



(11) **EP 1 900 842 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.03.2008 Patentblatt 2008/12

(51) Int Cl.:
C23C 10/02 (2006.01) **C23C 10/34** (2006.01)
C23C 10/28 (2006.01) **C23C 10/52** (2006.01)
C23C 10/60 (2006.01) **C25D 5/50** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06120446.7**

(22) Anmeldetag: **11.09.2006**

(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: **Difcon GmbH**
85604 Zorneding/München (DE)

(72) Erfinder:
• **Strobl, Christoph**
85049, Ingolstadt (DE)

• **Heller, Jörg**
51766, Engelskirchen (DE)
• **Oberhauser, Simon**
85296, Rohrbach (DE)

(74) Vertreter: **Weber, Thomas**
Patentanwälte von Kreisler-Selting-Werner,
Deichmannhaus am Dom,
Bahnhofsvorplatz 1
50667 Köln (DE)

(54) **Pack auf Zwischenschicht**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrats, vorzugsweise eines metallischen Substrats oder eines metallisierten Substrats, mit einer Diffusionsschicht, diffusionsbeschichtete Metallsubstrate umfassend diese Diffusionsschicht, Werkstücke umfassend derartige modifizierte Substrate sowie Verfahren zur Herstellung dieser Werkstücke. Die Diffu-

sionsschicht bildet dabei eine harte, zähe, duktile, oxidationsbeständige und gegen aggressive Medien resistente Auflageschicht. Die erfindungsgemäß enthaltenen Werkstücke finden vorzugsweise Anwendung im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und Fahrzeugbauindustrie, der Luftfahrt sowie der allgemeinen Industrie.

EP 1 900 842 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrats, vorzugsweise eines metallischen Substrats oder eines metallisierten Substrats, mit einer Diffusionsschicht, diffusionsbeschichtete Metallsubstrate umfassend diese Diffusionsschicht, Werkstücke umfassend derartige modifizierte Substrate sowie Verfahren zur Herstellung dieser Werkstücke. Die Diffusionsschicht bildet dabei eine harte, zähe, duktile, oxidationsbeständige und gegen aggressive Medien resistente Auflageschicht. Die erfindungsgemäß enthaltenen Werkstücke finden vorzugsweise Anwendung im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und Fahrzeugbauindustrie, der Luftfahrt sowie der allgemeinen Industrie.

[0002] Es ist bekannt, dass durch Cr-Anreicherung der Oberfläche von Ni-Basis- oder Eisenwerkstoffen vor allem die Verschleißbeständigkeit durch die Bildung von sehr harten Chromcarbidschichten auf der Werkstückoberfläche stark erhöht werden kann. Diese Schichten, die Inchromierschichten genannt werden und bisher direkt über Pack- bzw. CVD-Verfahren im Bereich von 800 bis 1150°C aufgebracht und gleichzeitig wärmebehandelt wurden, bilden durch ihren Cr-Anteil und den C-Anteil aus dem Substrat eine sehr harte Chromcarbidschicht an der Oberfläche aus, die starken Verschleiß während des Betriebs verringert. Ferner ist aus der Luftfahrt bekannt, dass durch Al-Anreicherung der Oberfläche von Ni-Basiswerkstoffen die Oxidationsbeständigkeit der Turbinenschaufeln über den Betrieb bei Temperaturen um 1000°C in der Flugzeugturbine gewährleistet werden kann. Diese Schichten, die Aliterschichten genannt werden und bisher über Pack- bzw. CVD-Verfahren im Bereich von 800 bis 1150°C aufgebracht und gleichzeitig wärmebehandelt wurden, bilden durch ihren Al-Anteil eine stabile Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche aus, die eine starke Oxidation während des Betriebs verhindert.

[0003] Die DE-A-10116762 beschreibt die Herstellung von Diffusionsschichten mit hohen Gehalten an Aluminium und Titan und deren Verwendung als Korrosionsschutz für metallische Werkstoffe (z.B. Stahl Wst. Nr. 1.4841) in reduzierenden, sulfidierenden Umgebungen mit hohen Kohlenstoffaktivitäten bei Temperaturen bis mindestens 700 °C, wobei die Schicht im Codiffusionsverfahren unter Verwendung der Diffusionselemente Al und Ti als reine Metallpulver im Gewichtsverhältnis 1 : (0,1-5) hergestellt wird. Das Verfahren sieht eine gleichzeitige Eindiffusion von Al und Ti in einem Pulverpackprozess vor. Die Abscheidung erfolgt ohne vorherige Aufbringung von Zwischenschichten. Auf dem Substratwerkstoff wird keine TiAl-Legierung erzeugt, sondern es bilden sich abhängig von der Zusammensetzung des Substrats Mischphasen aus Al, Cr, Fe, Ni und Ti aus. Anstelle des Pulverpackverfahrens können auch andere Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) verwendet werden (over pack, out of pack, etc.), die aus der Literatur bekannt sind (C. Duret, R. Pichoir: Coatings for High Temperature Application, E. Lang (ed.), 33-78, Applied Science Publishers, London & New York, 1983). Ebenso ist der Einsatz eines Verfahrens der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) denkbar (D. G. Teer: Coatings for High Temperature Application, E. Lang (ed.), 78-120, Applied Science Publishers, London & New York, 1983). Die so beschichteten Werkstücke sind für den Einsatz unter sulfidierenden Bedingungen, wie sie in der Petrochemie, z.B. bei Synthesegasprozessen auftreten, geeignet.

