann eine metallische Erosionsschutzschicht 13 bei Dampfturbinen 300, 303 eingesetzt werden, da die Einsatztemperaturen in Dampfturbinen beim Dampfeinströmbereich 333 maximal bei 450°C, 550°C, 650°C, 750°C oder B50°C liegen.

55 **[0033]** Vorzugsweise wird eine Temperatur von 750°C verwendet.

[0034] Für solche Temperaturbereiche gibt es genügend metallische Schichten, die einen hinreichend großen notwendigen Erosionsschutz über die Einsatzdauer des Bauteils 1 bei gleichzeitiger guter Oxidationsbeständigkeit aufweisen.

EP 1 734 145 A1

[0035] Metallische Erosionsschutzschichten 13 in Gasturbinen auf einer keramischen Wärmedämmschicht 7 innerhalb der ersten Stufe der Turbine oder innerhalb der Brennkammer werden nicht ausgeführt, da metallische Erosionsschutzschichten 13 als äußere Schicht die Einsatztemperaturen von bis zu 1350°C nicht aushalten können.

[0036] Die Anbindungsschicht 10 zum Schutz eines Substrats 4 gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur weist beispielsweise im wesentlichen folgende Elemente auf (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent wt%):

11,5% bis 20,0% Chrom,

0,3% bis 1,5% Silizium,

0,0% bis 1,0% Aluminium,

0,0% bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Eisen, Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0037] Insbesondere besteht die metallische Anbindungsschicht 10 aus 12, 5% bis 14,0% Chrom,

0,5% bis 1,0% Silizium,

0,1% bis 0,5% Aluminium,

0,0% bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Eisen und/oder Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

[0038] Bevorzugt ist dabei, wenn der Rest bei diesen beiden Anbindungsschichten 10 nur Eisen ist.

[0039] Die Zusammensetzung der Anbindungsschicht 10 auf Eisenbasis zeigt besonders gute Eigenschaften, so dass die Anbindungsschicht 10 hervorragend zur Aufbringung auf ferritischen Substraten 4 geeignet ist.

Dabei können die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat 4 und Anbindungsschicht 10 sehr gut aneinander angeglichen werden (nur bis zu 10% Unterschied) oder sogar gleich sein, so dass es zu keinem thermisch verursachten Spannungsaufbau zwischen Substrat 4 und Anbindungsschicht 10 kommt (thermal mismatch), der ein Abplatzen der Anbindungsschicht 10 verursachen könnte.

Dies ist besonders wichtig, da bei ferritischen Werkstoffen oft keine Wärmebehandlung zur Diffusionsanbindung durchgeführt wird, sondern die Anbindungsschicht 10 (ferritisch) größtenteils oder nur durch Adhäsion auf dem Substrat 4 haftet.

[0040] Die Zusammensetzung der äußeren Erosionsschutzschicht 13 wird so gewählt, dass sie eine hohe Duktilität aufweist. Hohe Duktilität in diesem Zusammenhang bedeutet, dass Bruchdehnung von 5% (eine Dehnung von 5% führt zur Bildung von Rissen) bei der Einsatztemperatur aufweist.

[0041] Eine solche Erosionsschutzschicht 13 mit einer solchen Duktilität kann direkt auf ein Substrat 4 vorhanden sein oder auf einer keramischen Wärmedämmschicht 7, wobei die Zusammensetzung der Anbindungsschicht 10 dann keine Rolle mehr spielt.

[0042] Die Wärmedämmschicht 7 ist insbesondere eine keramische Schicht, die beispielsweise zumindest teilweise aus Zirkonoxid (teilstabilisiert oder vollstabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Magnesiumoxid) und/oder zumindest teilweise aus Titanoxid besteht und beispielsweise dicker als 0.1 mm ist. So können Wärmedämmschichten 7, die zu 100% entweder aus Zirkonoxid oder Titanoxid bestehen, verwendet werden.

[0043] Die keramische Schicht 7 kann mittels bekannter Beschichtungsverfahren wie atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), Vakuumplasmaspritzen (VPS), Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) sowie durch chemische oder physikalische Beschichtungsmethoden aufgebracht werden (CVD, PVD).

[0044] Das Substrat 4 ist vorzugsweise eine Stahl- oder eine sonstige eisenbasierte Legierung (beispielsweise 1%Cr-MoV oder 10 - 12% Chromstähle) oder eine nickel- oder kobaltbasierte Superlegierung.

[0045] Insbesondere ist das Substrat 4 eine ferritische Basislegierung, ein Stahl- oder eine Nickel- oder kobaltbasierte Superlegierung, insbesondere ein 1%CrMoV-Stahl oder ein 10 bis 12prozentiger Chromstahl.

[0046] Weitere vorteilhafte ferritische Substrate 4 des Schichtsystems 1 bestehen aus einem

1% bis 2%Cr Stahl für Wellen (309, Fig. 4):

wie z.B. 30CrMoNiV5-11 oder 23CrMoNiWV8-8 oder

1% bis 2%Cr Stahl für Gehäuse (Fig. 4, bspw. 335):

G17CrMoV5-10 oder G17CrMo9-10 oder

10% Cr-Stahl für Wellen (309, Fig. 4):

X12CrMoWVNbN10-1-1 ,

EP 1 734 145 A1

10% Cr-Stahl für Gehäuse (Fig. 4, bspw. 335):
GX12CrMoWVNbN10-1-1 oder GX12CrMoWVNbN9-1.

5 **[0047]** Für eine möglichst gute Wirkungsweise der Wärmedämmschicht 7 weist die wärmedämmschicht 7 zumindest teilweise eine gewisse offene und/oder geschlossene Porosität auf.

[0048] Die Erosionsschutzschicht 13 weist vorzugsweise eine höhere Dichte als die Wärmedämmschicht 7 auf, damit sie 13 eine höhere Erosionsbeständigkeit aufweist.

