

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Juni 2019 (13.06.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/110707 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 24/08 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)
C23C 24/10 (2006.01) C22C 14/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/083736

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Dezember 2018 (06.12.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 222 182.8
07. Dezember 2017 (07.12.2017) DE

(71) Anmelder: LUFTHANSA TECHNIK AG [DE/DE]; Weg
beim Jäger 193, 22335 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: PETERS, Jan Oke; Distelkoppel 2, 22339 Hamburg (DE). GARTNER, Thomas Maria; Ifflandstraße 85, 22087 Hamburg (DE). MECKLENBURG, Matthias; Bansenstraße 9a, 21075 Hamburg (DE). RACKEL, Marcus Willi; Alfred-Trebchen-Straße 77, 21337 Lüneburg (DE). BAKAN, Emine; Röntgenstraße 13, 52428 Jülich (DE). MAUER, Georg; Hahnenweide 19c, 47918 Tönisvorst (DE).

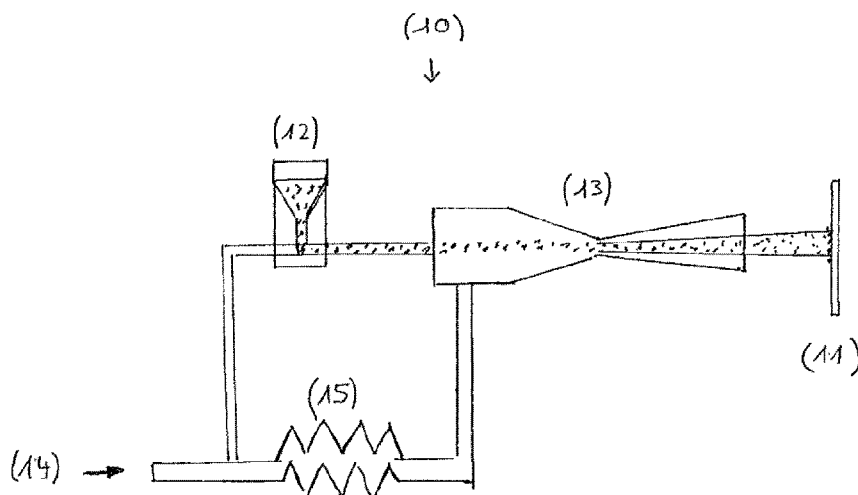
(74) Anwalt: GLAWE DELFS MOLLPARTNERSCHAFT
MBB VON PATENT- UND RECHTSANWÄLTEN;
Postfach 13 03 91, 20103 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A TITANIUM ALUMINIDE ALLOY, TITANIUM ALUMINIDE ALLOY AND SUBSTRATE COMPRISING A TITANIUM ALUMINIDE ALLOY

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER TITANALUMINIDLEGIERUNG, TITANALUMINIDLEGIERUNG UND SUBSTRAT UMFASSEND EINE TITANALUMINIDLEGIERUNG

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for applying a titanium aluminide alloy, comprising a proportion of gamma phase of at least 50%, in relation to a total composition of the titanium aluminide alloy, onto a substrate, wherein the method comprises the following steps: a) pre-treating the substrate surface; b) heat-treating powder particles made of titanium aluminide in a temperature range of 600 to 1000°C, in order to increase the proportion of gamma phase; c) gas dynamic cold spraying the heat-treated powder particles onto the substrate or onto a portion of the substrate, in order to form a layer made of titanium aluminide; and d) thermally post-treating the layer made of titanium aluminide applied to the substrate. The invention also relates to a titanium aluminide alloy produced using the method according to the invention, as well as a substrate comprising a titanium aluminide alloy of this type.

KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung umfassend einen Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 50%, bezogen auf eine Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, auf ein Substrat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: a) Vorbehandeln der Substratoberfläche; b) Wärmebehandeln von Pulverpartikeln aus Titanaluminid in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C, um den Anteil an Gamma-Phase zu erhöhen; c) Kaltgasspritzen der wärmebehandelten Pulverpartikel auf das Substrat oder auf einen Teil des Substrates, um eine Schicht aus Titanaluminid auszubilden; und d) Thermisches Nachbehandeln der auf dem Substrat aufgetragenen Schicht aus Titanaluminid. Die Erfindung betrifft außerdem eine Titanaluminidlegierung hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren sowie ein Substrat umfassend eine solche Titanaluminidlegierung.

5

10 **Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung, Ti-**
tanaluminidlegierung und Substrat umfassend eine Titanalumi-
nidlegierung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbrin-
gen einer Titanaluminidlegierung mit einem überwiegenden An-
15 teil an Gamma-Phase auf ein Substrat, eine Titanaluminidlegie-
rung hergestellt nach einem solchen Verfahren und ein Substrat
umfassend eine solche Titanaluminidlegierung.

Bei der Reparatur von Bauteilen aus Titanaluminidlegierungen
20 mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase wurde bisher ge-
nerell artgleicher bzw. artverwandter Materialauftrag, d.h.
Schweißzusatzwerkstoff aus der Gruppe der Titanaluminidlegie-
rungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase, durch
Schmelzschweißverfahren aufgebracht. Ein Beispiel hierfür ist
25 das Laserpulverauftragschweißverfahren.

Ein erheblicher Nachteil der bisher verwendeten bekannten
Schmelzschweißverfahren ist die Neigung zur Gefüge- und Pha-
senänderung und die Bildung von Poren und Spannungsrissen auf-
30 grund sehr hoher Prozesstemperaturen und Abkühlraten. Des Wei-
teren kann es bei diesen Verfahren zu einer unerwünschten Auf-
nahme von Verunreinigung wie Sauerstoff und Stickstoff in den
Grundwerkstoff, aber auch in das Schweißgut kommen.

35 Die Publikation von Gizynski *et al.*, Formation and subsequent
phase evolution of metastable Ti-Al alloy coatings by kinetic

spraying of gas atomized powders, Surface & Coating Technology, 2017, 315, 240-249, offenbart die Verwendung einer Titanaluminidlegierung (Ti-48Al-8.5Nb-1Ta (At. %)) zur Herstellung einer Oxidationsschutzschicht auf einem Titansubstrat
5 (IMI-834), die mit Hilfe von Warmgasspritzen (Warm Spray) aufgebracht wird. Weiterhin wird der Einfluss einer Wärmebehandlung auf das verwendete Legierungspulver untersucht. Hierfür wird gasverdüstes Legierungspulver mit gleichartigem, wärmebehandelten Legierungspulver verglichen und festgestellt, dass
10 die Wärmebehandlung des Legierungspulvers keinen signifikanten Vorteil für das Warmgasspritzen erbringt.

