

(19)



(11)

EP 2 855 733 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.12.2017 Patentblatt 2017/50

(51) Int Cl.:
C23C 24/10 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13734317.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2013/000295

(22) Anmeldetag: **29.05.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/178216 (05.12.2013 Gazette 2013/49)

(54) **VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN EINES KOBALT-, NICKEL- UND/ODER EISENHALTIGEN SUBSTRATS MIT EINER KORROSIONSBESTÄNDIGEN SCHICHT**

METHOD FOR COATING A SUBSTRATE CONTAINING COBALT, NICKEL AND/OR IRON WITH A CORROSION-RESISTANT LAYER

PROCÉDÉ POUR RECOUVRIR UN SUBSTRAT À BASE DE COBALT, DE NICKEL ET/OU DE FER D'UNE COUCHE RÉSISTANT À LA CORROSION

(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

- **SCHÜTZE, Michael**
63741 Aschaffenburg (DE)
- **MONTERO, Xabier**
60318 Frankfurt am Main (DE)

(30) Priorität: **30.05.2012 DE 102012010602**

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.04.2015 Patentblatt 2015/15

(73) Patentinhaber: **DECHEMA -Forschungsinstitut**
60486 Frankfurt (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
CN-A- 1 397 664 DE-A1- 2 141 663
DE-A1- 2 903 080 US-A- 2 927 043

(72) Erfinder:
• **GALETZ, Mathias**
60487 Frankfurt am Main (DE)

EP 2 855 733 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

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Beschichten eines kobalt-, nickel- und/oder eisenhaltigen Substrats mit einer korrosionsbeständigen Schicht.

[0002] Substrate, wie Komponenten und Bauteile, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden, z.B. Anlagenteile in der chemischen Industrie, müssen vor Korrosion geschützt werden. Es besteht daher generell das Bedürfnis, kostengünstig und effektiv wirkende Beschichtungen für derartige Komponenten und Bauteile herzustellen.

Stand der Technik:

[0003] Die am häufigsten angewendete Technik, um Heißgaskorrosion und Oxidation von Bauteilen zu vermeiden, ist das Aufbringen von aluminiumreichen Deckschichten auf die Substrate, ein Prozess, der als Aluminisierung bezeichnet wird. Dazu werden die Oberflächen von Bauteilen, die bei hohen Temperaturen eingesetzt werden und die zugleich starken Korrosionsangriffen ausgesetzt sind, mit konventionellen Aluminidbeschichtungen, Auftragsschweiss-Schichten oder hochlegierten thermischen Spritzschichten ausgerüstet.

[0004] Aluminium bildet bevorzugt mit Nickel, Kobalt und Eisen intermetallische Verbindungen. Die Phasen mit weniger Al-Anteil, nämlich die aluminiumärmeren Phasen NiAl bzw. Co-Al oder FeAl, sind gegenüber den extrem spröden Phasen wie $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ [Xiang et al.] oder Fe_2Al_5 [Perez et al., Rohr et al.], NiAl_3 oder Ni_2Al_3 bzw. Co_2Al_5 zu bevorzugen, weil sie weniger anfällig für Rissbildung sind. Eine schützende Oxidschicht, die sich auch auf den aluminiumärmeren intermetallischen Verbindungen ausbildet, besteht aus langsam wachsendem, gut haftendem und sehr stabilem Aluminiumoxid.

[0005] Verschiedene Methoden und Beschichtungen, die auf dem Prinzip der Aluminiumanreicherung in der Werkstoffoberfläche beruhen, sind bereits bekannt.

[0006] Dabei sind zwei Arten von Beschichtungen zu unterscheiden: Einerseits Oberflächenbeschichtungen, die auf die Substratoberfläche aufgetragen werden, und andererseits Diffusionsbeschichtungen, die durch Eindiffundieren von Elementen wie Aluminium, Chrom oder Silizium in die Randzone des Substrats entstehen.

[0007] Eine Möglichkeit ist das Chemical Vapour Deposition (CVD)-Verfahren, bei dem Aluminium oder andere Elemente aus der Gasphase mittels Halogenaktivatoren auf der Werkstoffoberfläche abgeschieden werden. Dieses Verfahren ist als "Pack Cementation"-Prozess bekannt und ist in zahlreichen Patenten, Wochtell et al. US 3,257,230 oder Boone et al. US 3,544,348, beschrieben worden.

[0008] Eine zweite Möglichkeit besteht im Aufbringen von aluminiumreichen Metall (Fe, Ni, Co)-Chrom-Aluminium-Yttrium (MCrAlY)-Auflageschichten. Diese Schichten werden üblicherweise z.B. mittels Auftragsschwei-

ßens oder thermischen Spritzens aufgebracht. Im Einsatz bilden diese Schichten ebenfalls an der Oberfläche schützendes Aluminiumoxid aus. Zusätzlich enthalten sie aber weitere Elemente, die zum Oxidationsschutz beitragen, wie z.B. Chrom und Yttrium. Dadurch kann der Aluminiumgehalt in diesen Schichten weniger betragen als in Diffusionsschichten nötig ist. Auf diese Weise können auch andere Legierungen auf korrosionsanfällige Werkstoffe aufgebracht werden. Das Verfahren ist jedoch verhältnismäßig aufwändig und teuer.

[0009] Slurry-Beschichtungen sind eine weitere Alternative, die bereits als kommerzielle Beschichtungen eingesetzt werden und die z.B. von Allen et al. US 3,248,251 oder Mosseret al. in US 5,650,235 beschrieben worden sind. Beim Slurry-Verfahren werden intermetallische Beschichtungen durch Reaktion und Interdiffusion zwischen dem Substrat und einem metallhaltigen Pulver, das zusammen mit einem Binder auf die Bauteiloberfläche aufgetragen wird, erzeugt, siehe z. B. Joseph US 3,102,044. Die erzeugten Schichten sind ähnlich denen, die mittels Packverfahren erzeugt werden, und enthalten neben den Elementen aus dem Slurry aufgrund der hohen Temperatur während des Interdiffusionsschrittes auch immer die Elemente des Grundwerkstoffs.