[0049] Die metallische Erosionsschutzschicht 13 hat eine sehr geringe Porosität und weist insbesondere eine geringere Rauigkeit auf, sodass eine gute Beständigkeit gegen erosiven Abtrag erzielt wird.

10 **[0050]** Die geringere Porosität und Rauigkeit der metallischen Erosionsschutzschicht kann mit verschiedenen Techniken erzielt werden:

1. Verwendung eines Spritzpulvers beim thermischen Spritzen der Erosionsschutzschicht 13, das eine möglichst geringe Korngröße aufweist,

15 2. Verdichtung der äußeren metallischen Erosionsschutzschicht 13 nach dem Spritzen durch einen Strahlvorgang, beispielsweise durch Bestrahlen mit Gasperlen oder Stahlkies oder anderen mechanischen Verdichtungs- oder Glättungsverfahren (rollieren, gleitschleifen),

3. Verschließen der offenen Poren durch Penetrationsmittel,

4. Wärmebehandlung des gesamten Systems,

20 5. Aufschmelzen oder Umschmelzen der obersten Lage oder der kompletten metallischen Erosionsschutzschicht.

[0051] Im Gegensatz dazu wird die Anbindungsschicht 10, die sich zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht befindet, so ausgeführt, dass sie eine ausreichend hohe Rauigkeit mit Hinterschneidungen aufweist, um eine gute Haftfestigkeit der Wärmedämmschicht zu der Anbindungsschicht 10 zu erzielen, Dabei kann im Vergleich zur Erosionsschutzschicht 13 ein wesentlich gröberes Pulver beim Spritzvorgang benutzt werden.

25 **[0052]** Figur 2 zeigt eine poröse Wärmedämmschicht 7 mit einem Gradienten der Porosität.

In der Wärmedämmschicht 7 sind Poren 16 vorhanden. In Richtung einer äußeren Oberfläche nimmt die Dichte ρ der Wärmedämmschicht 7 zu.

30 So kann die Schicht 7 im Bereich der größeren Porosität zur Wärmedämmung und im Bereich der geringeren Porosität gegebenenfalls auch zum Erosionsschutz verwendet werden.

[0053] somit besteht zu der Anbindungsschicht 10 hin vorzugsweise eine größere Porosität als im Bereich einer äußeren Oberfläche oder der Kontaktfläche zu der Erosionsschutzschicht 13.

[0054] In Figur 3 verläuft der Gradient in der Dichte ρ der Wärmedämmschicht 7 entgegengesetzt zu dem in Figur 2.

35 **[0055]** Die Erosionsschutzschicht 13 wird vorzugsweise nur lokal, aufgebracht und vorzugsweise dort auf dem Bauteil 1, wo der Auftreffwinkel von erodierenden Teilchen auf das Bauteil 1 zwischen 60° und 120° , vorzugsweise zwischen 70° und 110° oder vorzugsweise um 80° und 100° liegt. Besonders sinnvoll ist es die Stellen zu beschichten, die einen Auftreffwinkel von $90^\circ \pm 2^\circ$ der erodierenden Teilchen aufweisen. Bei diesem nahezu senkrechten Auftreffen von erodierenden Teilchen auf die Oberfläche eines Bauteils 1 bietet eine metallische Erosionsschutzschicht 13 den besten Erosionsschutz.

40 **[0056]** In Figur 4 ist beispielhaft eine Dampfturbine 300, 303 mit einer sich entlang einer Rotationsachse 306 erstreckenden Turbinenwelle 309 dargestellt.

[0057] Die Dampfturbine weist eine Hochdruck-Teilturbine 300 und eine Mitteldruck-Teilturbine 303 mit jeweils einem Innengehäuse 312 und einem dieses umschließende Außengehäuse 315 auf. Die Hochdruck-Teilturbine 300 ist beispielsweise in Topfbauart ausgeführt. Die Mitteldruck-Teilturbine 303 ist zweiflutig ausgeführt. Es ist ebenfalls möglich, dass die Mitteldruck-Teilturbine 303 einflutig ausgeführt ist. Entlang der Rotationsachse 306 ist zwischen der Hochdruck-Teilturbine 300 und der Mitteldruck-Teilturbine 303 ein Lager 318 angeordnet, wobei die Turbinenwelle 309 in dem Lager 318 einen Lagerbereich 321 aufweist. Die Turbinenwelle 309 ist auf einem weiteren Lager 324 neben der Hochdruck-Teilturbine 300 aufgelagert. Im Bereich dieses Lagers 324 weist die Hochdruck-Teilturbine 300 eine Wellendichtung 345 auf. Die Turbinenwelle 309 ist gegenüber dem Außengehäuse 315 der Mitteldruck-Teilturbine 303 durch zwei weitere Wellendichtungen 345 abgedichtet. Zwischen einem Hochdruck-Dampfeinströmbereich 348 und einem Dampfaustrittsbereich 351 weist die Turbinenwelle 309 in der Hochdruck-Teilturbine 300 die Hochdruck-Laufbeschaufelung 354, 357 auf. Diese Hochdruck-Laufbeschaufelung 354, 357 stellt mit den zugehörigen, nicht näher dargestellten Laufschaufeln einen ersten Beschauelungsbereich 360 dar. Die Mitteldruck-Teilturbine 303 weist einen zentralen Dampfeinströmbereich 333 auf. Dem Dampfeinströmbereich 333 zugeordnet weist die Turbinenwelle 309 eine radialsymmetrische Wellenabschirmung 363, eine Abdeckplatte, einerseits zur Teilung des Dampfstromes in die beiden Fluten der Mitteldruck-Teilturbine 303 sowie zur Verhinderung eines direkten Kontaktes des heißen Dampfes mit der Turbinenwelle 309 auf. Die Turbinenwelle 309 weist in der Mitteldruck-Teilturbine 303 einen zweiten Beschauelungsbereich 366 mit den Mitteldruck-Laufschaufeln 354, 342 auf. Der durch den zweiten Beschauelungsbereich 366 strömende heiße Dampf strömt

aus der Mitteldruck-Teilmaschine 303 aus einem Abströmstutzen 369 zu einer strömungstechnisch nachgeschalteten, nicht dargestellten Niederdruck-Teilmaschine.

