



(11) **EP 1 900 854 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
19.03.2008 Patentblatt 2008/12

(51) Int Cl.:
C25D 5/12 *(2006.01)* **C25D 5/34** *(2006.01)*
C25D 5/50 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **06120448.3**

(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) **Verfahren zum Härten von galvanischen Chromschichten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, vorzugsweise metallischer Substrate oder metallisierter Substrate, mit einer Diffusionsschicht, gebildet aus einer äußeren galvanischen Chromschicht und wenigstens einer metallischen Zwischenschicht, Substrate umfassend diese Diffusionsschicht sowie die Verwendung der Diffusionsschicht. Die Diffusionsschicht bildet eine harte, zähe, oxidationsbe-

ständige und gegen aggressive Medien resistente Auf-
lageschicht auf dem Substrat. Die erfindungsgemäß er-
haltenen diffusionsbeschichtete Substrate können als
Werkstücke und Bauteile im allgemeinen Maschinenbau,
der Bau- und Fahrzeugbauindustrie, der Luftfahrt, che-
mischen und petrochemischen Industrie sowie der allge-
meinen Industrie Anwendung finden.

EP 1 900 854 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, vorzugsweise metallischer Substrate oder metallisierter Substrate, mit einer Diffusionsschicht, gebildet aus einer äußeren galvanischen Chromschicht und wenigstens einer metallischen Zwischenschicht, Substrate umfassend diese Diffusionsschicht sowie die Verwendung der Diffusionsschicht. Die Diffusionsschicht bildet eine harte, zähe, oxidationsbeständige und gegen aggressive Medien resistente Auftragschicht auf dem Substrat. Die erfindungsgemäß erhaltenen diffusionsbeschichteten Substrate können als Werkstücke und Bauteile im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und

[0002] Fahrzeugbauindustrie, der Luftfahrt, chemischen und petrochemischen Industrie sowie der allgemeinen Industrie Anwendung finden.

[0003] Es ist bekannt, dass durch Cr-Anreicherung an der Oberfläche von Ni-Basis- oder Eisenwerkstoffen vor allem die Verschleißbeständigkeit durch die Bildung von sehr harten Chromcarbidsschichten auf der Werkstückoberfläche stark erhöht werden kann. Diese Schichten, die Inchromierschichten genannt werden und bisher über Pack- bzw. CVD-Verfahren im Bereich von 800 bis 1150°C aufgebracht wurden, bilden durch ihren Cr-Anteil und den C-Anteil aus dem Substrat eine sehr harte Chromcarbidsschicht an der Oberfläche aus, die starken Verschleiß während des Betriebs verringert.

[0004] Die DE-A-4035790 betrifft ein Verfahren zur Innen- und Außenbeschichtung von hohlen Bauteilen mit einer Beschichtung auf Aluminiumbasis durch ein Pulverpackbeschichtungsverfahren mit Wärmebehandlung.

[0005] Die EP-A-0906967 offenbart die Verwendung einer Legierung aus Aluminium und Titan als temperaturbeständiger und korrosionsfester Beschichtungswerkstoff für warmfesten Stahl. Aluminium und Titan bilden durch Reaktion mit der Prozessumgebung extrem stabile Oxide aus, welche eine oxidische Schutzschicht ausbilden.

[0006] 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 Abscheidung 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.

[0007] Ein der Erfindung zugrunde liegendes Problem war die Zurverfügungstellung eines Verfahrens, welches erlaubt, die harten Funktionsschichten, welche über einen duktilen Cr-legierten "Superalloy"-Unterbau, der neben Nasskorrosionsschutz den Abbau von Spannungen im Aufbau und so die Stabilität des Aufbaus gewährleistet, verfügen, getrennt von den Überzügen aufzutragen bzw. zu bilden. Darüber hinaus sollte es möglich sein, durch Prozessgase eine gezielte Modifikation der harten Funktionsschicht zu bewirken, und diese so auf dem Substrat zu verankern, dass nicht mit einer Delamination zu rechnen ist. Ferner sollte der gewünschte Gefügezustand durch gezielte Temperaturführung während des Prozesses einstellbar sein.

