## EP 2 228 461 A1 (11)

### **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG** (12)

(43) Veröffentlichungstag: 15.09.2010 Patentblatt 2010/37

(21) Anmeldenummer: 09002778.0

(22) Anmeldetag: 26.02.2009

(51) Int Cl.:

C23C 4/06 (2006.01) C23C 4/12 (2006.01) F01D 25/00 (2006.01)

C23C 4/08 (2006.01) C23C 24/04 (2006.01)

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA RS

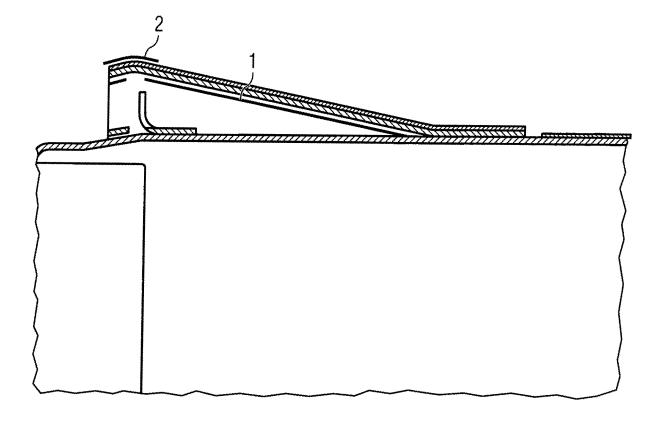
(71) Anmelder: Siemens Aktiengesellschaft 80333 München (DE)

(72) Erfinder:

- · Casu, Alessandro 47057 Duisburg (DE)
- · Stamm, Dr. Werner 45481 Mülheim an der Ruhr (DE)
- · Wörz. Ulrich 45481 Mulheim Ruhr (DE)
- · Van Kampen, Dr. Jaap 6042 AR Roermond (NL)

#### (54)Bauteilbeschichtung

Die Erfindung betrifft eine Bauteilbeschichtung (2), die Rheniumdiborid enthält, ein Bauteil (1) mit der Bauteilbeschichtung (2), Verfahren zur Herstellung der Bauteilbeschichtung (2) und die Verwendung der Bauteilbeschichtung (2) als Abrieb- und Verschleißschutzschicht.



## **Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft eine Bauteilbeschichtung, ein Bauteil mit der Bauteilbeschichtung, Verfahren zur Herstellung der Bauteilbeschichtung und die Verwendung der Bauteilbeschichtung als Abrieb- und Verschleißschutzschicht.

1

[0002] Bauteile, die hohen Belastungen ausgesetzt sind, werden häufig mit Schutzschichten versehen, um sie insbesondere vor Verschleiß schützen sollen. Derartige Bauteile kommen beispielsweise in Turbinen zum Einsatz, wo sie in einer chemisch aggressiven Atmosphäre bei hohen Temperaturen starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind.

**[0003]** Insbesondere dann, wenn zwei solche Bauteile eine Relativbewegung zueinander ausführen, kann reibender und hämmernder Verschleiß auftreten. Darüber hinaus kann es zu dem so genannten "Fretting" kommen, worunter man die gleichzeitige Abnutzung und Korrosion von Bauteilen versteht.

[0004] Um solche Beschädigungen zu vermeiden, werden bisher spezielle Verschleißschutzschichten bzw. -systeme auf Basis von Titannitrid oder Titancarbid auf die Bauteile aufgebracht. Derartige Verschleißschutzsysteme sind beispielsweise in der WO 2005/031038 A1 beschrieben. Allerdings kommt es auch bei diesen Systemen durch Reibverschleiß mit überlagerten Schwingungen oder durch eine hohe Temperaturbelastung zu Beschädigungen. Andere bekannte Verschleißschutzschichten auf Basis von Wolframcarbid-Chrom oder Chromcarbid-Nickel-Chrom weisen ebenfalls nicht die notwendige Temperaturbeständigkeit auf.