[0058] Die Turbinenwelle 309 ist aus zwei Teilmaschinenwellen 309a und 309b zusammengesetzt, die im Bereich des Lagers 318 fest miteinander verbunden sind.

5 **[0059]** Insbesondere weist der Dampfeinströmbereich 333 eine Wärmedämmschicht 7 und eine Erosionsschutzschicht 13 auf.

[0060] Figur 5 zeigt eine vergrößerte Darstellung eines Bereichs der Dampfmaschine 300, 303.

Die Dampfmaschine 300, 303 besteht im Bereich des Einströmbereichs 333 aus einem äußeren Gehäuse 334, an dem Temperaturen zwischen 250° bis 350°C anliegen.

10 An dem Einströmbereich 333 als Teil eines Innengehäuses 335 herrschen Temperaturen von 450° bis 800°C. Somit ergibt sich eine Temperaturdifferenz von mindestens 200°C.

Auf das Innengehäuse 335, an dem die hohen Temperaturen anliegen, wird die Wärmedämmschicht 7 mit der Erosionsschutzschicht 13 auf der Innenseite 336 aufgebracht (auf der Außenseite 337 beispielsweise nicht).

15 Die Wärmedämmschicht 7 ist lokal nur an dem Innengehäuse 335 vorhanden (und beispielsweise nicht im Beschauelungsbereich 366).

Durch die Aufbringung einer wärmedämmschicht 7 mit der Erosionsschutzschicht 13 wird der Wärmeeintrag in das Innengehäuse 335 verringert, so dass das thermische Ausdehnungsverhalten beeinflusst wird. Dadurch kann das gesamte Verformungsverhalten des Innengehäuses 335 und des Dampfeinströmbereichs 333 kontrolliert eingestellt werden. Dies kann erfolgen durch eine Variation der Dicke der Wärmedämmschicht 7 oder die Aufbringung von verschiedenen Materialien an verschiedenen Stellen der Oberfläche des Innengehäuses 335.

20 Ebenso kann die Porosität an verschiedenen Stellen des Innengehäuses 335 verschieden sein.

Die Wärmedämmschicht 7 kann lokal, beispielsweise im Innengehäuse 335 im Bereich des Einströmbereichs 333 aufgebracht sein.

25 Ebenso kann die wärmedämmschicht 7 nur im Beschauelungsbereich 366 lokal aufgebracht sein (Fig. 6).

Besonderes im Einströmbereich 333 ist der Einsatz einer Erosionsschutzschicht 13 gefordert.

[0061] Wenn die Wärmedämmschicht 7 (TBC) mit Erosionsschutzschicht 13 im Einströmbereich 333 vorhanden ist, kann eine Wärmedämmschicht 7 ohne Erosionsschutzschicht im Beschauelungsbereich 366 und/oder den Turbinenschaufeln vorhanden sein.

30

	Einströmbereich	Beschauelungsbereich	Turbinenschaufel
TBC	Ja + 13	Nein	Nein
TBC	Ja + 13	Ja	Nein
TBC	Ja + 13	Nein	Ja
TBC	Ja + 13	Ja + 13	Nein
TBC	Ja	Ja + 13	Nein
TBC	Ja	Nein	Ja + 13

35

40

[0062] Figur 7 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Bauteils 1.

Hier ist die Dicke der Wärmedämmschicht 7 im Einströmbereich 333 dicker ausgeführt als im Beschauelungsbereich 366 der Dampfmaschine 300, 303.

45 Durch die lokal unterschiedliche Dicke der Wärmedämmschicht 7 wird der Wärmeeintrag und damit die thermische Ausdehnung und somit das Ausdehnungsverhalten des Innengehäuses 334, bestehend aus dem Einströmbereich 333 und dem Beschauelungsbereich 366, kontrolliert eingestellt.

Da im Einströmbereich 333 höhere Temperaturen herrschen als im Beschauelungsbereich 366 wird durch die dickere Wärmedämmschicht 7 im Einströmbereich 333 der wärmeeintrag in das Substrat 4 stärker reduziert als im Beschauelungsbereich 366, wo geringere Temperaturen herrschen. Somit kann der Wärmeeintrag sowohl im Einströmbereich 333 und anschließendem Beschauelungsbereich 366 ungefähr gleich gehalten werden, so dass die thermische Ausdehnung ungefähr gleich ist,

50

[0063] Ebenso kann im Bereich des Einströmbereichs 333 ein anderes Material vorhanden sein als im Beschauelungsbereich 366. Die Wärmedämmschicht 7 ist hier im gesamten heißen Bereich, also global, aufgebracht und weist die Erosionsschutzschicht 13 auf.

55

[0064] Figur 8 zeigt ein weiteres Anwendungsbeispiel für die Verwendung einer wärmedämmschicht 7.

Das Bauteil 1, insbesondere ein Gehäuseteil, ist hier ein Ventilgehäuse 31, in das durch einen Einströmkanal 46 ein heißer Dampf einströmt.

EP 1 734 145 A1

Der Einströmkanal 46 bewirkt eine mechanische Schwächung des Ventilgehäuses.

Das Ventilgehäuse 31 besteht beispielsweise aus einem topfförmigen Gehäuseteil 34 und einem Deckel 37.

Innerhalb des Gehäuseteils 31 ist ein Ventil bestehend aus einem Ventilkegel 40 und einer Spindel 43 vorhanden.