[0008] Gemäß den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren bestand ein Nachteil bei der Aufbringung von Deckschichten darin, dass bei Pack- bzw. CVD-Prozessen eine mit der Abscheidung der Elemente simultane Diffusionswärmebehandlung erfolgt und so die Freiheitsgrade zur gezielten diffusionsoptimierten und substratgefügeoptimierten Wärmebehandlung und zur gezielten Funktionsschichtmodifikation durch Zugabe von Prozessgasen nicht gegeben sind. Diese ungünstigen Effekte sind insbesondere bei Inchromierschichten auf Stählen festzustellen, wobei harte rissige Legierungsschichten und ein weiches grobkörniges Gefüge entstehen. Ferner bestand als Nachteil bei bisherigen PVD-Verfahren, über die sehr dünne harte Funktionsschichten auf dem Substrat aufgebracht wurden, dass deren Verankerung mit dem Substrat mangelhaft ist, was zur Delamination der Funktionsschichten führen kann.

[0009] Der vorliegenden Erfindung lag somit ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von mit einer harten, rissfreien, oxidationsbeständigen und delaminationsfreien Chrom-Funktionsschicht mit duktilem korrosionsschützenden "Superalloy"-Unterbau versehenen metallischen Werkstücken zu Verfügung stellen.

[0010] Weitere Aufgaben waren die Zuverfügungstellung von Substraten, vorzugsweise metallische Substrate bzw. metallisierte Substrate, welche eine derartige Funktionsschicht aufweisen, sowie von Werkstücken und Bauteilen, die diese beschichteten Substrate umfassen.

[0011] Gemäß der Erfindung wurden die Aufgaben gelöst durch ein Verfahren zur Beschichtung eines Sub-

strats mit einer Diffusionsschicht, wobei die Diffusionsschicht gebildet wird durch galvanische Abscheidung einer Chromschicht auf wenigstens einer auf dem Substrat angeordneten metallischen Zwischenschicht und nachfolgender thermischer Behandlung.

[0012] Die Erfindung betrifft ferner ein diffusionsbeschichtetes Substrat, vorzugsweise Metallsubstrat oder metallisiertes Substrat, welches erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren.

[0013] Die Erfindung betrifft außerdem ein Werkstück oder Bauteil, umfassend das erfindungsgemäße diffusionsbeschichtete Substrat, vorzugsweise Metallsubstrat oder metallisiertes Substrat.

[0014] Darüber hinaus betrifft die Erfindung eine Diffusionsschicht erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren aus wenigstens einer Zwischenschicht und einer darauf angeordneten galvanischen Chromschicht.

[0015] Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Diffusionsschicht zur Anordnung auf einem Substrat, vorzugsweise einem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat, vorzugsweise zur Modifizierung und/oder Schutz des Substrats.

[0016] Auf die in den Unteransprüchen wiedergegebenen bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung wird ausdrücklich Bezug genommen.

[0017] Im Unterschied zum Inchromierprozess entstammt das metallische Chrom, das als Legierungsbestandteil in die Werkstückoberfläche eingebaut wird, aus der galvanischen Abscheidung und nicht aus einem Pack- oder CVD Prozess. Pack- und CVD-Prozesse werden zumeist bei Temperaturen oberhalb von 800°C durchgeführt. Damit ist beim Pack- und CVD Prozess der Durchlegierungs- und

[0018] Diffusionsschritt, der zur endgültigen Ausbildung der Chrom-Legierungs- bzw. Funktionsschicht führt, bereits weitgehend oder vollständig in den Abscheidungsprozess des Chroms integriert. Demgegenüber findet beim erfindungsgemäßen Verfahren die galvanische Abscheidung in einem Temperaturbereich statt, bei dem Diffusionsprozesse noch nicht mit messbarer Geschwindigkeit stattfinden. Dies führt dazu, dass die Interdiffusion, also die Diffusion der Elemente der einzelnen Schichten zwischen den Schichten, unterbleibt und der Diffusionsschritt als eigenständige, Wärmebehandlung in einem separaten Verfahrensschritt nachgestellt wird. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es somit möglich, die Abscheidung der Metallschichten von der Durchlegierung zu trennen. Im Zusammenhang mit der Durchlegierung, welche letztendlich zur Bildung der Diffusionsschicht führt, erhält man die Freiheit, sie ganz den Erfordernissen des Diffusionsprozesses sowie den etwaigen Erfordernissen einer Wärmebehandlung des Substrates oder einer weiteren Oberflächen- und/oder Substratmodifikation durch Prozessgase oder anderen Medien anzupassen, ohne auf die prozesstechnischen Einengungen, die sich möglicherweise aus der Thermodynamik und Kinetik des Pack oder CVD-Prozesses ergeben, Rücksicht nehmen zu müssen. Durch die sepa-

