

(19)



(11)

EP 2 757 174 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.07.2014 Patentblatt 2014/30

(51) Int Cl.:
C23C 4/12 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13152231.0**

(22) Anmeldetag: **22.01.2013**

(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

(72) Erfinder:

- **Felkel, Mario**
10115 Berlin (DE)
- **Kyeck, Sascha Martin**
14197 Berlin (DE)
- **Richter, Johannes**
10559 Berlin (DE)

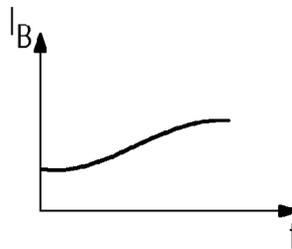
(71) Anmelder: **Siemens Aktiengesellschaft**
80333 München (DE)

(54) **Geregelte thermische Beschichtung**

(57) Durch die kombinierte Messung der Partikelgeschwindigkeit, -temperatur, -intensität, Brennerspannung und deren Regelung in einem Toleranzbereich ist

es möglich, die Schichtstruktur, die Schichtdicke und das Schichtgewicht trotz verschleißbedingter Schwankungen im Beschichtungsprozess konstant zu halten.

FIG 4



EP 2 757 174 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Prozess der thermischen Beschichtung.

[0002] Thermische Spritzprozesse werden zur Herstellung von metallischen und keramischen Schichten eingesetzt, bei denen ein Material ganz oder zumindest teilweise aufschmilzt.

[0003] Das Material wird in eine Düse beispielsweise eines Plasmabrenners oder extern injiziert. Durch sehr hohe Plasmatemperaturen und den Pulvermaterialeinfluss verschleißt zumindest die Düse. Dies führt zu verschleißbedingten Schwankungen im Beschichtungsprozess, welche hauptsächlich durch einen Spannungsabfall am Brenner verursacht werden.

[0004] Bisher wurden diese Schwankungen durch Nachjustieren des Pulvermassenstroms ausgeglichen, um das gewünschte Schichtgewicht der Schaufel im Toleranzband zu halten.

[0005] Dies ist jedoch nicht optimal, da lediglich der spannungsabfallinduzierte Leistungsabfall am Brenner durch eine Erhöhung des Pulvermassenstroms kompensiert wird.

[0006] Es ist daher Aufgabe der Erfindung oben genanntes Problem zu lösen.

[0007] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1.

[0008] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig miteinander kombiniert werden können, um weitere Vorteile zu erzielen.

[0009] Es zeigen:

Figuren 1 - 3 Parameterverläufe aus dem Stand der Technik,

Figuren 4 - 9 erfindungsgemäße Parameterverläufe, eine Düse,

Figur 10 eine Düse,
Figur 11 eine Turbinenschaufel.

[0010] Die Beschreibung und die Figuren stellen nur Ausführungsbeispiele der Erfindung dar.

[0011] Beschichtungen werden durch thermische Beschichtungsprozesse wie SPPS, HVOF, APS, LPPS, VPS,... aufgebracht. Dabei wird in einer Düse ein Plasma oder eine Flamme erzeugt, wobei durch die Düse oder am Ende der Düse ein Material einströmt.

[0012] Durch den Verschleiß an der Düse oder an der Beschichtungsvorrichtung verändern sich die Materialeigenschaften und damit auch der Aufschmelzgrad des Materials, insbesondere vom Pulver.

[0013] Figur 1 zeigt einen beispielhaften Verlauf der Spannung U_B zwischen der Düse 30 und einer Elektrode 36 (Fig. 10) nach dem Stand der Technik.

[0014] Die Spannung U_B zwischen der Düse 30 und der Elektrode fällt mit der Zeit t ab und geht dann in eine Sättigung über. Bei anderen Düsentypen ist auch ein kontinuierlicher Abfall der Spannung U_B über die Zeit t oder andere Verläufe möglich.

[0015] Dementsprechend ist der Verlauf der durch-

schnittlichen Temperaturen T und der durchschnittlichen Materialstromgeschwindigkeit v_p (nicht dargestellt) über die Zeit.

[0016] Als Auswirkung davon nimmt das Schichtgewicht m_c mit der Zeit ab (Figur 2) und/oder die Porosität p (Figur 3) nimmt zu.