Infolge Bauteil-Kriechens kommt es zu einer ungleichförmigen axialen Verformung des Gehäuses 31 und Deckels 37.

5 Das Ventilgehäuse 31 würde sich im Bereich des Kanals 46 axial stärker ausdehnen, so dass es zu einer Verkipfung des Deckels mit der Spindel 43 kommt, wie gestrichelt angedeutet. Dadurch sitzt der Ventilkegel 34 nicht mehr richtig auf, so dass die Dichtheit des Ventils reduziert wird.

10 Durch die Aufbringung einer Wärmedämmschicht 7 auf eine Innenseite 49 des Gehäuses 31 wird eine Vergleichmäßigung des Verformungsverhaltens erreicht, so dass sich beide Enden 52, 55 des Gehäuses 31 und des Deckels 37 gleichmäßig ausdehnen.

[0065] Insgesamt dient das Aufbringen der Wärmedämmschicht 7 dazu, das Verformungsverhalten zu kontrollieren und damit die Dichtheit des Ventils zu gewährleisten.

Die wärmedämmschicht 7 weist wiederum die Erosionsschutzschicht 13 auf.

15

Patentansprüche

1. Schichtsystem für ein Bauteil (1, 31, 334, 335, 342, 354, 357, 366)

insbesondere für eine Dampfturbine (300, 303),

20 zumindest bestehend aus

einem Substrat (4),

einer metallischen Anbindungsschicht (10),

einer Wärmedämmschicht (7) auf der metallischen Anbindungsschicht (10),

25 insbesondere einer keramischen Wärmedämmschicht (7),

und einer äußeren metallischen Erosionsschutzschicht (13) auf der Wärmedämmschicht (7),

dadurch gekennzeichnet, dass

die Anbindungsschicht (10) und die Erosionsschutzschicht (13) die gleiche oder ähnliche Zusammensetzung aufweisen.

30 2. Schichtsystem nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Material der Anbindungsschicht (10) und der Erosionsschutzschicht (13) eine MCrAlX-Legierung ist.

35 3. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Material der Anbindungsschicht (10) (in wt%), insbesondere auch das Material der Erosionsschutzschicht (13), aus

40

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

45

und Rest Kobalt besteht.

4. Schichtsystem eil nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet, dass

50 das Material der Anbindungsschicht (10) (in wt%), insbesondere auch das Material der Erosionsschutzschicht (13), aus

55

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

EP 1 734 145 A1

und Rest Nickel besteht.

5. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass

5 das Material der Anbindungsschicht (10) (in wt%), insbesondere auch das Material der Erosionsschutzschicht (13), aus

	24%	-	26%	Kobalt,
	16%	-	18%	Chrom,
10	9,5%	-	11%	Aluminium,
	0,3%	-	0,5%	Yttrium,
	1,0%	-	1,8%	Rhenium

15 und Rest Nickel besteht.

6. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass

20 das Material der Anbindungsschicht (10) (in wt%), insbesondere auch das Material der Erosionsschutzschicht (13), aus

	11,5%	-	20%	Chrom,
	0,3%	-	1,5%	Silizium,
	0%	-	1%	Aluminium,
25	0%	-	4%	Yttrium

sowie Rest Eisen besteht.

- 30 7. Schichtsystem nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, dass

das Material der Anbindungsschicht (10) (in wt%), insbesondere auch das Material der Erosionsschutzschicht (13), aus

	12,5%	-	14%	Chrom,
	0,5%	-	1,0%	Silizium,
	0,1%	-	0,5%	Aluminium,
35	0%	-	4%	Yttrium,

40 sowie Rest Eisen besteht.

8. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass

45 die Erosionsschutzschicht (13) und die Anbindungsschicht (10) aus einer eisen-, nickel-, chrom- oder kobaltbasierten Legierung, insbesondere NiCr80/20, bestehen.

9. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

50 die Erosionsschutzschicht (13) und die Anbindungsschicht (10) aus einer Nickel-Chrom-Legierung mit Beimengungen von Silizium (Si) und/oder Bor (B) (NiCrSiB) bestehen.

10. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

55 die Erosionsschutzschicht (13) und die Anbindungsschicht (10) aus einer Nickel-Aluminium-Legierung bestehen.

11. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10,

EP 1 734 145 A1

dadurch gekennzeichnet, dass

die Anbindungsschicht (10) und die Erosionsschutzschicht (13) die gleiche Zusammensetzung aufweisen.

- 5 12. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass die Erosionsschutzschicht (13) eine geringere Porosität als die Wärmedämmschicht (7) aufweist, dass insbesondere der Unterschied in der Dichte zumindest 1%, insbesondere zumindest 3% beträgt.
- 10 13. Schichtsystem nach Anspruch 1 oder 12,
dadurch gekennzeichnet, dass die Erosionsschutzschicht (13) eine Dichte von mindestens 96%, insbesondere 98%, der theoretischen Dichte der Erosionsschutzschicht (13) aufweist.
- 15 14. Schichtsystem nach Anspruch 1, 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass die Dichte der Wärmedämmschicht (7) 80% - 95% der theoretischen Dichte der Wärmedämmschicht (13) beträgt.
- 20 15. Schichtsystem nach Anspruch 1, 12 oder 14,
dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (7) zumindest teilweise porös ist.
- 25 16. Schichtsystem nach Anspruch 12, 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmedämmschicht (7) einen Gradienten in der Porosität aufweist.
- 30 17. Schichtsystem nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität der Wärmedämmschicht (7) im äußeren Bereich der Wärmedämmschicht (7) am größten ist.
- 35 18. Schichtsystem nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität der Wärmedämmschicht (7) im äußeren Bereich der Wärmedämmschicht (7) am kleinsten ist.
- 40 19. Schichtsystem nach Anspruch 1, 2, 8, 9 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass das Material der metallischen Erosionsschutzschicht (13) eine hohe Duktilität aufweist, insbesondere eine Bruchdehnung von 5% aufweist.
- 45 20. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem (1) ein Gehäuseteil (31, 334, 335, 366) einer Gas- oder Dampfturbine (300, 303) ist.
- 50 21. Schichtsystem nach Anspruch 20,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem (1) ein Turbinengehäuse (366) oder ein Ventilgehäuse (31) ist.
- 55 22. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem (1) eine Turbinenschaufel (342, 354, 357) ist.
23. Schichtsystem nach Anspruch 1, 19, 20, 21 oder 22,
dadurch gekennzeichnet, dass die Erosionsschutzschicht (13) dort, insbesondere nur dort, auf dem Bauteil (1) vorhanden ist, wo ein Auftreffwinkel von erodierenden Teilchen auf das Bauteil (1) zwischen 60° - 120°, insbesondere zwischen 70° und 110° beträgt.