[0004] Die DE-A-10116762 offenbart ein Verfahren zur Bildung von Al/Ti Diffusionsschichten auf einem Stahlsubstrat durch ein Pulverpackverfahren. Abhängig von der Substratzusammensetzung bilden sich Mischphasen aus Al, Cr, Fe, Ni und Ti aus.

[0005] Die DE-A-10101070 offenbart ein Verfahren zum Gasphasendiffusionsbeschichten mit metallischen Bauteilen. Als Beschichtungsmetall kann Al und/oder Cr sowie gegebenenfalls weitere Elemente Si, Hf und Y verwendet werden. Die Druckschrift offenbart ferner, dass vor Bildung der Diffusionsschicht auf dem Metallsubstrat (als Zwischenschicht) Pt oder Pd, Si, Y, Hf oder Mischungen vom Typ MCrAlY (mit M = Ni, CO) abgeschieden werden, um spezifische Eigenschaften der Diffusionsschicht, wie z.B. Oxidationsbeständigkeit oder Duktilität weiter zu verbessern. Wohingegen die Platin-Zwischenschicht galvanisch auf die Substratoberfläche abgeschieden wird erfolgt die Beschichtung mit Al und/oder Cr über ein Out of Pack CVD-Verfahren.

[0006] Die DE-A-4215664 offenbart ein Verfahren zum Aufbringen von metallischen Zwischenschichten vor einer Aluminium-Diffusionsbeschichtung. Die Zwischenschichten werden zur Verminderung der Schichteigenspannungen aufgebracht. Als metallische Zwischenschicht werden Platinmetalle oder ihre Legierungen, Hafnium oder Seltenerdmetalle aufgestäubt.

[0007] Die DE-A-4035790 betrifft ein Verfahren zum Pulverpackbeschichten von Hohlkörpern. Qualitative Details zu der Beschichtung oder zum Vorhandensein von Zwischenschichten offenbart diese Druckschrift nicht.

[0008] Die EP-A-0906967 offenbart die Verwendung von Titan und Aluminium als Antikorrosionsbeschichtung auf Stahl.

[0009] Die WO-A-2005/045102 offenbart die Beschichtung eines metallischen Substrates durch galvanische Abscheidung einer oder mehrerer Schichten, enthaltend mindestens ein Metall und/oder eine Metalllegierung. Die äußerste galvanische Schicht besteht aus Aluminium, Magnesium, Zinn oder Mischungen derselben und/oder Legierungen derselben. Vorzugsweise enthält die äußerste Schicht eine Aluminium/Magnesium- und/oder eine Aluminium/Zinn-Legierung. Ebenfalls offenbart ist die Bildung einer oder mehrerer Zwischenschichten aus Metallen, die ausgewählt sind aus der Gruppe Eisen, Eisen/Nickel, Zinn/Nickel, Nickel, Cobalt, Kupfer, Chrom, Molybdän, Vanadium oder Legierungen dieser Metalle. Die Wärmebehandlung erfolgt bei einer Temperatur von 400 bis 1000 °C. Die Druckschrift offenbart die

galvanische Abscheidung der einzelnen Schichten (Zwischen- und äußere Schicht) gefolgt von einem weiteren Schritt der Wärmebehandlung.

[0010] Die WO-A-2006/013184 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Werkstücken aus einem Leichtmetall oder einer Leichtmetalllegierung, wobei dieses Verfahren die Elektroabscheidung einer oder mehrerer Schichten von wenigstens einem Metall oder einer Metalllegierung umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminium, Magnesium, Zink und nachfolgender Wärmebehandlung bei 200 °C bis 800 °C. Im Einzelnen offenbart die Druckschrift zwei Ausgestaltungen, nämlich die Beschichtung eines Aluminium- bzw. Aluminiumlegierungssubstrats mit einer Zwischenschicht aus Magnesium, Zink oder einer Legierung daraus, gefolgt von einer äußeren Schicht aus Aluminium, Magnesium oder einer Legierung daraus. In einer weiteren Ausgestaltung offenbart die Druckschrift die Beschichtung eines Magnesium- oder Magnesiumlegierungssubstrats mit einer Zwischenschicht aus Aluminium, Zink oder einer Legierung daraus, gefolgt von einer äußeren Schicht aus Aluminium, Magnesium, Zink oder einer Legierung dieser Metalle.

[0011] Gemäß den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren bestand ein Nachteil bei der Aufbringung von Deckschichten darin, dass eine zu rasche Verarmung an den über das Pack- oder CVD-Verfahren aufgebrachten Elementen in der Deckschicht durch starke Diffusion in Richtung Substrat stattfindet und die Schutzschicht damit vorzeitig zusammenbricht.