[0005] Eine weitere Gruppe von Bauteilbeschichtungen, die insbesondere beim Turbinenbau von Bedeutung haben, sind Abriebschichten, die als Einlaufschichten dienen. Sie werden auf die Oberfläche eines ruhenden Bauteils aufgebracht, um als Dichtung zwischen dem ruhenden und einem sich relativ zu diesem bewegenden Bauteil zu dienen, nachdem sich das bewegende Bauteil während des Betriebes der Turbine in Abriebschicht eingeschliffen hat. Derartige Abriebschichten sind beispielsweise in der EP 1 253 294 A2 beschrieben.

**[0006]** Die bekannten Abriebschichten weisen jedoch nicht die notwendige Belastbarkeit auf. So oxidieren die in vielen Fällen zum Einsatz kommenden Abriebschichten aus kubischem Bornitrid sehr schnell unter Heißgaseinfluss, was ihre Funktionalität und Lebensdauer negative beeinflusst.

**[0007]** Aufgabe der Erfindung war es daher, eine Bauteilbeschichtung bereit zu stellen, die thermischen, chemischen und mechanischen Belastungen, wie sie etwa in Turbinen auftreten, widersteht.

[0008] Überraschender Weise wurde gefunden, das Bauteilbeschichtungen, die Rheniumdiborid enthalten, diesen Anforderungen genügen. So weisen Bauteilbeschichtungen, die entweder aus Rheniumdiborid bestehen oder Rheniumdiboridpartikel enthalten eine hohe Temperaturbeständigkeit auf und sind darüber hinaus

chemisch wie mechanisch hoch widerstandsfähig. Dies ist unter anderem durch die sehr große Härte des Rheniumdiborids bedingt.

[0009] Wenn die Bauteilbeschichtung Rheniumdiboridpartikel enthält, können diese in einer duktilen Matrix eingebettet sein, wobei die duktile Matrix insbesondere aus MCrAlY bestehen kann. Beispielsweise kann als MCrAlY SC 2464 verwendet werden. Vorteilhafterweise kann der Anteil der Rheniumdiboridpartikel in der Bauteilbeschichtung kann 1 bis 70, bevorzugt 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 25 und insbesondere bevorzugt 6 bis 10 Gew.-% betragen. Die Bauteilbeschichtung kann 10 bis 500, bevorzugt 50 bis 400 und besonders bevorzugt 100 bis 300 μm dick sein.

[0010] Wenn die Bauteilbeschichtung aus Rheniumdiborid besteht, kann sie insbesondere 0,1 bis 600  $\mu$ m dick sein

**[0011]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung betrifft ein Bauteil, das die Bauteilbeschichtung aufweist. Bei dem Bauteil kann es sich bevorzugt um ein Turbinenbauteil, beispielsweise um eine Spring Clip handeln.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung einer Bauteilbeschichtung, bei der Rheniumdiboridpartikel in einer duktilen Matrix aus MCrAlY eingebettet sind. Zur Herstellung einer solchen Bauteilbeschichtung wird eine Mischung aus MCrAlY und Rheniumdiborid auf ein Bauteil aufgesprüht. Vorzugsweise kann die Mischung mittels HVOF oder Coldspray auf das Bauteil aufgesprüht werden.

**[0014]** Die Herstellung von Rheniumdiborid aus Rhenium und Bor ist beispielsweise allgemein in Hsiu-Ying Chung et al., Science 20. April 2007, Vol. 316, no. 5823, pp. 436-439 beschrieben.

[5015] Vorzugsweise kann die Schicht aus Rhenium und/oder die Schicht aus Bor auf das Bauteil aufgedampft oder aufgespritzt werden. Insbesondere kann dies mit Hilfe von HVOF und/oder Coldspray erfolgen.

