



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
14.03.2012 Patentblatt 2012/11

(51) Int Cl.:
C23C 8/02 (2006.01) **C23C 8/40** (2006.01)
C23C 8/58 (2006.01) **C23C 8/80** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11007379.8**

(22) Anmeldetag: **09.09.2011**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **09.09.2010 DE 102010044806**

(71) Anmelder: **DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.**
60486 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• **Donchev, Alexander, Dr.**
61137 Schöneck (DE)
• **Schütze, Michael, Prof. Dr.-Ing.**
63741 Aschaffenburg (DE)

(74) Vertreter: **Hebing, Norbert**
Patentanwalt
Frankfurter Strasse 34
61231 Bad Nauheim (DE)

(54) **Verfahren zur Behandlung der Oberflächen eines aus einer TiAl-Legierung bestehenden Substrats zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit**

(57) Die Behandlung von Legierungen auf der Basis von Titan und Aluminium mit Fluor und Bor gemeinsam kann deren Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich von 700 °C bis 1100 °C an Luft gegenüber unbehandelten bzw. nur mit Fluor bzw. Bor behandelten TiAl-Legierungen deutlich erhöhen. Die Behandlung kann

durch verschiedene Verfahren, z. B. durch Tauchen in $\text{HBF}_{4(\text{liq.})}$ erfolgen. Entgegen dem bisherigen Kenntnisstand, wonach nur die reinen Halogene implantiert werden bzw. die Behandlung nur mit einem Halogen erfolgt, lassen sich durch die Kombination von Fluor und Bor bessere Ergebnisse als bei einer alleinigen Fluorbehandlung erzielen.

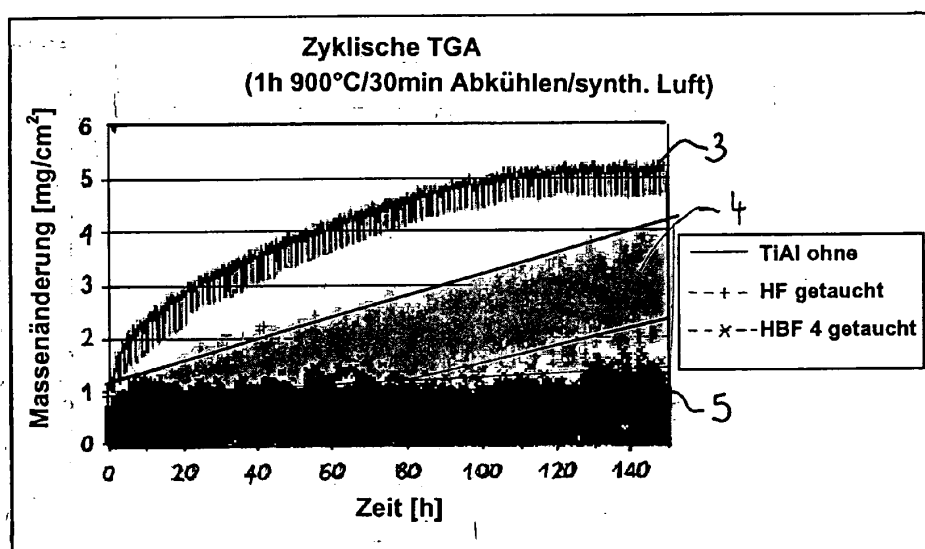


FIG. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines aus einer TiAl-Legierung bestehenden Substrats zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Oberfläche bei Einsatztemperaturen zwischen 700 °C und 1100 °C, wobei die Oberfläche mit Fluor behandelt wird, indem Fluor auf die Substratoberfläche aufgebracht wird und das Substrat danach auf eine Aktivierungstemperatur zwischen 700 °C und 1100 °C erhitzt wird.