[0017] Es werden daher erfindungsgemäß die Eigenschaften der Flamme oder des Plasmas und/oder des aufgeschmolzenen Materials, die bei der thermischen Beschichtung aus der Düse 30, insbesondere bei der Plasma-Beschichtung oder HVOF-Beschichtung austreten, ermittelt.

[0018] Dabei werden Zielwerte Z_1, Z_2, Z_3 wie insbesondere von Spannung U_B zwischen der Düse 30 und der Elektrode 36, Materialstromgeschwindigkeit v_p , Temperatur T des Materialstroms 42 ermittelt.

[0019] Dies erfolgt durch Messgeräte, die über Pyrometrie oder CCD-Kamera quantitative Daten ermitteln.

[0020] Werden bei der Messung also Abweichungen festgestellt, so ist auf einen Verschleiß zu schließen und Parameter R_1, R_2, R_3 zur Veränderung der Zielgrößen Z_1, Z_2, Z_3 werden entsprechend eingestellt, so dass wieder die gewünschten Zielwerte von Z_1, Z_2, Z_3 erreicht werden.

[0021] Die Regelung der Zielwerte (Z_1, Z_2, Z_3) erfolgt über die Anpassung der Regelgrößen (R_1, R_2, R_3), hier von Stromstärke I_B der Düse 30, der Flussraten der Primär- und/oder Sekundärgase in H_2 , in Ar an der Düse 30, durch welche sich die Zielparameter Z_1, Z_2, Z_3 gezielt einstellen lassen.

[0022] Primärgase sind Argon (Ar) und/oder Helium (He), Sekundärgas ist z.B. Wasserstoff (H_2), die durch die Düse 30 strömen.

[0023] Es können ein, zwei oder drei Regelgrößen verwendet werden ausgehend von einem optimalen Sollzustand für Z_1, Z_2, Z_3 , für die hier verwendeten drei Regelgrößen R_1, R_2, R_3 .

[0024] Ebenso können die Gas-Flussraten \dot{m}_G von Argon \dot{m}_{Ar} (Fig. 8) sowie die von Wasserstoff \dot{m}_{H_2} (Fig. 9) an der Düse 30 geregelt werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen, insbesondere für die Spannung U_B .

[0025] Die Materialflussrate \dot{m}_M des Materialstroms wird bei der Regelung dabei vorzugsweise nicht verändert.

[0026] Durch diese Regelung bleiben die Schichtstruktur, die Schichtdicke und das Schichtgewicht m_c (Fig. 6) der Schaufel sowie Porosität p (Fig. 7) über die Zeit t konstant.

[0027] Durch die Regelung der Stromstärke I_B (Fig. 4) wird die die Leistung P relativ konstant gehalten (Fig. 5). Dies ist dann auch erkennbar an den konstanten Werten der Partikeltemperaturen und der Partikelgeschwindigkeiten v_p (nicht dargestellt).

[0028] Figur 10 zeigt eine Düse 30, bei der als Primärgas Argon (Ar), Helium (He) und/oder als Sekundärgas Wasserstoff (H_2) an einem Düsenende 31 eingeleitet werden und am anderen Ende 33 Material (Mx,y) hinzu-

geführt wird.

[0029] Durch das Anlegen der Spannung U_B zwischen der Elektrode 36 und der Düse 30 wird durch einen hochenergetischen Lichtbogen ein Plasma erzeugt, das die Plasmaflamme bildet.

[0030] Die Figur 11 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

[0031] Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätserzeugung, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

[0032] Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie ein Schaufelblatt 406 und eine Schaufelspitze 415 auf.

[0033] Als Leitschaufel 130 kann die Schaufel 130 an ihrer Schaufelspitze 415 eine weitere Plattform aufweisen (nicht dargestellt).

[0034] Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an einer Welle oder einer Scheibe dient (nicht dargestellt).

[0035] Der Schaufelfuß 183 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen als Tannenbaum- oder Schwalbenschwanzfuß sind möglich.

[0036] Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmkante 409 und eine Abströmkante 412 auf.

[0037] Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 beispielsweise massive metallische Werkstoffe, insbesondere Superlegierungen verwendet.