Im Stand der Technik werden erste potentielle Kaltgasspritz-Applikationen beschrieben.

15

EP 2 584 056 A1 offenbart die Anwendung des Kaltgasspritzens von Pulver aus Titanaluminid mit Gamma/Alpha2-Struktur zur Ausbildung einer Schicht aus einer Titanaluminidlegierung mit einem feinen Gefüge aus Gamma- und Alpha2-Phasenbestandteilen.
20 Die Umwandlung des in dem Pulver vorliegenden relativ großen Phasenanteils von Alpha2-Phase in die Gamma-Phase erfolgt durch eine der Beschichtung nachgeschalteten Wärmebehandlung.

EP 2 333 134 A1 beschreibt ein Kaltgasspritzverfahren bei der
25 eine Mischung aus Aluminium- und Titan-Pulverpartikeln zusammen gespritzt werden. Durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung wird eine Titanaluminidlegierung mit Gamma-Phase gebildet. In der Publikation von Novoselova et al., Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits, Journal of Alloys and Compounds, 2007, 436, 69-
30 77, wird ebenfalls ein solches Verfahren beschrieben.

Sabard *et al.*, Solution heat treatment of gas atomized aluminium alloy (7075) powders: microstructural changes and resultant mechanical properties, DVS-Berichte, 2017, 336, 766-771, beschreibt eine Wärmebehandlung von verdüsten Pulverpartikeln für eine Aluminiumlegierung zur Einstellung eines duktileren Gefüges.

Diese Veröffentlichungen zeigen, dass Kaltgasbeschichtungsverfahren sehr herausfordernd sind. Ein Nachteil der bekannten Kaltgasspritzverfahren ist, dass die mit diesen Verfahren auf das Substrat aufgebrachten Titanaluminidlegierungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase bisher nicht ausreichend an den Substraten haften. Die mit den Verfahren erzielten Beschichtungseffizienzen (Deposition Efficiency (DE)) sind daher äußerst gering. Zudem fehlt es den hergestellten Titanaluminidlegierungsschichten an entsprechenden physikalischen Eigenschaften, wie einer ausreichenden Duktilität, hoher mechanischen Festigkeit und einer geringen Defektdichte (Anbindungsfehler, Poren und Rissen), so dass diese Verfahren nicht für die anspruchsvollen Beschichtungen von beispielsweise Flugzeug-, Ottomotor-, Dieselmotor- und stationären Gasturbinenbauteilen genutzt werden können. Industrielle Applikationen, in denen Schichten aus Titanaluminidlegierungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase mittels Kaltgasspritzverfahren auf Substrate mit zumindest einer Substratoberfläche aus Titanaluminidlegierungen aufgebracht werden, die ebenfalls hohe Anteile an Gamma-Phase aufweisen, sind im Stand der Technik nicht bekannt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase auf ein Substrat be-

reitzustellen, das das Aufbringen und Herstellen gut anhaftender und dichter Kaltgasspritzschichten aus Titanaluminidlegierungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase auf einem Substrat ermöglicht. Insbesondere soll durch das erfindungsgemäße Verfahren die Applikation von solchen Titanaluminidlegierungen auf Substrate aus artverwandten bzw. artgleichen Titanaluminidlegierungen oder mit artverwandten bzw. artgleichen Schichten aus Titanaluminidlegierung auf der Substratoberfläche ermöglicht werden. Hierdurch soll insbesondere auch die Reparatur von solchen artverwandten bzw. artgleichen Titanaluminidlegierungen sowie den Substraten selbst ermöglicht werden. Ferner sollen eine durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Titanaluminidlegierung sowie ein Substrat umfassend eine solche Titanaluminidlegierung bereitgestellt werden.

Die Erfindung löst diese Aufgabe durch ein Verfahren gemäß dem Hauptanspruch. Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung umfassend einen Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 50%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, auf ein Substrat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Vorbehandeln der Substratoberfläche;

b) Wärmebehandeln von Pulverpartikeln aus Titanaluminid in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C, um den Anteil an Gamma-Phase zu erhöhen;

c) Kaltgasspritzen der wärmebehandelten Pulverpartikel auf das Substrat oder auf einen Teil des Substrates, um eine Schicht aus Titanaluminid auszubilden; und

d) Thermisches Nachbehandeln der auf dem Substrat auf-
gebrachten Schicht aus Titanaluminid.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen finden sich in den Un-
5 teransprüchen.

Zunächst seien einige im Rahmen der Erfindung verwendete Be-
griffe erläutert.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird der Begriff „Ti-
tanaluminidlegierung“ für die mit dem erfindungsgemäßen Ver-
fahren aufgebrachte fertige Schicht aus Titanaluminidlegierung
verwendet.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird zur besseren Unter-
scheidung die Formulierung „Schicht aus Titanaluminid“ für die
Schicht aus Titanaluminid verwendet, die nach dem Kaltgas-
spritzen auf dem Substrat vorhanden ist und noch nicht ther-
misch nachbehandelt wurde. Erfindungsgemäß kann es sich hier-
20 bei jedoch ebenfalls um eine Titanaluminidlegierung handeln.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird zur besseren Unter-
scheidung der Begriff „Pulverpartikel aus Titanaluminid“ für
die Pulverpartikel aus Titanaluminid vor, während und nach dem
25 Wärmebehandeln verwendet. Erfindungsgemäß kann es sich bei
diesen jedoch ebenfalls um Titanaluminidlegierungen handeln.

Titanaluminide bzw. Titanaluminidlegierungen sind aus dem
Stand der Technik bekannte Verbindungen, die zumindest die Me-
30 talle Titan (Ti) und Aluminium (Al) umfassen. Die Titanalumi-
nide bzw. Titanaluminidlegierungen umfassen vorzugsweise zu-
sätzliche Legierungselemente wie Chrom (Cr), Silicium (Si),
Vanadium (V), Zirkon (Zr), Niob (Nb), Bor (B), Kohlenstoff

(C), Wolfram (W), Molybdän (Mo), Yttrium (Y), Cer (Ce), Hafnium (Hf), Eisen (Fe), Nickel (Ni) oder Tantal (Ta). Bereits geringe Mengen an zusätzlichen Legierungselementen können die mechanischen Eigenschaften und strukturellen Eigenschaften der fertigen Titanaluminidlegierungen maßgeblich verbessern.

