



(11) **EP 1 995 344 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.11.2008 Patentblatt 2008/48

(51) Int Cl.:
C23C 4/18 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07109007.0**

(22) Anmeldetag: **25.05.2007**

(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 MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK RS

(71) Anmelder: **InnCoa GmbH**
51766 Engelskirchen (DE)

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

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

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

(54) **Spritzschichten mit Diffusionsnachbehandlung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrats durch Bildung einer Diffusionsschicht, einen so erhaltenen Werkstoff, dessen Verwendung und ein Erzeugnis, umfassend den erfindungsgemäßen Werkstoff.

EP 1 995 344 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung eines Substrats durch Bildung einer Diffusionsschicht, einen so erhaltenen Werkstoff, dessen Verwendung und ein Erzeugnis, umfassend den erfindungsgemäßen Werkstoff.

[0002] Beschichtungen sind in allen technischen Bereichen unerlässlich. Durch sie können funktionelle Verbesserungen erzielt oder die Lebensdauer von Werkstücken und Bauteilen erhöht werden. Sie dienen dem Verschleißschutz, Titanfeuerschutz, der Wärmedämmung, dem Korrosions- bzw. Oxidationsschutz, als Anstreich- und Dichtungsbeläge, dem Erosionsschutz und als Maßkorrekturschichten. Aus diesem Grund sind beispielsweise 50 % aller Bauteile in der Luftfahrt beschichtet. Im Wesentlichen kommen Schichten bzw. beschichtete Bauteile gegen Verschleiß, Korrosion, Heißgaskorrosion und -oxidation, Titanfeuer sowie Schichten bzw. beschichtete Bauteile zur Minimierung des Spaltes zwischen Rotor und Stator und zur Wärmedämmung zum Einsatz.

[0003] Zwischen den Schichten, ihren Funktionen, den Werkstoffen und den Betriebsbedingungen besteht ein enger Zusammenhang. Keine der Einflussgrößen kann dabei für sich allein, sondern muss immer im Verbund mit allen Parametern betrachtet werden. Die Entwicklung von Schichten ist deshalb häufig empirisch, benötigt erfahrenes Personal und gute Kenntnis der Funktion und Anforderungen an das zu beschichtende Teil. Häufig ändern sich die Anforderung im Laufe der Zeit, so dass eine Überarbeitung oder Veränderung der Schichtsysteme oder Verfahren erforderlich wird.

[0004] 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, gefolgt von einem weiteren Schritt der Wärmebehandlung.

[0005] 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 und 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.

[0006] Bei der Interdiffusion, also der Diffusion der Elemente zwischen einzelnen Schichten oder zwischen der unmittelbar auf dem Substrat aufgetragenen Schicht und dem Substrat, kommt es, wenn die Beweglichkeit der Atome der verschiedenen Phasen unterschiedlich ist, wenn sich also die Diffusionskonstanten unterscheiden, nahe der Phasengrenze zu Löchern. Diese sogenannten Kirkendall-Poren beeinflussen zusammen mit den Volumenänderungen die Stabilität von Metallverbindungsstellen. Dies führt zu einer Verschlechterung oder dem kompletten Versagen des Schutzwirkung der Schicht.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten bereitzustellen, das eine großflächige Auftragung, die beispielsweise für Industrieanlagen benötigt wird, gewährleistet und bei der die Bildung von Kirkendall-Porensäumen weitgehend vermieden werden.

[0008] Weiterhin sollen Werkstücke mit komplexen Topographien und Geometrien beschichtet werden können, ohne dass der sogenannte Hundeknocheneffekt (überhöhter Schichtaufbau vor allem im Kanten-/Eckenbereich), der insbesondere bei galvanischen Beschichtungen Probleme bereitet, auftritt.

[0009] Weitere Aufgaben waren die Zurverfügungstellung von Werkstoffen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden und ihre Verwendung sowie von Werkstücken und Bauteilen, die die Werkstoffe umfassen.

[0010] Auf die in den Unteransprüchen wiedergegebenen bevorzugten Ausgestaltungen der Erfindung wird ausdrücklich Bezug genommen.

[0011] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Modifizierung eines Substrats durch Bildung einer Diffusionsschicht, umfasst die folgenden Schritte:

- a) Aufbringen einer oder mehrerer auf dem Substrat angeordneten metallischen Schicht(en), wobei mindestens eine dieser metallischen Schichten mittels eines Spritzverfahrens konturnah oder mittels Shape-Deposition-Manufacturing aufgebracht ist und
- b) Diffusionswärmebehandlung des mit der mindestens einen metallischen Schicht beschichteten Substrats für einen Zeitraum von länger als zwei Stunden unter Ausbildung einer Diffusionsschicht.

[0012] Die Diffusionswärmebehandlung gemäß der Erfindung ist eine thermische Behandlung, bei der es zur Interdiffusion, also der Diffusion der Elemente der einzelnen Schichten untereinander sowie der substratnahen Schichten und dem Substrat kommt, wodurch eine Diffusionsschicht gebildet wird, die sowohl Elemente des Substrats als auch Elemente der Beschichtung aufweist. Die Diffusionsschicht ist durch den Zustand definiert, der sich, durch das erfindungsgemäße Verfahren bedingt, durch die mit dem Verfahren verbundene Interdiffusion einstellt.

[0013] Durch die Interdiffusion erfolgt ein Legieren der Elemente aus den einzelnen Schichten und dem metallischen Substrat. Bei der Diffusionsschicht handelt es sich um ein oder mehrere Mischkristallschichten und/oder ein oder mehrere intermetallische Phasen.