[0038] Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt.

[0039] Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

[0040] Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile für Maschinen eingesetzt, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

[0041] Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Gießverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

[0042] Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (kolumnar, d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als

gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

[0043] Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures). Solche Verfahren sind aus der US-PS 6,024,792 und der EP 0 892 090 A1 bekannt.

[0044] Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion oder Oxidation aufweisen, z. B. (MCrAIX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf)). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1.

[0045] Die Dichte liegt vorzugsweise bei 95% der theoretischen Dichte.

[0046] Auf der MCrAIX-Schicht (als Zwischenschicht oder als äußerste Schicht) bildet sich eine schützende Aluminiumoxidschicht (TGO = thermal grown oxide layer).

[0047] Vorzugsweise weist die Schichtzusammensetzung Co-30Ni-28Cr-8Al-0,6Y-0,7Si oder Co-28Ni-24Cr-10Al-0,6Y auf. Neben diesen kobaltbasierten Schutzbeschichtungen werden auch vorzugsweise nickelbasierte Schutzschichten verwendet wie Ni-10Cr-12Al-0,6Y-3Re oder Ni-12Co-21Cr-11Al-0,4Y-2Re oder Ni-25Co-17Cr-10Al-0,4Y-1,5Re.

[0048] Auf der MCrAIX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein, die vorzugsweise die äußerste Schicht ist, und besteht beispielsweise aus ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

[0049] Die Wärmedämmschicht bedeckt die gesamte MCrAIX-Schicht.

[0050] Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

[0051] Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren

Thermoschockbeständigkeit aufweisen. Die Wärmedämmschicht ist also vorzugsweise poröser als die MCrAlX-Schicht.

[0052] Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile 120, 130 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten befreit werden müssen (z.B. durch Sandstrahlen). Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw. -produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse im Bauteil 120, 130 repariert. Danach erfolgt eine Wiederbeschichtung des Bauteils 120, 130 und ein erneuter Einsatz des Bauteils 120, 130.

[0053] Die Schaufel 120, 130 kann hohl oder massiv ausgeführt sein. Wenn die Schaufel 120, 130 gekühlt werden soll, ist sie hohl und weist ggf. noch Filmkühlöcher 418 (gestrichelt angedeutet) auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur thermischen Beschichtung mittels eines Materialstroms (42) mittels einer Düse (30), insbesondere mittels eines Pulverstroms, bei dem ein Material (M_{xy}) des Materialstroms (42) erwärmt, angeschmolzen und/oder aufgeschmolzen wird, insbesondere mittels eines Plasmas oder einer Flamme, bei dem zumindest eine der Zielgrößen (Z_1, Z_2, Z_3, \dots) Materialstromgeschwindigkeit (v_p) des Materialstroms (42) und/oder Temperatur (T) des Materialstroms (42) und/oder Spannung (U_B) zwischen einer Elektrode (36) und der Düse (30) gemessen oder bestimmt und geregelt werden. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Zielgrößen (Z_1, Z_2) die Materialstromgeschwindigkeit (v_p) und die Spannung (U_B) zwischen der Düse (30) und der Elektrode (36) geregelt werden. 10
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Zielgrößen (Z_1, Z_2) die Temperatur (T) des Materialstroms (42) und die Materialstromgeschwindigkeit (v_p) geregelt werden. 15
4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Zielgrößen (Z_1, Z_2) die Temperatur (T) und die Spannung (U_B) zwischen der Düse (30) und der Elektrode (36) geregelt werden. 20
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Zielgrößen (Z_1, Z_2, Z_3) die Temperatur (T) des Materialstroms (42), die Materialstromgeschwindigkeit (v_p) und die Spannung (U_B) zwischen der Düse (30) und der Elektrode (36) geregelt werden. 25
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2, 3, 4 oder 5, bei dem die Stromstärke (I_B) zwischen der Düse (30) und der Elektrode (36), und/oder die Gasflussraten (m_{H_2}, m_{Ar}) der Düse (30), als Regelgrößen (R1, R2, R3) verändert werden, um die Zielgrößen (Z_1, Z_2, Z_3) in einem bestimmten Toleranzbereich oder konstant zu halten. 30
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, bei dem als eine Regelgröße (R1, R2, R3) die Stromstärke (I_B) erhöht oder gesenkt wird. 35
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, bei dem als zumindest eine Regelgröße (R1, R2, R3) die Gasflussrate (m_{Ar}, m_{H_2}) der Primärgase (Argon, Helium) und/oder der Sekundärgase (Wasserstoff, ...) der Düse (30) erhöht oder gesenkt werden. 40
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, bei dem ein HVOF-Verfahren verwendet wird. 45
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, bei dem ein Plasmaspritzverfahren verwendet wird. 50