In Titanaluminiden bzw. Titanaluminidlegierungen können unterschiedliche Phasenkonstitutionen auftreten. Zum einen existieren die Hochtemperaturphasen Alpha und Beta. Zusätzlich gibt es noch die als intermetallische Titanaluminid-Verbindungen vorliegenden Gamma-, Alpha2- und BetaO-Phasen. Der Begriff Gamma-Phase (Gamma-Titanaluminid) meint dabei die im Stand der Technik bekannte tetragonale Gamma-(TiAl)-Phase mit L10-Struktur. Der Begriff Alpha2-Phase meint im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die hexagonale Alpha2-(Ti3Al)-Phase mit D019-Struktur. Der Begriff BetaO-Phase meint die geordnete kubisch primitive BetaO-(TiAl)-Phase mit B2-Struktur. Weiterhin existieren die geordnete OmegaO-Phase mit B82-Struktur sowie die orthorhombische O-Phase (Ti2AlNb) mit A2BC-Struktur. In Abhängigkeit der gewählten zusätzlichen Legierungselemente und Legierungsgehalte können sich noch weitere, kristallographisch oftmals verwandte Phasen ausbilden. Die Umstände der Bildung dieser Phasen sind Gegenstand aktueller Forschung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter der Formulierung „Titanaluminidlegierung mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase“ eine Titanaluminidlegierung mit einem Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 50%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, verstanden. Die im Zusammenhang mit der Erfindung verwendeten Prozentangaben (%) für die Anteile der einzelnen Phasen sind als Volumenprocente (Vol.%) zu verstehen.

Ferner wird angemerkt, dass die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte a) Vorbehandeln der Substratoberfläche und b) Wärmebehandeln von Pulverpartikeln aus Titanaluminid im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch in einer umgekehrten zeitlichen Abfolge oder zeitgleich ausgeführt werden können.

Die Erfindung hat den Vorteil, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren, das Aufbringen duktiler, gut anhaftender und dichter Kaltgasspritzschichten aus Titanaluminidlegierungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase auf einem Substrat ermöglicht wird. Insbesondere können durch das erfindungsgemäße Verfahren Titanaluminidlegierungen mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase auf Substrate aus artverwandten bzw. artgleichen Titanaluminidlegierungen oder mit artverwandten bzw. artgleichen Titanaluminidlegierungsschichten auf der Substratoberfläche aufgebracht werden. Hierdurch kann das erfindungsgemäße Verfahren für die Reparatur von Bauteilen mit solchen Titanaluminidlegierungen, aber auch für den Aufbau von Bauteilen verwendet werden.

Die Erfindung hat erkannt, dass durch die Wärmebehandlung der Pulverpartikel aus Titanaluminid in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C eine Phasenumwandlung der Alpha- und Beta-Phase, aber insbesondere auch der geordneten Alpha₂-Phase in die Gamma-Phase, noch vor dem eigentlichen Beschichtungsschritt, stattfindet. Hierdurch wird der Anteil an duktiler Gamma-Phase in dem verwendeten Pulver wesentlich erhöht. Ein höherer Anteil an duktilerer Gamma-Phase weist wiederum den Vorteil auf, dass die Beschichtungseffizienz (Deposition Efficiency (DE)) beim Kaltgasspritzen erheblich verbessert wird. Zudem führt das thermische Nachbehandeln zu einer verbesserten Haftfestigkeit und Ermüdungsfestigkeit der hergestellten Titanaluminidlegierungen. Ein solches thermisches Nachbehandeln

wird bei den im Stand der Technik bekannten Kaltgasspritzverfahren üblicherweise nicht durchgeführt. Durch die Kombination der erfindungsgemäßen Verfahrensschritte ist das erfindungsgemäße Verfahren viel effizienter im Vergleich zu den bekannten Kaltgasspritzbeschichtungsverfahren.

Es ist bevorzugt, dass die Titanaluminidlegierung einen Anteil an Gamma-Phase von wenigsten 55%, bevorzugt wenigsten 60%, noch bevorzugter 80%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, aufweist.

Es ist bevorzugt, dass die Titanaluminidlegierung einen Anteil an Beta-Phase von weniger als 10%, bevorzugter von weniger als 5%, noch bevorzugter von weniger als 2%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, aufweist.

Es ist bevorzugt, dass die Titanaluminidlegierung Gamma-Phase und Alpha2-Phase umfasst. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Titanaluminidlegierung in einer Phasenkonstitution vorliegt, die im Wesentlichen aus Gamma-Phase und Alpha2-Phase besteht.

Weiter ist es bevorzugt, dass die Titanaluminidlegierung Gamma-Phase und Alpha2-Phase umfasst und ein Verhältnis von Gamma-Phase zu Alpha2-Phase in der Titanaluminidlegierung in einem Bereich von 50:50 bis 99:1, bevorzugter von 55:45 bis 90:10, noch bevorzugter 60:40 bis 80:20 vorliegt. In einer besonderen Ausführungsform ist das Verhältnis von Gamma-Phase zu Alpha2-Phase in der Titanaluminidlegierung 80:20.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist die Titanaluminidlegierung eine Zusammensetzung aus Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%) auf.

Ferner ist es bevorzugt, dass das Substrat eine Substratoberfläche aus einer Metalllegierung aufweist. Alternativ ist es bevorzugt, dass das Substrat (im Wesentlichen) aus der Metalllegierung besteht. Bevorzugt handelt es sich bei der Metalllegierung um eine Metalllegierung ausgewählt aus Titanaluminidlegierung, Nickellegierung, Titanlegierung und Kombinationen dieser Legierungen. Besonders bevorzugt ist eine Titanaluminidlegierung oder eine Kombination mehrerer Titanaluminidlegierungen. Noch bevorzugter ist eine Titanaluminidlegierung, die einen überwiegenden Anteil an Gamma-Phase umfasst.

Es ist ferner bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Verfahren als ein Verfahren zur Reparatur von einer auf einem Substrat bereits vorhandenen Metalllegierung oder zur Reparatur des Substrates selbst eingesetzt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der auf dem Substrat bereits vorhandenen Titanaluminidlegierung, um eine Titanaluminidlegierung, die die gleiche chemische Zusammensetzung aufweist, wie die Titanaluminidlegierung, die durch das Verfahren auf die Substratoberfläche aufgebracht wird.

Es ist bevorzugt vorgesehen, dass das Vorbehandeln der Substratoberfläche ausgewählt wird aus Polieren, Rauigkeitsstrahlen, Hochdruckwasserstrahlen, chemischem Ätzen und Kombinationen hiervon. Durch das Vorbehandeln wird die Substratoberfläche aktiviert und so für das Aufbringen der Pulverpartikel mittels Kaltgasspritzen vorbereitet. Durch das Vorbehandeln wird eine deutlich bessere Anbindung der aufgetragenen Schicht aus Pulverpartikeln auf dem Substrat gewährleistet.