[0012] Diese ungünstigen Effekte sind insbesondere bei der Al-Aufbringung und

[0013] Diffusion auf ferritischen Stählen festzustellen, wobei hier kurze Diffusionszeiten zu harten und rissigen Legierungsschichten führen und lange Diffusionszeiten zu starker diffusionsbedingter Al-Abreicherung in der Deckschicht und starken Kirkendall-Porensäumen und somit zur Verschlechterung oder dem kompletten Versagen des Schutzwirkung führen. Kirkendall-Poren entstehen vor allem dann, wenn bei der Interdiffusion von wenigstens zwei unterschiedlichen Elementen über eine Grenzfläche stark unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten bzw. Diffusionskoeffizienten auftreten. Es entstehen so auf der Seite der Grenzfläche auf der der Diffusionsstrom bzw. der Abtransport der Elemente über die Grenzfläche erheblich stärker ist, die so genannten Kirkendall-Poren. Weiterhin sind ungünstige Effekte beispielsweise bei Inchromierschichten auf Stählen festzustellen, wobei harte und rissige Legierungsschichten entstehen.

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mit einer harten, zähen, rissfreien und auch bei hohen Temperaturen oxidationbeständigen Deckschicht versehenen metallischen Werkstücken zur Verfügung zu stellen.

[0015] Gemäß der Erfindung wurde die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrats mit einer Diffusionsschicht, wobei die Diffusionsschicht gebildet wird aus einer auf dem Substrat angeordneten Schicht aus Ni-Metall, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen und einer optional darauf angeordneten galvanischen Cr-Schicht als Zwischenschicht durch nachfolgende Auftragung einer äußeren Schicht umfassend Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti durch ein Packverfahren oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei simultaner thermischer Behandlung.

[0016] Die Erfindung betrifft ferner ein diffusionsbeschichtetes Substrat, vorzugsweise metallisches Substrat oder metallisiertes Substrat, welches erhältlich ist durch das erfindungsgemäße Verfahren.

[0017] Die Erfindung betrifft auch ein Werkstück umfassend das erfindungsgemäße diffusionsbeschichtete Substrat, vorzugsweise metallische Substrat oder metallisierte Substrat.

[0018] Die Erfindung betrifft außerdem eine Diffusionsschicht zur Anordnung auf einem Substrat, vorzugsweise auf einem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat, wobei die Diffusionsschicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist.

[0019] Die Erfindung betrifft darüber hinaus die Verwendung der erfindungsgemäßen Diffusionsschicht.

[0020] Auf die in den Unteransprüchen wiedergegebenen bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung wird ausdrücklich Bezug genommen.

[0021] Gemäß der Erfindung kann die erfindungsgemäß erhaltene Diffusionsschicht auch als Deck-, Überzugs- oder Funktionsschicht bezeichnet werden.

[0022] Im Unterschied zu bekannten Pack- oder CVD-Verfahren ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich, Legierungs- und Gradientenschichten aus mehrlagigen Schichtsystemen herzustellen, wobei die äußerste Schicht über das Pack- oder CVD-Verfahren unter gleichzeitiger/simultaner Wärmebehandlung aufgebracht wird. Dabei erfolgt eine weitgehende oder vollständige Diffusion der Metalle unter Ausbildung einer Funktionsschicht, während sich auf dem Substrat, vorzugsweise auf einem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat, wenigstens eine mit einem beliebigen Verfahren abgeschiedene Zwischenschicht befindet, bevor die Anreicherung und

[0023] Diffusionswärmebehandlung über das Pack- oder CVD-Verfahren stattfindet.

[0024] Beim Pulverpackverfahren zur Aufbringung von Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti werden die Bauteile in ein Pulvergemisch aus dem Aktivator, aus Halogenverbindungen (z.B. NH_4Cl), aus dem Donator (Al-Pulver, Si-Pulver, Ti-Pulver, Cr-Pulver, oder Mischungen davon) und aus dem inerten Füllmaterial (Al_2O_3) gepackt und unter Schutzgasatmosphäre einige Stunden bei hohen Temperaturen behandelt. Dabei werden entsprechend dem Donatorpulver entweder Al-, Si-, Ti-, Cr-Atome, oder Mischungen daraus über eine thermodynamische Transportreaktion, bei der im Falle

von Al zunächst Al-Halogenide gebildet werden, die sich an der Werkstückoberfläche thermisch wieder zersetzen, abgeschieden und diffundieren nach der Abscheidung auf der Werkstückoberfläche auf Grund der Prozesstemperatur sofort mit den zur Verfügung stehenden Elementen. Dieses Verfahren ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und es kann insoweit auf den Stand der Technik verwiesen werden.

[0025] Beim CVD (Out of Pack) Verfahren besteht hingegen eine räumliche Trennung von Donator, Aktivator-Pulver und Werkstück, so dass die Transportreaktion vollständig über die Gasphase erfolgt. Der grundsätzliche Transportmechanismus ähnelt stark dem des Pulverpackverfahrens, es besteht jedoch keine Gefahr des Anhaftens von Pulverresten. Andererseits muss mit höheren Schichtdickenschwankungen auf Grund der längeren Transportwege gerechnet werden. Dieses Verfahren ist dem Fachmann ebenfalls hinlänglich bekannt und es kann insoweit wiederum auf den Stand der Technik verwiesen werden.