FIG 1

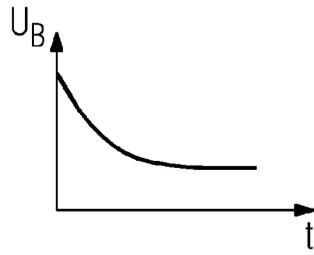


FIG 5

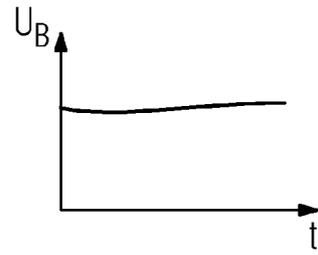


FIG 2

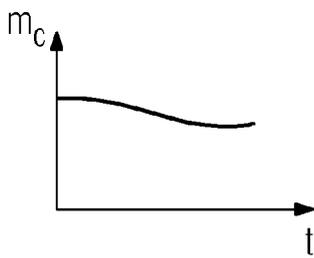


FIG 6

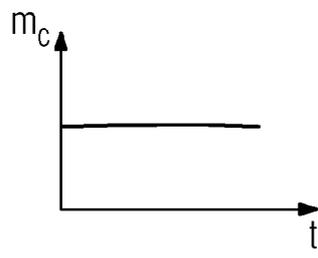


FIG 3

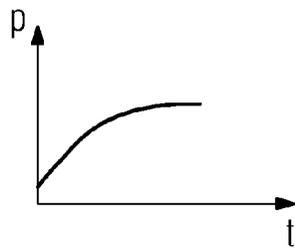


FIG 7

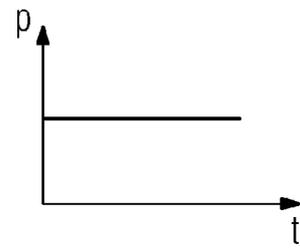


FIG 4

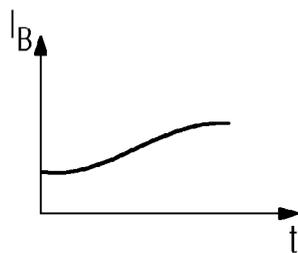


FIG 8

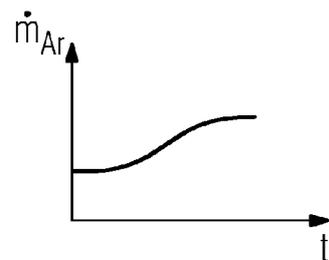


FIG 9

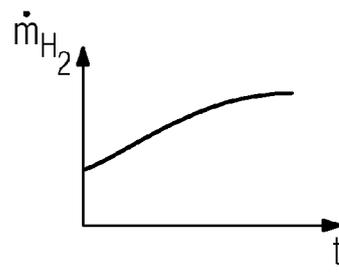


FIG 10

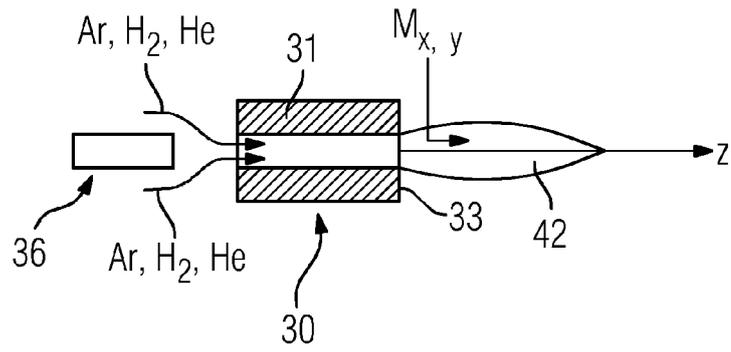
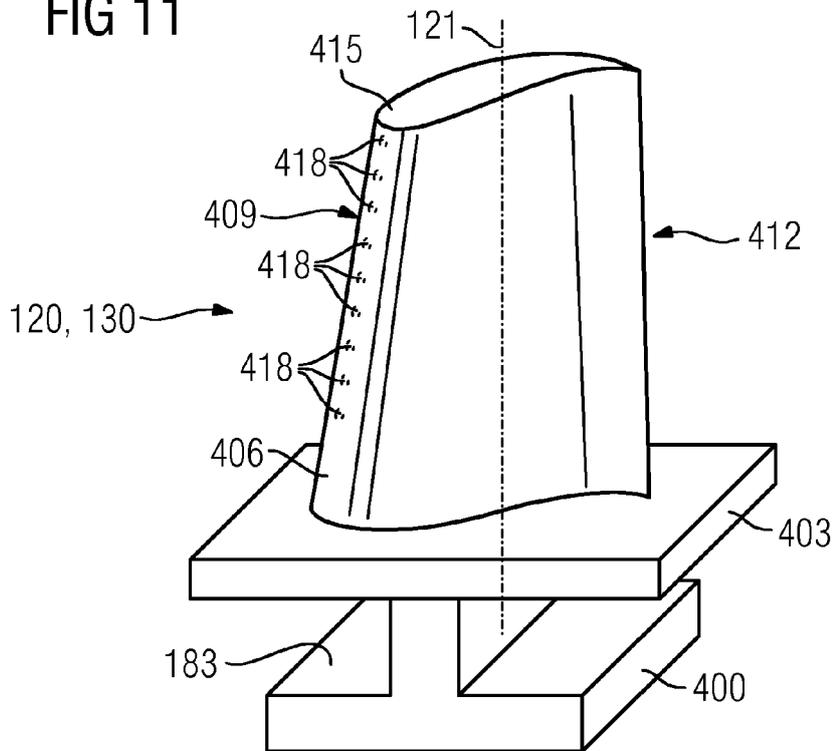


FIG 11





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 15 2231

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2004/245354 A1 (SRINIVASAN VASUDEVAN [US]) 9. Dezember 2004 (2004-12-09) * Absätze [0007], [0008], [0042]; Ansprüche 1-22 *	1,4,5,7,9,10	INV. C23C4/12
X	WO 2005/085489 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]; ABDULLAHI HASSAN [DE]; JAKIMOV ANDREAS [DE]) 15. September 2005 (2005-09-15) * Seite 1, Absatz 2 * * Seite 2, Absatz 3 * * Seite 4, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 1 *	1,3-5,7,9,10	
X	US 3 949 266 A (VOGTS WILLIAM A ET AL) 6. April 1976 (1976-04-06) * Spalte 2, Zeile 41 - Spalte 3, Zeile 6 *	1,4-8,10	
