

(19)



(11)

EP 2 695 964 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.05.2020 Patentblatt 2020/19

(51) Int Cl.:

C23C 10/02 (2006.01)	C23C 10/32 (2006.01)
C23C 10/38 (2006.01)	C23C 10/40 (2006.01)
C23C 10/48 (2006.01)	C23C 10/50 (2006.01)
C23C 10/52 (2006.01)	C23C 10/54 (2006.01)
C23C 10/56 (2006.01)	C23C 10/60 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12179980.3**

(22) Anmeldetag: **10.08.2012**

(54) **Bauteilangepasste Schutzschicht**

Protective coating tailored to a component

Couche de protection adaptée au composant

(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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.02.2014 Patentblatt 2014/07

(73) Patentinhaber: **MTU Aero Engines AG**
80995 München (DE)

(72) Erfinder:

- **Pillhöfer, Horst**
85244 Röhrmoos (DE)

- **Bayer, Erwin**

85221 Dachau (DE)

- **Dautl, Thomas**

85285 Weichs (DE)

- **Müller, Stefan**

80634 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A1-2005/106064	WO-A1-2007/140805
WO-A2-2006/061431	WO-A2-2007/147708

EP 2 695 964 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils vor hohen Temperaturen und aggressiven Medien, wobei die Schutzschicht Aluminium und Chrom umfasst.

STAND DER TECHNIK

[0002] In Strömungsmaschinen wie stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken sind Bauteile, wie beispielsweise Leit- oder Laufschaufeln, sowohl hohen Temperaturen als auch aggressiven Medien bzw. Atmosphären ausgesetzt, die unterschiedliche Schädigungen wie Partikelerosion, Korrosion und Hochtemperaturoxidation bewirken. Entsprechend ist es erforderlich, die Bauteile möglichst gegen alle diese Schädigungen zu schützen, wobei unter Umständen Kompromisse eingegangen werden müssen, da Schutzmaßnahmen, die für eine Art der Schädigung erfolgversprechend sind, selbst einer starken Schädigung durch andere Schädigungsmechanismen ausgesetzt sein können.

[0003] Beispielsweise ist es bisher nicht in zufriedenstellendem Maße gelungen, Schutzmaßnahmen gegen verschiedene Korrosions- und Oxidationsangriffe gleichzeitig zu bewirken. So treten bei Gasturbinen oder Flugtriebwerken bei Bauteilen, die Betriebstemperaturen im Bereich von 550 bis 750 °C ausgesetzt sind, unter alkalischen oder erdalkalischen Ablagerungen Korrosions- und Sulfidationsangriffe der sogenannten Typ-2-Korrosion ein. Ein flächiger Materialangriff bei Temperaturen zwischen 750 °C und 900 °C unter Anwesenheit von schwefel- und chloridhaltigen Kalium-, Natrium- und Kalziumsalzen wird als Typ-1-Korrosion bezeichnet. Bei Temperaturen über 900 °C dominiert bei Nickelbasisguss- und Kobaltbasisguss-Legierungen, die häufig für Bauteile in entsprechend heißen Bereichen einer Gasturbine oder eines Flugtriebwerks eingesetzt werden, der Oxidationsangriff.

[0004] Da es bisher nicht gelungen ist, eine einheitliche Schutzmaßnahme für die verschiedenen Schädigungsmechanismen bereitzustellen, ist bereits vorgeschlagen worden, unterschiedliche Schutzmaßnahmen in unterschiedlichen Bereichen des entsprechenden Bauteils, wie beispielsweise einer Turbinenschaufel, vorzusehen. Hierzu schlägt die WO 2007/140805 A1 eine Vielzahl von unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen für verschiedene Bereiche von Turbinenbauteilen vor.

[0005] Allerdings sind die Herstellkosten für derartige, unterschiedliche Beschichtungen auf einem Bauteil sehr hoch, da die Schichten einzeln nacheinander aufgebracht werden und ein hoher Aufwand für Schutzmaßnahmen für nicht zu beschichtende Teile der

Bauteile besteht.

[0006] In der WO 2005/106064 A1 wird ein Verfahren offenbart, bei dem eine externe Oberfläche mit einer aluminisierenden Verbindung und eine interne Oberfläche mit einer chromierenden Verbindung versehen wird, wobei anschließend eine einzige Wärmebehandlung durchgeführt wird, um an der externen Oberfläche eine Aluminiumschicht und an der internen Oberfläche eine Chromschicht zu bilden.

[0007] Das Dokument WO 2007/140805 A1 offenbart eine Turbinenkomponente, die in verschiedenen Bereichen unterschiedlich beschichtet ist, wobei neben Bereichen mit Chrom und Aluminium, die durch Chromierung und Alitierung erzeugt werden, auch Bereiche vorhanden sind, die eine MCrAlY - Beschichtung aufweisen, die durch thermische Spritzverfahren aufgebracht wird.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

AUFGABE DER ERFINDUNG

[0008] Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils vor hohen Temperaturen und aggressiven Medien sowie eine entsprechende Schutzschicht bereitzustellen, wobei die Schutzschicht unterschiedlichen Schädigungsmechanismen widerstehen soll. Darüber hinaus soll das Verfahren einfach durchführbar sein und die Schutzschicht einen wirksamen Schutz vor Korrosion und Oxidation bieten.