[0026] Erfindungsgemäß kann die simultane thermische Behandlung während des Pack- bzw. CVD-Verfahrens unter Ausbildung der Diffusionsschicht, bei einer Temperatur von 500°C bis 1600°C, vorzugsweise von 550°C bis 1500°C, besonders bevorzugt von 600°C bis 1450°C erfolgen.

[0027] Die thermische Behandlung kann für einen Zeitraum von 0,1 h bis 250 h, vorzugsweise von 2 h bis 16 h, besonders bevorzugt von 3 h bis 12 h erfolgen. Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die äußere Schicht durch Aufbringung über das Pack- oder CVD-Verfahren, vorzugsweise von Al, Cr, Si, Ti oder einer Mischung daraus, durch gleichzeitige thermische Behandlung bei einer Temperatur von 500°C bis 1600°C über eine bestimmte Zeit, beispielsweise wie oben angegeben, erzeugt wird.

[0028] In einer weiteren besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird das Packverfahren in einem diskontinuierlichen Verfahren (Gestell- oder Trommelverfahren) durchgeführt.

[0029] Das Substrat ist elektrisch leitfähig und vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallischen Substraten, metallisierten Substraten, durch Leitfähigkeitslacke an der Oberfläche leitfähig gemachte, an sich nicht leitfähige Materialien, elektrische leitfähige organische Polymere und durch Metall- oder Graphiteinlagerungen leitfähig gemachte organische Polymere. Wenn nachfolgend von Substrat die Rede ist, so ist damit das vorstehend genannte elektrisch leitfähige Substrat gemeint. Geeignete Substrate können somit beispielsweise mit Metallschichten, auch Leitfähigkeitslacken, versehene Körper aus einem an sich elektrisch nicht leitfähigen Material, wie beispielsweise organische Polymere oder anorganischen Verbindungen (Salze, etc.) oder deren Gemische sein, oder auch Substrate ganz aus einem Metall sowie durch einen Metall- oder Graphitgehalt (z.B. Metallteilchen, Metallpartikel, Graphitpulver) elektrisch leitfähig gemachte, an sich nicht leitfähige Substrate, wie beispielsweise Substrate aus organischen Polymeren oder anorganischen Verbindungen.

[0030] Das Substrat, vorzugsweise das metallische Substrat bzw. die Metallisierung des Substrats, besteht aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, reinem Cu, einer Cu-Basis-Legierung, reinem Ni, einer Ni- oder Co-Basis-Legierung, reinem Ti, einer Ti-Legierung oder γ -TiAl, den Metallen der W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Re oder Legierungen, welche als Hauptbestandteil eines der Elemente W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Re enthalten.

[0031] Die Zwischenschicht aus Ni, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen und/oder die optionale weitere Zwischenschicht aus Cr kann zusätzlich P und/oder N und/oder C enthalten.

[0032] In einer alternativen Ausgestaltung der Erfindung ist in dem Fall, dass der Zwischenschichtaufbau die galvanische Chromschicht umfasst, die darauf aufgetragene äußere Schicht nicht aus Chrom oder nicht chromhaltig.

[0033] Allgemein dienen die Zwischenschichten der Steuerung des Diffusions- oder Anlegierungsprozesses und können zur gezielten Modifikation des Schichtaufbaus, der Schichtzusammensetzung und damit der Schichteigenschaften sowie der Eigenschaften der Interdiffusionszone zwischen Substrat und durchlegierter Funktionsschicht herangezogen werden. Die Zwischenschichten können ferner die Bildung von Kirkendall-Poren verhindern und sie können die Interdiffusion zwischen Substrat und äußerer Schicht erschweren oder verhindern. Dies führt zu dem, dass im Wesentlichen Legierungen aus den Elementen, die über das Pack- oder CVD-Verfahren aufgebracht wurden, und aus den am Aufbau der Zwischenschicht beteiligten Elementen gebildet werden und Komponenten des Substrats nur in geringem Umfang oder gar nicht in die Diffusionsschicht eingebaut werden, und die Schichtzusammensetzung der äußeren Funktionsschicht weitgehend oder völlig substratunabhängig eingestellt werden kann, zum Anderen wird verhindert, dass eine zu rasche Verarmung an den über das Pack- oder CVD-Verfahren aufgetragenen Elementen in der Deckschicht durch starke Diffusion in Richtung Substrat stattfindet und die Schutzschicht damit vorzeitig zusammenbricht.

[0034] Diese ungünstigen Effekte sind bei Al-Aufbringung und Diffusion auf ferritischen Stählen festzustellen, wobei hier kurze Diffusionszeiten zu harten rissigen Legierungsschichten führen und lange Diffusionszeiten zu starker, diffusionsbedingter Al-Abreicherung in der Deckschicht und starken Kirkendall-Porensäumen und somit zur Verschlechterung oder dem kompletten Versagen der Schutzwirkung führen.