[0014] Die Diffusionsschicht kann einen Gradientenschichtaufbau aufweisen, bei dem sich die Zusammensetzung entlang einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Achse kontinuierlich verändert. Alternativ kann die Diffusionsschicht eine homogene Elementverteilung aufweisen. Die Diffusionsschicht kann lediglich einen Randbereich des Werkstoffs bilden oder alternativ den gesamten Werkstoff umfassen.

[0015] Mittels Spritzverfahren ist - im Gegensatz zum Packverfahren, MOCVD-, galvanischen Verfahren und anderen üblichen Verfahren - das Aufbringen von Mischschichten, d. h. von Schichten, die mehr als ein Metall enthalten, möglich. Hierdurch ist bei Aufbringung einer Mischschicht lediglich eine kurze Diffusionszeit erforderlich, während bei Anwendung des Packverfahrens, MOCVD- oder galvanischen Verfahrens, mittels derer Schichten aufgetragen werden, die lediglich ein Metall enthalten, eine deutlich längere Diffusionszeit notwendig ist. Zudem können durch Spritzverfahren hohe Schichtdicken in kurzen Zeiten erhalten werden.

[0016] Beim Shape-Deposition-Manufacturing (SDM) lassen sich aus CAD-Modellen automatisiert über roboterarmgestützte Spritzsysteme Schichten auftragen und nachträglich über 5-Achsen-CNC-Fräsen in die gewünschte Endform bringen, d. h. nach der Aufbringung einer Beschichtung wird diese mechanisch auf Maß nach Zeichnung bzw. CAD-Daten durch Schleifen, Läppen, Polieren, Bohren, Drehen, Fräsen, im besten Fall CNC gestützt, nachbearbeitet. Bisher ist das Verfahren zum Aufbau komplexer Baugruppen im Rapid Prototyping-Bereich bekannt und wird dort eingesetzt.

[0017] In der Erfindung geeignete Spritzverfahren sind das thermische Spritzen und das Kaltgasspritzen, wobei das Kaltgasspritzen besonders bevorzugt ist. Mit Hilfe des Kaltgasspritzens können auch Metallschichten gespritzt werden, die mit anderen Spritzverfahren nur erschwert aufgebracht werden können, da es unter den Bedingungen verstärkt zur Oxidation der aufzutragenden Metalle kommt. Das Kaltgasspritzen ist daher besonders bevorzugt bei der Auftragung duktiler Metalle, bei denen eine Oxidation besonders unerwünscht ist. Zudem verschlechtert eine Oxidation die Haftung der aufgetragenen Schicht an das Substrat. Besonders geeignet ist das Kaltgasspritzen bei der Auftragung von Kupfer, beispielsweise auf CPU-Wärmeleitblechen. Ebenso geeignet ist die Auftragung von Aluminium durch Kaltgasspritzen, das bei einer Temperatur von 200 bis 500°C durchgeführt wird.

[0018] Beim Kaltgasspritzen wird das Beschichtungsmaterial in Pulverform mit sehr hoher Geschwindigkeit bei Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes auf das Substrat aufgebracht. Dazu wird ein auf nur wenige hundert °C aufgeheiztes Prozessgas auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und anschließend werden die Pulverpartikel in den Gasstrahl injiziert. Die injizierten Spritzpartikel werden dabei auf eine so hohe Geschwindigkeit beschleunigt, dass sie im Gegensatz zu anderen thermischen Spritzverfahren auch ohne vorangehendes An- oder Aufschmelzen beim Aufprall auf das Substrat eine dichte und fest haftende Schicht bilden. Die kinetische Energie zum Zeitpunkt des Aufpralls reicht für ein vollständiges Aufschmelzen der Partikel nicht aus.

[0019] Das thermische Spritzen schließt Flammsspritzen (vor allem das Drahtflammspritzen, Pulverflammspritzen), Lichtbogenspritzen, Laserspritzen, Detonationsspritzen (auch Flammshockspritzen genannt), Plasmaspritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ein.

[0020] Beim Drahtflammspritzen wird der drahtförmige Spritzzusatz mit einer Brenngas-Sauerstoff-Flamme geschmolzen und durch das Verbrennungsgas allein auf die Bauteiloberfläche gespritzt. Beim Pulverflammspritzen wird mit pulverförmigen Spritzzusätzen gearbeitet.

[0021] Beim Lichtbogenspritzen wird ein Draht- oder Fülldraht-Spritzzusatz in einem elektrischen Lichtbogen geschmolzen und durch ein Zerstäubergas (Luft) auf die Bauteiloberfläche geschleudert. Der elektrische Lichtbogen wird zwischen den beiden Drahtenden durch Anlegen einer Spannung und Kontaktzündung erzeugt.

[0022] Das Flammshockspritzen benutzt die Energie, die durch gesteuerte Detonationen aus Sauerstoff- und Gasgemischungen freigesetzt wird, um Pulverpartikel zu erhitzen und zu beschleunigen.

[0023] Beim Plasmaspritzen wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial mit Hilfe eines Trägergases in einen energiereichen Plasmastrahl eingebracht, das durch die hohe Plasmatemperatur aufgeschmolzen wird. Der Plasmagastrom reißt die Pulverteilchen mit und schleudert sie auf das zu beschichtende Substrat.

[0024] In einer besonderen Ausführungsform wird das Beschichtungsmaterial nicht mittels Plasmaspritzen aufgetragen.