rate nachgestellte Diffusionswärmebehandlung besteht somit, wie oben erwähnt, die Möglichkeit einer zusätzlichen Oberflächen- bzw. Substratmodifikation durch gezielten Einsatz von Prozessgasen, wie Ar, H₂, N₂ bzw. stickstoffhaltige Gase, kohlenstoffhaltige Gase, borhaltige Gase oder einer Mischung daraus, oder anderen Medien, wie beispielsweise Salz- oder Bleibäder oder Flüssigkeiten. Dies bietet zum Einen die Möglichkeit der gezielten Bildung von Deck- bzw. Funktionsschichten und zum Anderen, dass durch eine erhöhte Spülrates eine beschleunigte Werkstück-Abkühlung herbeigeführt werden kann, welche eine Härtung bzw. eine Einstellung des gewünschten Gefügezustandes des Werkstücks bzw. Bauteils ermöglicht. Dies steht im Gegensatz zum Pack- oder CVD-Prozess, bei welchem dies während der Wärmebehandlung nicht möglich ist.

[0019] Im Unterschied zu einem ebenfalls möglichen Zugang zu harten Funktionsschichten auf Substratoberflächen über ein PVD-Verfahren, bei dem in der Regel die sehr dünnen keramischen Überzüge direkt auf das Substrat aufgetragen werden, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren die Herstellung der harten Funktionsschichten von der Aufbringung der Überzüge getrennt, so dass diese harten Funktionsschichten erst in der nachgelagerten Wärmebehandlung durch Diffusion aus den zur Verfügung stehenden Elementen gebildet werden. Dies bietet gegenüber dem PVD-Verfahren den weiteren Vorzug, dass im erfindungsgemäßen Verfahren während der nachgelagerten Wärmebehandlung durch Interdiffusion, über die zum einen die Bildung der Funktionsschichten und zum anderen die Bildung einer Diffusionszone unterhalb der Funktionsschichten erfolgt ist, eine Verankerung auf der Unterlage stattgefunden hat. Dies hat zur Folge, dass im erfindungsgemäßen Verfahren nicht mit Delaminationserscheinungen der harten Funktionsschichten gerechnet werden muss.

[0020] Auf Grund der hohen verfahrenstechnischen Freiheitsgrade des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Legierungs- und Gradientenschichten aus mehrlagigen Schichtsystemen herzustellen, von denen die äußerste eine galvanische Chrom-Schicht darstellt, während sich zwischen Substrat und galvanischer Chrom-Schicht eine oder auch mehrere zuvor mit einem beliebigen Verfahren abgeschiedene Zwischenschichten befinden können. Diese Zwischenschichten dienen 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, verhindern oder auch verbessern. Diese ungünstigen Effekte sind bei Inchromierschichten auf Stählen festzustellen, wobei harte, in der Regel jedoch rissige Legierungsschichten entstehen.

[0021] Die gemäß dem Verfahren der Erfindung erfolgende nachfolgende thermische Behandlung kann typischerweise bei einer Temperatur von 120°C oder 500°C bis 1600°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 800°C bis 1300°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 900°C bis 1200°C durchgeführt.

[0022] Die thermische Behandlung kann für einen Zeitraum von 0,1 h bis zu 250 h oder 125 h, vorzugsweise von 2 h bis 16 h, besonders bevorzugt von 3 h bis 12 h erfolgen.