[0035] Weiterhin sind ungünstige Effekte bei Inchromierschichten auf Stählen festzustellen, wobei harte, in der Regel jedoch rissige Legierungsschichten, entstehen.

[0036] Vorzugsweise besteht das Zwischenschichtsystem aus einer Schicht aus Ni, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legie-

rungen und einer weiteren, optional darauf angeordneten Schicht aus Cr, vorzugsweise im Sandwich-Aufbau.

[0037] Die auf dem Substrat angeordnete wenigstens eine Zwischenschicht kann in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung vor Auftragung der äußeren Schicht vorzugsweise bei 120°C bis 1600°C thermisch behandelt werden. Die Zeitdauer der Behandlung der Zwischenschicht vor Auftragung der Chromschicht kann von 0,1 h bis 250 h, vorzugsweise von 2 h bis 16 h, besonders bevorzugt 3 h bis 12 h betragen. Nach der Auftragung der Chromschicht kann eine weitere Wärmebehandlung des gesamten Schichtaufbaus wie oben im Zusammenhang mit der nachfolgenden thermischen Behandlung erfolgen.

[0038] Die (Gesamt-) Dicke der Zwischenschicht(en) kann von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 1 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 2 µm bis 50 µm betragen.

[0039] Die wenigstens eine Zwischenschicht kann über ein diskontinuierliches oder über ein kontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über ein PVD-Verfahren (physikalische Gasphasenabscheidung), oder über Zersetzungsreaktionen von leicht flüchtigen Metallverbindungen, vorzugsweise Metall-Alkylverbindungen, abgeschieden werden. Unter leicht flüchtigen Metallverbindungen sind solche zu verstehen, die bei Normaldruck (101,325 kPa) einen Sublimations- oder Siedepunkt von 300°C oder weniger aufweisen. Als Beispiele derartiger Metallverbindungen sind Metall-Alkyle (C_1 - C_{10} -Alkyl), Metall-Carbonyle, Metall- π -Komplexe und Metallverbindungen zu nennen, die mehrere dieser Strukturen gemischt aufweisen.

[0040] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete, in der Diffusionsschichtstruktur enthaltene, äußere Schicht umfassend Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti ist dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den Metallen Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti als Legierungsbestandteile Elemente aus der/den Zwischenschicht(en) sowie gegebenenfalls des Metallsubstrats enthält. Gleichmaßen kann die Zwischenschicht(en) einen Anteil des Elements bzw. der Elemente der äußeren Schicht (Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti) und des Substrats als Legierungsbestandteil aufweisen. Beim Vorhandensein mehrerer Zwischenschichten unterschiedlicher Elemente kann auch eine Diffusion der Elemente zwischen den Zwischenschichten erfolgen.

[0041] Die Diffusionsschicht ist durch den Zustand definiert, der sich, durch das erfindungsgemäße Verfahren bedingt, durch die mit dem Verfahren verbundene Interdiffusion zwischen den einzelnen Schichten sowie den Substrat-nahen Schichten und dem Substrat einstellt. Hierdurch erfolgt ein Legieren der Elemente aus der äußeren Schicht, der/den Zwischenschicht(en) sowie des Metall-Substrats bzw. der Metallisierung des Substrats. Bei der Diffusionsschicht handelt es sich um ein oder mehrere Mischkristallschichten und/oder ein oder mehrere intermetallische Phasen. Sofern die Diffusionsschicht aus Mischkristallschichten und/oder intermetallischen Phasen mit Phasenbreite aufgebaut ist, kann es sich um einen mehrlagigen Gradientenschichtaufbau handeln, bei welchem sich die Zusammensetzung einer senkrecht auf der Schichtebene stehenden Achse kontinuierlich verändert. Beispielsweise entsteht während der Wärmebehandlung von Al auf einer Ni-Zwischenschicht auf einem ferritischen Substrat durch Diffusion der Elemente ein Aufbau, bei dem außen, also als oberste Schicht, eine β -NiAl-Phase (etwa 50 Atomprozent Al, etwa 50 Atomprozent Ni) und weiter innen eine Al ärmere Nickelaluminid-Phase. Über dem Substrat bildet sich eine γ -Fe bzw. Ni-Phase, welche die Bildung von Kirkendall-Poren auf dem ferritischen Substrat verhindert.

[0042] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren auf dem Substrat, vorzugsweise auf dem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat, gebildete Diffusionsschicht, umfassend die ursprüngliche äußere Schicht und die ursprüngliche(n) Zwischenschicht(en) weist eine Schichtdicke von 0,2 µm bis 2 µm, vorzugsweise von 2 µm bis 400 µm, besonders bevorzugt von 4 µm bis 200 µm auf.