[0025] Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF - High Velocity Oxy Fuel) wird der pulverförmige Spritzwerkstoff gleichmäßig angeschmolzen und mit sehr hoher kinetischer Energie auf die zu beschichtende Oberfläche geschossen. Trägergas ist oft Stickstoff. Die Abflachung der Spritzpartikel beim Aufschlag führt zu feinkörnigen Schichten mit geringer Porosität, die lediglich geringe innere Restspannungen und hohe Haftzugfestigkeiten aufweisen, wodurch

Schichten mit sehr großer Dicke gespritzt werden können. Wegen der verglichen mit anderen thermischen Spritzverfahren geringen Partikeltemperatur sind die Schichten nahezu homogen und weisen einen sehr niedrigen Oxidgehalt auf.
[0026] Bevorzugt werden alle aufgetragenen Schichten gespritzt und/oder mittels Shape-Deposition-Manufacturing aufgebracht.

[0027] Werden zur Bildung der Diffusionsschicht mehr als eine metallische Schicht auf dem Substrat aufgetragen, wird im Folgenden die zuletzt aufgetragene metallische Schicht als äußere Schicht bezeichnet. Die weiteren metallischen Schichten werden als Zwischenschichten bezeichnet, wobei die zuerst, d. h. unmittelbar auf dem Substrat aufgetragene metallische Schicht als erste Zwischenschicht bezeichnet werden kann.

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform werden eine, zwei, drei, vier oder mehr als vier Zwischenschichten aufgetragen. In einer anderen Ausführungsform wird keine Zwischenschicht aufgetragen.

[0029] 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 Schichtzusammensetzung kann weitgehend oder völlig substratunabhängig eingestellt 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.

[0030] Bevorzugt ist die mindestens eine mittels eines Spritzverfahrens konturnah oder mittels Shape-Deposition-Manufacturing aufgebraachte metallische Schicht die äußere Schicht.

[0031] In einer Ausgestaltung der Erfindung werden alle Schichten mittels eines Spritzverfahrens aufgetragen.

[0032] In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung wird zusätzlich mindestens eine der aufgetragenen Schichten, bevorzugt eine Zwischenschicht, über ein kontinuierliches oder diskontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über eine physikalische Gasphasenabscheidung (englisch physical vapour deposition, kurz PVD), mittels ionischer Flüssigkeiten oder mittels metallorganische Gasphasenabscheidung (englisch metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) abgeschieden.

[0033] Ionische Flüssigkeiten sind nichtflüchtige Salze mit einem Schmelzpunkt unterhalb von 100°C. Im Rahmen der Erfindung geeignete ionische Flüssigkeiten sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Trihexyl (tetradecyl)-phosphoniumchlorid ((C6)3(C14)PCI), 1-Octadecyl-3-methylimidazoliumchlorid ((C18)MIMCI), Benzyltriethylammonium (C13H22NCl), 1-Heptyl-3-methylimidazoliumchlorid ((C7)MIMCI), 1-Hexyl-3-methylimidazoliumchlorid ((C6)MIMCI), 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid (BMIMCI) und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMIMCI).

[0034] Das PVD-Verfahren führt zu harten Funktionsschichten, bei denen in der Regel die sehr dünnen keramischen Überzüge direkt auf das Substrat aufgetragen werden. Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die optionale Herstellung der harten Funktionsschichten von der Aufbringung der weiterer metallischer Schichten 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 reinen 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.

[0035] Das MOCVD-Verfahren ist ein CVD-Verfahren (chemische Gasphasenabscheidung, englisch chemical vapor deposition) auf der Basis leicht flüchtiger metallorganischer Verbindungen. Unter leicht flüchtigen Metallverbindungen sind solche zu verstehen, die bei Normaldruck (101,325 kPa) einen Sublimations- oder Siedepunkt von 300°C oder weniger aufweisen. Geeignete Metallverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Metall-Alkylen, bevorzugt C₁-C₁₀-Alkyl, Metall-Carbonylen, Metall- π -Komplexen und Metallverbindungen, die mehrere dieser Strukturen gemischt aufweisen. Besonders bevorzugt sind Triethylaluminium (TEAL), Triisobutylaluminium (TIBAL), Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL), Chromhexacarbonyl und Nickeltetra-carbonyl.

[0036] Bevorzugt werden je nach Spritzverfahren und gewünschter Schichtdicke Partikelgrößen des Beschichtungsmaterials von 10 bis 50 μm verwendet. Erfindungsgemäß können dabei Schichtdicken von 0,02 bis 5 mm erreicht werden.

[0037] Die oben genannten Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und es kann insoweit auf den Stand der Technik verwiesen werden.

[0038] Auf Grund der hohen verfahrenstechnischen Freiheitsgrade des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Legierungs- und Gradientenschichten aus mehrlagigen Schichtsystemen herzustellen.

[0039] Die Abscheidung (a) der Metallschichten findet bevorzugt vor allem beim Kaltspritzen 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, Diffusionswärmebehandlung (b) in einem separaten Verfahrensschritt nachgestellt wird.

[0040] Die Trennung der Abscheidung (a) der Metallschichten von dem Diffusionsschritt, d. h. das sukzessive Durchführen von Beschichtung und Diffusionswärmebehandlung (b), ermöglicht es, die Diffusionsschicht ganz den Erforder-

nissen 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 Rücksicht nehmen zu müssen.

[0041] Das erfindungsgemäße Substrat ist vorzugsweise elektrisch leitfähig, besonders bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus metallischen Substraten und/oder metallisierten Substraten.

[0042] Die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung (b) wird in einer besonderen Ausführungsform bei einer Temperatur von 250°C bis 1600°C, bevorzugt bei 500°C bis 1400°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von 800°C bis 1300°C, besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 900°C bis 1200°C durchgeführt.