[0002] Ohne zusätzliche Maßnahmen ist das Oxidationsverhalten von TiAl-Legierungen oberhalb von 700 °C durch die Bildung einer Mischoxidschicht aus Titanoxid und Aluminiumoxid gekennzeichnet, welche den Werkstoff nicht zu schützen vermag, was zum vorzeitigen Versagen von Bauteilen aus diesem Werkstoff führt. Eine Steigerung der Hochtemperaturoxidationsbeständigkeit würde einen Einsatz dieser Leichtbauwerkstoffe (Dichte ca. 4 g/cm³) in verschiedenen Hochtemperaturanwendungen, z. B. Flugzeugturbinen oder Automobilmotoren, und somit das Ersetzen der schweren herkömmlichen Nickelbasissuperlegierungen oder Hochtemperaturstähle (Dichte bis ca. 9 g/cm³) ermöglichen.

[0003] Generell ist es bekannt, dass die Oxidationsbeständigkeit dieser Legierungsklasse durch den Zusatz von Halogenen (Mikrolegieren) deutlich verbessert werden kann, da selektiv eine schützende Aluminiumoxidschicht gebildet wird (Halogeneffekt). Dies wird beschrieben in:

M. Kumagai, K. Shibue, M.-S. Kim, M. Yonemitsu: Intermetallics 4 (1996) 557;

M. Hara, Y. Kitagawa: Oxidation of Metals 52 (1999) 77;

G. Schumacher, F. Dettenwanger, M. Schütze, U. Hornauer, E. Richter, E. Wieser, W. Möller: Intermetallics 7 (1999) 1113.

[0004] Demnach werden die Halogene der oxidierenden Atmosphäre zugesetzt oder sie werden bei der Legierungsherstellung dem gesamten Werkstoff in der Größenordnung von 0.004 bis 1 At. % zulegiert. Es wird auch beschrieben, dass nur die Oberfläche mit Halogenen vorbehandelt wird.

[0005] Ein Zulegieren in mehreren At. % wird als Makrolegieren bezeichnet und betrifft den gesamten Werkstoff und dessen Gefüge. Hierdurch werden jedoch die mechanischen Eigenschaften der Bauteile verändert. In Hinsicht auf die mechanische Belastung ausgelegte Bauteile sollten daher nur an ihrer Oberfläche modifiziert werden.

[0006] Die bisher beschriebenen Oberflächenvorbehandlungen gehen dabei von anorganischen Halogenverbindungen aus, die in festem oder flüssigem Zustand für einen bestimmten Zeitraum auf die Oberfläche ein-

wirken.

[0007] In der DE 10 2005 049 632 A1 sind die dabei auftretenden Wirkmechanismen beschrieben. Die aus einer organischen Matrix freigesetzten Halogene können durch eine Mischoxidschicht bis zum Substrat diffundieren und gehen bei hohen Einsatztemperaturen eine Reaktion mit dem Aluminium der Legierung ein, die schließlich im Endeffekt zu einer schützenden dünnen Aluminiumoxidschicht führt. Die gebildeten gasförmigen Aluminiumhalogenide diffundieren nämlich durch die Mischoxidschicht wieder nach außen und werden durch den zunehmenden Sauerstoffpartialdruck zu

[0008] Aluminiumoxid oxidiert. Es hat sich herausgestellt, dass für diesen Vorgang insbesondere Fluor genutzt werden kann.

[0009] In der DE 100 17 187 wird z. B. die Verwendung von Fluorwasserstoff beschrieben, die durch ein Tauchverfahren, durch Verstreichen mit einem Pinsel, durch ein Sprühverfahren oder auch durch ein anderes bekanntes Applikationsverfahren auf die Oberfläche eines Werkstoffes aus Titanaluminium aufgebracht wird. Es wird dazu vorgeschlagen, dass das Fluor bzw. eine Fluorverbindung in der Menge auf die Werkstoffoberfläche aufgetragen wird, dass eine Konzentration in der Werkstoffoberfläche von bis zu 8×10^{-4} mol Fluor/m² eingestellt wird.

[0010] Weitere Verfahren zur Oberflächenbehandlung sind in der EP 0 580 081 A1, EP 0 770 702 A1, DE 196 27 605 C1 und EP 1 462 537 A2 beschrieben. In der DE 10 2008 028 990 ist ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung mittels einer Plasmaionenimplantation beschrieben.