[0010] Wie in den bekannten Pack-Prozessen werden ebenso die Slurry-Coatings bei einem Diffusionsschritt oberhalb von 800°C eindiffundiert. Während dieses Diffusionsschrittes, der bei Slurry-Coating üblicherweise in einer inerten Atmosphäre oder im Vakuum durchgeführt wird, diffundieren die Elemente des Grundwerkstoffes und der Beschichtung ineinander und formen neben angereicherten Mischkristallen auch intermetallische Verbindungen. Insbesondere reagiert das Aluminium aus dem Slurry mit Nickel, Kobalt oder Eisen des Grundwerkstoffes und bildet die gewünschten Aluminide. Bisherige Verfahren sind auf Nickel-, Kobaltbasiswerkstoffe oder austenitischen Stähle beschränkt, da die Temperaturbehandlung oberhalb von 800°C durchgeführt werden muss, weil sich sonst an der Oberfläche durch das hohe Aluminiumangebot sehr aluminiumreiche intermetallische Spröddphasen wie Fe_2Al_5 oder NiAl_3 bilden. Aus diesem Grund ist eine Beschichtung von ferritischen Stählen mit Slurry-Coatings bisher aufgrund der Temperaturgrenzen für diese Werkstoffe nicht möglich.

[0011] Die bisher bekannten Beschichtungen enthalten häufig im Slurry neben Aluminium weitere Elemente und Bestandteile. Das bekannteste kommerzielle Legierungspulver in diesem Bereich etwa, das unter dem Markennamen Serma Loy J von der Sermatech Int., USA angeboten wird, besteht aus 35% Al-Pulver, 6% Si-Pulver, 47% Wasser und 12% phosphat- und chromathaltigen Bindern. Eine Weiterentwicklung dieses Beschichtungssystems ist von Meelu et. al. in US 6,126,758 bzw. US 5,547,770 beschrieben. In diesem Patent wird ein eutektisches Legierungssystem Al-Si als Komponente des Slurrys eindiffundiert. Alle diese Beschichtungen beruhen daher darauf, dass die Aluminiumatome des Slurrys während der Wärmebehandlung mit bestimmten Ele-

menten aus dem Substrat, die eine besondere Affinität für Aluminium haben, zu intermetallischen Verbindungen reagieren. Dafür eignen sich besonders die Substratbestandteile Nickel oder Kobalt, aber auch Eisen.

[0012] Bei allen bisherigen Ansätzen muss jedoch immer das gesamte Bauteil bei Temperaturen größer als 800°C wärmebehandelt werden.

[0013] Insbesondere bei Slurry-Coatings, die auf das Aufbringen von Aluminiumlegierungen mittels eines Schlickers oder einer Paste auf die Werkstückoberfläche beruhen, liegen die benötigten Wärmebehandlungstemperaturen jedoch über der typischen Temperaturnorm von ferritisch-austenitischen Stählen, die max. 650°C beträgt. Ennis et al. zeigten, dass bereits bei 835°C die Kriechfestigkeit dieser Werkstoffe deutlich abnimmt. Dryepondt et al. konnten nachweisen, dass ein CVD-Packprozess bei 1050°C die Korngröße stark erhöht, was sich negativ auf die Risszähigkeit bei niedrigen Temperaturen auswirkt. Trotzdem sind diese Temperaturen bei herkömmlichen Verfahren nötig, da sich sonst durch den hohen Anteil von Aluminium nahe der Oberfläche bei geringer Interdiffusion bevorzugt zunächst die aluminiumreichen, extrem spröden Phasen wie $\text{Fe}_{14}\text{Al}_{86}$ [Xiang et al.] oder Fe_2Al_5 [Perez et al., Rohr et al.] auf Stählen bilden, was zu Rissen führt. Hinzu kommt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient dieser schädlichen Phasen deutlich über demjenigen gängiger Stahlwerkstoffe liegt und damit die Rissneigung noch verstärkt wird.

[0014] Bereits bekannt ist, dass durch anschließende Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen diese Phasen in die weniger spröden FeAl-Phasen umgewandelt werden können [z.B. Rohr et al.], jedoch sind dann häufig bereits Risse vorhanden, die nicht mehr beseitigt werden können. Zudem wird diese Wärmebehandlung üblicherweise unter Luftausschluss durchgeführt, um die Diffusion zu gewährleisten und den Werkstoffe nicht zu schädigen. Bei niedrigen Temperaturen von beispielsweise 650°C sind dafür mehrere hundert Stunden Auslagerungszeit nötig, was einen erheblichen Nachteil bildet.

[0015] Die US 2 927 043 A offenbart ein Verfahren zum Beschichten von eisenhaltigen Bauteile: Eine Aufschlämmung von Aluminiumpartikeln mit einem Flussmittel wird auf die Oberfläche eines Bauteiles aufgebracht, danach wird das Bauteil für 5 - 10 Minuten bei einer Temperatur wärmebehandelt, bei der Spannungen im Grundwerkstoff des Bauteils vermieden werden. Dabei schmelzen das Flussmittel und die Aluminiumpartikel, so dass sich eine schützende Aluminiumschicht bildet.

[0016] Die CN 1 397 664 A offenbart ein Bauteil aus Magnesium, das mit Aluminium unter Anwendung von Randschichtglühen beschichtet wird.

[0017] Die Erfindung beruht somit auf der Aufgabe, eine kostengünstige Methode zu Korrosionsschutz von Substraten (Bauteilen) aus kobalt-, nickel- und/oder eisenhaltigen Werkstoffen darzustellen, bei der der Werkstoff und die entstehenden Korrosionsschutzschichten

nicht zu Rissbildungen neigen.

[0018] Zur Lösung der Aufgabe, sieht die Erfindung vor, dass ein Aluminium enthaltender Slurry auf das Substrat aufgebracht wird und das Substrat anschließend mit dem Slurry einem kurzzeitigen temperaturreduzierten Randschichtglühen unterzogen wird.

[0019] Das Aluminium im Slurry kann in Reinform oder legiert, z. B. in Form einer Aluminiumbasislegierung, oder in einer Mischung von reinem oder legiertem Aluminium vorliegen.