Unter Rauigkeitsstrahlen ist im Zusammenhang mit der Erfindung ein Bestrahlen der Substratoberfläche mit Festkörperpartikeln zu verstehen. Dieses führt dazu, dass die zu beschichtende Substratoberfläche aufgeraut und gereinigt wird. Es ist
5 bevorzugt, dass SiC, Al₂O₃ und/oder artgleiches Pulver aus Titanaluminid als Strahlmittel für das Rauigkeitsstrahlen eingesetzt wird. Hierbei ist unter dem Begriff „artgleiches Pulver“ ein Pulver mit einer chemischen Zusammensetzung zu verstehen, die identisch zu der der erfindungsgemäßen Titanaluminidlegierung ist.
10

Beim chemischen Ätzen wird bevorzugt eine alkalische Lösung auf die Substratoberfläche aufgebracht. In einer alternativen bevorzugten Ausführungsform wird die Substratoberfläche mit
15 einem Gas, das Fluorid-Ionen enthält, behandelt.

Bevorzugt ist ferner, dass das Vorbehandeln der Substratoberfläche ein Polieren der Substratoberfläche umfasst.

20 Es ist bevorzugt, dass das Wärmebehandeln in einem Temperaturbereich von 620 bis 900°C, noch bevorzugter von 650 bis 850°C durchgeführt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Temperatur 650°C.

25 Durch das Wärmebehandeln der Pulverpartikel in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C wird die Phasenkonstitution der Pulverpartikel aus Titanaluminid derart beeinflusst, dass ein möglichst hoher Anteil an duktilerer Gamma-Phase eingestellt wird. Dabei führen höhere Temperaturen bevorzugt zu einem höheren Anteil an duktiler Gamma-Phase. Eine hohe Duktilität der
30 Pulverpartikel ist insbesondere vorteilhaft für das Auftreffen der Pulverpartikel auf das Substrat und somit für den gesamten

Beschichtungsprozess. Denn die erhöhte Duktilität der Pulverpartikel führt zu einer erhöhten plastischen Verformung der Pulverpartikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche. Das erhöhte plastische Verformungsvermögen bewirkt sodann eine erhöhte Haftung der Pulverpartikel auf der Substratoberfläche und eine verbesserte Beschichtungseffizienz. Diese Hafterhöhung macht sich bereits zu Beginn des Beschichtungsverfahrens, aber auch bei einem weiteren Schichtaufbau bemerkbar.

Es ist bevorzugt vorgesehen, dass das Wärmebehandeln der Pulverpartikel unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum erfolgt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Schutzgas Argon oder ein Gemisch aus Argon und einem reduzierenden Gas. Ein besonders bevorzugtes Schutzgas ist ein Gemisch aus Argon mit 4% Wasserstoff.

Es ist weiter bevorzugt, dass das Wärmebehandeln für eine Dauer von 0,5 bis 5 Stunden durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Variante der Erfindung ist vorgesehen, dass das Wärmebehandeln für 1 bis 3 Stunden unter Schutzgasatmosphäre oder in einem Vakuum von weniger als 10 mbar bei einer Temperatur von 650 bis 850°C durchgeführt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass das Wärmebehandeln in einem Vakuumofen durchgeführt wird.

Dabei bietet das Wärmebehandeln im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre aus Argon die folgenden Vorteile:

- Die zusätzliche Aufnahme von Sauerstoff, Stickstoff oder anderen Verunreinigungen wird reduziert

- Das Abdampfen von Aluminium wird unter Schutzgasatmosphäre minimiert, so dass die Homogenität der Legierungszusammensetzung erhalten bleibt

5

- Es besteht ein zusätzlicher Schutz bei der Handhabung der Pulverpartikel (geringere Feuer- und Explosionsgefahr)

10

- Bei Verwendung eines geeigneten Wärmebehandlungsgefäßes ist das Wärmebehandeln in einem handelsüblichen Hochtemperatur-
ofen durchführbar (Prozesskosten reduzieren sich gegenüber
einem Vakuumofen).

15

Die Bedingungen der Wärmebehandlung werden bevorzugt so ausgewählt, dass keine störenden Anbindungen der Pulverpartikel untereinander auftreten. Für den Fall, dass sich doch leichte Anbindungen ausbilden sollten, ist es bevorzugt, dass diese durch ein mechanisches Mahlen und anschließendes Sieben unter Schutzgasatmosphäre aufgebrochen werden.

20

25

Es ist ferner bevorzugt, dass das Wärmebehandeln in einem inertem Gefäß durchgeführt wird. Ein nicht-inertes Gefäß eignet sich technisch weniger gut, da dieses eine Kontamination der Pulverpartikel zur Folge haben kann und dieses in der Regel nicht wiederverwendet werden kann, was die Prozesskosten zusätzlich erhöht. Zudem kann durch die Verwendung eines inertem Gefäßes eine ungewünschte Wärmezufuhr vermieden werden. Diese Wärmezufuhr kann sonst zu einer zusätzlichen Wärmeeinbringung in die Pulverpartikel führen, und so eine ungewünschte Phasen- und/oder Gefügeumwandlung zur Folge haben.

30

Es ist weiter bevorzugt, dass die Pulverpartikel sphärisch ausgebildet sind. Weiter ist es bevorzugt, dass die Pulverpartikeloberflächen nur geringe oder keine Ausbildungen von Satelliten aufweisen. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Pulverpartikel eine Größe in einem Bereich von 10 bis 70 μm aufweisen. Mit einer Reduzierung der Pulverpartikelgröße nimmt der Anteil an spröder Alpha2-Phase, insbesondere bei einer Legierung mit der Zusammensetzung aus Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%), weiter ab. Zudem tragen kleinere Pulverpartikel zu einer besseren Beschichtungseffizienz (Deposition Efficiency (DE)) bei. Allerdings ist auch zu beachten, dass zu kleine Pulverpartikel nicht ausreichend auf dem Substrat haften. Die oben genannten Formen und Größen der Pulverpartikel weisen den weiteren Vorteil auf, dass diese zu einer engen Geschwindigkeitsverteilung der Pulverpartikel im Gasstrahl während des Kaltgasspritzens führen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist vorgesehen, dass der mittlere Pulverpartikeldurchmesser kleiner als 45 μm ist. Eine Gefügeanalyse unterschiedlicher Pulverpartikelfractionen, für beispielsweise eine Legierung mit einer Zusammensetzung aus Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%), zeigt, dass bei solchen Pulverpartikeldurchmessern der Anteil an spröder Alpha2-Phase weiter abnimmt.