[0011] Die Erfindung beruht auf der Aufgabe, die Oxidationsbeständigkeit einer Legierung aus Titan und Aluminium weiter zu verbessern. Dies soll den Einsatz von aus solchen Legierungen bestehenden Substraten, das sind auch Bauteile wie z. B. Turbinenschaufeln, in oxidierenden Atmosphären verbessern.

[0012] Die Erfindung sieht dazu vor, dass das Substrat kombiniert mit Fluor und Bor behandelt wird, indem eine fluor- und borhaltige Flüssigkeit und/oder ein fluor- und borhaltiges Flüssigkeitsgemisch auf die Oberfläche des Substrats aufgetragen wird, so dass Fluor und Bor in der Oberflächenrandzone des Substrats angereichert werden.

[0013] Isotherme thermogravimetrische Oxidationsversuche an Proben, die in HBF₄ getaucht wurden, haben gezeigt, dass auch durch diese Behandlung eine verlangsamte Oxidationskinetik zu erreichen ist (Fig. 1). Diese positive Wirkung der Kombination von Fluor und Bor auf die Oxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen wirkt auch unter thermozyklischer Belastung. Dieser Effekt setzt sogar schon nach einer Stunde ein, d. h. die Masse steigt nur sehr langsam an, und ist auch über die gesamte Messzeit stabil. Dagegen ist nach Tauchen in HF (alleiniger Fluoreffekt) bei thermozyklischer Oxidation im Gegensatz zu isothermer Oxidation ein kontinuierlicher Massenanstieg, gleichbedeutend mit zunehmen-

der Oxidation, zu beobachten (Fig. 2).

[0014] Die den Fluoreffekt verbessernde Wirkung von Bor wird darauf zurückgeführt, dass Bor auch in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems wie Aluminium steht und ebenfalls ein Me_2O_3 -Oxid bildet, bei dem Bor die gleiche Oxidationsstufe wie Aluminium hat (+3). Die Bildung der schützenden Aluminiumoxidschicht wird somit nicht gestört. Die Standardbildungsenthalpie von B_2O_3 ist mit 1274 kJ/mol höher als die für SiO_2 (912 kJ/mol). Durch die Schrägbeziehung im Periodensystem hat Bor auch ähnliche Eigenschaften wie Silizium. So ist z. B. das Verhältnis von Ladung zu Radius des B^{3+} -Ions ($3/0.2 = 15$) dem von Si^{4+} ($4/0.41 = 10$) ähnlich. Silizium ist für seine positive Wirkung auf die Oxidationsbeständigkeit von TiAl-Legierungen bekannt, so dass ein ähnlicher Effekt auch für Bor erwartet wurde.

[0015] Allerdings bewirkt eine alleinige Anreicherung von Bor in der Oberflächenrandzone von TiAl aber keine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. Durch eine Kombination von Bor und Fluor dagegen wird ein positiver Effekt erreicht, der einer alleinigen Fluorierung überlegen ist. Eine Voroxidation für eine stabile Schutzwirkung auch unter thermozyklischer Beanspruchung ist nach dem Tauchen in HBF_4 im Gegensatz zum Sprühen mit einem Fluorpolymer nicht nötig (Fig. 3). Die geringe Massenzunahme der Fluorpolymerbehandlung nach Sprühen wurde erst durch eine Voroxidation von 24h bei 900 °C erreicht. Ohne Voroxidation ist ein Massenanstieg zu beobachten, der die Bildung von nicht schützendem Mischoxid anzeigt.

[0016] Das Tauchen sollte in einer optimal konzentrierten HBF_4 -Lösung bei Raumtemperatur bzw. leicht erhöhter Temperatur bis 200 °C über einen gewissen Zeitraum so erfolgen, dass eine homogene Reaktion mit der Oberfläche des TiAl-Bauteils ermöglicht wird. Eine allseitige Behandlung kann durch völliges Untertauchen und die Behandlung bestimmter Bereiche durch teilweises Eintauchen bzw. deren Abdecken erreicht werden. Gemische von Bor- und Flusssäure oder Lösungen mit BF_3 können ebenfalls eingesetzt werden. Die Menge an Bor nach der Behandlung sollte 1 At.% nicht unterschreiten, aber auch 50 At.% nicht übersteigen. Nach der Oxidation verbleibt immer noch genügend Bor unterhalb der Oxidschicht, damit der Effekt stabilisiert wird.

