

(19)



(11)

EP 4 092 158 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.11.2022 Patentblatt 2022/47

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C23C 24/04 ^(2006.01) **C23C 28/00** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **21174930.4**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
**C23C 24/04; C23C 28/3215; C23C 28/325;
C23C 28/345; C23C 28/3455; C23C 28/36**

(22) Anmeldetag: **20.05.2021**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

- **Stöcker, Thomas**
63450 Hanau (DE)
- **Luck, Ilka Verena**
63450 Hanau (DE)
- **Löffert, Mike**
63450 Hanau (DE)

(71) Anmelder: **Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG**
63450 Hanau (DE)

(74) Vertreter: **Heraeus IP**
Heraeus Business Solutions GmbH
Intellectual Property
Heraeusstraße 12-14
63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• **Niewolak, Leszek**
63450 Hanau (DE)

(54) **KORROSIONSSCHUTZSCHICHT FÜR OBERFLÄCHEN AUS ALUMINIUMARMEN
LEGIERUNGEN**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche eines Metallkörpers, wobei das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,3 -6 Gew.-% enthält. Das Abscheiden erfolgt mittels Sprühen eines Aerosols auf die Oberfläche des Metallkörpers mit der Aerosol-De-

positions-Methode unter Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht. Die Aluminiumoxidschicht kann als Korrosionsschutzschicht dienen. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Metallkörper aufweisend eine Aluminiumoxidschicht, die gemäß dem Verfahren hergestellt ist.

EP 4 092 158 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche eines Metallkörpers, wobei das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-% enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung einen Metallkörper aufweisend eine erfindungsgemäß hergestellte Aluminiumoxidschicht.

[0002] Trotz diverser Strategien zur Reduktion und zur Vermeidung der Korrosion von Metallen bleibt diese eine Herausforderung. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Metalle unter hohen Temperaturen einer korrosiven Atmosphäre ausgesetzt sind.

[0003] Um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, wurden spezielle Legierungen entwickelt. Eine bekannte Klasse von Hochtemperaturbeständigen Legierungen sind sogenannte MCrAlY-Legierungen. Hierbei steht M für ein Element aus der Gruppe aus Eisen, Cobalt und Nickel. Weiterhin weisen die Legierungen Chrom (Cr), Aluminium (Al) und Yttrium (Y) auf. FeCrAlY-Legierungen werden hauptsächlich für die Herstellung von Komponenten verwendet, die nur geringen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, wie z.B. Heizelemente, Widerstände oder Katalysatorträger. Ni(Co)CrAlY sind hauptsächlich für die Herstellung von Komponenten geeignet, auf die höhere mechanische Lasten wirken, wie z.B. Kessel, Wärmeübertrager, Ventile und Pumpen, chemische Reaktoren, Strahltriebwerke, Gasturbinen, Befestigungsteile. MCrAlY-Legierungen sind insbesondere deshalb interessant, weil sie in der Lage sein können, auf ihrer Oberfläche eine passivierende Aluminiumoxidschicht auszubilden. Das notwendige Aluminium für die Passivierungsschicht stammt in diesem Fall aus der Legierung selbst. Durch das Ausbilden der Passivierungsschicht kann die Legierung an Aluminium verarmen, was zu einer Änderung der mechanischen Eigenschaften führen kann.

[0004] Doch auch diese MCrAlY-Legierungen stoßen an ihre Grenzen. Im Turbinenbau werden Bauteile aus MCrAlY-Legierungen mit niedrigem Aluminiumgehalt (auch marginal alumina former genannt) verwendet, da diese vorteilhafte mechanische Eigenschaften aufweisen. Um diese aluminiumarmen Legierungen vor Korrosion zu schützen, werden sie mit einer Schicht aus MCrAlY mit einem hohen Aluminiumgehalt beschichtet, da Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt selbst dichte Passivierungsschichten ausbilden können. Ein Nachteil der Legierungen mit hohem Aluminiumgehalt ist die vergleichsweise geringe mechanische Stabilität dieser Legierungen.