Ferner sei angemerkt, dass eine Veränderung der Fraktionsgrößen der Pulverpartikel die Spritzbarkeit der Pulverpartikel beim Kaltgasspritzen signifikant beeinflussen kann. Erfindungsgemäß bevorzugte Pulverpartikelfractionen sind beispielsweise eine Pulverpartikelfraktion bei der 10 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 29 μm , 50 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 43 μm und 90 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 61 μm ($d_{10}/d_{50}/d_{90}$: 29/43/61 μm), eine Pulverpartikelfraktion bei

der 10 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 8 μm , 50 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 13 μm und 90 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 19 μm ($d_{10}/d_{50}/d_{90}$: 8/13/19 μm) und eine Pulverpartikelfraktion bei der 10 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 18 μm , 50 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 43 μm und 90 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 61 μm ($d_{10}/d_{50}/d_{90}$: 18/43/61 μm) sind. Besonders bevorzugt ist die Pulverpartikelfraktion bei der 10 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 18 μm , 50 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 43 μm und 90 Vol.% der Pulverpartikel kleiner als 61 μm ($d_{10}/d_{50}/d_{90}$: 18/43/61 μm) sind.

Des Weiteren werden beim erfindungsgemäßen Kaltgasspritzen die Pulverpartikel bevorzugt in einem Spritzabstand von 20-60 mm aufgetragen. Eine bevorzugte Förderrate der Pulverpartikel liegt bei 10 bis 50 g/min.

Zudem ist bevorzugt, dass ein Trägergas für das Kaltgasspritzen ausgewählt wird aus Stickstoff und einem Gemisch aus Stickstoff und Helium. Ferner ist bevorzugt, dass das Trägergas auf eine Temperatur von 700 bis 1200°C, noch bevorzugter auf eine Temperatur von 950°C bis 1100°C vorgeheizt wird. Ein bevorzugter Gasdruck liegt in einem Bereich von 40 bis 50 bar.

Es ist bevorzugt, dass eine Temperatur der Pulverpartikel beim Auftreffen auf das Substrat in einem Temperaturbereich von 640 bis 825°C liegt. Eine bevorzugte Pulverpartikelgeschwindigkeit beim Kaltgasspritzen liegt in einem Bereich von 630 bis 1000 m/s. Allerdings sind die Pulverpartikeltemperatur und die Pulverpartikelgeschwindigkeit keine einstellbaren Prozessparameter, sondern ergeben sich aus der Art des Gases, dem Gasdruck,

der Gastemperatur sowie den jeweiligen physikalischen und geometrischen Eigenschaften der Pulverpartikel und den geometrischen Eigenschaften der Düse.

5 Es ist bevorzugt, dass die Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln Gamma-Phase und Alpha2-Phase umfasst. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln in einer Phasenkonstitution vorliegt, die im Wesentlichen aus Gamma-Phase und
10 Alpha2-Phase besteht.

Es ist bevorzugt, dass die Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln einen Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 55%, bevorzugt wenigstens 60%, noch bevorzugter 80%,
15 bezogen auf eine Gesamtzusammensetzung der Schicht aus Titanaluminid, aufweist.

Es ist bevorzugt, dass die Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln einen Anteil an Beta-Phase von weniger als 10%, bevorzugt von weniger als 5%, noch bevorzugter
20 von weniger als 2%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Schicht aus Titanaluminid, aufweist.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass ein Verhältnis von Gamma-Phase zu Alpha2-Phase in der Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln in einem Bereich von 50:50 bis 99:1, bevorzugter von 55:45 bis 90:10, noch bevorzugter 60:40 bis 80:20 vorliegt. In einer besonderen Ausführungsform ist das
25 Verhältnis von Gamma-Phase zu Alpha2-Phase in der Schicht aus Titanaluminid vor dem thermischen Nachbehandeln 80:20.
30

Erfindungsgemäß ist bevorzugt, dass das thermische Nachbehandeln ein heißisostatisches Pressen (HIP) ist. Das heißisostatische Pressen findet bevorzugt bei einer Temperatur von 1050 bis 1300°C, noch bevorzugter bei einer Temperatur von etwa
5 1200°C statt. Weiter ist es bevorzugt, dass das heißisostatische Pressen bei einem Druck in einem Bereich von 1000 bis 3000 bar, noch bevorzugter von 1700 bis 2300 bar, am meisten bevorzugt bei 2000 bar durchgeführt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das heißisostatische Pressen für 4 Stunden
10 unter Argonschutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von 1200°C und einem Druck von 2000 bar durchgeführt.

Aufgrund der relativ spröden Pulverpartikel in einer Schicht aus Titanaluminid oder einer Titanaluminidlegierung, die überwiegend aus Gamma-Phase besteht, kann es an der Grenzfläche
15 zum Substrat oder während des weiteren Aufbaus der Beschichtung zu Bindungsfehlern in Form von Rissen oder einer erhöhten Porosität kommen. Diese Fehlstellen können durch das heißisostatische Pressen ausgeheilt (Risse) und verschlossen (Porosität) werden. Ein weiterer Vorteil des heißisostatischen
20 Pressens ist eine verbesserte Anhaftung der aufgetragenen Schicht aus Pulverpartikeln auf dem Substrat.

In einer alternativen Ausführungsform ist vorgesehen, dass das
25 thermische Nachbehandeln ein Diffusionsglühen ist, das bevorzugt in einem Temperaturbereich von 700 bis 1000°C durchgeführt wird. Ferner findet das Diffusionsglühen bevorzugt in einem Vakuum von 1×10^{-6} bis 1×10^{-3} mbar, noch bevorzugter 5×10^{-6} bis 5×10^{-4} mbar, am meisten bevorzugt 5×10^{-6} bis 1×10^{-4} mbar statt. Das Diffusionsglühen ist insbesondere dann vorteilhaft, wenn das Substrat
30 einen bestimmten Gefügestand aufweist, der für die höheren Temperaturen, die beim isostatischen Pressen verwendet werden, ungeeignet ist und in Folge unerwünschte Gefügeveränderungen,

Eigenspannungen und geometrischer Verzug auftreten würden. Durch das Diffusionsglühen wird die Anbindung der aufgetragenen Schicht an die Substratoberfläche verbessert und eventuell entstandene Fehler in der Schicht ausgeheilt. Die bei einer solchen Wärmebehandlung verbleibende Restporosität wird in einem solchen Fall toleriert.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Titanaluminidlegierung, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wird.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Substrat, umfassend eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgetragene Schicht aus Titanaluminidlegierung.