[0043] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können verschiedenste beschichtete Substrate, vorzugsweise metallische oder metallisierte Substrate, wie Werkstücke, Form- und Bauteile hergestellt werden, die sich durch die Abwesenheit von Rissbildung und/oder Kirkendall-Poren auszeichnen. Die Werkstücke finden vorzugsweise Anwendung im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und Fahrzeugbauindustrie, der Luftfahrt, der chemischen und petrochemischen Industrie sowie der allgemeinen Industrie. Konkrete Beispiele für Werkstücke und Bauteile sind Lager, sowie Werkzeuge für die Kalt- und Warmarbeit, insbesondere Gießwerkzeuge, Gießwerkzeugstempel, Umformwerkzeuge, Drähte, Bleche, Schrauben, Muttern, Maschinenbauteile, Triebwerke bzw. Motoren oder Teile davon z.B. Turbinenschaufeln oder Kolben.

[0044] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren auf Substraten, vorzugsweise metallischen Substraten oder metallisierten Substraten, erzeugte Diffusionsschicht kann wegen ihrer Eigenschaften als Oxidationsschutz, Zunderschutz, Heißgaskorrosionsschutz, zum Schutz gegen Metaldusting, zum Schutz vor Sulfidierung, Korrosionsschutz, als Verschleißschutz oder zur Erhöhung des abrasiven Widerstandes, zur Reduktion der Adhäsion, zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften, zum Schutz vor aggressiven Metallschmelzen (Zn, Al, Mg oder deren Gemische), als Antihafbeschichtung gegen Metallschmelzen, insbesondere Zn, Al, Mg oder deren Gemische verwendet werden.

[0045] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

[0046] Die nachfolgend beschriebenen Verfahren wurden in handelsüblichen, auf dem Gebiet der Erfindung gebräuchlichen Vorrichtungen durchgeführt.

Beispiel 1:

[0047] Auf einen mit 20 µm galvanisch vernickelten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wird über ein Packverfahren Cr im Temperaturbereich von 900°C - 1200°C aufgebracht und der gesamte Schichtaufbau so gleichzeitig diffusionswärmebehandelt. Dieser Aufbau weist neben der mit etwa 2000HV 0,01 (Vickers-Härte) sehr harten Randzone eine mit etwa 200HV relativ weiche Unterlage auf, die neben einer starken Korrosionsschutzwirkung den Abbau von Spannungen ermöglicht. Es ergibt sich daher ein rissfreier Aufbau der sehr harten äußeren Cr-Carbid Schicht im Gegensatz zu den bisher bekannten Inchromierschichten ohne Nickel Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen. Der Kohlenstoff gelangt aus dem Stahl durch Diffusion durch die Zwischenschicht hindurch in die äußere Chromschicht und bildet dort Chrom-Carbid.

Beispiel 2:

[0048] Auf einen mit 20 µm galvanisch vernickelten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wird über ein Packverfahren TiAl im Temperaturbereich von 700°C - 1200°C aufgebracht und der gesamte Schichtaufbau so gleichzeitig diffusionswärmebehandelt. Dieser Schichtaufbau ist grob in 3 Teile zu untergliedern, wobei die oberste Schicht neben Ni stark Ti- und Al-haltig ist. Es folgt eine weitere, darunter angeordnete Schicht, die durch fadenförmige Ti-reiche Ausscheidungen charakterisiert ist. Darunter folgt die Ni-reiche Zwischenschicht über dem Substrat, die diesen Aufbau auf einem ferritischen Substrat erst ermöglicht und so einen guten Sulfidierungsschutz auf ferritischen Materialien bieten kann.

Beispiel 3:

[0049] Auf einen mit 20 µm galvanisch vernickelten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wird über ein Packverfahren Al im Temperaturbereich von 600°C - 1200°C aufgebracht und der gesamte Schichtaufbau so gleichzeitig diffusionswärmebehandelt. An der Oberfläche bildet sich vorzugsweise die aus der Luftfahrt bekannte β-NiAl Phase. Durch die Ni-reiche Schicht, die über dem Substrat verbleibt, wird die Stabilität des Schichtaufbaus bei thermischer Auslagerung gewährleistet und außerdem die Bildung von Kirkendall-Poren vermieden.

Beispiel 4:

[0050] Auf einen mit 20 µm galvanisch vernickelten und anschließend 20µm galvanisch verchromten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wird über ein Packverfahren Al im Temperaturbereich von 600°C - 1200°C aufgebracht und der gesamte Schichtaufbau so gleichzeitig diffusionswärmebehandelt. An der Oberfläche bildet sich so ein ternärer Legierungsaufbau aus Al, Cr und Ni. Diese Al-Cr-Ni Schichtaufbauten sind aus der Luftfahrtindustrie bekannt und werden dort aber wegen sehr komplizierter Coabscheidung von Al und Cr über Pack- bzw. CVD Verfahren nicht eingesetzt. Durch die Ni-reiche Schicht, die über dem Substrat verbleibt, wird die Stabilität des Schichtaufbaus bei thermischer Auslagerung gewährleistet und außerdem die Bildung von Kirkendall-Poren vermieden.