[0005] Daher können auf diese Legierungsschichten mit hohem Aluminiumgehalt Barrierschichten aus porösem Aluminiumoxid angeordnet sein, um diese zusätzlich vor hohen Temperaturen und Oxidation zu schützen. Aus JP2009280854A sind Aluminiumoxidschichten bekannt, die mittels Aerosol Deposition von Partikeln mit einem Durchmesser von $< 1 \mu\text{m}$ hergestellt wurden. Diese Schichten aus dem Stand der Technik sind porös, damit Sie die Wärme möglichst gut von den darunterliegenden MCrAlY-Legierungen fernhalten können. Aus dem Stand der Technik sind auch andere Verfahren bekannt, mit denen Aluminiumoxid aufgetragen werden kann. Allerdings sind diese Beschichtungsmethoden, wie z.B. thermisches Spritzen, Sputtern und PVD, nur in der Lage amorphe oder metastabile Al_2O_3 -Schichten herzustellen, die jedoch bei den Einsatztemperaturen der MCrAlY-Legierungen z.B. bei ca. 900°C nicht ausreichend schützen und eine oder mehrere Phasenumwandlungen aufweisen. Dabei kommt es zu einer Volumenänderung, verbunden mit einer signifikanten Rissausbildung, so dass die Schutzwirkung der Oxidschicht für die o.g. Legierungen verloren geht.

[0006] Das zusätzliche Aufbringen einer aluminiumreichen MCrAlY-Schicht auf einer aluminiumarmen MCrAlY-Legierung ist zudem nachteilig, da es in einem separaten Arbeitsschritt aufgebracht werden muss und für den optimalen Schutz mit einer thermischen Schutzschicht (TBC) überzogen werden muss. Wünschenswert wäre es, wenn auf mechanisch stabile MCrAlY-Legierungen direkt eine Korrosionsschutzschicht aufgetragen werden könnte.

[0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es mindestens einen Nachteil des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere bestand die Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem Metallkörper, insbesondere enthaltend eine MCrAlY Legierung, besser gegen Korrosion, insbesondere bei Temperaturen von mindestens 900°C geschützt werden können. Insbesondere der Oxidationsschutz von Metallkörpern aus MCrAlY mit niedrigem Aluminiumgehalt von höchstens 6 Gew.-% sollte im Rahmen der Erfindung verbessert werden.

[0008] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche eines Metallkörpers, aufweisend die Schritte:

- a. Bereitstellen eines Metallkörpers, wobei das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-% enthält und wobei der Metallkörper eine Oberfläche aufweist,
- b. Bereitstellen eines Aluminiumoxidpulvers aufweisend eine Partikelgrößenverteilung in Form eines Aerosols,
- c. Sprühen des Aerosols auf die Oberfläche des Metallkörpers mit der Aerosol-Depositions-Methode unter Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht mit einer mittleren Dicke im Bereich von $0,5 \mu\text{m}$ - $20 \mu\text{m}$.

[0009] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich eine besonders dichte Aluminiumoxidschicht direkt auf einem Metallkörper enthaltend ein erfindungsgemäßes Metall auftragen. Durch diese Aluminiumoxidschicht wird dem

Metallkörper eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit verliehen.

[0010] In einem ersten Aspekt betrifft die die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Aluminiumoxidschicht. Diese Aluminiumoxidschicht ist besonders geeignet, um Metalloberflächen bei Temperaturen über 400°C in korrosiven Atmosphären zu schützen. Unter Korrosion kann beispielsweise die Oxidation in einer sauerstoffhaltigen Umgebung verstanden werden.