[0020] Unter Randschichtglühen soll eine Wärmebehandlung verstanden werden, die im Wesentlichen auf die Randzone des Substrats wirkt und daher nur dort eine Temperaturerhöhung bewirkt, während das Innere - der Körper - des Substrats im Wesentlichen unbeeinflusst bleibt. Derartige Wärmebehandlungen werden z. B. zur Randschichthärtung von Bauteilen eingesetzt.

[0021] Kurzzeitig bedeutet, dass das Randschichtglühen weniger als 10 Min. dauert.

[0022] Temperaturreduziert bedeutet, dass die Temperatur beim Randschichtglühen im der Randschicht und im Slurry zwischen 550°C und 800°C liegt.

[0023] Durch die Erwärmung der Randschicht des Substrats und des Slurrys während des Randschichtglühens findet an der Oberfläche eine exotherme Reaktion zwischen dem Aluminium und dem Substratmetall (Eisen bzw. Nickel) statt, wodurch Aluminidphasen ausgebildet werden, die die Beschichtung bilden.

[0024] Damit eröffnet sich die Möglichkeit, z. B. nickelhaltige Substrate mit Aluminid-Beschichtungen für korrosive Bedingungen auszurüsten. Indem ein Verfahren zur Randschichthärtung auf ein Substrat mit aluminiumreichem Slurry angewandt wird, wird erreicht, dass durch eine kurze, wenige Minuten dauernde Wärmebehandlung der Randschicht an Luft das Aluminium aus dem Slurry mit dem galvanischen Nickel aus der Substratoberfläche reagiert, um auf diese Weise eine Beschichtung zu erzeugen. Dadurch ist die Methode auch hervorragend geeignet, um direkt vor Ort zu beschichten oder um als Reparaturmethode eingesetzt zu werden.

[0025] Als wesentlicher Unterschied zu den im Stand der Technik beschriebenen Diffusionsbeschichtungen findet somit bei der neuen Beschichtung die Ausbildung der Schicht nicht erst durch Interdiffusion mit dem Substrat während einer Wärmebehandlung des gesamten Bauteiles statt, sondern durch eine Reaktion zwischen den Komponenten des Slurrys und dem Nickel einer Galvanischschicht bzw. des Werkstoffes während einer Randerwärmung sowie ggf. nur in der Kontaktzone mit dem Substrat unter der Vernickelung.

[0026] Das neue Verfahren bietet viele Vorteile:

1. Die Wärmeeinbringung mittels klassischer Methoden der Randschichtwärmebehandlung - wie Flammhärten, Induktionshärten, induktives Erwärmen mit Heizbändern, Laserstrahl- und Elektronenstrahlhärten - ist möglich.

2. Durch das neue Verfahren ist auch eine erste Beschichtung vor Ort in den Anlagen oder Wiederbeschichtung im Rahmen von Wartungsarbeiten möglich.

3. Durch die niedrigere Reaktionstemperatur zwischen dem Aluminium aus dem Slurry und dem Nickel in Kombination mit der Verwendung von Randschichtwärmebehandlungsmethoden ist bei entsprechend schneller Aufheizung zwischen 400°C und 700°C ein Prozess an der Luft möglich.

4. Durch die exotherme, schnelle Reaktion zwischen Aluminium und Substrat ist es im Gegensatz zu herkömmlichen Diffusionsschichten möglich, auch nichtmetallische Partikel, z.B. Oxide, fein verteilt in die Schichten einzubringen. Dadurch kann z.B. die chemische Schichtzusammensetzung für den jeweiligen Beanspruchungsfall optimiert werden oder der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schichten dem jeweiligen Substrat angepasst werden.

5. Durch die Optimierung der Zusammensetzung des Slurrys und die einfache Möglichkeit, weitere Elemente einzubringen, lässt sich die Entstehung von eisenreichen und aluminiumreichen intermetallischen Verbindungen unterdrücken, die als extrem spröde bekannt sind und bei herkömmlichen Beschichtungen eine hohe Diffusionstemperatur nötig machen, um Rissbildung zu vermeiden.

6. Die benötigten Temperaturen und Zeiten der Wärmebehandlung sind deutlich niedriger als bei den herkömmlichen Diffusionsverfahren (<800°C, Sekunden-Minuten statt Stunden).

7. Für viele Substrate kann auf eine weitere anschließende thermische Behandlung verzichtet werden, auch um eine übermäßige Interdiffusion mit dem Substrat zu vermeiden.

[0027] Die Erfindung erlaubt die Aufbringung eines Korrosionsschutzes für Stähle oder Nickellegierungen, die einem Korrosionsangriff ausgesetzt sind, z. B. im Hochtemperaturbereich durch Oxidation, Sulfidierung oder Heißgaskorrosion. Bevorzugt ist die Erfindung geeignet für Stähle, die als Eisenbasiswerkstoffe für viele Anwendungen der chemischen Industrie und der Energietechnik einen Kostenvorteil gegenüber Nickel- und Kobaltbasiswerkstoffen bieten.

[0028] Durch die erfindungsgemäße Vorgehensweise, nämlich nur die Randzone des Substrats zu erwärmen, wird nur die Oberfläche thermisch beansprucht, und das metallische Innere des Substrats bleibt praktisch unverändert. Die Beschichtungen sind damit insbesondere für die temperaturempfindlicheren Ferritisch/Martensitischen Stähle, aber generell auch für Komponenten aus austenitischen Stählen, Nickel- oder Kobaltbasislegie-

rungen interessant, da die Produktionskosten deutlich unter denen einer kompletten Wärmebehandlung liegen und die Teile direkt kostengünstig an Luft aluminisiert werden können.

5 **[0029]** Um zu erreichen, dass die durch die Wärmebehandlung entstehende Schicht fest am Substrat haftet, wird beim Randschichtglühen das Substrat auf eine Temperatur erhitzt, die über der Schmelztemperatur des Aluminiums im Slurry liegt.

10 **[0030]** Schmelztemperatur des Aluminiums bezieht sich auf die jeweilige Erscheinungsform des Aluminiums (rein oder legiert) im Slurry.