TECHNISCHE LÖSUNG

[0009] Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0010] Die Erfindung greift die Idee auf, dass unterschiedliche Schutzschichten auf einem Bauteil vorgesehen werden müssen, welches unterschiedlichen Schädigungsmechanismen unterworfen wird. Entgegen dem Stand der Technik, in dem in aufwändigen Verfahren getrennt verschiedene Schichten erzeugt werden, schlägt die vorliegende Erfindung jedoch vor, eine Aluminium und Chrom enthaltende Schicht auszubilden, die in verschiedenen Bereichen der Schutzschicht unterschiedlich ausgebildet sein kann, aber deren unterschiedliche Bereiche in gemeinsamen Herstellungsschritten hergestellt werden können. Entsprechende Aluminium-Chrom-Schichten können nämlich durch Variation des Chromanteils auf verschiedene Oxidations- und Korrosionsangriffe eingestellt werden, so dass durch Aluminium-Chrom-Schichten, die insbesondere unterschiedliche Chromanteile aufweisen, einem Bauteil wirksamer Schutz vor unterschiedlichen Schädigungsmechanismen verliehen werden kann. Gleichzeitig bieten die Aluminium-Chrom-Schichten den Vorteil, dass ihre Herstellung mit unterschiedlichen Chrom-Anteilen in lokal ver-

schieden Bereichen in einem einzigen Arbeitsschritt erfolgen kann.

[0011] Entsprechend werden erfindungsgemäße Aluminium-Chrom-Schichten dadurch hergestellt, dass in einem ersten Teilschritt eine Inchromierung der zu schützenden Bauteiloberfläche erfolgt und in einem zweiten Teilschritt eine Alitierung durchgeführt wird. Die Inchromierung und Alitierung werden in verschiedenen lokalen Bereichen der zu schützenden Bauteiloberfläche gleichzeitig, aber derart unterschiedlich durchgeführt, dass in der Schutzschicht unterschiedliche Bereiche entsprechend den unterschiedlichen Schutzanforderungen entstehen.

[0012] Die Abscheidung des Chroms im ersten Teilschritt der Inchromierung kann mittels thermochemischer Verfahren, thermophysikalischer Verfahren, physikalischer Verfahren oder elektrochemischer Verfahren erfolgen.

[0013] Unter thermochemischen Verfahren werden hierbei Gasdiffusionsabscheidungen verstanden, bei denen Chrom unter Einsatz von Temperatur und chemischer Reaktionen an der Bauteiloberfläche bereitgestellt wird, so dass das Chrom in das Bauteil eindiffundieren und/oder sich auf diesem ablagern kann.

[0014] Beim PVD - Verfahren (physical vapor deposition (physikalische Dampfphasenabscheidung)) wird unter Einsatz von Temperatur eine Verdampfung mit entsprechender Abscheidung von Chrom bewirkt. Bei elektrochemischen Verfahren wird unter Anordnung eines elektrischen Potentials eine Abscheidung von Chrom aus einem Elektrolyten bewirkt. Die Abscheidung von Chrom kann auch mittels Dispersionsbeschichtung erfolgen. Eine Kombination beider letztgenannten Verfahren ist auch denkbar. Dabei kann eine Auflageschicht mittels chemischer und/oder elektrochemischer Abscheidung von Chrom und weiteren Bestandteilen, wie beispielsweise Nickel, und zusätzlich eingelagerten Partikeln hergestellt werden.

[0015] Das Eindiffundieren von Chrom in die Bauteiloberfläche zur Ausbildung einer chromreichen Schicht nach der Aufbringung auf die zu schützende Bauteiloberfläche kann durch eine entsprechende Wärmebehandlung erfolgen, wobei auch bei thermochemischen und thermophysikalischen Verfahren, bei denen die Aufbringung bereits bei entsprechenden hohen Temperaturen durchgeführt wird und von daher bereits ein Eindiffundieren des Chroms in der Bauteiloberfläche ermöglicht wird, zusätzlich eine weitergehende Wärmebehandlung zur weiteren Diffusion des Chroms in tiefere Bauteilbereiche durchgeführt werden kann.

[0016] In dem ersten Teilschritt der Inchromierung können zur Ausbildung der unterschiedlichen Schutzschichtbereiche in den verschiedenen Bereichen unterschiedliche Chromgehalte abgeschieden werden, indem beispielsweise Chrom enthaltende Materialien in unterschiedlichen Mengen oder mit unterschiedlichen Konzentrationen an Chrom aufgebracht werden. Die Abscheidung unterschiedlicher Chromgehalte kann so er-

folgen, dass in der gebildeten Schicht mit Chromanreicherung ein Chromgehalt von 15 Gew.-% bis 100 Gew.-% vorliegen kann.

[0017] Bei der Inchromierung können auch unterschiedlichen Dicken der mit Chrom angereicherte Schichten erzeugt werden, wobei insbesondere die Schichtdicken im Bereich von 5 μm bis 150 μm variieren können.

[0018] Für die Ausbildung einer ersten, äußeren Oberflächenschicht mit hohem Chromanteil kann die Inchromierung mit einer hohen Chromaktivität durchgeführt werden, wobei die chemische Aktivität $\geq 0,4$ bzw. 40 Prozent sein kann. Dies kann beispielsweise durch Pulverpackverfahren oder Gasphaseninchromierung realisiert werden.

[0019] Die Chromierung kann insbesondere durch eine Temperaturbehandlung in Anwesenheit von flüssigen, chromreichen Schlickerschichten erfolgen, wobei der Schlicker Chrom - haltige Pulver mit Aktivatoren und Bindemittel umfassen kann. Als Bindemittel kommen Alkohole oder sonstige Lösungsmittel in Betracht, während als Aktivator Halogenide eingesetzt werden können.

[0020] Der Schlicker kann über physikalische Verfahren, wie Streichen oder Spritzen aufgebracht werden.