EP 1 734 145 A1

24. Schichtsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 20 bis 23,
dadurch gekennzeichnet, dass das Schichtsystem (1) aus einem Substrat (4) besteht, auf dem (4) die Wärmedämmschicht (7) vorhanden ist, und
5 **dass** das Substrat (4) aus einer nickel-, kobalt- oder insbesondere eisenbasierten Legierung gebildet ist.
25. Schichtsystem nach Anspruch 1, 12, 14 oder 24,
dadurch gekennzeichnet, dass
10 die Wärmedämmschicht (7) zumindest teilweise, insbesondere ganz aus Zirkonoxid (ZrO₂) besteht.
26. Schichtsystem nach Anspruch 1, 12, 14, 24 oder 25,
dadurch gekennzeichnet, dass
15 die Wärmedämmschicht (7) zumindest teilweise, insbesondere ganz aus Titanoxid (TiO₂) besteht.
27. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
20 die Schichtsystem (1) im Einströmbereich (333) und im Beschaukelungsbereich (366) einer Dampfturbine (300, 303) aufgebracht ist.
28. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
25 die Schichtsystem (1) nur im Einströmbereich (333) einer Dampfturbine (300, 303) aufgebracht ist.
29. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
30 die Schichtsystem (1) nur im Beschaukelungsbereich (366) einer Dampfturbine (300, 303) aufgebracht ist.
30. Schichtsystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
35 die Anbindungsschicht (10) die Wärmedämmschicht (7) und die Erosionsschutzschicht (13) bei wieder aufgearbeiteten Bauteilen (1) aufgebracht ist.
31. Verfahren zur Herstellung eines Bauteils nach einem der Ansprüche 1 bis 30,
dadurch gekennzeichnet, dass
40 die Erosionsschutzschicht (13) nach dem Aufbringen auf die wärmedämmschicht (17) verdichtet wird.
32. Verfahren zum Betreiben einer Dampfturbine (300, 303)
wobei in der Dampfturbine (300, 303) ein Dampf mit erodierenden Teilchen strömt,
die auf innere Oberflächen der Dampfturbine (303, 303) treffen,
45 wobei zumindest die inneren Oberflächen der Dampfturbine (300, 303) mit einem Schichtsystem (1), insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31, versehen werden,
auf die die Teilchen mit einem Winkel von 60° - 120°, insbesondere 70° - 110° auftreffen.
33. Verfahren nach Anspruch 32,
dadurch gekennzeichnet, dass
50 wobei die inneren Oberflächen der Dampfturbine (300, 303) mit einem Schichtsystem (1), insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31, versehen werden,
auf die die Teilchen mit einem Winkel von 80° - 100°, insbesondere um 90° auftreffen.
34. Verfahren nach Anspruch 32 oder 33,
dadurch gekennzeichnet, dass
55 nur die inneren Oberflächen der Dampfturbine (300, 303) mit einem Schichtsystem (1), insbesondere nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 31, versehen werden,
auf die die Teilchen mit einem Winkel von 80° - 100°, insbesondere um 90° auftreffen.