[0043] Ein einer bevorzugten Ausführungsform werden nach Durchführung der Schritte (a) und (b) die Schritte (a) und (b) nacheinander erneut ausgeführt.

[0044] Bevorzugt erfolgt die Diffusionswärmebehandlung (b) bei einem mehrstufigem Temperatur-Zeit-Regime im Bereich von 400 bis 1100°C.

[0045] Erfindungsgemäß kann die Diffusionswärmebehandlung so durchgeführt werden, dass das Gefüge des Substrats gezielt geändert wird, beispielsweise durch Austenitisieren.

[0046] In einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die Diffusionswärmebehandlung (b) bevorzugt für einen Zeitraum von 3 h oder länger bis 250 h, vorzugsweise von 4 h oder länger bis 16 h, besonders bevorzugt von 5 h oder länger bis 12 h.

[0047] In einer besonderen Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung (b) im offenen Ofen und/oder im Vakuum (z. B. im Induktionsofen) und/oder in Gegenwart von Prozessgasen und/oder anderen Medien.

[0048] Durch die separate nachgestellte Diffusionswärmebehandlung (b) besteht somit die Möglichkeit einer zusätzlichen Oberflächen- bzw. Substratmodifikation durch gezielten Einsatz von Prozessgasen oder anderen Medien. Dies bietet zum einen die Möglichkeit der gezielten Bildung von Deck- bzw. Funktionsschichten und zum anderen, dass durch eine erhöhte Spülrate eine beschleunigte Werkstoff-Abkühlung herbeigeführt werden kann, welche eine Härtung bzw. eine Einstellung des gewünschten Gefügezustandes des Werkstücks bzw. Bauteils ermöglicht.

[0049] Besonders im erfindungsgemäßen Verfahren als Prozessgase geeignet sind Argon, Wasserstoff, Stickstoff, stickstoffhaltige Gasen, kohlenstoffhaltige Gasen, borhaltige Gasen und deren Gemischen.

[0050] Das kohlenstoffhaltige Gas ist bevorzugt Methan, Ethan, Propan, Butan, Acetylen, Kohlenmonoxid oder ein Gemisch daraus.

[0051] Bevorzugt sind Gemische aus Methan mit Kohlenmonoxid und Acetylen.

[0052] 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. Bei kohlenstoffhaltigen Substraten kann ferner Kohlenstoff unter Bildung von Metall-Carbiden in die sich bildende Diffusionsschicht migrieren.

[0053] Bei der alternativen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Vakuum können organische Reste oder Sauerstoff entfernt werden.

[0054] In einer Ausgestaltung der Erfindung erfolgt die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung in Gegenwart eines Prozessgases und/oder es wird in einem weiteren Schritt (c) eine beschleunigte Abkühlung/Abschreckung in Gegenwart von Prozessgasen, wie oben genannt, und/oder anderen Medien durchgeführt. Bevorzugt werden die oben genannten Prozessgase und/oder anderen Medien verwendet. Eine gesteuerte, vorzugsweise beschleunigte Abkühlung des beschichteten Substrats kann ebenfalls in Gegenwart von flüssigen Medien wie Öl, Wasser, Salzbadern, flüssigen Gasen oder geschmolzenem Blei durchgeführt werden. Durch diesen, in der Regel den oben beschriebenen Verfahrensschritten nachfolgenden Schritt der beschleunigten Abkühlung/des Abschreckens lassen sich die mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Härte und Zähigkeit des beschichteten Substrats gezielt einstellen.

[0055] Bevorzugt besteht das Substrat, insbesondere das metallische Substrat oder die Metallisierung des Substrats aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, Stahlguss, 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.

[0056] In einer bevorzugten Ausführungsform sind Eisenbasiswerkstoffe, wie un-, niedrig- oder hochlegierter Stahl, Gusseisen, Stahlguss, und/oder Nickelbasisstoffe, wie reines Ni oder Ni-Basislegierungen, als Substrat bevorzugt.

[0057] Die mindestens eine aufgebrauchte metallische Schicht besteht vorzugsweise aus reinem Al, Ti, Si, Y, Hf, Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu, Ta oder einer ein- oder mehrphasigen Legierung oder Mischung dieser Metalle als Hauptbestandteil, welche gegebenenfalls zusätzlich P und/oder B und/oder N und/oder C enthält.

[0058] Bevorzugt besteht die mindestens eine Schicht aus mehr als einem Element, wodurch wegen der innigen Vermengung der Elemente innerhalb der aufgetragenen Schicht eine relativ kürzere Zeit für die Diffusionswärmebehandlung erforderlich ist, als wenn die gleichen Elemente nacheinander in unterschiedlichen Schichten aufgetragen würden.

[0059] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besteht die äußere Schicht aus Al, Ti, Si, Y, Hf, Ni, Co, Mn,

Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu oder Mischungen daraus sowie gegebenenfalls zusätzlich P und/oder B und/oder N und/oder C. Besonders bevorzugt besteht die äußere Schicht aus einem Material, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus reinem Al, AlNi-Legierungen, Cr, AlCr-Legierung, TiAl-Legierung, NiAlTi-Legierung.

[0060] Die Zwischenschicht(en), falls vorhanden, besteht/bestehen vorzugsweise 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. Besonders bevorzugt besteht die zuletzt aufgebrachte Zwischenschicht aus Nickel, d. h. die äußere Schicht wird direkt auf eine Ni-Schicht aufgebracht.