[0021] Bei Verwendung von chromhaltigem Schlicker mit Chromaktivitäten (chemischer Aktivität) von mehr als 0,4 bzw. 40% für hochchromhaltige Teilbereiche der zu erzeugenden AlCr - Schicht kann bei einer thermischen und/oder thermochemischen Behandlung in einem Temperaturbereich von 1000°C bis 1180°C, insbesondere 1050°C bis 1100 °C für Zeiten von 2 bis 20 Stunden, insbesondere 10 bis 15 Stunden, eine chromreiche Schicht mit einer Schichtdicke von 10 μm bis 150 μm und einem Chromgehalt von größer oder gleich 40 Gew.-%, insbesondere 50 Gew.-% bis 95 Gew.-% ausgebildet werden. Die Chrom-reiche Schicht weist hierbei eine äußere α - Chrom - Teilschicht und eine innere Mischkristallschicht mit im Wesentlichen Chrom und der Hauptkomponente der Legierung des beschichteten Bauteils, z.B. Nickel auf.

[0022] Allgemein lässt sich die Chromierung im ersten Teilschritt bei einer Temperatur von 1000°C bis 1180°C, insbesondere 1050°C bis 1130°C bei einem Zeitraum von 1 bis 20 Stunden, insbesondere 10 bis 15 Stunden durchführen.

[0023] Nach der Herstellung der chromreichen Schicht mit vorzugsweise unterschiedlichen Chromgehalten und/oder unterschiedlichen Schichtdicken in den verschiedenen Bereichen des Bauteils, die unterschiedliche AlCr - Schichten erhalten sollen, wird der so behandelte Grundwerkstoff, beispielsweise ein Bauteil einer Gasturbine oder eines Flugtriebwerks, einem Alitierverfahren unterzogen, bei dem das Bauteil beispielsweise in eine Pulverpackung mit hoher Aluminiumaktivität (chemische Aktivität) im Bereich größer oder gleich 0,15 bzw. 15 % eingepackt und bei Temperaturen von mehr als 1050°C für eine Zeit von 2 bis 14 Stunden thermisch oder thermochemisch behandelt wird. Auch Gasphasenalitieren

kann verwendet werden. Es können insbesondere Bereiche ohne Alitieren verbleiben, wenn diese Bereiche entsprechend abgedeckt werden. Vorzugsweise kann die Aluminiumaktivität im Bereich von 0,15 bis 0,35 liegen. Als Pulverpackungen kommen Gemische aus Aluminiumoxidpulver, Aluminiumpulver und einem Halogenid als Aktivator, in Frage, sodass Aluminium in der Größenordnung von 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% in die Schicht eindiffundieren kann. Auch bei der Alitierung können durch lokal unterschiedlich verwendete Aluminiumaktivitäten, lokal unterschiedliche Schutzschichten erzeugt werden. Hierbei kann entweder nur die Alitierung bei gleichmäßig erzeugten Cr-reichen Schichten örtlich unterschiedlich erfolgen oder mit der oben beschriebenen örtlich unterschiedlichen Chromierung kombiniert werden.

[0024] Nach dem Alitieren mit einer chemischen Aluminiumaktivität größer oder gleich 0,15 bzw. 15% kann eine zweite Alitierung mit einer niedrigeren chemischen Aluminium-Aktivität erfolgen, wobei die Aluminium-Aktivität im Bereich von 0,05 bis 0,3 gewählt werden kann. Die Auslagerungstemperatur bei diesem zweiten Alitierungsschritt kann größer oder gleich 1050° C und die Auslagerungszeit 3 bis 20 Stunden betragen.

[0025] Zusätzlich kann nach dem Chromieren und Alitieren eine Diffusionsglühung bei einer Temperatur größer oder gleich 1050°C für eine Zeit von 2 bis 8 Stunden durchgeführt werden.

[0026] Vor, während oder nach dem Chromieren und/oder Alitieren kann eine Oberflächenbehandlung durch physikalische Dampfphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition (PVD)) chemische Dampfphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition (CVD)), Lackieren, galvanisches Abscheiden und/oder direktes Aufbringen eines Stoffes durchgeführt werden, bei welchem eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe, die Platin, Palladium, Hafnium, Zirkon, Yttrium und Silizium umfasst, aufgebracht werden. Damit können in die Schicht eine oder mehrere dieser Elemente eingebracht werden, um so die Schichteigenschaften zusätzlich positiv zu beeinflussen.

[0027] Entsprechend können Bauteile, wie beispielsweise Turbinenschaufeln für stationäre Gasturbinen oder Flugtriebwerke, nach dem obigen Verfahren hergestellt werden, die eine Schutzschicht mit großen Bestandteilen an Chrom und Aluminium aufweisen, wobei die Schutzschicht unterschiedliche Bereiche aufweist, die sich durch ihre Zusammensetzung hinsichtlich des Chrom- und/oder Aluminiumanteils unterscheiden. Nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung, für den unabhängig und in Kombination mit anderen Aspekten der vorliegenden Erfindung Schutz begehrt wird, weist die Schutzschicht mindestens zwei unterschiedliche Bereiche auf, die jeweils unterschiedliche Oberflächenschichten umfassen. Die Oberflächenschicht, also die äußere Schicht des Bauteils, die in Kontakt mit der umgebenden Atmosphäre gelangt, kann entweder eine hochchromhaltige AlCr-Schicht, eine AlCr-Schicht mit mittleren Alu-

miniumgehalten und niedrigen Chromgehalten oder eine Schicht mit jeweils mittleren Chrom- und Aluminiumgehalten sein.

5 KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0028] Die beigefügten Zeichnungen zeigen in rein schematischer Weise in

- 10 Fig. 1 eine Turbinenschaufel und ein Temperatur-Ort-Diagramm, welches den Temperaturverlauf über der Schaufel anzeigt; und in
- Fig. 2 ein ternäres Zustandsdiagramm aus dem System Chrom-Aluminium-Nickel, welches die Bereiche der Zusammensetzung der unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zeigt.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

- 20 **[0029]** Weitere Vorteile, Kennzeichen und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden bei der nachfolgenden detaillierten Beschreibung eines Ausführungsbeispiels deutlich, wobei die Erfindung nicht auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt ist.