[0023] In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die nachfolgende thermische Behandlung im Vakuum (z.B. im Induktionsofen) oder in Gegenwart von Prozessgasen. Die im Zusammenhang mit der Erfindung in Bezug genommenen Prozessgase sind ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, stickstoffhaltigen Gasen, kohlenstoffhaltigen Gasen, borhaltigen Gasen und deren Gemischen. Die kohlenstoffhaltigen Gase sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, Butan, Acetylen, Kohlenmonoxid und deren Gemischen. Bevorzugt sind Gemische aus Methan mit Kohlenmonoxid und

[0024] Acetylen.

[0025] Je nach dem ob die Prozessgase kohlenstoffhaltige Gase, stickstoffhaltige Gase, borhaltige Gase oder deren Gemische enthalten, ist die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltene Diffusionsschicht dadurch gekennzeichnet, dass sie Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride und/oder Boride enthält.

[0026] 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.

[0027] Das metallische Substrat (Metallsubstrat) bzw. die Metallisierung des Substrats kann bestehen aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, reinem Cu, einer Cu-Basis-Legierung, reinem Ni, einer Ni- oder Co-Basislegierung, reinem Ti, einer Ti-Legierung oder γ -TiAl, den Metallen W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Re oder Legierungen, welche als Hauptbe-

standteil eines der Elemente W, Mo, Ta, Nb, Zr, V, Hf, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, Re enthalten.

[0028] Die wenigstens eine Zwischenschicht kann bestehen aus reinem Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu oder einer Legierung, welche als Hauptbestandteil eines der Elemente Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu sowie gegebenenfalls zusätzlich P, B, N, C enthält. Die Zwischenschicht kann mehrere Schichten unterschiedlicher der oben erwähnten Metalle oder Metalllegierungen im Sandwich-Aufbau umfassen.

[0029] Die Schichtdicke der wenigstens einen Zwischenschicht kann 0,1 μm bis 500 μm , vorzugsweise von 1 μm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 2 μm bis 30 μm betragen, wobei sich die Dickenangabe auf die Schichtdicke aller Zwischenschichten insgesamt bezieht.

[0030] Bei Vorhandensein mehrerer Zwischenschichten ist/sind das/die in den jeweils aneinander grenzenden Zwischenschichten enthaltenen Element(e) voneinander verschieden. Bei Vorhandensein von drei Zwischenschichten ist die mittlere der Zwischenschichten in ihren Metallen von den angrenzenden Zwischenschichten verschieden, wobei die außen liegenden Zwischenschichten aus identischen Metallen aufgebaut sein können.

[0031] Die Zwischenschicht kann über ein kontinuierliches oder diskontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über ein PVD-Verfahren oder über Zersetzungsreaktionen von leicht flüchtigen Metallverbindungen 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

[0032] Metallverbindungen zu nennen, die mehrere dieser Strukturen gemischt aufweisen.

[0033] Allgemein dienen die Zwischenschichten unter anderem 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, verhindern oder auch verbessern. Dies führt zum einen dazu, dass im Wesentlichen Legierungen aus den Elementen, die über die galvanische Cr-Abscheidung eingebracht wurden, und aus den am Aufbau der Zwischenschicht beteiligten Elemente gebildet werden und Komponenten des Substrats nur in geringem Umfang oder gar nicht in die Diffusionsschicht eingebaut werden, und die Schichtzusammensetzung weitgehend oder völlig substratunabhängig eingestellt werden kann, zum Anderen wird verhindert, dass eine zu rasche Verarmung an

dem Chrom der Deckschicht durch starke Diffusion in Richtung Substrat stattfindet und die Schutzschicht damit vorzeitig zusammenbricht.

[0034] Die auf dem Substrat angeordnete wenigstens eine Zwischenschicht kann in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung vor Auftragung der galvanischen Chromschicht, 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 von 3 h bis 12 h betragen. Nach der Auftragung der Chromschicht kann eine weitere Wärmebehandlung des gesamten Schichtenaufbaus, wie oben im Zusammenhang mit der nachfolgenden thermischen Behandlung, erfolgen.