[0061] In einer anderen Ausführungsform enthält bevorzugt keine der aufgetragenen Schichten Elementkombinationen ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus NiCr, NiCrB, NiCrBSi, NiCrP, FeCrC, FeCrB und Gemische daraus, allein oder im Gemisch mit WC. In einer weiteren Ausführungsform sind die Elemente Nickel und/oder Chrom und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Silizium und/oder Kupfer und/oder Eisen und/oder Wolfram in keiner der aufgetragenen Schichten enthalten.

[0062] Bevorzugt besteht die aufgetragene Schicht nicht aus Lot.

[0063] In einer weiteren Ausführungsform werden bevorzugt Mischschichten aus NiAl und/oder NiAlCr und/oder AlCr und/oder TiAl und/oder NiAlTi oder Rein-Aluminium- oder Rein-Chromschichten auf das Substrat aufgetragen, wobei das Substrat bevorzugt mit einer Nickelschicht beschichtet ist.

[0064] In einer Ausgestaltung der Erfindung enthält die erfindungsgemäße gebildete Diffusionsschicht neben den Elementen der äußeren Schicht als Legierungsbestandteile mindestens ein Element der, falls vorhanden, mindestens einen Zwischenschicht sowie gegebenenfalls des Substratmetalls.

[0065] Die bevorzugte Schichtdicke einer Zwischenschicht und/oder der äußeren Schicht beträgt 0,1 μm bis 2 mm, vorzugsweise von 1 μm bis 100 μm , besonders bevorzugt von 2 μm bis 50 μm . In einer Ausgestaltung beträgt die Schichtdicke der äußeren Schicht und der Zwischenschichten variabel je 10-500 μm .

[0066] Die erfindungsgemäße gebildete Diffusionsschicht weist vorzugsweise eine Schichtdicke von 0,2 μm bis 4 mm, vorzugsweise von 2 μm bis 800 μm , besonders bevorzugt von 4 μm bis 250 μm auf.

[0067] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Substrate mit komplexen Topographien ziel- und passgenau beschichten. Bevorzugt durch die Kombination von Materialauftrag und Materialabtrag, beispielsweise durch CAD-Fräsen, erfolgt eine konturgetreue Beschichtung des Substrats. Der sogenannte Hundeknocheneffekt (überhöhter Schichtaufbau vor allem im Kanten-/Eckenbereich), der insbesondere bei galvanischen Beschichtungen auftritt, wird vermieden.

[0068] Das erfindungsgemäße Verfahren ist gleichfalls zur Beschichtung von großflächigen Substraten, die beispielsweise für Industrieanlagen benötigt werden, geeignet.

[0069] Aufgrund der Variabilität der Prozessführung in dem erfindungsgemäßen Verfahren sind die jeweils geforderten Oberflächeneigenschaften des herzustellenden Werkstoffs, beispielsweise die Härte, beliebig einstellbar. Kirkendall-Porensäume dagegen können weitgehend vermieden werden.

[0070] Durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Werkstoffe zeichnen sich durch die Abwesenheit von Rissbildung und/oder Kirkendall-Poren aus.

[0071] Darüber hinaus ist es möglich, durch Prozessgase eine gezielte Modifikation der Diffusionsschicht zu bewirken, und diese so auf dem Substrat zu verankern, dass nicht mit einer Delamination zu rechnen ist. Ferner ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren, den gewünschten Gefügestand durch gezielte Temperaturführung während des Prozesses einzustellen, z.B. Austenitisieren.

[0072] Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Werkstoff 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 verwendet.

[0073] Erzeugnisse, umfassend den erfindungsgemäßen Werkstoff schließen Halbzeuge, Werkstücke, Form- und Bauteile ein.

[0074] Erfindungsgemäße Erzeugnisse finden vorzugsweise Anwendung im allgemeinen Maschinenbau, der Bau- und Fahrzeugbauindustrie, in der Luftfahrt, z. B. in Dichtungssystemen oder als oxidationsbeständige Anstreifdichtung, im Abgasbereich von Automotivanwendung, z. B. als Hitzeschutzblech, in der Petrochemie sowie in der chemischen und allgemeinen Industrie.

[0075] Konkrete Beispiele für erfindungsgemäße Erzeugnisse 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.

[0076] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele

[0077] Die nachfolgend beschriebenen Beispiele 1 bis 7 wurden in handelsüblichen, auf dem Gebiet der Erfindung gebräuchlichen Vorrichtungen durchgeführt.

[0078] Bei der Durchführung der Beispiele 1 bis 6 wurde zunächst jeweils eine 50 µm dicke Nickelschicht auf ein Substrat aufgetragen. Anschließend wurde eine 50 µm äußere Schicht aufgetragen. Die Zusammensetzung der äußeren Schicht ist der Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6
äußere Schicht (Dicke, Metall [Gewichtsverhältnis])	50 µm Al	50 µm AlNi [30 Gew.-%/ 70 Gew.-%]	50 µm Cr	50 µm AlCr [30 Gew.-%/ 70 Gew.-%]	50 µm TiAl [60 Gew.-%/ 40 Gew.-%]	50 µm NiAlTi [60 Gew.-%/ 15 Gew.-%/ 25 Gew.-%]
Zwischenschicht (Dicke, Metall)	50 µm Ni	50 µm Ni	50 µm Ni	50 µm Ni	50 µm Ni	50 µm Ni

Beispiel 1:

[0079] Auf einen Werkstoff St37 wird mittels Kaltspritzverfahren ein Ni-Al-Schichtaufbau aufgebracht. Durch die nachfolgende Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1000°C über 5 bis 8 Stunden wird eine NiAl-Diffusionsschicht an der Oberfläche erzeugt.