[0017] Nach dem Tauchen wird das Bauteil mit der beschichteten Oberfläche einer Temperatur von wenigstens 700 °C ausgesetzt. Dadurch diffundiert Fluor und Bor in die Oberflächenrandzone der Legierung hinein und reichert diese mit einer bestimmten Volumenkonzentration an.

[0018] Vor allem für in HBF_4 getauchte Substrate kann die Temperaturerhöhung unmittelbar im Anschluss an das Tauchen erfolgen, eine Voroxidation ist nicht notwendig.

[0019] Bei anderen Applikationsverfahren kann in einer Zwischenphase eine Voroxidation von Fluor und/oder Bor mit dem Substrat abgewartet werden, bevor das Bauteil auf die Aktivierungstemperatur erhitzt wird.

[0020] In einer solchen Zwischenphase kann, um die Reaktion zu fördern, das Substrat auf eine Temperatur erhöht werden, die zwischen der Raumtemperatur und 700 °C liegt.

[0021] Neben den schon genannten Tauchverfahren kann das Aufbringen der Flüssigkeit oder des Flüssigkeitsgemisches auch durch Verstreichen mit einem Pinsel, durch ein Sprühverfahren, durch ein anderes bekanntes Applikationsverfahren oder durch eine Kombination mehrerer Applikationsverfahren erfolgen.

[0022] Substrate, die aus einer Legierung bestehen, die neben Titan zwischen 20 und 75 At.% Aluminium und in der Gesamtsumme zwischen 0 und 30 At.% weiterer Legierungszusätze enthält, sind für die vorgeschlagene Behandlung besonders geeignet.

[0023] Vorzugsweise besitzt die Legierung als weitere Legierungszusätze die Elemente Bor oder Chrom oder Eisen oder Kohlenstoff oder Kupfer oder Magnesium oder Mangan oder Molybdän oder Niob oder Phosphor oder Silizium oder Stickstoff oder Tantal oder Vanadium oder Wolfram oder Yttrium oder Zirkonium oder eine Kombination mehrerer der zuvor genannten Elemente.

[0024] Die Erhitzung des Substrats auf die Aktivierungstemperatur kann in einem der eigentlichen Verwendung des Substrats (Bauteils) vorgeschalteten Prozess oder direkt beim Hochtemperatureinsatz erfolgen.

[0025] Die in den anhängenden Figuren gezeigten Diagramme verdeutlichen den positiven Effekt des erfindungsgemäßen

[0026] Verfahrens auf die Oxidationsbeständigkeit von Bauteilen aus TiAl.

[0027] Es zeigen:

Fig. 1: Thermogravimetrische Ergebnisse (isotherme Oxidation) von unbehandeltem und in HBF_4 getauchtem γ -TiAl (Ti-46.5Al-4(Cr, Nb, Ta, B),

Fig. 2: Thermozyklische Thermogravimetrie zur Betrachtung der Oxidationsbeständigkeit von in HF bzw. HBF_4 getauchtem TiAl im Vergleich zur unbehandelten Legierung (Ti46.5Al-4(Cr, Nb, Ta, B)) und

Fig. 3: Thermogravimetrische Ergebnisse (thermozyklische Oxidation) von unbehandeltem, in HBF_4 -getauchtem und mit Fluorpolymer besprühtem TiAl.

[0028] Die Diagramme zeigen jeweils das Ergebnis einer Thermogravimetrischen Messung (TGA: Thermogravimetric Aalysis).

[0029] Auf den X-Achsen der Diagramme ist jeweils die fortschreitende Zeitdauer aufgetragen, in der eine Probe eine thermische Behandlung erfährt. Die Y-Achsen zeigen die sukzessive Gewichtszunahme pro Fläche der jeweils behandelten Probe während der thermischen Behandlung.