- 25 **[0030]** Die Figur 1 zeigt eine Turbinenschaufel, wie sie beispielsweise in einer stationären Gasturbine oder in einem Flugtriebwerk Verwendung finden kann. Die Turbinenschaufel 1 weist ein Schaufelblatt 2, ein Innendeckband 3 und ein Außendeckband 4 auf. Zusätzlich ist in der Figur 1 über der Turbinenschaufel 1 ein Temperatur-Ort-Diagramm dargestellt, welches den Temperaturverlauf über der Schaufel während des Einsatzes zeigt. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, sind außerhalb des Gasstrombereichs am Innendeckband 3 und am Außendeckband 4 niedrigere Temperaturen zu erwarten, als im Schaufelblattbereich 2. An den Übergangsstellen 5,6 vom Schaufelblatt 2 zum Innendeckband 3 bzw. vom Schaufelblatt 2 zum Außendeckband 4 treten entsprechend mittlere Temperaturen auf.

- 30 **[0031]** Bei den in Gasturbinen oder Flugtriebwerken herrschenden Atmosphären treten bei niedrigen Temperaturen im Bereich von kleiner 900°C Korrosionsangriffe, insbesondere in Form von Sulfidation auf, während bei höheren Temperaturen über 900°C die Heißgasoxidation im Vordergrund steht. Allerdings ist insbesondere in den Übergangsbereichen mit mittleren Temperaturen ein gemischter Angriff aus Heißgasoxidation und Heißgaskorrosion, insbesondere Sulfidation, zu beobachten. Bei der Sulfidation kann je nach Temperatur, bei der die Sulfidation stattfindet, zwischen einem Sulfidationstyp 1 bei ca. 900°C und einem Sulfidationstyp 2 bei Temperaturen im Bereich von 700°C unterschieden werden.

- 35 **[0032]** Um gegen die verschiedenen Oxidations- und Korrosionsangriffe geschützt zu sein, wird die Turbinenschaufel 1 mit unterschiedlichen Schutzschichten versehen, wobei im Innendeckbandbereich bzw. Außendeckbandbereich Schutzschichten auf Basis von Chrom und

insbesondere hochchromhaltige AlCr-Schichten ausgebildet werden, während im Schaufelblattbereich 2 Schutzschichten auf Basis von Aluminium oder Platin - Aluminium, sowie insbesondere AlCr-Schichten mit niedrigem Chromgehalt ausgebildet werden, während in den Übergangsbereichen 5,6 Aluminium - Chrom - Schichten mit mittlerem Chromgehalt aufgebracht werden.

[0033] Die Aluminium - Chrom - Schichten mit hohem Chromgehalt bilden eine erste äußere Oberflächenschicht mit Chromgehalten im Bereich von 40 bis 90 Gew.-% und Aluminiumgehalten im Bereich von 5 bis 35 Gew.-%. Je nachdem, welcher Basiswerkstoff bei der Turbinenschaufel vorliegt, finden sich in einer ersten äußeren Oberflächenschicht bis zu 55 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, der Hauptbestandteile des Basiswerkstoffs, insbesondere der Hauptkomponente, wie beispielsweise Nickel, Kobalt oder Eisen, je nachdem, ob es sich bei dem Grundwerkstoff des zu schützenden Bauteils um eine Nickelbasislegierung, Kobaltbasislegierung oder Eisenbasislegierung handelt.

[0034] Die AlCr-Schichten mit niedrigen Chromgehalt bilden eine andere, zweite äußere Oberflächenschicht aus, die Chromgehalte im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% und Aluminiumgehalte im Bereich von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% aufweist. Der Anteil von Komponenten der Basislegierung und insbesondere des Hauptbestandteils der Basislegierung liegt im Bereich von 50 Gew.-% bis 75 Gew.-%.

[0035] Die Aluminium - Chrom - Schichten mit mittleren Chromgehalt bilden eine weitere, dritte äußere Oberflächenschicht aus, die Chromgehalte im Bereich von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, Aluminiumgehalte von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 Gew.-% bis 35 Gew.-%, und Anteile der Basislegierung bis 70 Gew.-% aufweist.

[0036] In dem ternären Zustandsdiagramm der Figur 2 für das System Aluminium - Chrom - Nickel sind die verschiedenen Zusammensetzungen der ersten, zweiten und dritten Oberflächenschichten anhand eines Beispiels für eine Nickelbasislegierung als Basiswerkstoff der Turbinenschaufel dargestellt. Für die Bereiche der Turbinenschaufel mit Korrosions- bzw. Sulfidationsangriff, nämlich die außerhalb des Gaskanals angeordneten Oberflächen der Innendeckbänder 3 und die Außendeckbänder 4, werden erste Oberflächenschichten in Form von hochchromhaltige Aluminium - Chrom - Schichten vorgesehen, die bei dem gezeigten ternären Zustandsdiagramm im Bereich A nahe der Chromspitze angesiedelt sind. Für den Oxidationsschutz im Bereich des Schaufelblatts 2 sind zweite Oberflächenschichten in Form von niedrig chromlegierte Aluminium - Chrom - Schichten vorgesehen, die im ternären Zustandsdiagramm im Bereich C nahe der Nickel - Ecke angesiedelt sind. Dazwischen liegen AlCr-Schichten mit Zusammensetzungen mit mittlerem Chromanteil, die als dritte Oberflächenschichten für die im Gaskanal befindlichen Übergangsbereiche 5,6 eingesetzt werden, bei denen sowohl Hochtemperaturoxidation, als auch Korrosion auftritt.