[0035] An das Verfahren zur galvanischen Auftragung von Chromschichten auf Substrate sind keinerlei Einschränkungen geknüpft und derartige Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Es kann insoweit auf den umfangreichen Stand der Technik hierzu verwiesen werden. In einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die galvanische Chromschicht über ein kontinuierliches Verfahren abgeschieden werden. In einer bevorzugten Ausgestaltung kann die galvanische Chromschicht über ein diskontinuierliches Verfahren, z.B. ein Gestell- oder Trommelverfahren oder über ein kontinuierliches Verfahren (Durchlaufverfahren) abgeschieden werden.

[0036] Die Schichtdicke der galvanischen Chromschicht kann allgemein 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 1 µm bis 100 µm, besonders bevorzugt von 2 µm bis 30 µm betragen.

[0037] Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch einen weiteren Schritt gekennzeichnet sein, der eine gesteuerte, vorzugsweise beschleunigte Abkühlung des beschichteten Substrats in Gegenwart von Prozessgasen und/oder anderen Medien, z.B. flüssigen Medien wie Öl, Wasser, flüssige Gase, oder geschmolzenes Blei umfasst. Auf die oben erwähnten Prozessgase sei Bezug genommen. Durch diesen, in der Regel den oben beschriebenen Verfahrensschritten nachfolgenden Schritt der beschleunigten Abkühlung/des Abschreckens, lassen sich die mechanischen Eigenschaften des beschichteten Substrats gezielt einstellen.

[0038] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete und in der Diffusionsschichtstruktur enthaltene Chromschicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Interdiffusion von Metallen der Zwischenschicht(en) in der äußeren Chromschicht sowie gegebenenfalls des Substrats entsteht. Bei kohlenstoffhaltigen Substraten kann ferner Kohlenstoff unter Bildung von Metall-Carbid in die sich bildende Diffusionsschicht migrieren.

[0039] 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 äü-

ßeren Schicht, der/den Zwischenschicht(en) sowie des metallischen Substrats. Bei der Diffusionsschicht handelt es sich 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.

[0040] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren auf dem metallischen Substrat gebildete Diffusionsschicht, umfassend die ursprüngliche äußere Schicht und die ursprüngliche(n) Zwischenschicht(en), weist eine Schichtdicke von 0,2 µm bis 2 mm, vorzugsweise von 2 µm bis 400 µm, besonders bevorzugt von 4 µm bis 120 µm auf.

[0041] Durch das erfindungsgemäße Verfahren können verschiedenste beschichtete 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, Motoren oder Teile davon z.B. Turbinenschaufeln oder Kolben.

[0042] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren auf Substraten erzeugte Diffusionsschicht kann wegen ihrer Eigenschaften als Oxidationsschutz, Zunderschutz, Heißgaskorrosionsschutz, zum Schutz gegen Metalldustring, 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.

[0043] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

[0044] Die nachfolgend beschriebenen Verfahren wurden in handelsüblichen, auf dem Gebiet der Erfindung gebräuchlichen Vorrichtungen durchgeführt.

Beispiel 1:

[0045] Auf einen mit 20 µm vernickelten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344/1.2343) wurde mittels

galvanischen, kontinuierlichem Verfahren (Band) eine 20 µm dicke Cr-Schicht aufgebracht. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei 900° bis 1150°C unter Stickstoff- und Sauerstofffreiem Schutzgas, beispielsweise Argon, H₂ oder einer Mischung daraus, die hier zusätzlich eine Härtung des Substrats durch gezieltes Austenitisieren und anschließendes schnelles Abkühlen durch Einblasen von Ar ermöglicht, bildet sich eine Cr-Carbid-Legierungsschicht an der Oberfläche aus, die insbesondere die Zusammensetzung Cr₂₃C₆ aufweist. Der Kohlenstoff gelangt aus dem Stahl durch Diffusion durch die Zwischenschicht hindurch in die äußere Chromschicht und bildet dort Chrom-Carbid. 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 darum ein rissfreier Aufbau der sehr harten äußeren Cr-Carbid Schicht im Gegensatz zu den bisher bekannten Inchromierschichten ohne Ni-Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen.