Beispiel 5:

[0051] Auf einen mit 20 µm galvanisch vernickelten und anschließend 20µm galvanisch verchromten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wird über ein Packverfahren TiAl im Temperaturbereich von 700°C - 1200°C aufgebracht und der gesamte Schichtaufbau so gleichzeitig diffusionswärmebehandelt. An der Oberfläche bildet sich so ein ternärer Legierungsaufbau aus Ti, Al, Cr und Ni. Diese Ti-Al-Cr-Ni Schichtaufbauten gelten auf Grund ihres Ti-Gehalts als sehr stabil in sulfidierender Umgebung. Durch die Ni-reiche Schicht, die über dem Substrat verbleibt, wird die Stabilität des Schichtaufbaus bei thermischer Auslagerung gewährleistet und außerdem wird die Bildung von Kirkendall-Poren vermieden.

[0052] Die nachfolgenden weiteren Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen die Eigenschaftsverbesserung durch die erfindungsgemäß gebildete Diffusionsbeschichtung im Vergleich zu nach dem Stand der Technik WO-A-2005/045102, DE-A-10116762 und DE-A-10101070 gebildeten Beschichtungen. Die Verfahren wurden jeweils wie gemäß der Erfindung bevorzugt beschrieben durchgeführt, die Vergleichsexperimente gemäß dem jeweiligen Stand der Technik. Auf die nachfolgenden Tabellen 1, 2 und 3 wird Bezug genommen.

EP 1 900 842 A1

Tabelle 1

	Erfindung	WO-A-2005/045102
5	Substrat	Ferrit
	Zwischenschicht	Ni (chemisch)
	Äußere Schicht	Al (Packverfahren)
10	Beurteilung der Diffusionsschicht	Ausbildung gleichmäßiger Diffusionsbeschichtung komplexer Bauteile mit Hohlstrukturen
		ungleichmäßige mangelhafte Diffusionsschicht auf Grund stark unregelmäßiger galvanischer Ausgangsschichten

Tabelle 2

	Erfindung	DE-A-10116762
15	Substrat	Ferrit
	Zwischenschicht	Ni (galvanisch)
20	Äußere Schicht	TiAl (Packverfahren)
	Beurteilung der Diffusionsschicht	Gleichmäßige NiTiAl-Diffusionsschicht
25		Keine Ausbildung einer Diffusionsschicht, da sich sofort TiC an der Oberfläche bildet, das den Abscheideprozess zum Erliegen bringt

Tabelle 3

	Erfindung	DE-A-10101070
30	Substrat	Ferrit
	Zwischenschicht	NiW (galvanisch)
	Äußere Schicht	Al (Packverfahren)
35	Beurteilung der Diffusionsschicht	harte NiWAl-Verbunddiffusionsschicht mit W-Interdiffusionsbarriere über dem Substrat
40		keine Ausbildung einer Interdiffusionsbarriere → starke Abdiffusion von Al ins Substrat verbunden mit starken Kirkendallporensäumen; stark unregelmäßiger rissiger Schichtaufbau bei hohen Al-Gehalten

Patentansprüche

- Verfahren zur Modifizierung eines Substrats mit einer Diffusionsschicht, wobei die Diffusionsschicht gebildet wird aus einer auf dem Substrat angeordneten Schicht aus Ni-Metall, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen als Zwischenschicht durch nachfolgende Auftragung einer äußeren Schicht umfassend Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti durch ein Packverfahren oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei simultaner thermischer Behandlung.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat elektrisch leitfähig ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus metallischen Substraten, metallisierten Substraten, durch Leitfähigkeitslacke an der Oberfläche leitfähig gemachte, an sich nicht leitfähige Materialien, elektrische leitfähige organische Polymere und durch Metall- oder Graphiteinlagerungen leitfähig gemachte organische Polymere..
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der Zwischenschicht aus Ni-Metall, NiW-,

NiMo- oder NiCo-Legierungen als eine weitere Zwischenschicht eine galvanische Cr-Schicht angeordnet ist.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht(en) vor der Abscheidung der äußeren Schicht bei einer Temperatur von 120 °C bis 1600 °C behandelt wird/werden.
5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die simultane thermische Behandlung bei einer Temperatur von 500°C bis 1600°C, vorzugsweise von 550°C bis 1500°C, besonders bevorzugt von 600°C bis 1450°C erfolgt.
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Behandlung für eine Zeitdauer von 0,1 h bis 250 h, vorzugsweise von 2 h bis 16 h, besonders bevorzugt von 3 h bis 12 h erfolgt.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat, insbesondere das metallische Substrat oder die Metallisierung des Substrats, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, reinem Cu, einer Cu-Basis-Legierung, reinem Ni, einer Ni- oder Co-Basis-Legierung, reinem Ti, einer Ti-Legierung oder γ -TiAl, den Metallen der W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Re oder Legierungen, welche als Hauptbestandteil eines der Elemente W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt oder Re enthalten.
8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht aus Ni-Metall, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen und/oder die optionale weitere Zwischenschicht aus Cr zusätzlich P und/oder N und/oder C enthält.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschichten aus einer Schicht aus Ni-Metall, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen und einer weiteren Schicht aus Cr besteht, vorzugsweise im Sandwich-Aufbau.
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Dicke der Zwischenschicht von 0,1 μm bis 500 μm , vorzugsweise von 1 μm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 2 μm bis 50 μm beträgt.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht über ein kontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über ein PVD-Verfahren, oder über Zersetzungsreaktionen von leicht flüchtigen Metallverbindungen, vorzugsweise Metall-Alkylverbindungen, abgeschieden ist.
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht über ein diskontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über ein PVD-Verfahren, oder über Zersetzungsreaktionen von leicht flüchtigen Metallverbindungen, vorzugsweise Metall-Alkylverbindungen, abgeschieden ist.
13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die äußere Schicht der Diffusionsschicht neben den Metallen Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti als Legierungsbestandteil(e) ein Element/Elemente aus der/den Zwischenschicht(en) sowie gegebenenfalls des Substrats, insbesondere des metallischen Substrats oder der Metallisierung des Substrats, enthält.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der aus der/den Zwischenschicht(en) gebildete Teil der Diffusionsschicht als Legierungsbestandteil Elemente der äußeren Schicht enthält.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionsschicht eine Schichtdicke von 0,2 μm bis 2 mm, vorzugsweise von 2 μm bis 400 μm , besonders bevorzugt von 4 μm bis 200 μm aufweist.
16. Diffusionsbeschichtetes Substrat, vorzugsweise metallisches Substrat oder metallisiertes Substrat, erhältlich durch das Verfahren, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 definiert.
17. Werkstück umfassend das diffusionsbeschichtete Substrat, vorzugsweise metallisches Substrat oder metallisiertes Substrat, gemäß Anspruch 16.
18. Diffusionsschicht zur Anordnung auf einem Substrat, vorzugsweise auf einem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat, wobei die Diffusionsschicht erhältlich ist gemäß dem Verfahren wie in irgendeinem der Ansprüche