[0080] 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 2:

[0081] Auf einen Werkstoff St37 wird mittels Kaltspritzverfahren ein Ni-Al-Schichtaufbau aufgebracht. Durch die nachfolgende Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1000°C über 2 bis 5 Stunden wird eine NiAl-Diffusionsschicht an der Oberfläche erzeugt. Die Behandlungszeit ist kürzer als im Beispiel 1, da hier nur eine Verankerung der Ni und NiAl-Schicht auf der Unterlage und gegenseitig erfolgen muss.

[0082] 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 3:

[0083] Auf einen mit 50 µm im Kaltgasspritzverfahren vernickelten Warmarbeitsstahl (Werkstoffnummer 1.2344) wurde im Kaltgasspritzverfahren eine 50 µm dicke Chromschicht aufgebracht. Durch eine nachfolgende 8 bis 12 Stunden dauernde Wärmebehandlung bei 900 bis 1150°C unter stickstoff- und sauerstoff-freiem Argon als Schutzgas, die hier zusätzlich eine Härtung des Substrats durch gezieltes Austenitisieren und anschließendes schnelles Abkühlen durch Einblasen von Argon ermöglicht, bildet sich eine Chrom-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 2000 HV 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 Nickel-Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen.

Beispiel 4:

[0084] Auf einen Werkstoff St37 wird mittels Kaltspritzverfahren ein Ni-AlCr-Schichtaufbau aufgebracht und nachfolgend einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1150°C über 2 bis 5 Stunden unterzogen.

[0085] An der Oberfläche bildet sich 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 Co-Abscheidung von Aluminium

und Chrom über Pack- bzw. CVD-Verfahren nicht eingesetzt. Durch die nickelreiche Schicht, die über dem Substrat verbleibt, wird die Stabilität des Schichtaufbaus bei thermischer Auslagerung gewährleistet und außerdem die Bildung von Kirkendall-Poren vermieden.

5 Beispiel 5:

[0086] Auf einen Werkstoff St37 wird mittels Kaltspritzverfahren ein Ni-TiAl-Schichtaufbau aufgebracht und nachfolgend einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1150°C über 2 bis 5 Stunden unterzogen.

10 **[0087]** An der Oberfläche bildet sich so ein ternärer Legierungsaufbau aus Ti, Al und Ni. Diese Ti-Al-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.

Beispiel 6:

15 **[0088]** Auf einen Werkstoff St37 wird mittels Kaltspritzverfahren ein Ni-NiTiAl-Schichtaufbau aufgebracht und nachfolgend einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1150°C über 2 bis 5 Stunden unterzogen. Die Behandlungszeit ist kürzer ist als bei Bsp.5, da nur eine Verankerung der Ni und NiTiAl-Schicht auf der Unterlage und gegenseitig erfolgen muss.

20 **[0089]** An der Oberfläche bildet sich so ein ternärer Legierungsaufbau aus Ti, Al und Ni. Diese Ti-Al-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.

25 Beispiel 7:

[0090] Auf ein Substrat mit komplex geformter Geometrie, und zwar einer Gießwerkzeugoberfläche, bei der die Maße die durch Schichtauftrag aufgebracht werden vorgehalten sind, wurde mittels Shape Deposition Manufacturing (SDM) computergestützt zunächst eine mehr als 50 µm starke Ni Schicht aufgespritzt und anschließend computergestützt über
30 Fräs-, Dreh- und Polierprozesse auf 50 µm Endmaß gebracht. Darauf wurde mittels SDM-Verfahren eine mehr als 50 µm dicke Cr-Schicht aufgespritzt und anschließend wieder wie oben beschrieben auf Endmaß gebracht. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung über 7 Stunden bei 750° bis 1250°C unter stickstoff- und sauerstoff-freiem Argon als Schutzgas, die hier zusätzlich eine Härtung des Substrats durch gezieltes Austenitisieren und anschließendes schnelles
35 Abkühlen durch Einblasen von Argon ermöglicht, bildete sich eine Chrom-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 2000 HV 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 Inchromier-
40 schichten ohne Ni-Zwischenschicht, die deutlich normale Rissverläufe zur Oberfläche zeigen.

Beispiel 8:

[0091] Auf einem Ferrit-Substrat wird mittels Kaltspritzverfahren zunächst eine Ni-Schicht und anschließend eine AlCr-Mischschicht aufgebracht, d. h. eine Aluminium-Matrix, in der Chrom eingebettet ist. Nachfolgend wurde das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 600-1200°C über 10 bis 15 Stunden unterzogen.

[0092] Der erhaltene Schichtaufbau ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Vergleichsbeispiel:

50 **[0093]** Auf einem Ferrit-Substrat wird zunächst galvanisch eine Ni-Schicht aufgetragen. Darauf folgend wird in einem ersten Packschritt im Temperaturbereich von 900°C - 1200°C eine Chromschicht, anschließend in einem zweiten Packschritt bei einer Temperatur von 600°C - 1200°C eine Al-Schicht aufgebracht. Eine Wärmebehandlung erfolgt gleichzeitig mit der Aufbringung der Cr- und der Al-Schicht über 10 bis 15 Stunden.