Beispiel 2:

[0046] Auf einen mit einer 20 µm dicken Schicht vernickelten Warmarbeitsstahl (1.2344/1.2343) wurde mittels galvanischen kontinuierlichem Verfahren (Band) eine 20 µm dicke Chrom-Schicht aufgebracht. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei 900°C bis 1150°C unter Schutzgas v.a. Argon, H₂ oder eine Mischung daraus und N₂, die hier zusätzlich eine Härtung des Substrats durch gezieltes Austenitisieren und anschließendes schnelles Abkühlen durch Einblasen von Ar und/oder N₂ ermöglicht, bildet sich eine sehr harte Carbonitrid-Schicht an der Oberfläche aus, die insbesondere die Zusammensetzung Cr₂C und Cr₂N aufweist. Dieser Aufbau weist neben der mit etwa 2000HV sehr harten Randzone eine mit etwa 200HV relativ weiche Unterlage auf, die neben einer starken Korrosionsschutzwirkung den Abbau von Spannungen ermöglicht. Es ergibt sich darum ein rissfreier Aufbau der sehr harten, äußeren Carbonitrid-Schicht im Gegensatz zu den bisher bekannten Inchromierschichten ohne Nickel-Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen. Bei dieser Beschichtung konnte außerdem eine sehr starke Beständigkeit gegen aggressive Fe-freie Al-Schmelzen nachgewiesen werden.

Beispiel 3:

[0047] Auf ein mit 3 bis 5 µm vernickeltes 100Cr6-Substrat wurde mittels galvanischem kontinuierlichen Verfahren (Band) 20 µm Cr-Schicht aufgebracht. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung bei 900°C bis 1150°C unter Schutzgas v.a. Argon, H₂ oder eine Mischung daraus, die hier zusätzlich eine Härtung des Substrats durch gezieltes Austenitisieren und anschließendes schnelles

Abkühlen durch Einblasen von Ar ermöglicht, bildet sich eine Cr-Carbid-Legierungsschicht an der Oberfläche aus, die insbesondere die Zusammensetzung Cr₂₃C₆ aufweist. Dieser Aufbau weist neben der mit etwa 2000HV sehr harten Randzone eine mit etwa 200HV relativ weiche Unterlage auf, die neben einer starken Korrosionsschutzwirkung den Abbau von Spannungen ermöglicht. Es ergibt sich darum außen ein rissfreier Aufbau der sehr harten Cr-Carbid Schicht im Gegensatz zu den bisher bekannten Inchromierschichten ohne Nickel-Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen.

Beispiel 4:

[0048] Wie Beispiel 1 jedoch nicht kontinuierlich, sondern auf einem Stück/Trommelgutvernickeltem Bauteil.

Beispiel 5:

[0049] Wie Beispiel 2 jedoch nicht kontinuierlich, sondern auf einem Stück/Trommelgutvernickeltem Bauteil.

Beispiel 6:

[0050] Wie Beispiel 3 jedoch nicht kontinuierlich, sondern auf einem Stück/Trommelgutvernickeltem Bauteil.

30 Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mit einer Diffusionsschicht, wobei die Diffusionsschicht gebildet wird durch galvanische Abscheidung einer Chromschicht auf wenigstens einer auf dem Substrat angeordneten metallischen Zwischenschicht und nachfolgender thermischer Behandlung.
2. 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.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die metallische Zwischenschicht vor der galvanischen Abscheidung der Chromschicht bei einer Temperatur von 120°C bis 1600°C behandelt wird.
4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende thermische Behandlung bei einer Temperatur von 120°C bis 1600°C, vorzugsweise bei einer Tempe-

ratur von 800°C bis 1300°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 900°C bis 1200°C durchgeführt wird.