15 **[0031]** Die Dauer des Randschichtglühens kann verkürzt und der Prozess in Luft durchgeführt werden, wenn der Slurry das Aluminium als Metallpulver mit 5-100 µm Partikelgröße enthält, wobei das Aluminium in Reinform, legiert oder als Mischung davon vorliegen kann. Durch die optimierte Partikelgröße schmilzt das Aluminium kontrolliert und reagiert trotzdem leicht mit den Substanzen

20 **[0032]** Die Oberfläche des Substrats wird vor dem Aufbringen des Slurrys gereinigt. Die Reinigung kann vorzugsweise durch Sand- oder Kugelstrahlen erfolgen.

25 **[0033]** Weiterhin sieht die Erfindung vor, dass die Oberfläche des Substrats vor dem Aufbringen des Slurrys galvanisch oder mittels thermischen Spritzens vorbeschichtet werden kann.

30 **[0034]** Das Randglühen wird im Vakuum, in einer Inertgas-Atmosphäre oder vorzugsweise an Luft durchgeführt.

35 **[0035]** Da das Verfahren an der Luft durchgeführt werden kann, ist der apparative Aufwand gering. Es eignet sich daher auch besonders gut, um frei liegende Rohrleitungen in Kraftwerken mit einer Beschichtung zu versehen.

[0036] Um die entstehende Beschichtung zu stabilisieren, ist weiterhin vorgesehen, dass der Slurry ein organisches Lösungsmittel sowie ein Bindersystem enthält, das thermisch zersetzbar ist.

40 **[0037]** Das Bindersystem ist vorzugsweise ein synthetisches wasserlösliches oder dispergierbares Polymer, das keine anorganischen Chromate, Phosphate, Molybdate oder Wolframate enthält, die als umweltschädlich bekannt sind.

45 **[0038]** Zur Stabilisierung des Aluminiumpulvers enthält das Bindersystem Amphiphile, niedrigmolekulare Phenole, aromatische Säuren, oberflächenaktive Alkylphosphate und/oder hochmolekularen Polyelektrolyten.

50 **[0039]** Weiterhin sind dazu die Partikel des Metallpulvers gegebenenfalls mit einer siliziumhaltigen Verbindung beschichtet, z. B. mit Alkoxiden, wie Tetraethoxysilan als siliziumhaltigen Precursor.

55 **[0040]** Um organische Anteile auszubrennen, wird das Substrat vor dem Randglühen, bei dem die die Beschichtung bildenden Aluminidphasen ausgebildet werden, bis 400°C erwärmt.

[0041] Das metallische Pulver enthält vorzugsweise neben dem Aluminium mindestens eines der folgenden

Elemente in den angegebenen Maximalgehalten: Si (10 Massen-%), Ge (20 Massen-%), Cr (25 Massen-%), Ti (2 Massen-%), Ta, V oder Mo (je 5 Massen-%), B (2 Massen-%), Fe (10 Massen-%), Co (20 Massen-%), Ni (30 Massen-%).

[0042] Um ein eine verbesserte Oxidschichthaftung zu erreichen, enthält der Slurry Zinn (bis 30 Massen-%), Si (bis 10 Massen-%), Pt (bis 10 Massen-%), Mg (bis 20 Massen-%), Ca (bis 20 Massen-%), ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe (Lanthan, Cer, Zirkonium, Hafnium, Yttrium) (<1 Massen-%) oder deren Oxide.

[0043] Ein Anteil von Zinn erlaubt insbesondere den Einsatz der Erfindung in Metal-Dusting-Umgebungen. Die Zusätze Si, Pt, Mg und Ca und deren Oxide schützen insbesondere vor Heißgaskorrosion.

[0044] Die Elemente aus der Gruppe (Lanthan, Cer, Zirkonium, Hafnium, Yttrium) und deren Oxide erhöhen die Haftung von Oxidschichten, die sich im Betrieb der Bauteile auf diesen ausbilden.

[0045] Vorzugsweise ist das Substrat ein Stahl oder eine Nickelbasislegierung oder die vernickelte Oberfläche eines Bauteils.

[0046] Im Folgenden soll anhand eines Ausführungsbeispiels die Erfindung näher erläutert werden. Dazu zeigen:

- Fig. 1 die schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Induktionshärten, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann,
- Fig. 2 die schematische Darstellung einer Vorrichtung zum Flammhärten, mit der das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls durchgeführt werden kann,
- Fig. 3 einen Querschliff durch die Beschichtung eines authentischen Stahles nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels Brennerbeflammung gemäß Fig. 2,
- Fig. 4a einen Querschliff durch die Außenbeschichtung eines Rohres aus authentischem Stahl und
- Fig. 4b einen Querschliff durch die Innenbeschichtung eines Rohres aus authentischem Stahl nach der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mittels Induktion gemäß Fig. 1.

[0047] Beim Wärmebehandlungsverfahren wird zwischen Randschichthärten und thermochemischer Diffusionsbehandlung unterschieden. Beim Randschichthärten wird die chemische Zusammensetzung der Randschicht nicht verändert. Verfahren zum Randschichthärten sind: Induktionshärten, Flammhärten, Härten mittels konduktiver Erwärmung der Randschicht und Härten mit-

tels Hochenergieerwärmung.

[0048] Die Erfindung sieht die Anwendung eines solchen Verfahrens vor, wobei es aber nicht auf die Härtung der Randschicht ankommt, so dass das Verfahren in Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung auch als Randschichtglühen bezeichnet wird.

[0049] In der Fig. 1 ist eine Vorrichtung zum Induktionshärten schematisch dargestellt. Ein Substrat 1, hier ein Rohr, wird mit einem Slurry 2 aus Aluminiumpartikeln auf seiner äußeren Oberfläche versehen. Das Rohr wird durch ein Spulensystem 3 gezogen, wobei elektrische Ströme in der Oberfläche des Rohres induziert werden, die die Oberfläche erhitzen, wodurch der Slurry 2 durch die dadurch angeregte Reaktion sich zu einer Aluminidschicht 4 umwandelt.