[0037] Bei den Ausführungsbeispielen ist eine Beschichtung des gesamten Bauteils, also z.B. der Turbinenschaufel, mit einer erfindungsgemäßen Schicht aus Aluminium und Chrom beschrieben worden. Selbstverständlich ist jedoch die Kombination einer erfindungsgemäßen Schutzschicht mit Aluminium - Chrom - Schichten auch in Kombination mit anderen bekannten Schutzschichten möglich.

[0038] Bei der erfindungsgemäßen Aluminium - Chrom - Schutzschicht bedeutet der Begriff der Beschichtung nicht nur eine Auflage des abgeschiedenen Aluminiums und Chroms auf der ursprünglichen Bauteiloberfläche, sondern die Schutzschicht kann sich auch von der ursprünglichen Bauteiloberfläche aus nach innen in das Werkstoffinnere erstrecken.

[0039] Zudem ist bei der Beschreibung der Ausführungsbeispiele lediglich auf die Ausbildung einer äußeren Oberflächenschicht eingegangen worden, welche jedoch lediglich eine Teilschicht des erzeugten Schutzschichtsystems sein kann, sodass in einer Richtung quer zur Bauteiloberfläche in Richtung des Werkstoffinneren weitere, in ihrer Zusammensetzung und Struktur unterschiedliche Teilschichten ausgebildet sein können.

[0040] Die hier beschriebene Alitierung und/oder Chromierung eignet sich auch für die Innenbeschichtung von Hohl-schaufeln.

[0041] Vorzugsweise kann das obige Verfahren auf Gasturbinen- oder ein Flugtriebwerksbauteile angewendet werden. Das Bauteil kann aus einer Legierung gebildet sein, die eine metallische Hauptkomponente aufweist, die den größten Anteil an der Legierung besitzt, mit einer Schutzschicht zum Schutz vor hohen Temperaturen und aggressiven Medien, wobei die Schutzschicht Chrom und Aluminium umfasst und insbesondere durch ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellt worden ist, und wobei die Schutzschicht unterschiedliche Bereiche aufweist, die sich durch ihre Zusammensetzung hinsichtlich des Chrom - und/oder Aluminiumanteils unterscheiden. Die Schutzschicht kann mindestens zwei unterschiedliche Bereiche mit je einer Oberflächenschicht aus der Gruppe aufweisen, die eine erste Oberflächenschicht mit einem Chromgehalt von größer oder gleich 40 Gew.-%, einem Aluminiumgehalt von 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% und einem Anteil der Hauptkomponente des Bauteils kleiner oder gleich 55 Gew.-%, eine zweite Oberflächenschicht mit einem Chromgehalt von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, einem Aluminiumgehalt von 10 Gew.-% bis 35 Gew.-% und einem Anteil der Hauptkomponente des Bauteils von 50 Gew.-% bis 75 Gew.-%, und eine dritte Oberflächenschicht mit einem Chromgehalt von 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, einem Aluminiumgehalt von 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% und einem Anteil der Hauptkomponente des Bauteils kleiner oder gleich 70 Gew.-%.

[0042] Bei der ersten Oberflächenschicht des Bauteils kann der Chromanteil im Bereich von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, vorzugsweise größer oder gleich 50 Gew.-% und/oder der Aluminiumanteil im Bereich von 5 Gew.-%

bis 25 Gew.-% und/oder der Anteil der Hauptkomponente des Bauteils kleiner oder gleich 30 Gew.-% sein. Vorzugsweise beträgt der Al-Anteil an der zweiten Oberflächenschicht 20-Gew% und 35-Gew%.

[0043] Bei der dritten Oberflächenschicht des Bauteils kann der Chromanteil im Bereich von 20 Gew.-% bis 40 Gew. und/oder der Aluminiumanteil im Bereich von 20 Gew.-% bis 35 Gew.-% sein.

[0044] Die unterschiedlichen Bereiche der Schutzschicht werden nach der Temperaturbelastung und/oder der einwirkenden Atmosphäre beim Betrieb des Bauteils ausgewählt.

[0045] Das Bauteil kann eine Lauf - oder Leitschaufel einer Strömungsmaschine, insbesondere einer Gasturbine oder eines Flugtriebwerks sein, welche zumindest teilweise mit der Schutzschicht beschichtet ist, wobei insbesondere zusätzliche andere Schichtsysteme vorgesehen sein können.

[0046] Die erste Oberflächenschicht kann in Bereichen mit vorwiegender Belastung mit Sulfidation und/oder Bereichen mit Betriebstemperaturen im Bereich von 550°C bis 900°C angeordnet werden.

[0047] Die zweite Oberflächenschicht des Bauteils kann in Bereichen mit vorwiegender Belastung mit Oxidation und/oder Bereichen mit Betriebstemperaturen größer oder gleich 900°C angeordnet werden.

[0048] Die dritte Oberflächenschicht kann in Bereichen mit kombinierter Belastung mit Oxidation und Sulfidation angeordnet werden.

[0049] Die erste Oberflächenschicht im Fuß - und/oder Deckbandbereich der Schaufel und/oder die zweite Oberflächenschicht im Blattbereich der Schaufel und/oder die dritte Oberflächenschicht im Übergangsbereich Fuß/Blatt und/oder Blatt/Deckband angeordnet sein.