[0030] Da bei einer Oxidation die Probenoberfläche

mit Sauerstoff chemisch reagiert, nimmt während der thermischen Behandlung das Gewicht der Proben wegen des aufgenommenen Sauerstoffs laufend zu. Daher bedeutet eine eher flach verlaufende Messkurve eine hohe Oxidationsbeständigkeit und eine deutlich ansteigende Messkurve eine geringe Oxidationsbeständigkeit.

[0031] Die thermische Behandlung erfolgt an synthetischer Luft bei jeweils 900 °C, was den Einsatzbedingungen von bestimmten Bauteilen, wie z. B. von Turbinenschaufeln entspricht. Die Temperatur wird dabei entweder konstant gehalten (isotherme Oxidation), oder nach jeweils 1 h durch eine 30 min andauernde Kühlphase unterbrochen (thermozyklische Oxidation).

[0032] In Fig. 1 ist die thermische Behandlung von Proben aus γ -TiAl (einer bestimmten intermetallischen Phase des TiAl, die unter der Bezeichnung γ -MET gehandelt wird) dargestellt. Die Kurve 1 zeigt den Verlauf der Gewichtszunahme bei einer nicht behandelten Probe, während die Kurve 2 den Verlauf der Gewichtszunahme bei einer mit HBF_4 im Tauchverfahren behandelten Probe zeigt. Die Gewichtszunahme nach 100 h liegt bei einer unbehandelten Probe bei 3 mg/cm², während sie bei der behandelten Probe nur ca. 0,8 mg/cm² beträgt.

[0033] In Fig. 2. zeigt der mit 3 bezeichnete Kurvenkorridor den Verlauf der Gewichtszunahme bei einer unbehandelten Probe, der mit 4 bezeichnete Kurvenkorridor die Gewichtszunahme bei lediglich mit Flusssäure HF behandelten Probe und der mit 5 bezeichnete Kurvenkorridor die Gewichtszunahme bei einer mit HBF_4 im Tauchverfahren behandelten Probe. Die letzte Probe zeigt eindeutig den geringsten Anstieg, was beweist, dass die kombinierte Anwendung von Bor und Fluor effektiver ist als die alleinige Verwendung von Fluor.

[0034] In Fig. 3 sind die Gewichtszunahmen einer unbehandelten Probe (Kurvenkorridor 6), einer mit einem Fluorpolymer behandelten Probe (Kurvenkorridor 7) und einer mit einem Fluorpolymer besprühten und voroxidierten Probe (Kurvenkorridor 8) gezeigt. Darüber hinaus zeigt die Kurve 9 die Gewichtszunahme einer zuvor in HBF_4 getauchten Probe, die nicht voroxidiert wurde. Die Gewichtszunahme bei dieser Probe liegt zwar etwas höher als bei der mit einem Fluorpolymer besprühten und voroxidierten Probe, es zeigt sich aber deutlich, dass es die Verwendung von HBF_4 im Tauchverfahren ermöglicht, auf eine Voroxidation zu verzichten und trotzdem eine gute Oxidationsbeständigkeit zu erreichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung der Oberfläche eines aus einer TiAl-Legierung bestehenden Substrats zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Oberfläche bei Einsatztemperaturen zwischen 700 °C und 1100 °C, wobei die Oberfläche mit Fluor behandelt wird, indem Fluor auf die Substratoberfläche aufgebracht wird und das Substrat danach auf eine Aktivierungstemperatur zwischen 700 °C und 1100