[0050] In der Fig. 2 ist eine Vorrichtung zum Flammhärten schematisch dargestellt. Eine Substrat 1, hier eine Platte, wird mit einem Slurry 2 aus Aluminiumpartikeln auf seiner Oberfläche versehen. Ein oder mehrere Brennerflammen 5 werden über die Oberfläche der Platte geführt, wodurch diese erhitzt wird und der Slurry 2 sich zu einer Aluminidschicht 4 umwandelt.

[0051] Um eine aluminiumreiche Beschichtung auf Eisen-, Nickel- oder Kobaltbasislegierungen auf die Oberfläche eines Bauteils aufzubringen, wird zunächst die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils gesäubert und von Schmutz und Fetten befreit. Die Oberfläche kann dazu zusätzlich vor der Beschichtung z. B. mit Glasperlen oder Sand gestrahlt werden.

[0052] Auf die gereinigte Oberfläche wird ein Slurry aufgebracht. Dazu wird ein Metallpulver mit Binder und Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, gemischt. Der Binder ist vorzugsweise ein organisches Polymer, aber auch silikonhaltige Binder oder Zusätze sind denkbar. Das Metallpulver im Slurry besteht im Wesentlichen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Daneben können weitere Legierungselemente in elementarer oder oxidischer Form dem Aluminiumpulver beigemischt oder zulegiert sein.

[0053] Die Oberfläche kann danach optional galvanisch mit einer Nickelschicht versehen werden.

[0054] Der Slurry wird auf das Substrat beziehungsweise auf die Nickelschicht aufgebracht und danach getrocknet.

[0055] Danach werden zunächst in einem Temperaturbereich zwischen 150°C und 400°C die organischen Bestandteile des Slurrys ausgebrannt.

[0056] Wenn das erfolgt ist, wird das Substrat mit dem Slurry einem Randschichtglühen an Luft unterzogen, bei dem die Reaktion zwischen Eisen/Nickel/Kobalt und Aluminium zu Aluminiden stattfindet.

[0057] Beim raschem Erwärmen auf Temperaturen zwischen 550°C und 700°C kommt es beim Übersteigen der Schmelztemperatur der Aluminiumlegierung des Metallpulvers im Slurry an der Oberfläche des Substrates zu einer Reaktion mit dem Grundwerkstoff und damit zu einer chemischen Anbindung der Schicht an das Substrat. Eine Aluminidbildung erfolgt nach wenigen Sekunden.

den; die Beschichtungszone und die Interdiffusionszone sind deutlich dünner als bei herkömmlichen Beschichtungen (ca. 20-80 μm).

[0058] Danach kann eine weitere Wärmebehandlung erfolgen.

[0059] Indem die eisen- bzw. nickel- oder kobaltreichen Oberflächenbereiche des zu beschichtenden Substrats mit Aluminium aus einer Slurry-Beschichtung zu Aluminiden reagieren, ist es möglich, nahezu rissfreie Beschichtungen bei deutlich niedrigeren Werkstückkern-temperaturen zu erzeugen, als das bisher möglich war. Daneben ist die neue Beschichtung umweltfreundlicher als herkömmliche Coatings, da weder umweltschädliche Halogenide in der Herstellung benötigt werden, wie z. B. beim Verfahren der Packzementation, noch Chromate oder Phosphate enthalten sind, wie sie für die meisten herkömmlichen Slurry-Coatings, z. B. von Meelu et. al. in US 6,126,758 bzw. US 5547770 beschrieben, benötigt werden. Bei der Realisierung des neuen Verfahrens soll sogar ausdrücklich auf diese Bestandteile verzichtet werden.

[0060] Durch eine zusätzliche Verwendung der galvanischen Nickelbeschichtung oder durch zusätzliche Elemente im Slurry kann die Entstehung der sehr eisenreichen Aluminid-Sprödphasen eingeschränkt werden. Im Laufe der Untersuchungen zum Konzept dieser Erfindung wurden etliche Vorteile in der Prozessführung gegenüber herkömmlichen Slurry-Coatings gefunden, die nicht nur eine einfachere und billigere Produktion ermöglichen, sondern daneben auch zu verbesserten Eigenschaften der Beschichtungen führen. Diese werden im Folgenden beschrieben.

[0061] Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass die Beschichtungen eine homogene Zusammensetzung aufweisen und dass die Schichtbildung und die Anbindung an das Substrat durch eine exotherme Aluminidbildung erzielt werden, die im Temperaturbereich des Schmelzpunktes der Aluminiumlegierung stattfindet. Bereits durch eine Wärmebehandlung zwischen 550°C und 700°C kann auf diese Weise eine Schicht erzeugt werden. Die minimal nötige Temperatur für eine dünne Schicht liegt knapp unter bzw. über dem Schmelzpunkt des Aluminidpulvers im Slurry, d. h. der verwendeten Aluminiumlegierung.

[0062] Als wesentlicher Vorteil der Neuerung ist zu nennen, dass bereits eine kurzzeitige, wenige Minuten dauernde Temperaturbehandlung der Randschicht ausreicht, um eine Beschichtung zu erzielen, im Gegensatz zu herkömmlichen Verfahren, die häufig lange Prozesszeiten in Wärmebehandlungsöfen benötigen. Dennoch ist in den mittels des neuen Verfahrens erzielten Schichten genügend Aluminiumüberschuss vorhanden, um eine begrenzte Reaktion mit dem Substrat zu ermöglichen und so eine feste Anbindung der Schicht zu gewährleisten. Herauszuheben ist das schnelle Aufheizen im Bereich zwischen 400°C und 700°C, wodurch eine relativ kurze und lokale Wärmebehandlung, begrenzt auf die Randschicht, ausreicht.

[0063] Für den Slurry wird die Metallpulverfraktion mit Binder und Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, gemischt. Der Binder ist vorzugsweise ein organisches Polymer, aber auch silikonhaltige Binder oder Zusätze sind denkbar. Das Pulver im Slurry besteht im Wesentlichen aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Daneben können weitere Legierungselemente in elementarer oder oxidischer Form dem Aluminidpulver beigemischt oder zulegiert sein oder während des galvanischen Beschichtungsschrittes mit abgeschieden werden.