EP 1 900 842 A1

1 bis 16 definiert aus einer auf einem Substrat angeordneten Schicht aus Ni-Metall, NiW-, NiMo- oder NiCo-Legierungen mit einer optional darauf angeordneten galvanischen Cr-Schicht als Zwischenschicht durch Auftragung einer äußeren Schicht umfassend Al und/oder Cr und/oder Si und/oder Ti durch ein Packverfahren oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) bei simultaner thermischer Behandlung.

- 5
- 19.** Verwendung der Diffusionsschicht gemäß Anspruch 18 zur Minderung der Adhäsion, als Oxidationsschutz, Zunderschutz, Heißgaskorrosionsschutz, Schutz gegen Metaldusting, Schutz vor Sulfidierung, Korrosionsschutz, Verschleißschutz oder Erhöhung des abrasiven Widerstandes, Schutz von Metallsubstraten vor aggressiven Metallschmelzen, insbesondere Zn, Al, Mg, oder deren Gemische, und/oder als Antihafbeschichtung gegen Metallschmelzen, insbesondere Zn, Al, Mg oder deren Gemischen.
- 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 12 0446

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	IZUMI T ET AL: "Formation of nickel aluminide coating on gamma-TiAl alloy" INTERMETALLICS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V, GB, Bd. 11, Nr. 8, August 2003 (2003-08), Seiten 841-848, XP004440456 ISSN: 0966-9795 * Zusammenfassung * * Seite 841, Absatz INTRODUCTION - Seite 842, Absatz RESULTS * * Seite 847, Absatz CONCLUSIONS - Seite 848 *	1-19	INV. C23C10/02 C23C10/34 C23C10/28 C23C10/52 C23C10/60 C25D5/50
X	GB 1 441 500 A (CHROMALLOY AMERICAN CORP) 30. Juni 1976 (1976-06-30) * Seite 1, Zeile 59 - Seite 2, Zeile 11 * * Seite 3, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 34 * * Ansprüche 1,2,10,12,13,15,24 *	1-19	
X	GB 1 093 358 A (BRITISH NON FERROUS METALS RES) 29. November 1967 (1967-11-29) * Seite 1, Zeile 12 - Seite 2, Zeile 129 * * Seite 3, Zeile 21 - Zeile 28 * * Ansprüche 1,6,7 *	1-19	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C C25D
A	EP 1 533 401 A (ALUMINAL OBERFLÄCHENTECHNIK [DE]) 25. Mai 2005 (2005-05-25) * Seite 3, Absatz 10 - Absatz 20 * * Seite 4, Absatz 28 - Absatz 30 * * Seite 5, Absatz 34 - Absatz 40 * * Ansprüche 1-7,16 *	1-19	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 1. Februar 2007	Prüfer Ovejero, Elena
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)

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

EP 06 12 0446

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

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-02-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1441500	A	30-06-1976	KEINE	
GB 1093358	A	29-11-1967	KEINE	
EP 1533401	A	25-05-2005	KEINE	

EPO FORM P0461

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

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

- DE 10116762 A [0003] [0004] [0052]
- DE 10101070 A [0005] [0052]
- DE 4215664 A [0006]
- DE 4035790 A [0007]
- EP 0906967 A [0008]
- WO 2005045102 A [0009] [0052]
- WO 2006013184 A [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **C. DURET ; R. PICHOIR.** Coatings for High Temperature Application. Applied Science Publishers, 1983, 33-78 [0003]
- **D. G. TEER.** Coatings for High Temperature Application. Applied Science Publishers, 1983, 78-120 [0003]