°C erhitzt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat kombiniert mit Fluor und Bor behandelt wird, indem eine fluor- und borhaltige Flüssigkeit und/oder ein fluor- und borhaltiges Flüssigkeitsgemisch auf die Oberfläche des Substrats aufgetragen wird, so dass Fluor und Bor in der Oberflächenrandzone des Substrats angereichert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die fluor- und borhaltige Flüssigkeit $\text{HBF}_{4(\text{liq.})}$ ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufbringung bei Raumtemperatur erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufbringung bei gegenüber der Raumtemperatur erhöhten Temperaturen bis 200 °C erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in einer Zwischenphase eine Reaktion von Fluor und/oder Bor mit dem Substrat abgewartet wird, bevor das Substrat auf die Aktivierungstemperatur erhitzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Zwischenphase das Substrat auf eine Temperatur erhöht wird, die zwischen der Raumtemperatur und 700 °C liegt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die fluor- und borhaltige Flüssigkeit und/oder das fluor- und borhaltige Flüssigkeitsgemisch durch ein Tauchverfahren, durch Verstreichen mit einem Pinsel, durch ein Sprühverfahren, durch ein anderes bekanntes Applikationsverfahren oder durch eine Kombination mehrerer Applikationsverfahren aufgebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Legierung neben Titan zwischen 20 bis 75 At.% Aluminium und in der Gesamtsumme zwischen 0 und 30 At.% weiterer Legierungszusätze enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Legierung als weitere Legierungszusätze die Elemente Bor oder Chrom oder Eisen oder Kohlenstoff oder Kupfer oder Magnesium oder Mangan oder Molybdän oder Niob oder Phosphor oder Silizium oder Stickstoff oder Tantal oder Vanadium oder Wolfram oder Yttrium oder Zirkonium oder eine Kombination mehrerer der zuvor genannten Elemente vorliegen.