[0064] Für viele Substrate kann auf eine weitere anschließende thermische Behandlung verzichtet werden, auch um eine übermäßige Interdiffusion mit dem Substrat zu vermeiden.

Ausführungsbeispiele der Erfindung:

[0065] Proben aus der austenitischen AISI 347- und der ferritischen P 91-Legierung wurden kugelgestrahlt und anschließend mit Ethanol oberflächengereinigt. Anschließend wurde der wasserbasierte Slurry, der Polyvinylalkohol als Binder enthält, mittels "Air Brush-Spraying" aufgetragen. Der Slurry enthielt sphärische Al-Partikel im Größenbereich 2-20 μm . Die aufgetragene Menge betrug ungefähr 12 mg/cm².

[0066] Die beschichteten Proben wurden zunächst für vier Stunden bei 300°C gehalten, um den Binder auszubrennen.

[0067] Nach dem Ausbrennen wurde der Reaktionsschritt zur Beschichtung in Laborluft durchgeführt.

1. Beispiel: Beschichtung auf austenitischer Eisenbasislegierung mittels eines Gasbrenners

[0068] In Fig. 3 ist der Querschliff einer AISI 347-Probe zu sehen nach einer Flammenbehandlung, wie in Fig. 2 dargestellt. Man erkennt das Substrat 1, darüber die sich gebildete Aluminid-Diffusionsschicht 4 und noch darüber eine Restschicht 6 von nicht umgewandeltem Slurry. In diesem Fall wurde eine kurze Flammwirkzeit von nur fünf Minuten genutzt, um durch eine Butan-Flamme als Wärmequelle den getrockneten und entbinderten Slurry in einem Bereich, der an das Substrat anschließt, in eine Aluminid-Diffusionsschicht 4 umzuwandeln. Die Schichtdicke der Aluminid-Diffusionsschicht 4 betrug nach 5 Minuten bereits ca. 25-30 μm .

2. Beispiel: Beschichtung auf ferritischer Eisenbasislegierung mittels eines Induktionsverfahrens

[0069] In diesem Fall wurde zur Wärmebehandlung die Oberfläche des Bauteils (Substrat 1) aus einer ferritischen P 91-Legierung für nur zwei Minuten mit einer Induktionsheizquelle gemäß Fig. 1 erhitzt. Da in diesem Fall die Wandstärke des Bauteils klein war (2 mm), wurde auch die Rückseite des Bauteils soweit erhitzt, dass ein dort aufgetragener Slurry ebenfalls reagierte. Dadurch können bei dünnwandigen Bauteilen sogar Innenflächen

mittels der erfindungsgemäßen Erwärmung beschichtet werden. Die Schichtdicke der Aluminid-Diffusionsschicht 4 auf dem P91-Substrat beträgt in diesem Fall ca. 60 μm auf der Außenseite (siehe Fig. 4a) und ca. 40-50 μm auf der der Induktionsspule abgewandten Seite (siehe Fig. 4b). Auch hier verblieb jeweils eine Restschicht 6 von nicht umgewandeltem Slurry.

[0070] Gefügeumwandlungen und Veränderungen werden aufgrund der moderaten Prozesstemperaturen (<700°C) und -zeiten (in beiden Beispiele weniger als 2 Minuten) unterdrückt.

Bezugszeichenliste

[0071]

- 1 Substrat
- 2 Slurry
- 3 Spulensystem
- 4 Aluminidschicht
- 5 Brennerflammen

- 6 Restschicht

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines kobalt-, nickel- und/oder eisenhaltigen Substrats mit einer korrosionsbeständigen Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Aluminium enthaltender Slurry auf das Substrat aufgebracht wird und anschließend das Substrat mit dem Slurry einem weniger als 10 Min. dauernden Randschichtglühen unterzogen wird, währenddessen die Temperatur in der Randschicht und im Slurry zwischen 550°C und 800°C liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** beim Randschichtglühen das Substrat auf eine Temperatur erhitzt wird, die über der Schmelztemperatur des Aluminiums im Slurry liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Slurry das Aluminium als Metallpulver mit 5-100 μm Partikelgröße enthält,
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche des Substrats vor dem Aufbringen des Slurrys gereinigt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberfläche des Substrats vor dem Aufbringen des Slurrys galvanisch oder mittels thermischen Spritzens vorbeschichtet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

che 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Randglühen im Vakuum, in einer Inertgas- Atmosphäre) oder an Luft stattfindet.

- 5 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Slurry ein organisches Lösungsmittel sowie ein Bindersystem enthält, das thermisch zersetzbar ist.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindersystem ein synthetisches wasserlösliches oder dispergierbares Polymer ist, das keine anorganischen Chromate, Phosphate, Molybdate oder Wolframate enthält.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Bindersystem Amphiphile, niedrigmolekulare Phenole, aromatische Säuren, oberflächenaktive Alkylphosphate und/oder hochmolekulare Polyelektrolyten enthält.
- 20 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel des Metallpulvers mit einer siliziumhaltigen Verbindung beschichtet sind, z. B. mit Alkoxiden, wie Tetraethoxysilan als siliziumhaltigen Precursor.
- 25 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat vor dem Randglühen, bei dem die Beschichtung bildenden Aluminidphasen ausgebildet werden, bis 400°C erwärmt wird.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem metallischen Pulver mindestens eines der folgenden Elemente in den angegebenen Maximalgehalten enthalten ist: Si (10 Massen-%), Ge (20 Massen-%), Cr (25 Massen-%), Ti (2 Massen-%), Ta, V oder Mo (je 5 Massen-%), B (2 Massen-%), Fe (10 Massen-%), Co (20 Massen-%), Ni (30 Massen-%) .
- 35 13. Verfahren nach Anspruch einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat oder der Slurry Zinn (bis 30 Massen-%), Si (bis 10 Massen-%), Pt (bis 10 Massen-%), Mg (bis 20 Massen-%), Ca (bis 20 Massen-%) und zusätzlich ein oder mehrere Elemente aus der Gruppe (Lanthan, Cer, Zirkonium, Hafnium, Yttrium) oder deren Oxide enthält (<1 Massen-%).
- 40 14. Verfahren nach Anspruch einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ein Stahl oder eine Nickelbasislegierung ist oder dass das Substrat die vernickelte Oberfläche eines Bauteiles ist.
- 45 50 55