5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die thermische Behandlung 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 erfolgt.
6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende thermische Behandlung im Vakuum oder in Gegenwart von Prozessgasen und anderen Medien erfolgt.
7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Prozessgase ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, stickstoffhaltigen Gasen, kohlenstoffhaltigen Gasen, borhaltigen Gasen und deren Gemischen.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kohlenstoffhaltige Gas ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methan, Ethan, Propan, Butan, Acetylen, Kohlenmonoxid und deren Gemischen.
9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionschicht zusätzlich Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride und/oder Boride enthält.
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** es als weiteren Schritt eine beschleunigte Abkühlung in Gegenwart von Prozessgasen und/oder anderen Medien umfasst.
11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat, insbesondere das metallische Substrat oder die Metallisierung des Substrats besteht aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, reinem Cu, einer Cu-Basis-Legierung, reinem Ni, einer Ni- oder Co-Basislegierung, reinem Ti, einer Ti-Legierung oder γ -TiAl, den Metallen 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.
12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wenigstens eine Zwischenschicht besteht aus reinem Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu oder einer ein- oder mehrphasigen Legierung, welche als Hauptbestandteil eines der Elemente Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu sowie

gegebenenfalls zusätzlich P und/oder B und/oder N und/oder C enthält.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der wenigstens einen Zwischenschicht 0,1 μm bis 500 μm , vorzugsweise von 1 μm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 2 μm bis 30 μm beträgt.
14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schichtdicke der galvanischen Chromschicht 0,1 μm bis 500 μm , vorzugsweise von 1 μm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 2 μm bis 30 μm beträgt.
15. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht über ein kontinuierliches oder diskontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über ein PVD-Verfahren oder über Zersetzungsreaktionen von leicht flüchtigen Metallverbindungen abgeschieden wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** die leicht flüchtigen Metallverbindungen ausgewählt sind aus der Gruppe der Metall-Alkyle, Metall-Carbonylen, Metall- π -Komplexen und Metallverbindungen, die mehrere dieser Strukturen gemischt aufweisen.
17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die galvanische Chromschicht über ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren abgeschieden wird.
18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende thermische Behandlung in Gegenwart eines Prozessgases, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, stickstoffhaltigen Gasen, kohlenstoffhaltigen Gasen und borhaltigen Gasen oder deren Gemischen gefolgt wird durch eine beschleunigte Abkühlung diese Prozessgase oder andere Medien zur gezielten Einstellung der Eigenschaften des Substrats, insbesondere zur Einstellung der Härte und Zähigkeit des Substrats.
19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionschicht neben Chrom als Legierungsbestandteile (ein) Element(e) der wenigstens einen Zwischenschicht sowie gegebenenfalls des Substratmetalls enthält.
20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionschicht eine Schichtdicke von 0,2 μm bis 2 mm, vor-

zugsweise von 2 μm bis 400 μm , besonders bevorzugt von 4 μm bis 120 μm aufweist.

21. Diffusionsbeschichtetes Substrat, vorzugsweise Metallsubstrat oder metallisiertes Substrat, erhältlich durch das Verfahren, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 definiert. 5
22. Werkstück oder Bauteil, umfassend das diffusionsbeschichtete Substrat gemäß Anspruch 21. 10
23. Diffusionsschicht erhältlich aus wenigstens einer Zwischenschicht und einer darauf angeordneten galvanischen Chromschicht durch das Verfahren, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 definiert. 15
24. Verwendung der Diffusionsschicht gemäß Anspruch 23 zur Anordnung auf einem Substrat, vorzugsweise einem metallischen Substrat oder metallisierten Substrat. 20
25. Verwendung der Diffusionsschicht gemäß Anspruch 23 auf Substraten, vorzugsweise Metallsubstraten oder metallisierten Substraten als Oxidationsschutz, Zunderschutz, Heißgas-Korrosionsschutz, zum Schutz gegen Metaldusting, zum Schutz vor Sulfidierung, als Korrosionsschutz, als Verschleißschutz, zur Erhöhung des abrasiven Widerstandes, zur Reduzierung der Adhäsion, der Verbesserung der tribologischen Eigenschaften und/oder zum Schutz vor aggressiven Metallschmelzen. 25
30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 12 0448