[0016] Weitere Gegenstände der Erfindung sind schließlich die Verwendung der Bauteilbeschichtung als Abrieb- oder als Verschleißschutzschicht auf einem Bauteil. Bei dem Bauteil kann es sich insbesondere um ein Turbinenbauteil handeln.

**[0017]** Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert. Die einzige Figur der Zeichnung zeigt schematisch im Schnitt eine Spring Clip einer Turbinenschaufel.

15

20

30

35

40

[0018] Die Spring Clip 1 ist mit einer erfindungsgemäßen Bauteilbeschichtung 2 als Verschleißschutzschicht versehen. Die Bauteilbeschichtung 2 besteht aus Rheniumdiborid.

[0019] Die Spring Clip 1 dient dazu den Übergang von Basket und Transition der Turbinenschaufel mit möglichst wenig Leckage zu realisieren. Sie gewährleistet auch den nötigen axialen Freiheitsgrad, um dem Brenner der Turbine eine thermische Dehnung zu erlauben. Daher bewegt sie sich ständig relativ zum Transition und benötigt an der mit der Bauteilbeschichtung versehenen Kontaktfläche eine hohe Verschleißfestigkeit. Funktion und Aufbau einer Spring Clip sind beispielsweise in der US 2007/0012043 A1 beschrieben.

[0020] Um die Bauteilbeschichtung 2 auf der Spring Clip 1 aufzubringen, wird zunächst eine Schicht aus Rhenium auf der Spring Clip 1 mittels HVOF abgeschieden. Dann wird auf der Schicht aus Rhenium eine Schicht aus Bor aufgebracht. Dies kann wiederum durch HVOF erfolgen. Alternativ kann die Reihenfolge der Schichten auf der Spring Clip 1 auch vertauscht werden, d.h. zunächst kann die Borschicht und dann auf dieser die Rheniumschicht aufgebracht werden.

[0021] Die Spring Clip 1 mit der Rhenium- und der Borschicht wird dann im Vakuum bei einer Temperatur > 1000°C solange erhitzt, bis sich aus den beiden Schichten eine Schicht aus Rheniumdiborid gebildet hat. Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung hängen unter anderem von den Dicken der Rhenium- und der Borschicht ab und können im konkreten Fall leicht vom Fachmann experimentell mit Hilfe weniger Versuche ermittelt

[0022] Die so erhaltene Bauteilbeschichtung 2 aus Rheniumdiborid weist eine hohe Temperaturbeständigkeit auf und ist darüber hinaus chemisch widerstandsfähig. Vor allem ist sie auf Grund ihrer hohen Härte mechanisch extrem belastbar.

# Patentansprüche

- 1. Bauteilbeschichtung (2), dadurch gekennzeichnet, dass sie Rheniumdiborid enthält.
- 2. Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie Rheniumdiboridpartikel enthält.
- 3. Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Rheniumdiboridpartikel in einer duktilen Matrix eingebettet sind.
- 4. Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die duktile Matrix aus MCrAIY besteht.

- 5. Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie 1 bis 70, bevorzugt 2 bis 40, besonders bevorzugt 4 bis 25 und insbesondere bevorzugt 6 bis 10 Gew.-% Rheniumdiboridpartikel enthält.
- 6. Bauteilbeschichtung (2) nach einem der Ansprüche

# dadurch gekennzeichnet, dass

- 10 sie 10 bis 500, bevorzugt 50 bis 400 und besonders bevorzugt 100 bis 300 µm dick ist.
  - 7. Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus Rheniumdiborid besteht.
  - Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 600 µm dick ist.
  - 9. Bauteil (1), insbesondere Turbinenbauteil, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Bauteilbeschichtung (2) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist.
  - 10. Bauteil (1) nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Spring Clip einer Turbine ist.
  - 11. Verfahren zur Herstellung einer Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus MCrAIY und Rheniumdiborid auf ein Bauteil (1) aufgesprüht wird.
  - 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung mittels HVOF oder Coldspray auf das Bauteil (1) aufgesprüht wird.
  - 13. Verfahren zur Herstellung einer Bauteilbeschichtung (2) nach Anspruch 7,