[0011] In Schritt a) wird ein Metallkörper mit einer Oberfläche bereitgestellt. Der Metallkörper, auf den die Aluminiumoxidschicht aufgetragen wird, weist ein Metall auf, wobei das erfindungsgemäße Metall Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-% enthält. Bevorzugt enthält das Metall des Metallkörpers eine Metalllegierung oder es besteht daraus. In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung weist das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,5 - 4 Gew.-% auf. Die Metalllegierung ist bevorzugt eine Legierung des Typs MCrAlY (MCrAlY-Legierung). Hierbei steht M für ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Kobalt und Nickel sowie Kombinationen dieser Elemente. Weiterhin enthalten MCrAlY-Legierungen zumindest Chrom (Cr), Aluminium (Al) und Yttrium (Y). Optional kann die MCrAlY-Legierung weiterhin mindestens ein Element enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Mn, Si, Ti, Zr, Cu, La, Ce, Hf, C, P und S sowie Kombinationen dieser Elemente enthalten. Metalle, insbesondere MCrAlY-Legierungen mit dem erfindungsgemäßen Aluminiumgehalt haben den Vorteil, dass sie verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen, verglichen mit solchen MCrAlY-Legierungen mit einem höheren Aluminiumgehalt über 6 Gew.-%.

[0012] Der Metallkörper kann eine beliebige Form aufweisen. Bevorzugt sind Folien, Bleche, massive Formteile. Die Form des Formteils ist in einer möglichen Ausführung so ausgestaltet, dass die gesamte Oberfläche einem Sprühprozess zugänglich ist. Beispielsweise kann der Metallkörper ein Bauteil einer Turbine oder eines Hochtemperaturofens sein.

[0013] Der Metallkörper weist möglichst eine metallische Oberfläche auf. Das bedeutet, dass außer unvermeidlichen Verunreinigungen bevorzugt keine absichtlich aufgetragenen Substanzen auf der Oberfläche vorliegen, insbesondere keine Metalloxide. Beispielsweise kann die Metalloberfläche an Luft gelagert werden.

[0014] In einer bevorzugten Ausführung weist die Oberfläche des Metallkörpers, auf dem die Aluminiumoxidschicht hergestellt wird, keine Haftvermittlerschicht (*bond coat layer*) auf, insbesondere keine Schicht enthaltend eine aluminiumreiche MCrAlY-Legierung mit mehr als 6 Gew.-% Aluminium. In einer bevorzugten Ausführungsform weist die metallische Oberfläche keine einlegierten Elemente, wie z.B. Platin auf, die eine *bond coat layer* bilden. Platin wird im Stand der Technik häufig verwendet, um eine bessere Anbindung einer Aluminiumoxidschicht zu ermöglichen und wird typischer Weise in einem separaten Schritt in eine MCrAlY-Legierung eingebracht. In der vorliegenden Erfindung kann auf diesen Schritt verzichtet werden. In einer möglichen Ausführung der Erfindung kann die Erfindungsgemäße Aluminiumoxidschicht als *bond coat layer* verwendet werden.

[0015] In Schritt b) wird ein Aluminiumoxidpulver bereitgestellt. Bevorzugt weist das Aluminiumoxidpulver eine Partikelgrößenverteilung d_{50} von mindestens 1 μm , insbesondere mindestens 10 μm und besonders bevorzugt mindestens 20 μm und weiterhin bevorzugt von mindestens 30 μm auf. Weiterhin weist das Aluminiumoxidpulver bevorzugt eine Partikelgrößenverteilung d_{50} von höchstens 150 μm , insbesondere von höchstens 125 μm , ganz besonders bevorzugt von höchstens 100 μm und noch weiter bevorzugt von höchstens 80 μm auf. Bevorzugt weist das Aluminiumoxidpulver eine Partikelgrößenverteilung mit einem d_{50} -Wert im Bereich von 0,1 μm - 150 μm auf. Weiterhin kann die Partikelgrößenverteilung einen d_{90} -Wert von 125 μm oder weniger aufweisen. Die Partikelgrößenverteilung im Rahmen der Erfindung kann beispielsweise bestimmt werden mittels Laserbeugung gemäß ISO 13320:2009.