Es ist bevorzugt, dass das Substrat ein Flugzeug-, Ottomotor-, Dieselmotor- oder stationäres Gasturbinenbauteil ist.

Die Erfindung wird nun anhand einiger vorteilhafter Ausführungsformen unter Bezugnahmen auf die beigefügte Zeichnung beispielhaft beschrieben. Es zeigt:

Figur 1: schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nach einer Ausführungsform.

In Figur 1 ist schematisch eine Vorrichtung (10) dargestellt, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann. Gezeigt ist ein Substrat (11), dessen Substratoberfläche in einem ersten Schritt vorbehandelt wurde. Des Weiteren ist ein Pulverförderer (12) gezeigt, über den die wärmebehandelten Pulverpartikel aus Titanaluminid in die Vorrichtung zum Kaltgasspritzen (13) befördert werden. Der Transport der Pulverpartikel erfolgt vorzugsweise mit Hilfe eines Trägergases (14) bestehend aus Stickstoff oder Stickstoff und Helium, das mit

einem Druck von bevorzugt 40 bis 50 bar in die Vorrichtung befördert wird. In einer zusätzlichen Heizvorrichtung (15) kann das Trägergas auf eine Temperatur von bevorzugt 950 bis 1100°C erhitzt werden. Die Pulverpartikel aus Titanaluminid treffen mit einer Pulverpartikelgeschwindigkeit von vorzugsweise 630 bis 1000 m/s auf das vorbehandelte Substrat (10). Im Anschluss an die Beschichtung mittels Kaltgasspritzen wird das Substrat dann in einem weiteren Schritt thermisch nachbehandelt.

10 Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung mit einem überwiegenden Anteil an Gamma-Phase auf ein Substrat, umfasst die in den folgenden Abschnitten näher ausgeführten Schritte. Im Folgenden werden diese Schritte beispielhaft für die Titanaluminidlegierung Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%) erläutert.

1) Vorbehandeln der Substratoberfläche

Zur Vorbereitung der Beschichtung mittels Kaltgasspritzen wird die Substratoberfläche vorbehandelt. Es ist bevorzugt, dass das Vorbehandeln der Substratoberfläche aus den Verfahren ausgewählt wird aus Polieren, Rauigkeitsstrahlen, Hochdruckwasserstrahlen oder chemischem Ätzen ausgewählt wird.

In einer bevorzugten Variante des Rauigkeitsstrahlens werden die Bedingungen wie folgt gewählt:

Strahlgut: Al₂O₃

Strahlgutgröße: F20-F150 nach FEPA F42 Standard oder Mesh 20-120 nach ANSI, bevorzugt F150

Strahldruck: Druckstrahlanlagen: bis höchstens 4 bar,
Saugstrahlanlagen: bis höchstens 6,5 bar
Strahlabstand: Innendurchmesser 10-20 mm, Außendurchmes-
ser 150-180 mm (abhängig von der Bauteilgeometrie)
5 Strahlwinkel: 45-90°
Strahlflussmenge: 0,5-4 g/min (abhängig vom Düsendurch-
messer und Strahlgut)
Vorschubgeschwindigkeit: mindestens 100 mm/s, bevorzugt
150-300 mm/s (abhängig von Bauteil/Parameter)
10 Anzahl der Übergänge: 1-2
Strahlspurabstand: 0,5-5 mm, bevorzugt 1,0 mm

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Bedingungen
für das Hochdruckwasserstrahl wie folgt ausgewählt:

15 Strahldruck: 3500 bar
Strahlabstand: 20 mm
Strahlwinkel: 90°
Vorschubgeschwindigkeit: 1,5 mm/sec
20 Anzahl der Übergänge: 2-4
Düsenform: konzentrisch
Drehzahl der Düse: 1400 1/min
Strahlspurabstand: 0,5-5 mm, bevorzugt 1,0 mm

25 Für das chemische Ätzen können alkalische Lösungen eingesetzt
werden, die die Substratoberfläche aktivieren und so die Ober-
fläche für den anschließenden Schritt des Kaltgasspritzens
vorbereiten. Für die Aktivierung der Substratoberfläche können
beispielsweise auch alkalische Rostlöser in einem Tauchbad
30 eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Be-
dingungen für das chemische Ätzen wie folgt gewählt:

Alkalischer Reiniger: Bonderite C-AK 4181 AERO

Temperatur: 70-80°C

Reinigungszeit: 15-20 min

5 Trocknen: 10-30 min bei 80-100°C

2) Wärmebehandeln der Pulverpartikel

Durch das Wärmebehandeln wird die Phasenkonstitution der Pul-
10 verpartikel aus Titanaluminid derart beeinflusst, dass ein
möglichst hoher Anteil an duktilerer Gamma-Phase eingestellt
wird. Eine hohe Duktilität der Pulverpartikel ist insbesondere
vorteilhaft für das Auftreffen der Pulverpartikel auf das Sub-
strat und somit für den gesamten Beschichtungsprozess. Denn
15 die erhöhte Duktilität der Pulverpartikel führt zu einer er-
höhten plastischen Verformbarkeit der Pulverpartikel beim Auf-
treffen auf die Substratoberfläche. Die erhöhte plastische
Verformung bewirkt sodann eine erhöhte Haftung der Pulverpar-
tikel an der Substratoberfläche und eine verbesserte Beschich-
20 tungseffizienz. Die Haftungserhöhung macht sich bereits zu Be-
ginn des Beschichtungsverfahrens, aber auch bei einem weiteren
Schichtaufbau bemerkbar.

Auch die oben beschriebene erfindungsgemäße Beschaffenheit der
25 Pulverpartikel führt zu einer gleichmäßigen Pulverförderung
und erhöht die Duktilität des Gefüges der Pulverpartikel zu-
sätzlich.

Zur Einstellung einer optimalen Beschichtung wird die Phasen-
30 konstitution des Partikelpulvers aus Titanaluminid durch eine
geeignete Wärmebehandlung so beeinflusst, dass ein möglichst

hoher Anteil an Gamma-Phase eingestellt wird. Die Wärmebehandlung des Partikelpulvers aus Titanaluminid wird hierfür in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C durchgeführt.