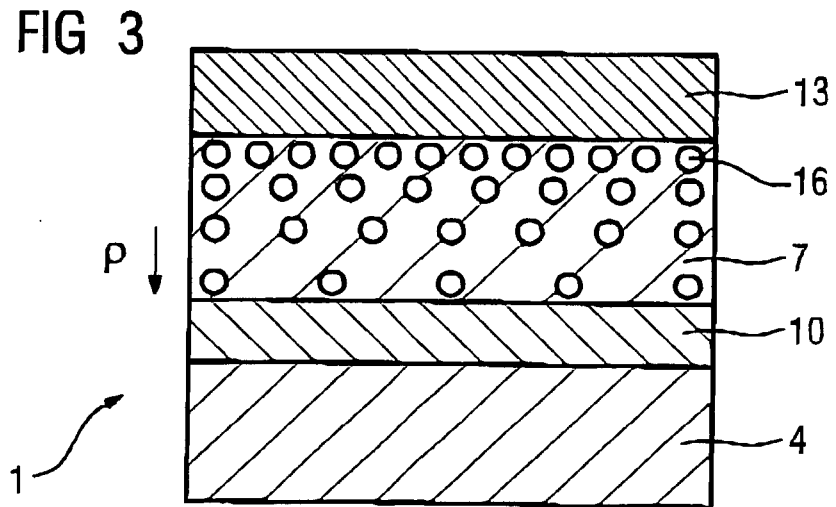
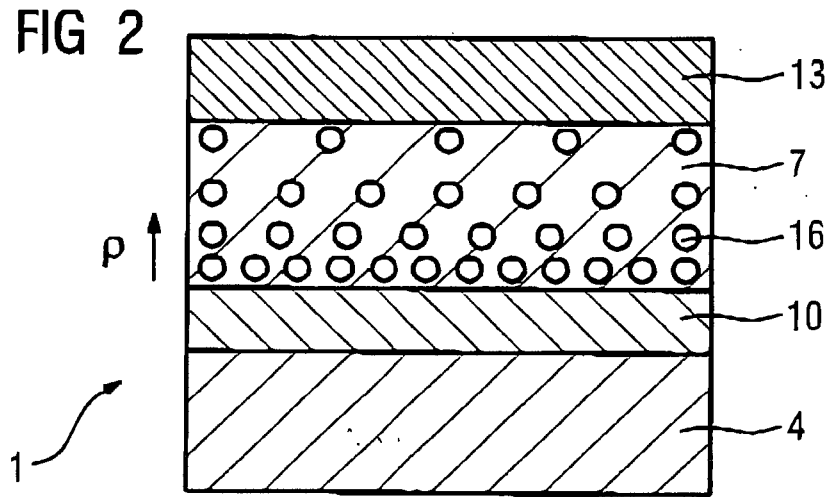
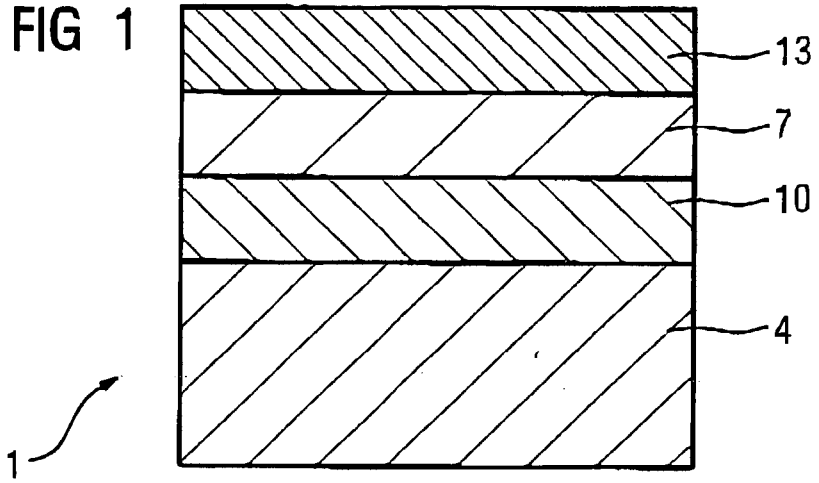