[0016] Bevorzugt weist das Aluminiumoxidpulver Aluminiumoxid in einer Menge von mindestens 85 Gew.-%, bevorzugt von mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 99 Gew.-% auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Aluminiumoxidpulver alpha-Aluminiumoxid auf. Insbesondere weist das Aluminiumoxidpulver alpha-Aluminiumoxid in einer Menge von mindestens 85 Gew.-% bevorzugt von mindestens 90 Gew.-% und besonders bevorzugt von mindestens 99 Gew.-% auf.

[0017] Neben alpha-Aluminiumoxid kann das Aluminiumoxid optional auch andere Phasen wie z.B. beta-, theta- und gamma-Aluminiumoxid aufweisen, insbesondere in unvermeidbaren Spuren. Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge an Aluminiumoxid, das nicht als alpha-Aluminiumoxid vorliegt, weniger als 15 Gew.-% oder weniger als 5 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% insbesondere weniger als 0,1 Gew.-% oder ganz besonders bevorzugt weniger als 0,001 Gew.-% auf. Die verschiedenen Phasen von Aluminiumoxid und die jeweiligen Mengen können mittels XRD bestimmt werden, wie hierin beschrieben. Durch eine möglichst hohe Menge an Aluminiumoxid, insbesondere alpha-Aluminiumoxid, kann eine besonders hohe Korrosionsstabilität erreicht werden, insbesondere bei Temperaturen von 400°C oder mehr in sauerstoffhaltigen Umgebungen. Neben Aluminiumoxid, insbesondere alpha-Aluminiumoxid, kann das Aluminiumoxidpulver optional mindestens eine weitere Komponente enthalten. Die mindestens eine weitere Komponente kann beispielsweise eine Verunreinigung oder eine gezielt zugesetzte Komponente sein.

[0018] Die mindestens eine weitere Komponente kann beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus MgO, MgAl_2O_4 , CaO, Y_2O_3 , YAG (Yttrium-Aluminium Granat), YAP (Yttrium Aluminium Perovskit), La_2O_3 , LaAlO_3 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_x und CeO_x , sowie Kombinationen daraus.

[0019] In einer weiteren möglichen Ausführungsform kann das Aluminiumoxidpulver mindestens eine weitere Kompo-

nente enthalten, die ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend SiO₂, CaO, SrO, BaO, Na₂O, K₂O, Fe-Oxide, Cr-Oxide, Mn-Oxide, Ni-Oxide, Cu-Oxide und Co-Oxide.

[0020] Die mindestens eine weitere Komponente in dem Aluminiumoxidpulver kann in einer Menge von insgesamt weniger als 15 Gew.-% vorliegen, insbesondere von weniger als 5 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-%. Besonders vorteilhaft ist die Menge der mindestens einen weiteren Komponente in einer Menge von höchstens 0,5 oder sogar höchstens 0,1 Gew.-% vorhanden. Optional enthält das Aluminiumoxidpulver keine weitere Komponente außer Aluminiumoxid im Rahmen der Messungenauigkeit.

[0021] Erfindungsgemäß wird das Aluminiumoxidpulver in Form eines Aerosols bereitgestellt. Hierfür wird das verwendete Aluminiumoxidpulver in einen Aerosolgenerator vorgelegt. Durch Einleiten eines Prozessgases, wird das Aluminiumoxidpulver in ein Aerosol überführt und im Prozessgas fein verteilt. Das Prozessgas kann ein Inertgas, Sauerstoff oder Mischungen daraus sein. Das Inertgas kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Helium, Argon und Stickstoff sowie Mischungen dieser Gase.