[0050] Die Schichtdicke der Schutzschicht beträgt 10 µm bis 250 µm, insbesondere 40 µm bis 150 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils vor hohen Temperaturen und aggressiven Medien, wobei auf der mit der Schutzschicht zu versehenen Oberfläche des Bauteils eine Oberflächenschicht mit Aluminium und Chrom ausgebildet wird, und wobei in einem ersten Teilschritt eine Inchromierung und in einem zweiten Teilschritt eine Alitierung durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Inchromierung und/oder die Alitierung in verschiedenen lokalen Bereichen der zu schützenden Bauteiloberfläche gleichzeitig, aber derart unterschiedlich durchgeführt wird, dass die Schutzschicht eine Aluminium und Chrom enthaltende Schicht darstellt, die in verschiedenen Bereichen der Schutzschicht unterschiedlich ausgebildet ist und unterschiedliche Chromgehalte aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Teilschritt Chrom mittels thermochemischer Verfahren oder thermophysikalischer Verfahren oder elektrochemischer Verfahren abgeschieden wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Teilschritt zum Eindiffundieren von Chrom in die Bauteiloberfläche zur Ausbildung einer chromreichen Schicht nach der Aufbringung auf die zu schützende Bauteiloberfläche eine Wärmebehandlung durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Teilschritt in den unterschiedlichen Bereichen unterschiedliche Chromgehalte abgeschieden werden, wobei der Chromgehalt in der gebildeten Schicht im Bereich von 15 Gew.-% bis 100 Gew.-% variiert.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Teilschritt in den unterschiedlichen Bereichen unterschiedlich dicke, mit Chrom angereicherte Schichten abgeschieden werden, wobei die Schichtdicken von 5 µm bis 150 µm variieren.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** im ersten Teilschritt zur Ausbildung einer ersten Oberflächenschicht die Inchromierung mit einer chemischen Chrom - Aktivität größer oder gleich 0,4 durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Inchromierung mit einem Flüssigphasen enthaltenden, Cr - reichen Schlicker durchgeführt wird, der durch Spritzgießen aufgebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Inchromierung so durchgeführt wird, dass eine Chrom - reiche Schicht mit einer äußeren α - Chrom - Teilschicht und einer inneren Mischkristallschicht aus im Wesentlichen Chrom und einer Hauptkomponente, die den größten Anteil an der Legierung des beschichteten Bauteils besitzt, entsteht, wobei insbesondere der Chromgehalt der Chrom - reichen Schicht größer oder gleich 40 Gew.-% ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

che,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Chromierung im ersten Teilschritt bei einer Temperatur von 1000°C bis 1200°C, insbesondere 1050°C bis 1130 °C über einen Zeitraum von 1 bis 20 Stunden, insbesondere 10 bis 15 Stunden durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Alitieren im zweiten Teilschritt bei einer Temperatur von 1000°C bis 1150°C, insbesondere 1050°C bis 1150 °C, vorzugsweise 1080°C bis 1100°C über einen Zeitraum von 2 bis 20 Stunden, insbesondere 9 bis 15 Stunden durchgeführt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die chemische Aluminium - Aktivität beim Alitieren größer oder gleich 0,15, insbesondere im Bereich von 0,15 bis 0,35 ist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

nach einem ersten Alitierschritt eine zweite Alitierung mit niedrigerer chemischer Aluminium - Aktivität erfolgt, wobei diese mit einer chemischen Aluminium - Aktivität von 0,05 bis 0,3 bei einer Temperatur größer oder gleich 1050° C für eine Zeit von 3 bis 20 Stunden erfolgt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

nach dem Chromieren und Alitieren ein Diffusionsglühen bei einer Temperatur größer oder gleich 1050° C für eine Zeit von 2 bis 8 Stunden durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

vor, während oder nach dem Chromieren und/oder Alitieren eine Oberflächenbehandlung durch PVD, CVD, Lackieren, galvanisches Abscheiden und/oder direktes Aufbringen eines Stoffes durchgeführt wird, bei welchem eines oder mehrere Elemente aus der Gruppe, die Platin, Palladium, Hafnium, Zirkon, Yttrium und Silizium umfasst, aufgebracht werden.

Claims

1. Method for producing a protective layer for protecting a component against high temperatures and aggres-

sive media, a surface layer comprising aluminum and chromium being formed on the surface of the component to be provided with the protective layer, and a chromizing process being carried out in a first substep and an alitizing process being carried out in a second substep, **characterized in that** the chromizing process and/or the alitizing process is carried out simultaneously in different local regions of the component surface to be protected, but in a different manner such that the protective layer is a layer containing aluminum and chromium, is formed differently in different regions of the protective layer and has different chromium contents.

2. Method according to claim 1, **characterized in that**, in the first substep, chromium is deposited by means of thermochemical methods or thermophysical methods or electrochemical methods.

3. Method according to either claim 1 or claim 2, **characterized in that**, in the first substep, a heat treatment is carried out for diffusing chromium into the component surface in order to form a chromium-rich layer after application onto the component surface to be protected.

4. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, in the first substep, different chromium contents are deposited in the different regions, the chromium content in the formed layer varying in the range of from 15 wt. % to 100wt. %.

5. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, in the first substep, chromium-enriched layers of different thicknesses are deposited in the different regions, the layer thicknesses varying from 5 µm to 150 µm.

6. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, in the first substep, the chromizing process is carried out at a chemical chromium activity greater than or equal to 0.4 in order to form a first surface layer.

7. Method according to claim 6, **characterized in that** the chromizing process is carried out using a Cr-rich slip which contains liquid phases and is applied by means of injection molding.

8. Method according to either claim 6 or claim 7, **characterized in that** the chromizing process is carried out such that a chromium-rich layer is formed which comprises an outer α-chromium partial layer and an inner mixed-crystal layer consisting substantially of chromium, and a main component which has the largest proportion of the alloy of the coated component, the chromium content of the chromium-rich layer in particular being greater than or equal to 40 wt. %.

9. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, in the first substep, the chromizing process is carried out at a temperature of from 1000°C to 1200°C, in particular 1050°C to 1130°C, over a period of from 1 to 20 hours, in particular 10 to 15 hours.
10. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, in the second substep, the alitizing process is carried out at a temperature of from 1000°C to 1150°C, in particular 1050°C to 1150°C, preferably 1080°C to 1100°C, over a period of from 2 to 20 hours, in particular 9 to 15 hours.
11. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that** the chemical aluminum activity during the alitizing process is greater than or equal to 0.15, in particular in the range of from 0.15 to 0.35.
12. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, after a first alitizing step, a second alitizing process takes place at lower chemical aluminum activity, said second alitizing process taking place at a chemical aluminum activity of 0.05 to 0.3 at a temperature greater than or equal to 1050°C for a period of from 3 to 20 hours.
13. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, after the chromizing and alitizing processes, a diffusion annealing process is carried out at a temperature greater than or equal to 1050°C for a period of from 2 to 8 hours.
14. Method according to any of the preceding claims, **characterized in that**, before, during or after the chromizing and/or alitizing process, a surface treatment is carried out by means of PVD, CVD, coating, electrodeposition and/or direct application of a substance, one or more elements from the group comprising platinum, palladium, hafnium, zirconium, yttrium and silicon being applied.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une couche de protection pour la protection d'un composant contre des températures élevées et des milieux agressifs, dans lequel une couche de surface comprenant de l'aluminium et du chrome est formée sur la surface du composant à pourvoir de la couche de protection, et dans lequel un traitement au chrome est effectué dans une première étape partielle et un traitement à l'alite est effectué dans une seconde étape partielle, **caractérisé en ce que** le traitement au chrome et/ou le traitement à l'alite sont effectués simultanément dans différentes zones locales de la surface du composant à protéger, mais le sont différemment de telle

façon que la couche de protection soit une couche contenant de l'aluminium et du chrome, laquelle se forme différemment dans différentes zones de la couche de protection et présente des teneurs en chrome différentes.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, dans la première étape partielle, du chrome est déposé au moyen de procédés thermochimiques ou de procédés thermophysiques ou de procédés électrochimiques.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que**, dans la première étape partielle de diffusion de chrome dans la surface de composant pour former une couche riche en chrome, un traitement thermique est effectué après l'application sur la surface de composant à protéger.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape partielle, différentes teneurs en chrome sont déposées dans les différentes zones, la teneur en chrome dans la couche formée variant entre 15 et 100 % en poids.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape partielle, des couches enrichies en chrome de différentes épaisseurs sont déposées dans les différentes zones, les épaisseurs de couche variant entre 5 et 150 µm.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, dans la première étape partielle de formation d'une première couche de surface, le traitement au chrome présentant une activité chimique du chrome supérieure ou égale à 0,4 est effectué.
7. Procédé selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** le traitement au chrome est effectué à l'aide d'une barbotine riche en Cr contenant des phases liquides, laquelle barbotine est appliquée par moulage par injection.
8. Procédé selon l'une des revendications 6 à 7, **caractérisé en ce que** le traitement au chrome est effectué de telle façon qu'il se forme une couche riche en chrome comportant une couche partielle de chrome α extérieure et une couche de cristal mixte intérieure constituée essentiellement de chrome et d'un composant principal qui présente la plus grande proportion de l'alliage du composant revêtu, la teneur en chrome de la couche riche en chrome étant en particulier supérieure ou égale à 40 % en poids.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes

tes, **caractérisé en ce que** le traitement au chrome est effectué dans la première étape partielle à une température de 1 000 à 1 200 °C, en particulier de 1 050 à 1 130 °C, pendant une durée de 1 à 20 heures, en particulier de 10 à 15 heures.

5

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le traitement à l'alite est effectué dans la seconde étape partielle à une température de 1 000 à 1 150 °C, en particulier de 1 050 à 1 150 °C, de préférence de 1 080 à 1 100 °C, pendant une durée de 2 à 20 heures, en particulier de 9 à 15 heures.

10

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'activité chimique de l'aluminium lors du traitement à l'alite est supérieure ou égale à 0,15, en particulier est comprise entre de 0,15 et 0,35.

15

20

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, après une première étape de traitement à l'alite, un second traitement à l'alite présentant une activité chimique de l'aluminium plus faible est effectué, ledit second traitement à l'alite présentant une activité chimique de l'aluminium de 0,05 à 0,3 à une température supérieure ou égale à 1 050 °C pendant une durée de 3 à 20 heures.

25

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, après le traitement au chrome et le traitement à l'alite, un recuit de diffusion est effectué à une température supérieure ou égale à 1 050 °C pendant une durée de 2 à 8 heures.