55 **[0094]** Der erhaltene Schichtaufbau ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

	Beispiel 8 (erfindungsgemäß)	Vergleichsbeispiel
5	Substrat	Ferrit
	Schichtaufbau	Ni CrAl (Kaltgasspritzen)
	Wärmebehandlung	Nachgeschaltet 10 - 15 Stunden
10	Multilayeraufbau von außen nach innen	CrAl(Ni) NiAl NiFe Substrat
15	Eigenschaften des hergestellten Werkstoffs	kontinuierlicher Härteverlauf, wobei die Härte zum Substrat hin abfällt
20		sehr gute Oxidationsbeständigkeit und Sulfidierungsbeständigkeit
		sehr harte CrC-Zwischenschicht mit 2000HV Härte, die zu hohen Härtesprüngen in der Beschichtung führt, diese können sich negativ auf Haftfestigkeit und Verschleißfestigkeit auswirken

Patentansprüche

- 25 1. Verfahren zur Modifizierung eines Substrats durch Bildung einer Diffusionsschicht, umfassend die folgende Schritte:
 - a) Aufbringen einer oder mehrerer auf dem Substrat angeordneten metallischen Schicht(en), wobei mindestens eine dieser metallischen Schichten mittels eines Spritzverfahrens konturnah oder mittels Shape-Deposition-Manufacturing aufgebracht ist und
 - 30 b) Diffusionswärmebehandlung des mit der mindestens einen metallischen Schicht beschichteten Substrats für einen Zeitraum von länger als zwei Stunden unter Ausbildung einer Diffusionsschicht.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat elektrisch leitfähig ist, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus metallischen Substraten und/oder metallisierten Substraten.
- 40 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung (b) bei einer Temperatur von 250°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 wird.
- 45 4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schritte (a) und (b) nacheinander erneut ausgeführt werden.
- 50 5. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionswärmebehandlung (b) für einen Zeitraum von 3 h oder länger bis 250 h, vorzugsweise von 4 h oder länger bis 16 h, besonders bevorzugt von 5 h oder länger bis 12 h erfolgt.
- 55 6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung im offenen Ofen, im Vakuum und/oder in Gegenwart von Prozessgasen und/oder 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 Diffusionsschicht zusätzlich

EP 1 995 344 A1

Carbide und/oder Nitride und/oder Carbonitride und/oder Boride enthält.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nachfolgende Diffusionswärmebehandlung (b) in Gegenwart eines Prozessgases erfolgt und/oder in einem weiteren Schritt (c) eine beschleunigte Abkühlung in Gegenwart von Prozessgasen und/oder anderen Medien zur gezielten Einstellung der Eigenschaften des Substrats, insbesondere zur Einstellung der Härte und Zähigkeit des Substrats, durchgeführt wird, wobei die Prozessgase ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Argon, Wasserstoff, Stickstoff, stickstoffhaltigen Gasen, kohlenstoffhaltigen Gasen und borhaltigen Gasen oder deren Gemischen.
 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, Stahlguss, 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 Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat aus un-, niedrig- oder hochlegiertem Stahl, Gusseisen, Stahlguss, reinem Ni oder einer Ni-Basislegierung besteht.
 13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine aufgebrauchte metallische Schicht besteht aus reinem Al, Ti, Si, Y, Hf, Ni, Co, Mn, Cr, W, Mo, Pt, Pd, Ir, Rh, Re, Au, Ag, Cu, Ta oder einer ein- oder mehrphasigen Legierung oder Mischung dieser Metalle als Hauptbestandteil, welche gegebenenfalls zusätzlich P und/oder B und/oder N und/oder C enthält.
 14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zuletzt aufgebrauchte metallische Schicht aus einem Material besteht, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus reinem Al, AlNi-Legierungen, Cr, AlCr-Legierung, TiAl-Legierung, NiAlTi-Legierung.
 15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die zuletzt aufgebrauchte metallische Schicht direkt auf eine zuvor aufgebrauchte Ni-Schicht aufgebracht wird.
 16. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich eine der aufgetragenen metallischen Schichten über ein kontinuierliches oder diskontinuierliches chemisches oder galvanisches Verfahren, über eine physikalische Gasphasenabscheidung, mittels ionischer Flüssigkeiten oder mittels metallorganische Gasphasenabscheidung abgeschieden wird.
 17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionsschicht neben den Elementen der zuletzt aufgetragenen metallischen Schicht als Legierungsbestandteile mindestens ein Element der, falls vorhanden, mindestens einen weiteren metallischen Schicht sowie gegebenenfalls des Substratmetalls enthält.
 18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Diffusionsschicht eine Schichtdicke von 0,2 μm bis 4 mm, vorzugsweise von 2 μm bis 800 μm , besonders bevorzugt von 4 μm bis 250 μm aufweist.
 19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** Spritzverfahren ausgewählt ist aus thermische Spritzverfahren, bevorzugt Flamspritzen, Lichtbogenspritzen, Detonationsspritzen, Laserspritzen, Plasmaspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen, sowie Kaltgasspritzen.
 20. Werkstoff, erhältlich durch das Verfahren, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 definiert.
 21. Verwendung des Werkstoff gemäß Anspruch 20 als Oxidationsschutz, Zunderschutz, Heißgas-Korrosionsschutz, zum Schutz gegen Metalldusting, 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.
 22. Erzeugnis, umfassend den Werkstoff gemäß Anspruch 20.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 0 911 422 A (GEN ELECTRIC [US]) 28. April 1999 (1999-04-28) * Ansprüche 1-3,6-10 * -----	1-7, 10-14, 17-22	INV. C23C4/18
X	WO 01/27344 A (MCDERMOTT TECHNOLOGY INC [US]) 19. April 2001 (2001-04-19) * Seite 9, Zeile 17 - Zeile 25 * * Ansprüche 1-7 * -----	1-7, 10-14, 17-22	
X	WO 2007/021091 A (KO KYUNG-HYUN [KR]; LEE HA-YONG [KR]) 22. Februar 2007 (2007-02-22) * Seite 4, Absatz 32 - Seite 5, Absatz 35 * * Seite 8, Absatz 50 * * Seite 9, Absatz 54 - Absatz 55; Beispiele 1-3 * * Seite 11, Absatz 81 - Seite 12, Absatz 84; Ansprüche 1,5-7 * -----	1-7, 10-14, 17-22	
X	EP 1 398 394 A (HOWMET RES CORP [US]) 17. März 2004 (2004-03-17) * Seite 4, Spalte 6, Absatz 26 - Seite 5, Spalte 7, Absatz 27; Ansprüche 1,8 * -----	1-7, 10-14, 17-22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
X	GB 1 174 483 A (UNITED AIRCRAFT CORP [US]) 17. Dezember 1969 (1969-12-17) * Seite 5, Zeile 104 - Zeile 124 * * Seite 6, Zeile 121 - Seite 7, Zeile 18; Ansprüche 1,9,10 * ----- -/--	1-7, 10-14, 16-22	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
1	Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 17. Oktober 2007	Prüfer Elsen, Daniel
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	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 28 30 851 A1 (FIAT SPA) 18. Januar 1979 (1979-01-18) * Seite 4, Zeile 1 - Zeile 22; Ansprüche 1-3,12-14 *	1-7, 10-14, 17-22	
X	GB 1 018 628 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 26. Januar 1966 (1966-01-26) * Seite 2, Zeile 68 - Zeile 93 * * Ansprüche 1-8; Beispiele 1-3 *	1-7, 10-22	
A	DE 102 24 319 A1 (BENTELER AUTOMOBILTECHNIK GMBH [DE]) 18. Dezember 2003 (2003-12-18) * Spalte 2, Absatz 12 - Absatz 13 * * Spalte 4, Absatz 22 - Absatz 23; Ansprüche 1-7 *	1-22	
A	DE 34 07 293 A1 (HOCHTEMPERATUR REAKTORBAU GMBH [DE]) 5. September 1985 (1985-09-05) * Seite 4, Absatz 4; Ansprüche 1-4 *	1-12, 17-22	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	JP 56 077374 A (HITACHI LTD) 25. Juni 1981 (1981-06-25) * Zusammenfassung *	1,6,7,9, 10,13, 14,20-22	
A	JP 56 062958 A (ART METAL MFG) 29. Mai 1981 (1981-05-29) * Zusammenfassung *	1,6,7,9, 10,13, 14,18-22	
A	JP 09 025557 A (KUBOTA KK) 28. Januar 1997 (1997-01-28) * Zusammenfassung *	1,6, 11-14, 18-22	
	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. Oktober 2007	Prüfer Elsen, Daniel
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	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	JP 62 151580 A (KAWASAKI STEEL CO) 6. Juli 1987 (1987-07-06) * Zusammenfassung * -----	1,6,11, 13,14, 18-22	
A	US 4 655 852 A (RALLIS ANTHONY T [US]) 7. April 1987 (1987-04-07) * Spalte 4, Zeile 60 - Zeile 63; Ansprüche 1,3; Beispiel 1 * -----	1,6,7, 10-14, 18-22	
A	EP 1 077 271 A (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 21. Februar 2001 (2001-02-21) * Seite 4, Absatz 27 - Seite 5, Absatz 31; Ansprüche 1-10; Beispiel 1 * -----	1,6,7, 9-13, 17-22	
A	EP 0 434 580 A (HOWMET CORP [US]) 26. Juni 1991 (1991-06-26) * Ansprüche 1,4,6,7 * -----	1,6,7, 11,12, 18-22	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		17. Oktober 2007	Elsen, Daniel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 07 10 9007