FIG 4

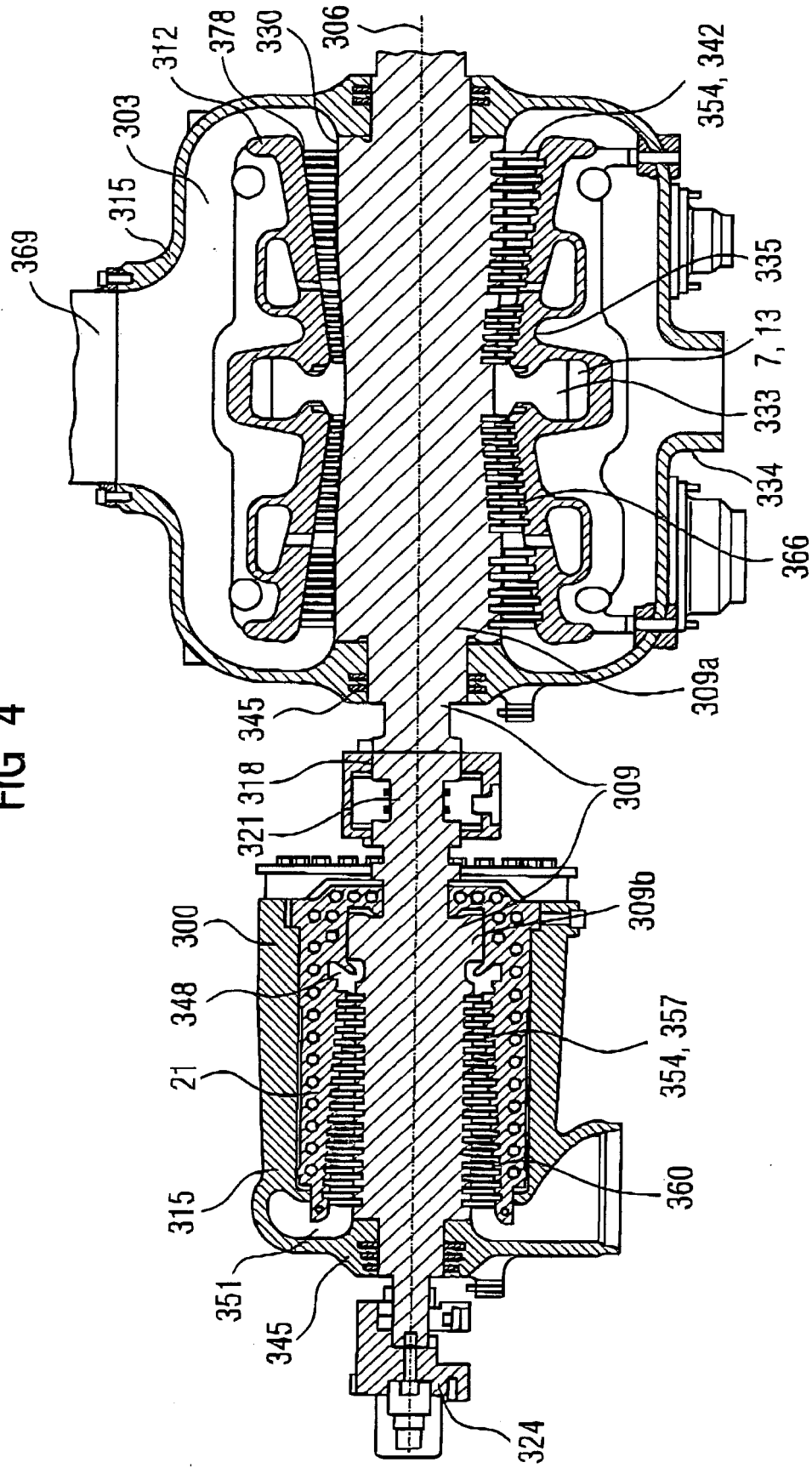


FIG 5

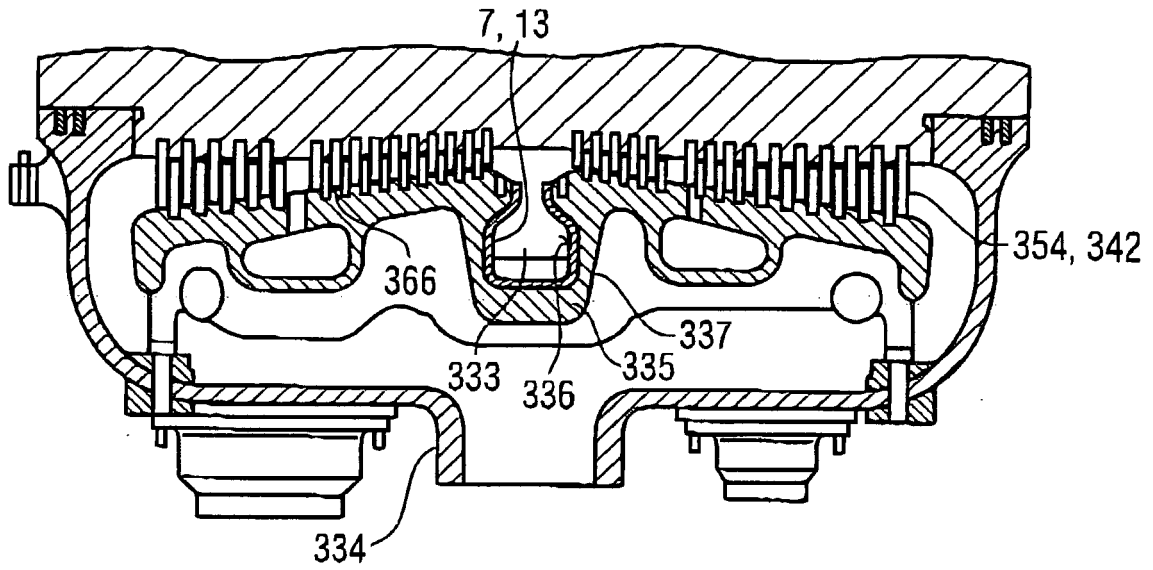


FIG 6

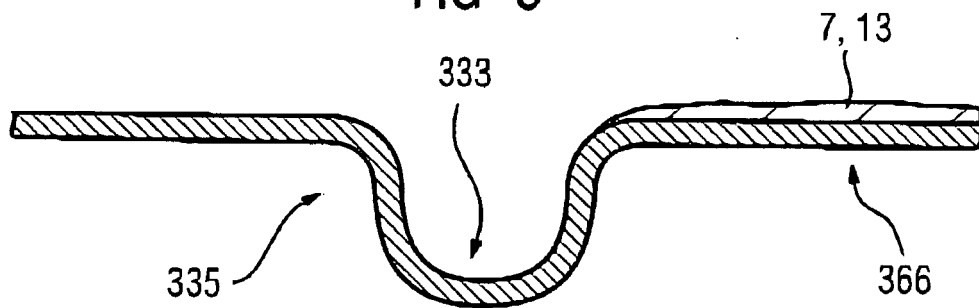


FIG 7

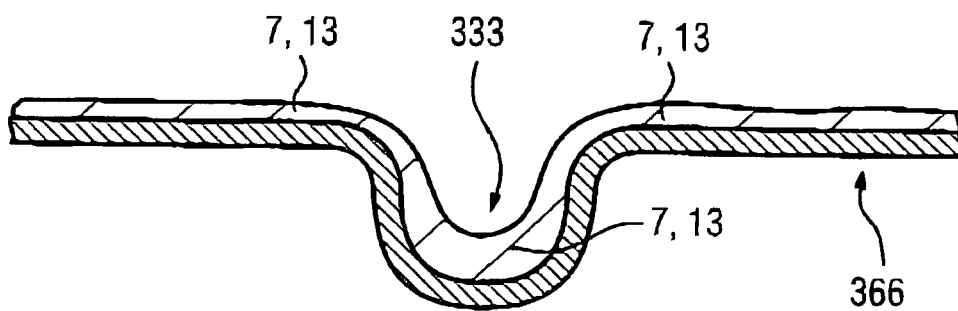
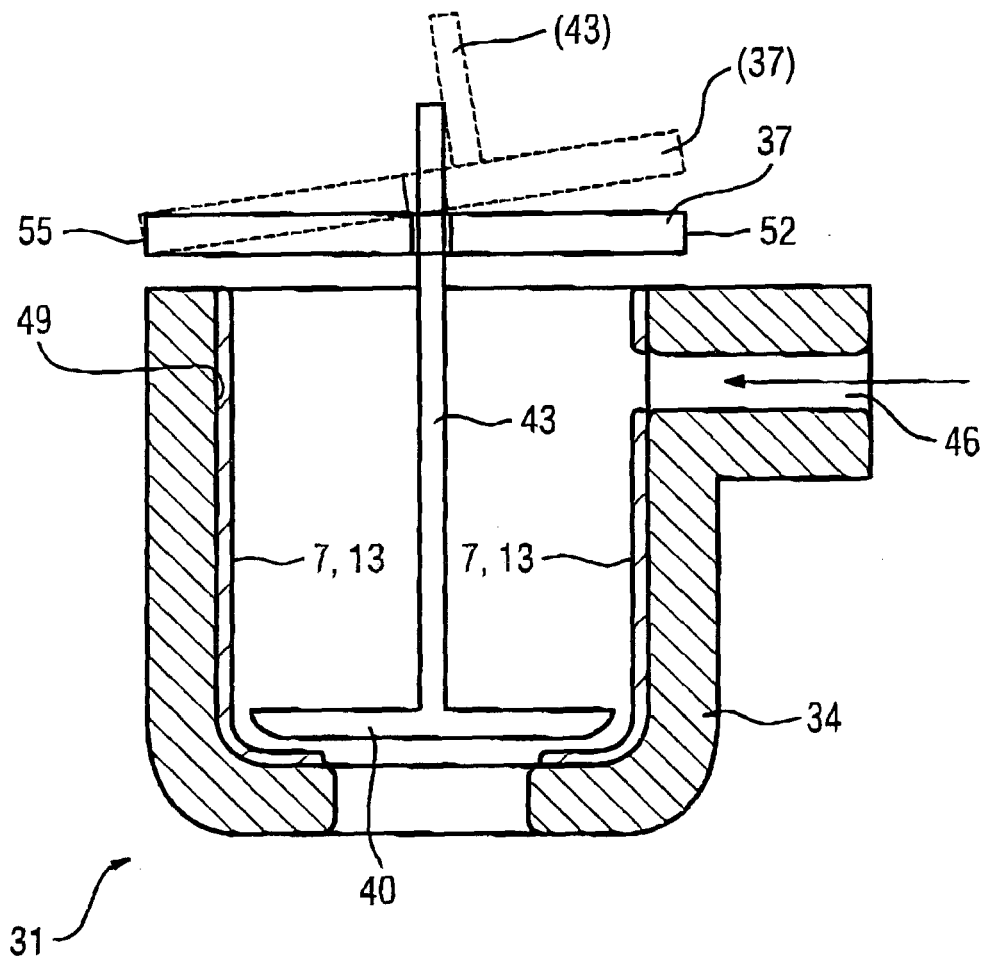