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2 463 039 A (KELLOGG GEORGE W) 1. März 1949 (1949-03-01) * Spalte 1, Zeilen 23-28 * * Spalte 2, Zeilen 42-55 * * Beispiele 1,7 * A * Anspruch 1 *	1,2,4-7, 9-13, 21-25	INV. C25D5/12 C25D5/34 C25D5/50
A	----- US 2 900 715 A (MILNES AUBREY H) 25. August 1959 (1959-08-25) * Spalte 2, Zeilen 17-35 * * Spalte 2, Zeilen 63-65 * * Spalte 2, Zeile 71 - Spalte 3, Zeile 14 * * Spalte 3, Zeile 26 - Spalte 4, Zeile 8 * -----	3,6-9, 14-20	
X	GB 2 188 942 A (ROLLS ROYCE PLC ROLLS ROYCE PLC [GB]) 14. Oktober 1987 (1987-10-14) * Zusammenfassung * * Seite 1, Zeilen 90-111 * * Ansprüche 1-7 *	1,2,4,6, 7,11-15, 21-25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	----- US 3 771 972 A (SCHAER G ET AL) 13. November 1973 (1973-11-13) * Zusammenfassung * * Spalte 1, Zeilen 20-33 * * Spalte 2, Zeile 53 - Spalte 3, Zeile 14 * * Spalte 4; Beispiel a * * Ansprüche 1-14 * ----- -/-	1,2,4-6, 11-15, 17,19, 21-25 3,7-10, 16,18,20	C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Juni 2007	Prüfer Haering, Christian
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	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 12 0448

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	GB 287 194 A (THOMAS EDWARD MURRAY) 8. März 1928 (1928-03-08) * Seite 1, Zeilen 17-31 * * Seite 1, Zeile 68 - Seite 2, Zeile 12 * -----	1,2,4,6, 11-15, 17,19, 21-25	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	GB 303 034 A (IG FARBENINDUSTRIE AG) 27. Dezember 1928 (1928-12-27) * Beispiel 1 * -----	1,2,4-7, 12,15, 17,19, 21-25	
X	GB 343 982 A (STANDARD TELEPHONES CABLES LTD; GEORGE LAWTON; WILLIAM HOGHTON DEARDEN) 27. Februar 1931 (1931-02-27) * Seite 2, Zeile 80 - Seite 3, Zeile 36 * -----	1,2,4-7, 11,12, 15,17, 19,21-25	
X	US 2 195 499 A (SCHOFIELD JOSEPH K) 2. April 1940 (1940-04-02) * das ganze Dokument * -----	1,2,4,6, 7,11,12, 15,17, 19,21-25	
X	US 3 205 153 A (CASPER STANLEY E) 7. September 1965 (1965-09-07) * das ganze Dokument * -----	1,2,4,5, 9,11, 13-15, 17,21-25	
X	US 4 115 211 A (TSUKAMOTO TAKEO ET AL) 19. September 1978 (1978-09-19) * Zusammenfassung * * Beispiele 2,4-7 * * Spalte 4, Zeilen 37-59 * -----	1,2,4,5, 10,12, 15,17, 21-25	
2	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 25. Juni 2007	Prüfer Haering, Christian
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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 12 0448

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.

25-06-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2463039	A	01-03-1949	KEINE		
US 2900715	A	25-08-1959	KEINE		
GB 2188942	A	14-10-1987	DE	3708869 A1	22-10-1987
			FR	2601044 A1	08-01-1988
			JP	62243757 A	24-10-1987
US 3771972	A	13-11-1973	KEINE		
GB 287194	A	08-03-1928	KEINE		
GB 303034	A	27-12-1928	KEINE		
GB 343982	A	27-02-1931	KEINE		
US 2195499	A	02-04-1940	KEINE		
US 3205153	A	07-09-1965	KEINE		
US 4115211	A	19-09-1978	JP	993513 C	22-04-1980
			JP	52078719 A	02-07-1977
			JP	54028300 B	14-09-1979

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 4035790 A [0004]
- EP 0906967 A [0005]
- DE 10116762 A [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **C. DURET ; R. PICHOR.** Coatings for High Temperature Application. Applied Science Publishers, 1983, 33-78 [0006]
- **D. G. TEER.** Coatings for High Temperature Application. Applied Science Publishers, 1983, 78-120 [0006]