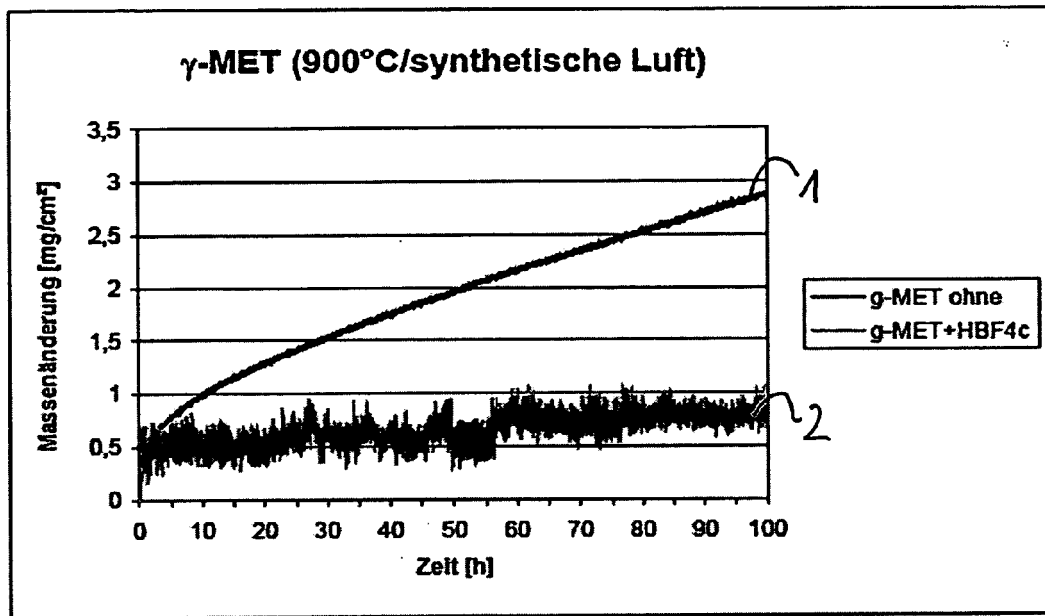


FIG. 1

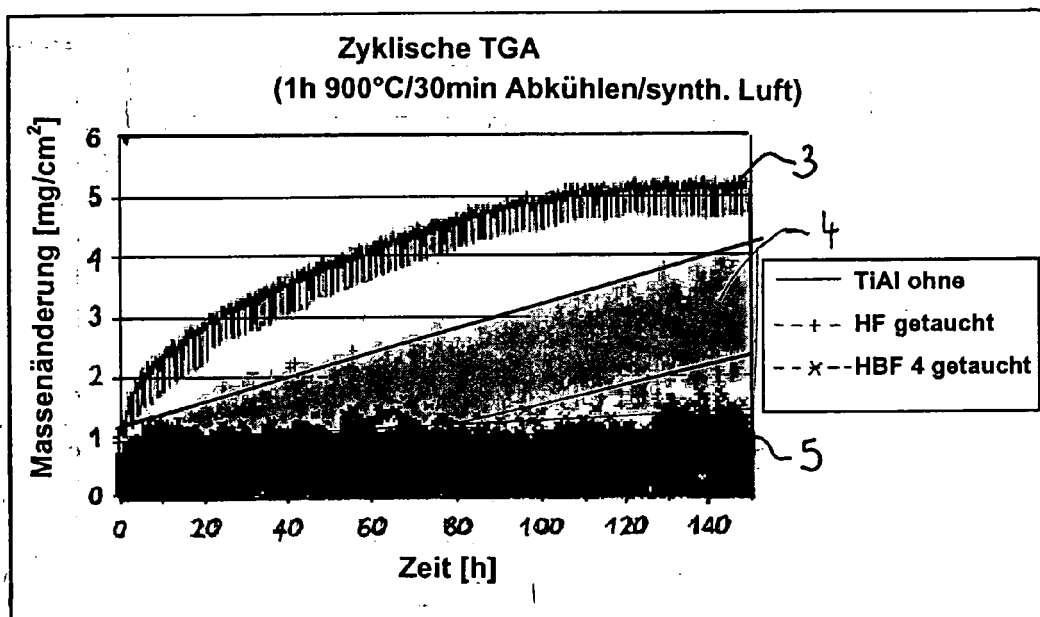


FIG. 2

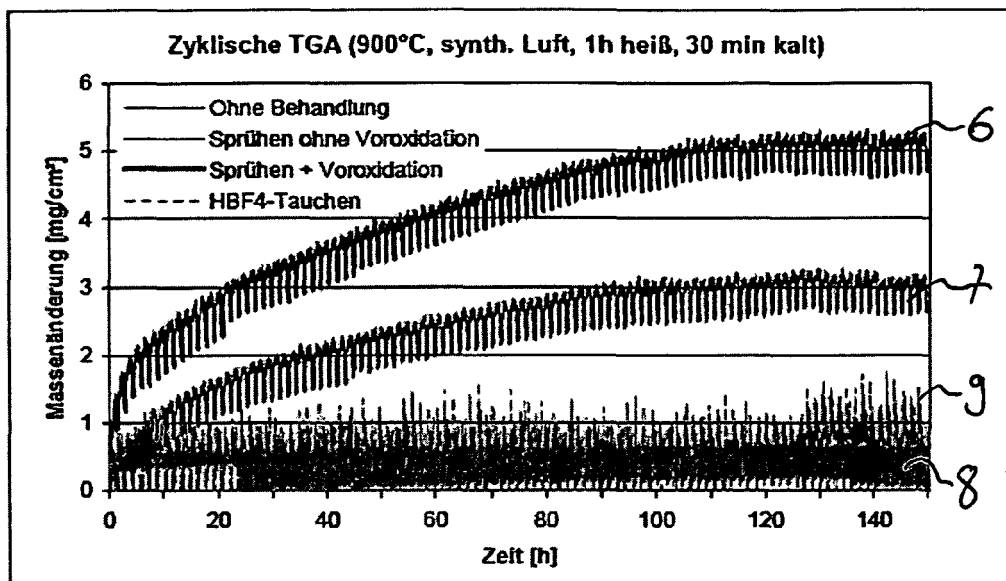


FIG. 3

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 102005049632 A1 [0007]
- DE 10017187 [0009]
- EP 0580081 A1 [0010]
- EP 0770702 A1 [0010]
- DE 19627605 C1 [0010]
- EP 1462537 A2 [0010]
- DE 102008028990 [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- M. KUMAGAI ; K. SHIBUE ; M.-S. KIM ; M. YONE-MITSU. *Intermetallics*, 1996, vol. 4, 557 [0003]
- M. HARA ; Y. KITAGAWA. *Oxidation of Metals*, 1999, vol. 52, 77 [0003]
- G. SCHUMACHER ; F. DETTENWANGER ; M. SCHÜTZE ; U. HORNAUER ; E. RICHTER ; E. WIESER ; W. MÖLLER. *Intermetallics*, 1999, vol. 7, 1113 [0003]