- 5 Zur Einstellung einer Phasenkonstitution der Pulverpartikel aus Titanaluminid von etwa 20% Alpha2-Phase und etwa 80% Gamma-Phase können die folgenden Bedingungen gewählt werden:

Temperatur: 650°C

10 Zeitdauer: 1 Stunde

Ofendruck: < 10 mbar, bevorzugt < 5 mbar (Vakuum) oder Schutzgasatmosphäre

Höhere Temperaturen führen dabei zu einem höheren Anteil an der duktileren Gamma-Phase. Bevorzugt erfolgt die Wärmebehandlung unter Schutzgasatmosphäre oder unter nahezu Vakuumbedingungen und in einem Temperatur-Zeit-Fenster, so dass keine störenden Anbindungen (durch Sintervorgänge) der Pulverpartikel miteinander auftreten.

20

3) Kaltgasspritzen

Vor der praktischen Durchführung des Kaltgasspritzens sind die grundlegenden Beschichtungsparameter für die Titanaluminidlegierung Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%) berechnet worden.

25

Berechnete Pulverpartikelgrößen: d10/d50/d90: 29/43/61 µm

Pulverpartikeltemperatur beim Auftreffen auf dem Substrat: 640-723°C

30

Tränergase: Stickstoff oder ein Gemisch aus Stickstoff und Helium

Trärgasdruck: etwa 40-50 bar

Gasvorheiztemperatur: 750-1100°C

Beschichtungsabstand: 20-60 mm

Pulverpartikelgeschwindigkeit: 630-1000 m/s

Für diese Beschichtungsbedingungen wurden Eta-Werte berechnet.

5 Der Eta-Wert ist als das Verhältnis der Ist-Pulverpartikelgeschwindigkeit beim Auftreffen auf das Substrat (V_{ist}) zur kritischen Pulverpartikelgeschwindigkeit (V_{krit}) definiert, und gibt ab dem Verhältnis $V_{\text{ist}}/V_{\text{krit}} > 1$ an, dass eine Schicht aufgebaut wird. Die berechneten Eta-Werte von 1,11 und 1,18 lassen auf eine ausreichende Kaltgasbeschichtung durch die Pulverpartikel aus Titanaluminid auf dem Substrat aus Titanaluminidlegierung mit einem hohen Anteil an Gamma-Phase schließen.

15 Im Anschluss an die Berechnungen wurden Testreihen durchgeführt, die die berechneten Ergebnisse bestätigen. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die folgende Beschichtungsbedingungen für die Beschichtungseffizienz der Titanaluminidlegierung Ti-48Al-2Nb-2Cr (At.%) optimal sind:

20 Pulverpartikelfraktionen: d10/d50/d90: 8/13/19 μm oder bevorzugt d10/d50/d90: 18/43/61 μm
Pulverpartikelförderrate: 10-50g/min
Gasvorheiztemperatur: 950-1100°C
Trägergas: 100% Stickstoff oder ein Gemisch aus 75%
25 Stickstoff und 25% Helium
Gasdruck: etwa 40-50 bar
Beschichtungsabstand: 20-60 mm
Vorschubgeschwindigkeit (Robot Velocity): 500 mm/s
Pulverpartikelgeschwindigkeit: 630-1000 m/s
30 Strahlspurabstand: 0,5-5 mm, bevorzugt 1,0 mm

4) Thermisches Nachbehandeln

Im Anschluss an das Kaltgasspritzen erfolgt das thermische Nachbehandeln. Diese ist bevorzugt ein heißisostatisches Pressen oder alternativ ein Diffusionsglühen. Beide Verfahren führen zu einer verbesserten Anhaftung der aufgetragenen Schicht aus Pulverpartikeln an das Substrat.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden für das heißisostatische Pressen die folgenden Parameter ausgewählt:

10 Temperatur: 1200°C
 Zeit: 4 Stunden
 Druck: 2000 bar
 Schutzgas: Argon

15 Das Diffusionsglühen erfolgt hingegen bevorzugt bei einer geringeren Temperatur in einem Bereich von 700 bis 1100°C.

Die Untersuchungen zeigen, dass die erzielten Beschichtungseffizienzen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gut sind und dieses überraschenderweise auch auf artverwandten bzw. artgleichen Titanaluminidlegierungen. Dieses ist unter anderem auf die vor dem eigentlichen Kaltgasspritzen durchgeführte Wärmebehandlung der Pulverpartikel zurückzuführen. Zudem wird eine weitere Verbesserung bezüglich der Haftfestigkeit und der Ermüdungsfestigkeit der applizierten Titanaluminidlegierungen beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer Titanaluminidlegierung umfassend einen Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 50%,
5 bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung, auf ein Substrat, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

10 a) Vorbehandeln der Substratoberfläche;

b) Wärmebehandeln von Pulverpartikeln aus Titanaluminid in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000°C, um den Anteil an Gamma-Phase zu erhöhen;

15 c) Kaltgasspritzen der wärmebehandelten Pulverpartikel auf das Substrat oder auf einen Teil des Substrates, um eine Schicht aus Titanaluminid auszubilden; und

20 d) Thermisches Nachbehandeln der auf dem Substrat aufgebrachten Schicht aus Titanaluminid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanaluminidlegierung einen Anteil an Gamma-Phase von wenigstens 55%, bevorzugt wenigstens 60%, noch bevorzugter
25 80% aufweist, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung der Titanaluminidlegierung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Substratoberfläche aufweist ausgewählt aus Titanaluminidlegierung, Nickellegierung, Titanlegierung und Kombinationen dieser Legierungen.
30

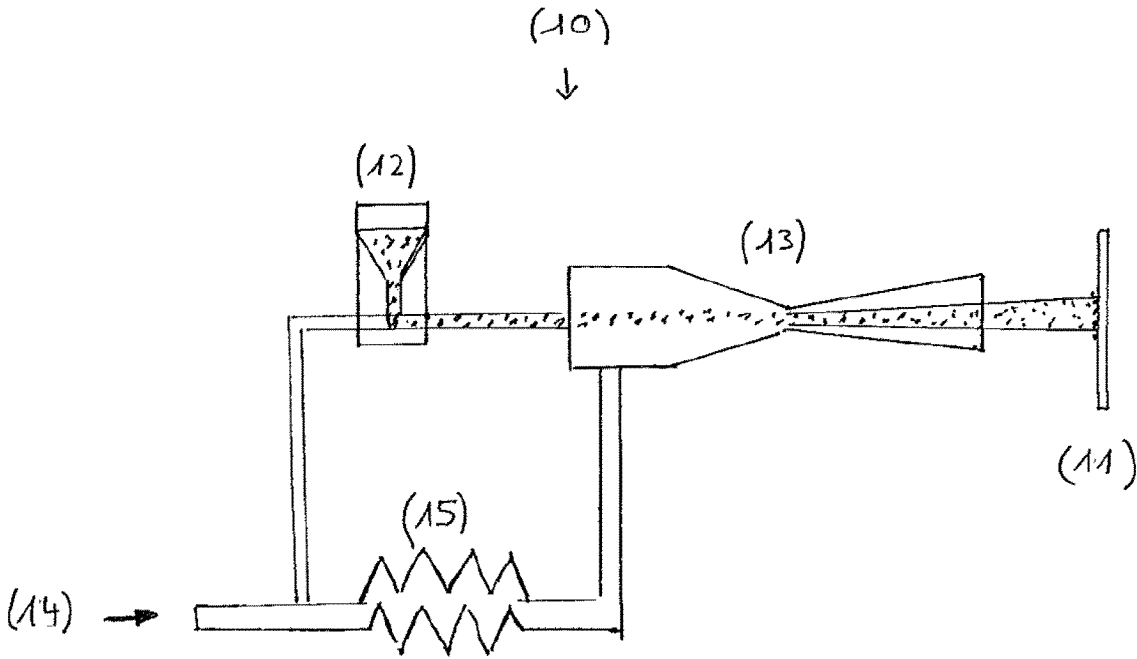
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Vorbehandeln der Substratoberfläche