FIG 8





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
E	EP 1 541 810 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Juni 2005 (2005-06-15) * Seite 3, Absatz 19 - Seite 4, Absatz 39 * * Ansprüche 1-11,14-22,24-29 *	1-34	C23C4/06 C23C28/00 C23C30/00 F01D5/28
E	EP 1 541 808 A (SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT) 15. Juni 2005 (2005-06-15) * Seite 2, Absatz 11 - Seite 4, Absatz 37 * * Seite 6, Absatz 54 - Absatz 56 * * Ansprüche 1-10,13-33 *	1-34	
X	EP 1 283 278 A (SIEMENS WESTINGHOUSE POWER CORPORATION) 12. Februar 2003 (2003-02-12) * Spalte 3, Zeile 20 - Zeile 39 * * Spalte 5, Zeile 4 - Zeile 58 *	12-14	
X	US 5 683 226 A (CLARK ET AL) 4. November 1997 (1997-11-04) * Spalte 1, Zeile 15 - Spalte 2, Zeile 2 * * Spalte 3, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 16 * * Spalte 4, Zeile 58 - Spalte 5, Zeile 13 * * Ansprüche 1,10,11,21 *	32-34	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 4 005 989 A (PRESTON ET AL) 1. Februar 1977 (1977-02-01) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 36 * * Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 8 * *claims*	1,31	C23C F01D
A	US 4 005 989 A (PRESTON ET AL) 1. Februar 1977 (1977-02-01) * Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 36 * * Spalte 3, Zeile 63 - Spalte 4, Zeile 8 * *claims*	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 1. November 2005	
		Prüfer Ovejero, E	
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 03.82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 4 101 713 A (HIRSCH ET AL) 18. Juli 1978 (1978-07-18) * Tabelle a * * Beispiele 1,2 * * Ansprüche 1,12,13 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 1. November 2005	Prüfer Ovejero, E
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 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 03.82 (P04C03)

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

EP 05 01 2633

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.

01-11-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1541810	A	15-06-2005	WO 2005056985 A1	23-06-2005
EP 1541808	A	15-06-2005	WO 2005061856 A1	07-07-2005
EP 1283278	A	12-02-2003	US 2004081760 A1 US 2003207079 A1	29-04-2004 06-11-2003
US 5683226	A	04-11-1997	KEINE	
US 4005989	A	01-02-1977	AU 502359 B2 AU 2045776 A BE 850138 A1 BR 7700185 A CA 1069779 A1 DE 2657288 A1 DK 549976 A FR 2338386 A1 GB 1526911 A IL 51081 A IT 1076201 B JP 1322923 C JP 52088226 A JP 60044390 B NL 7614128 A NO 770070 A SE 416742 B SE 7614295 A	19-07-1979 15-06-1978 02-05-1977 20-09-1977 15-01-1980 14-07-1977 14-07-1977 12-08-1977 04-10-1978 30-12-1979 27-04-1985 27-06-1986 23-07-1977 03-10-1985 15-07-1977 14-07-1977 02-02-1981 13-07-1977
US 4101713	A	18-07-1978	DE 2801016 A1 FR 2377458 A1 GB 1591593 A IT 1091969 B JP 1059348 B JP 1584977 C JP 53112234 A JP 1119657 A	20-07-1978 11-08-1978 24-06-1981 06-07-1985 15-12-1989 31-10-1990 30-09-1978 11-05-1989

EPO FORM P0461

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

EP 1 734 145 A1

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 1029115 A [0002]
- EP 1029104 A [0005]
- DE 19535227 A1 [0006]
- US 5350599 A [0007]
- US 20030152814 A1 [0008]
- EP 0783043 A1 [0009]
- US 5683226 A [0010]
- US 4405284 A [0011]
- EP 0783043 A [0012]
- US 5740515 A [0013]
- WO 0070190 A [0014]