X	US 2004/031776 A1 (GEVELBER MICHAEL ALAN [US] ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19) * Absätze [0116], [0117]; Abbildungen 1,5 *	1,2,4,5,7,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 15. Mai 2013	Prüfer Hoyer, Wolfgang
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 Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 13 15 2231

5

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.

10

15-05-2013

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004245354 A1	09-12-2004	KEINE	

WO 2005085489 A1	15-09-2005	DE 102004010782 A1	22-09-2005
		EP 1721024 A1	15-11-2006
		US 2007264439 A1	15-11-2007
		WO 2005085489 A1	15-09-2005

US 3949266 A	06-04-1976	KEINE	

US 2004031776 A1	19-02-2004	US 2004031776 A1	19-02-2004
		US 2006198944 A1	07-09-2006

EPO FORM P0481

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

- EP 1204776 B1 **[0038]**
- EP 1306454 A **[0038]**
- EP 1319729 A1 **[0038]**
- WO 9967435 A **[0038]**
- WO 0044949 A **[0038]**
- US 6024792 A **[0043]**
- EP 0892090 A1 **[0043]**
- EP 0486489 B1 **[0044]**
- EP 0786017 B1 **[0044]**
- EP 0412397 B1 **[0044]**
- EP 1306454 A1 **[0044]**