Claims

1. A method for coating a substrate that contains cobalt, nickel and/or iron with a corrosion-resistant layer, wherein a slurry containing aluminium is applied to the substrate, and the substrate together with the slurry is then subjected to an annealing of the surface layer, which lasts less than 10 min, while the temperature in the surface layer and in the slurry lies between 550 and 800 °C.
2. The method according to claim 1, wherein during the annealing of the surface layer, the substrate is heated to a temperature that is above the melting point of the aluminium in the slurry.
3. The method according to claim 1 or 2, wherein the slurry contains the aluminium as a metal powder having a particle size of 5-100 µm.
4. The method according to any one of the preceding claims, wherein the surface of the substrate is cleaned before the slurry is applied.
5. The method according to any one of the preceding claims, wherein the surface of the substrate is pre-coated galvanically or by thermal spraying before the slurry is applied.
6. The method according to any one of the preceding claims, wherein the surface annealing is carried out in a vacuum, in an inert gas atmosphere or in the open air.
7. The method according to any one of the preceding claims, wherein the slurry contains an organic solvent and a binder system which can be thermally decomposed.
8. The method according to claim 7, wherein the binder system is a synthetic, water-soluble or dispersible polymer that does not contain any inorganic chromates, phosphates, molybdates or wolframates.
9. The method according to claim 7 or 8, wherein the binder system contains amphiphiles, low-molecular phenols, aromatic acids, surface-active alkyl phosphates and/or high-molecular polyelectrolytes.
10. The method according to any one of the preceding claims, wherein the particles of the metal powder are coated with a silicon-containing compound, e.g. with alkoxides, such as tetrathoxysilane as a silicon-containing precursor.
11. The method according to any one of the preceding claims, wherein prior to the surface annealing, in which the aluminide phases that form the coating are

formed, the substrate is heated to 400 °C.

12. The method according to any one of the preceding claims, wherein the metallic powder contains at least one of the following elements in the indicated maximum concentrations: Si (10 wt %), Ge (20 wt %), Cr (25 wt %), Ti (2 wt %), Ta, V or Mo (5 wt % each), B (2 wt %), Fe (10 wt %), Co (20 wt %) and Ni (30 wt %).
13. The method according to any one of the preceding claims, wherein the substrate or the slurry contains tin (up to 30 wt %), Si (up to 10 wt %), Pt (up to 10 wt %), Mg (up to 20 wt %), Ca (up to 20 wt %) and additionally one or more elements from the group comprising: lanthanum, cerium, zirconium, hafnium and yttrium or oxides thereof (<1 wt %).
14. The method according to any one of the preceding claims, wherein the substrate is a steel or a nickel-based alloy, or in that the substrate is a nickel-plated surface of a component.

Revendications

1. Procédé destiné à revêtir un substrat contenant du cobalt, du nickel et/ou du fer avec une couche résistante à la corrosion, **caractérisé en ce que** l'on applique une suspension visqueuse contenant de l'aluminium sur ledit substrat pour ensuite soumettre le substrat, pourvu de ladite suspension visqueuse, durant 10 min à un recuit de la zone marginale pendant lequel la température dans la zone marginale et dans la suspension visqueuse est comprise entre 550 °C et 800 °C.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que**, lors du recuit de la zone marginale, le substrat est chauffé à une température supérieure à la température de fusion de l'aluminium dans la suspension visqueuse.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la suspension, visqueuse contient ledit aluminium sous forme de poudre métallique ayant une taille des particules de 5 à 100 µm.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface du substrat est nettoyée avant l'application de la suspension visqueuse.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la surface du substrat subit un pré-revêtement par électrodéposition ou par projection thermique avant l'application de la suspension visqueuse.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le recuit de la zone marginale est réalisé sous vide, sous une atmosphère de gaz inerte ou en présence d'air. 5
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la suspension visqueuse contient un solvant organique ainsi qu'un système liant lequel est susceptible de subir une décomposition thermique. 10
8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** ledit système liant est un polymère synthétique, hydrosoluble ou dispensable, ne contenant pas de chromate, phosphates, molybdates ni tungstates inorganiques. 15
9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, **caractérisé en ce que** le système liant contient des phénols amphiphiles à poids moléculaire faible, des acides aromatiques, des alkylphosphates tensioactifs et/ou du polyélectrolyte à poids moléculaire relevé. 20
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules de ladite poudre métallique sont revêtues d'un composé contenant du silicium, par exemple d'alcoxydes tels que le tétraethoxysilane, servant de précurseur contenant du silicium. 25
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat est chauffé, préalablement au recuit de la zone marginale lors duquel intervient la formation des phases d'aluminium formant le revêtement, jusqu'à 400 °C. 30
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la poudre métallique contient au moins un des éléments suivants selon les teneurs maximales indiquées : Si (10 % en poids), Ge (20 % en poids), Cr (25 % en poids), Ti (2 % en poids), Ta, V ou Mo (chacun 5 % en poids), B (2 % en poids), Fe (10 % en poids), Co (20 % en poids), Ni (30 % en poids) . 35
13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat ou la suspension visqueuse contient de l'étain (jusqu'à 30 % en poids), du Si (jusqu'à 10 % en poids), du Pt (jusqu'à 10 % en poids), du Mg (jusqu'à 20 % en poids), du Ca (jusqu'à 20 % en poids) et, en outre, un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe (lanthane, cérium, zirconium, hafnium, yttrium) ou leurs oxydes (< 1 % en poids). 40
14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le substrat est un acier ou un alliage à base de nickel ou que le substrat correspond à la surface nickelée d'une pièce. 45