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0911422	A	28-04-1999	JP 3579267 B2	20-10-2004
			JP 11229161 A	24-08-1999
			US 6096381 A	01-08-2000

WO 0127344	A	19-04-2001	AU 4606001 A	23-04-2001
			CN 1378606 A	06-11-2002
			CN 1598038 A	23-03-2005
			TW 476810 B	21-02-2002
			US 6302975 B1	16-10-2001

WO 2007021091	A	22-02-2007	KEINE	

EP 1398394	A	17-03-2004	CA 2433613 A1	13-02-2004
			JP 2004076157 A	11-03-2004

GB 1174483	A	17-12-1969	FR 1602877 A	19-03-1971
			US 3477831 A	11-11-1969

DE 2830851	A1	18-01-1979	BE 868915 A1	03-11-1978
			FR 2397468 A1	09-02-1979
			GB 1602040 A	04-11-1981
			IT 1083665 B	25-05-1985
			JP 54019435 A	14-02-1979
			LU 79963 A1	12-12-1978
			NL 7806909 A	16-01-1979
			US 4241113 A	23-12-1980

GB 1018628	A	26-01-1966	CH 403440 A	30-11-1965
			NL 290516 A	

DE 10224319	A1	18-12-2003	KEINE	

DE 3407293	A1	05-09-1985	KEINE	

JP 56077374	A	25-06-1981	KEINE	

JP 56062958	A	29-05-1981	JP 1234556 C	17-10-1984
			JP 59009622 B	03-03-1984

JP 9025557	A	28-01-1997	JP 3121745 B2	09-01-2001

JP 62151580	A	06-07-1987	KEINE	

US 4655852	A	07-04-1987	KEINE	

EP 1077271	A	21-02-2001	KEINE	

EPO FORM P0461

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

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

EP 07 10 9007

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-10-2007

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0434580	A	CA	20-06-1991
		JP	02-08-1994
		US	07-06-1994

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

- WO 2005045102 A [0004]
- WO 2006013184 A [0005]