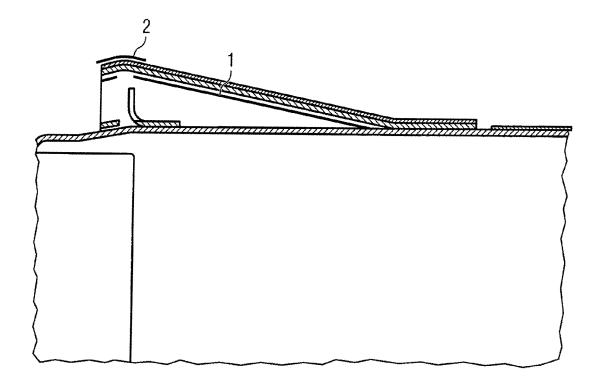
# dadurch gekennzeichnet, dass

- 45 auf ein Bauteil (1) in beliebiger Reihenfolge übereinander eine Schicht aus Rhenium und eine Schicht aus Bor aufgebracht und im Vakuum bei einer Temperatur > 1000°C erhitzt werden, bis sich aus den Schichten aus Rhenium und Bor eine Schicht aus 50 Rheniumdiborid gebildet hat.
  - 14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem die Schicht aus Rhenium und/oder die Schicht aus Bor aufgedampft oder aufgespritzt werden.
  - 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass

55

die Schicht aus Rhenium und/oder die Schicht aus Bor mittels HVOF und/oder Coldspray aufgespritzt werden.

- **16.** Verwendung einer Bauteilbeschichtung (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Abriebschicht auf einem Bauteil (1) insbesondere auf einem Turbinenbauteil.
- 17. Verwendung einer Bauteilbeschichtung (2) nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Verschleißschutzschicht auf einem Bauteil (1) insbesondere auf einem Turbinenbauteil.





# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 09 00 2778

-							
Categorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche	ents mit Angabe, soweit erforderlich, n Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)			
X	US 2009/003123 A1 ( ROBERT [US] ET AL) 1. Januar 2009 (200 * Absätze [0009], [0051], [0058]; An	9-01-01) [0031], [0048],	1-3,5-9, 14,16,17	INV. C23C4/06 C23C4/08 C23C4/12 C23C24/04 F01D25/00			
X	Diboride Films:Prep Characterization" CHEM. MATER, Nr. 20 4507-4511, XP002529 usa	, 2008, Seiten 264	1-3,5-9, 14,16,17	,			
	"Experimental Secti HSIU-YING ET AL: "	1-17					
	Diboride at Ambient SCIENCE, Bd. 316, 20. April	2008 (2008-04-20),					
	Seiten 436-439, XP0 * das ganze Dokumen			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)			
				F01D			
Der vo	•	de für alle Patentansprüche erstellt	-				
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer			
X : von Y : von	München  TEGORIE DER GENANNTEN DOKU besonderer Bedeutung allein betracht besonderer Bedeutung in Verbindung	E : älteres Patentdol et nach dem Anmel mit einer D : in der Anmeldun	grunde liegende T kument, das jedoc dedatum veröffent g angeführtes Dok	tlicht worden ist kument			
A : tech O : nich	ren Veröffentlichung derselben Kateg nologischer Hintergrund tschriftliche Offenbarung chenliteratur		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 09 00 2778

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.

26-05-2009

lm angef	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Mit Veröffentlichung P		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	2009003123	A1	01-01-2009	WO	2009001323	A2	31-12-2008
61							
ORM P04							
EPO F							
EPO FORM PO461							

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

# EP 2 228 461 A1

# IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

# In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2005031038 A1 [0004]
- EP 1253294 A2 [0005]

• US 20070012043 A1 [0019]

# In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

 Hsiu-Ying Chung et al. Science, 20. April 2007, vol. 316 (5823), 436-439 [0014]