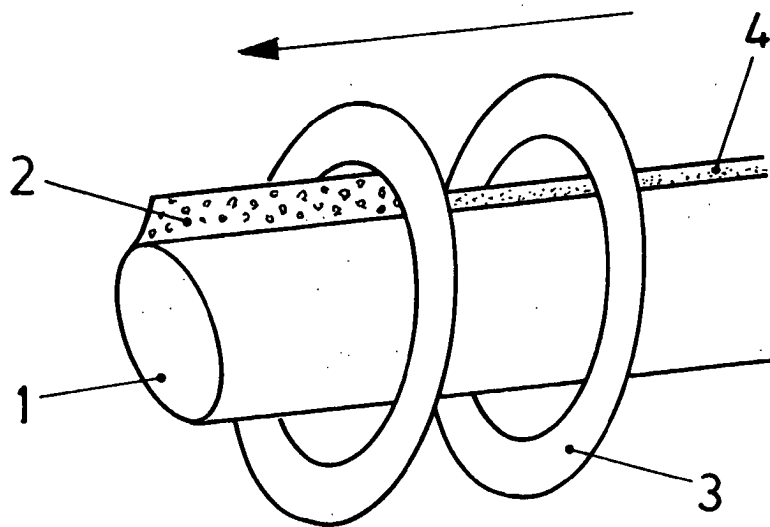


Fig. 1

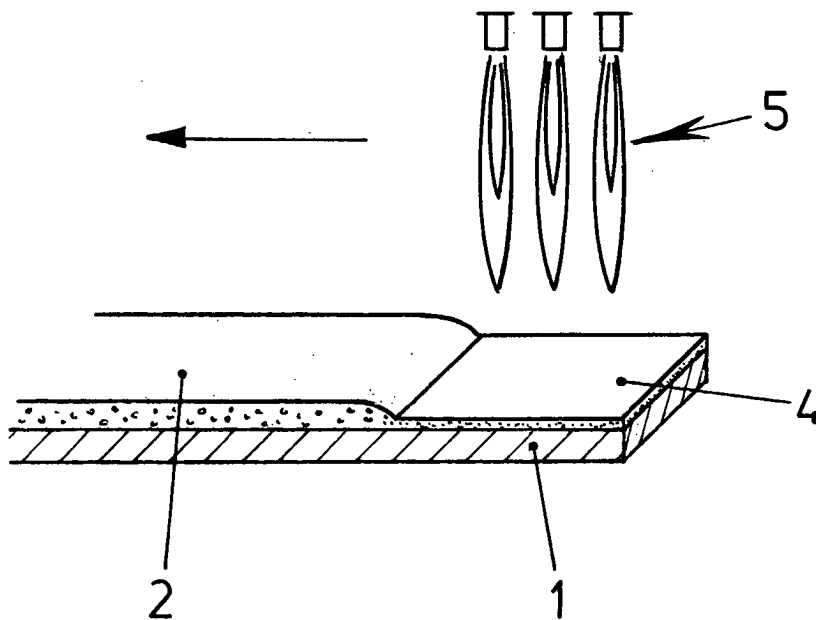


Fig. 2

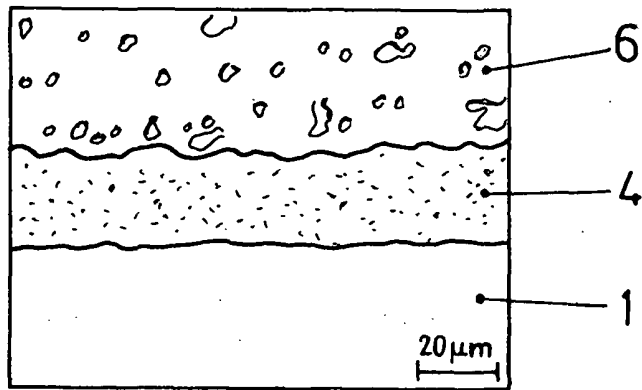


Fig. 3

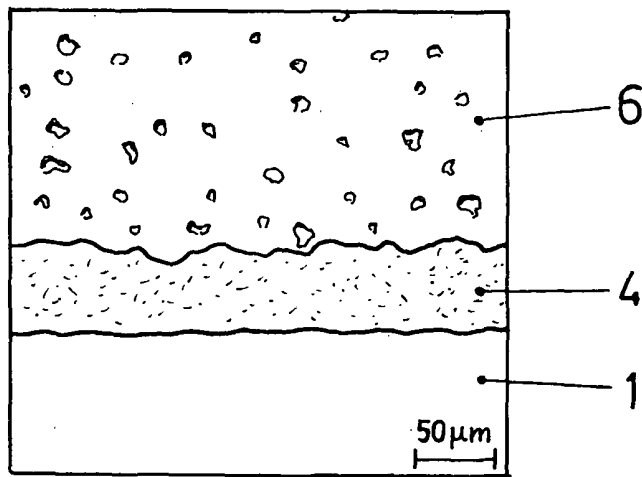


Fig. 4a

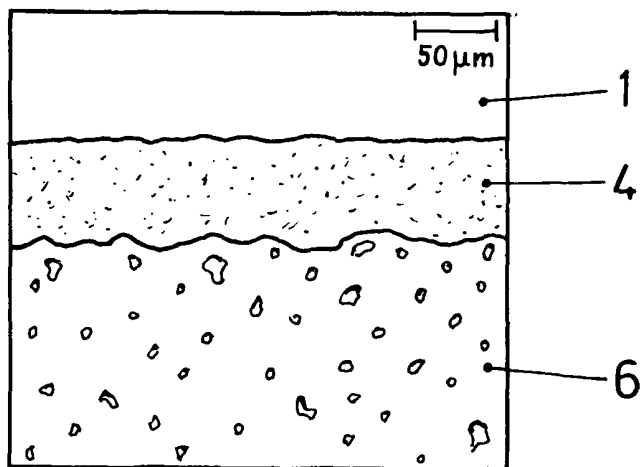


Fig. 4b

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

- US 3257230 A, Wochtell **[0007]**
- US 3544348 A, Boone **[0007]**
- US 3248251 A, Allen **[0009]**
- US 5650235 A, Mosseret **[0009]**
- US 3102044 A, B. Joseph **[0009]**
- US 6126758 A, Meelu **[0011] [0059]**
- US 5547770 A **[0011] [0059]**
- US 2927043 A **[0015]**
- CN 1397664 A **[0016]**