ausgewählt wird aus Polieren, Rauigkeitsstrahlen, Hochdruckwasserstrahlen, chemischem Ätzen und Kombinationen hiervon.

- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmebehandeln der Pulverpartikel unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum erfolgt.
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmebehandeln für eine Dauer von 0,5 bis 5 Stunden durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmebehandeln in einem Temperaturbereich von 620 bis 900°C, bevorzugter 650 bis 850°C durchgeführt wird.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Wärmebehandeln für 1 bis 3 Stunden unter Schutzgasatmosphäre oder in einem Vakuum von weniger als 10^{-5} mbar in einem Temperaturbereich von 650 bis 850°C durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine Größe der Pulverpartikel in einem Bereich von 10 bis 70 μm liegt.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Pulverpartikeldurchmesser kleiner als 45 μm ist.
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Pulverpartikel sphärisch ausgebildet sind.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Nachbehandeln ein heißisostatisches Pressen oder ein Diffusionsglühen ist.
- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Titanaluminidlegierung Gamma-Phase und Alpha2-Phase umfasst und ein Verhältnis von Gamma-Phase zu Alpha2-Phase in der Titanaluminidlegierung in einem Bereich von 50:50 bis 99:1, bevorzugter von 55:45 bis
10 90:10, noch bevorzugter 60:40 bis 80:20 ist.
14. Titanaluminidlegierung, hergestellt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 15 15. Substrat, umfassend eine durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 aufgebrachte Schicht aus Titanaluminidlegierung.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/083736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C23C 24/08*(2006.01)i; *C23C 24/10*(2006.01)i; *C23C 30/00*(2006.01)i; *C22C 14/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C; C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5837387 A (BRADY MICHAEL P [US] ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) claims 4, 6	14,15
A	EP 2333134 A1 (AVIO SPA [IT]; VENETO NANOTECH S C P A [IT]) 15 June 2011 (2011-06-15) paragraphs [0057], [0060]; claim 1	1-15
A	EP 2584056 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 24 April 2013 (2013-04-24) claims 1-20	1-15
A	CN 102303117 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 04 January 2012 (2012-01-04) claims 1-4	1-15
A	US 6905728 B1 (HU YIPING [US] ET AL) 14 June 2005 (2005-06-14) claim 1	1,12
A	US 2015283642 A1 (FORSDIKE JOHN [GB] ET AL) 08 October 2015 (2015-10-08) paragraph [0037]	1,3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 January 2019

Date of mailing of the international search report

18 January 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Chalaftris, Georgios

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/083736

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5837387	A	17 November 1998	NONE			
EP	2333134	A1	15 June 2011	CA	2722757	A1	24 May 2011
				EP	2333134	A1	15 June 2011
				US	2011129379	A1	02 June 2011
EP	2584056	A1	24 April 2013	EP	2584056	A1	24 April 2013
				JP	6039355	B2	07 December 2016
				JP	2013087364	A	13 May 2013
				RU	2012145763	A	27 April 2014
				US	2013101459	A1	25 April 2013
				US	2016145728	A1	26 May 2016
CN	102303117	A	04 January 2012	NONE			
US	6905728	B1	14 June 2005	EP	1730323	A1	13 December 2006
				US	6905728	B1	14 June 2005
				WO	2005093128	A1	06 October 2005
US	2015283642	A1	08 October 2015	EP	2957376	A2	23 December 2015
				US	2015283642	A1	08 October 2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C23C24/08 C23C24/10 C23C30/00 C22C14/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C23C C22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 837 387 A (BRADY MICHAEL P [US] ET AL) 17. November 1998 (1998-11-17) Ansprüche 4, 6	14,15
A	----- EP 2 333 134 A1 (AVIO SPA [IT]; VENETO NANOTECH S C P A [IT]) 15. Juni 2011 (2011-06-15) Absätze [0057], [0060]; Anspruch 1	1-15
A	----- EP 2 584 056 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 24. April 2013 (2013-04-24) Ansprüche 1-20	1-15
A	----- CN 102 303 117 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 4. Januar 2012 (2012-01-04) Ansprüche 1-4	1-15
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Januar 2019

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/01/2019

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Chalaftris, Georgios

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 905 728 B1 (HU YIPING [US] ET AL) 14. Juni 2005 (2005-06-14) Anspruch 1 -----	1,12
A	US 2015/283642 A1 (FORSDIKE JOHN [GB] ET AL) 8. Oktober 2015 (2015-10-08) Absatz [0037] -----	1,3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/083736

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5837387	A	17-11-1998	KEINE
EP 2333134	A1	15-06-2011	CA 2722757 A1 24-05-2011 EP 2333134 A1 15-06-2011 US 2011129379 A1 02-06-2011
EP 2584056	A1	24-04-2013	EP 2584056 A1 24-04-2013 JP 6039355 B2 07-12-2016 JP 2013087364 A 13-05-2013 RU 2012145763 A 27-04-2014 US 2013101459 A1 25-04-2013 US 2016145728 A1 26-05-2016
CN 102303117	A	04-01-2012	KEINE
US 6905728	B1	14-06-2005	EP 1730323 A1 13-12-2006 US 6905728 B1 14-06-2005 WO 2005093128 A1 06-10-2005
US 2015283642	A1	08-10-2015	EP 2957376 A2 23-12-2015 US 2015283642 A1 08-10-2015