30

35

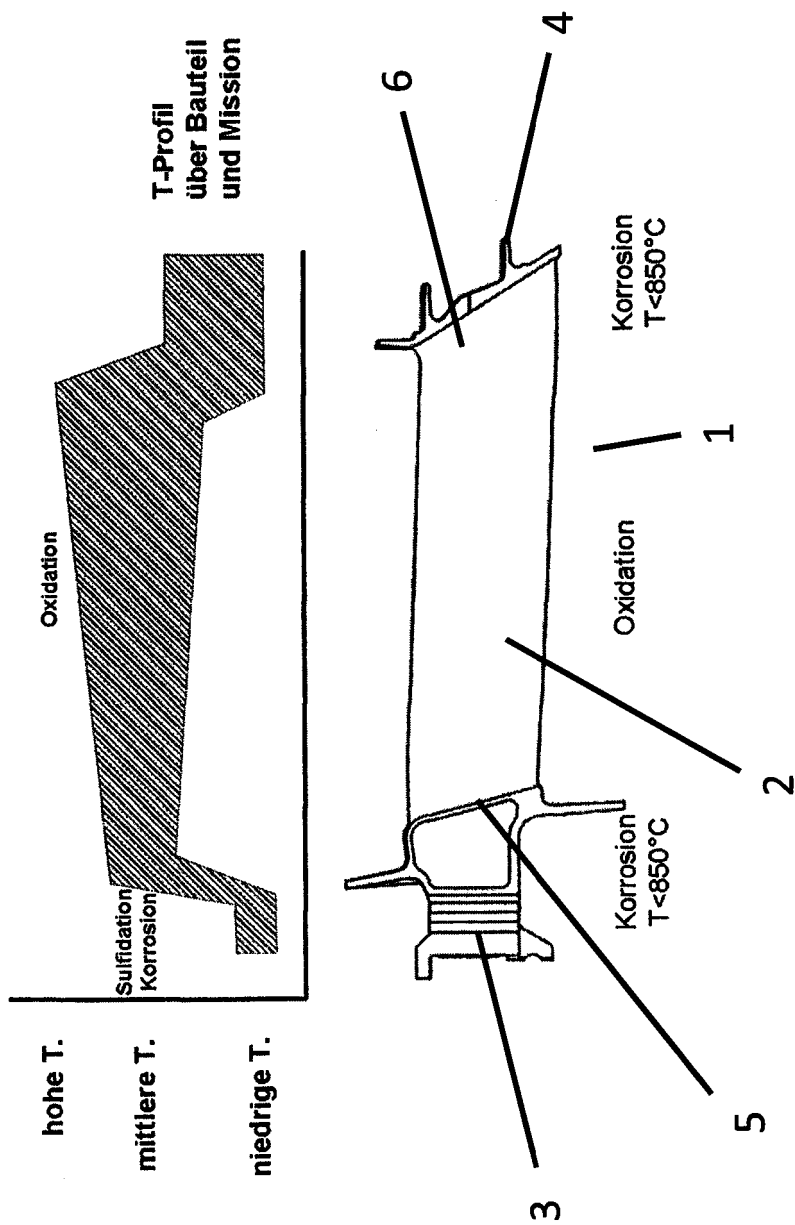
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que**, avant, pendant ou après le traitement au chrome et/ou le traitement à l'alite, un traitement de surface est effectué par PVD, CVD, laquage, électrodéposition et/ou par application directe d'une substance dans laquelle un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe constitué par le platine, le palladium, le hafnium, le zirconium, l'yttrium et le silicium sont appliqués.

40

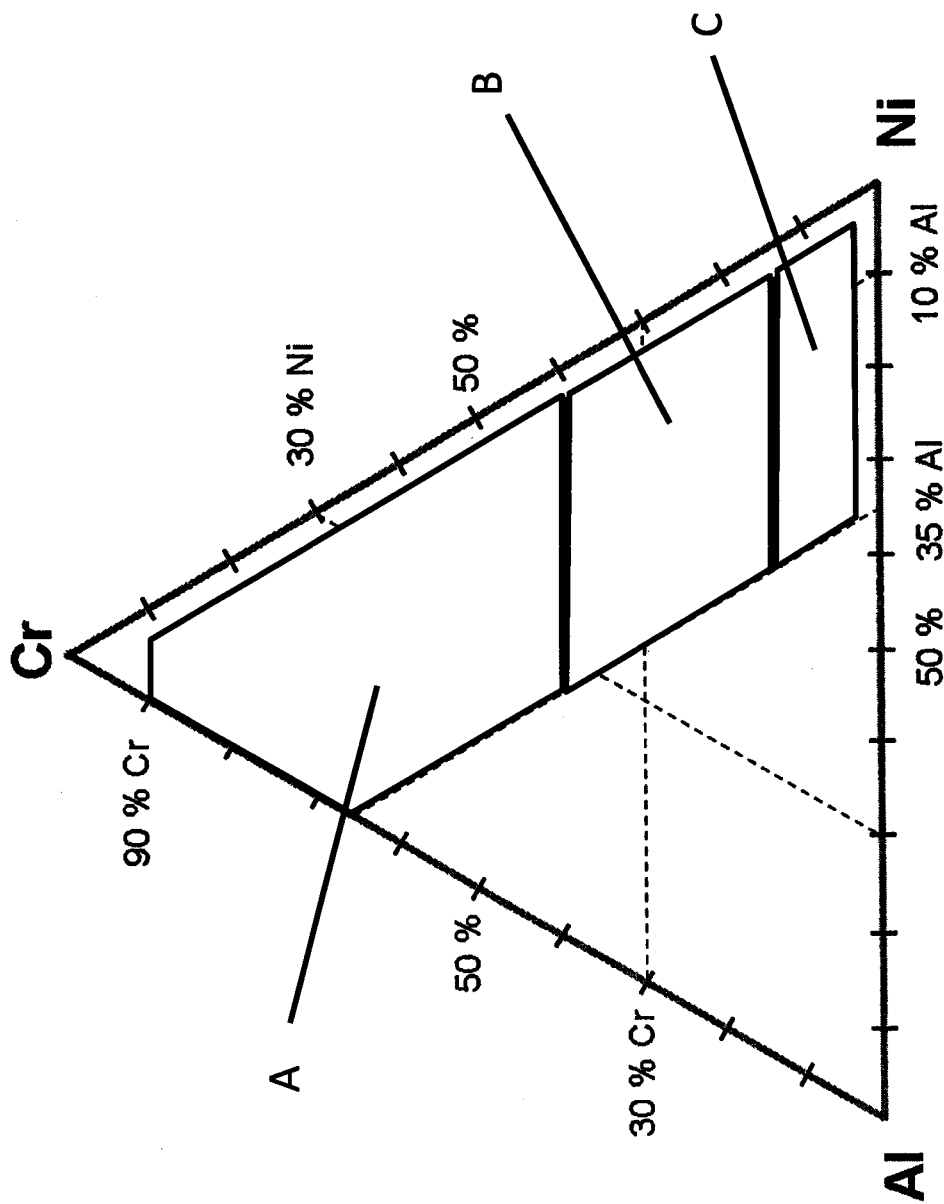
45

50

55



Figur 1



Figur 2

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 2007140805 A1 [0004] [0007]
- WO 2005106064 A1 [0006]