[0022] In Schritt c) erfolgt ein Sprühen des Aerosols auf die Oberfläche des Metallkörpers unter Erhalt einer Aluminiumoxidschicht mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 µm - 20 µm, insbesondere im Bereich von 1 µm - 5 µm. Bevorzugt weist die Aluminiumoxidschicht eine Dicke von mindestens 0,5 µm, insbesondere von mindestens 1 µm und ganz besonders bevorzugt von mindestens 2 µm auf. Weiterhin weist die Aluminiumoxidschicht bevorzugt eine Dicke von höchstens 20 µm insbesondere höchstens 10 µm und ganz besonders bevorzugt von höchstens 5 µm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Aluminiumoxidschicht eine mittlere Dicke auf, die maximal 50%, insbesondere maximal 25% des d₅₀-Wertes der Partikelgrößenverteilung des Aluminiumoxidpulvers beträgt. Besonders vorteilhafte Aluminiumoxidschichten können erhalten werden, wenn diese Schichten im Wesentlichen keine Primärpartikel aus dem Aerosol mehr aufweisen. Die Schichtdicken der vorliegenden Erfindung werden mit Hilfe eines mechanischen Tastschnittgerätes an einer Kante der Schicht ermittelt.

[0023] Vorzugsweise enthält die Aluminiumoxidschicht Kristallite mit einem maximalen Durchmesser im Bereich von 15 nm - 150 nm. Bevorzugt liegen bezogen auf die Anzahl mindestens 90 % der Kristallite, insbesondere mindestens 95 % der Kristallite in diesem Durchmesserbereich. Die Zahl der Kristallite und ihre Größe kann mittels Bildanalyse in einer REM-Aufnahme ermittelt werden.

[0024] Die erzeugte Aluminiumoxidschicht weist bevorzugt eine relative Dichte von 96% oder mehr auf, insbesondere von 98% oder mehr und ganz besonders bevorzugt von 99% oder mehr. Beispielsweise weist die Aluminiumoxidschicht eine Dichte auf, die bei etwa 99,5% liegt. Die relative Dichte bezieht sich auf die theoretisch erreichbare Materialdichte unter Standardbedingungen.

[0025] Das Sprühen des in Schritt b) erzeugten Aerosols erfolgt in Schritt c) mit der Aerosol-Depositionsmethode (ADM) unter Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 µm - 20 µm. Die Zusammensetzung der Aluminiumoxidschicht weist bevorzugt dieselben Merkmale auf, wie das Aluminiumoxidpulver, d. h. während des Sprühvorgangs kommt es zu keinen chemischen bzw. physikalischen Umwandlungsprozessen oder einem zusätzlichen Eintrag von Verunreinigungen.

[0026] Für die Abscheidung mit der Aerosol-Depositionsmethode wird eine ADM-Beschichtungsanlage verwendet. Diese Beschichtungsanlage enthält einen Aerosolерzeuger, in dem das verwendete Aluminiumoxidpulver in ein Aerosol überführt wird wie in Schritt b) beschrieben. Zusätzlich enthält die ADM-Beschichtungsanlage eine Beschichtungskammer, in der der Beschichtungsvorgang erfolgt. In dem Aerosolgenerator herrscht insbesondere während des Prozesses ein Vakuum im bevorzugten Bereich von 60 mbar bis 1066 mbar. In der Beschichtungskammer herrscht insbesondere während des Prozesses ein Druck im bevorzugten Bereich von 0,2 mbar - 20 mbar. Dabei ist der Druck in der Beschichtungskammer kleiner als der Druck im Aerosolgenerator. Typischer Weise liegt die Druckdifferenz zwischen Aerosolgenerator und Beschichtungskammer im Bereich von 200 mbar - 500 mbar. Über ein Prozessgas wird das Aluminiumoxidpulver aus dem Aerosolерzeuger durch eine Düse in die Beschichtungskammer transportiert. Dabei werden die Partikel aufgrund des resultierenden Druckunterschieds zwischen Aerosolgenerator und Beschichtungskammer beschleunigt, insbesondere auf eine Geschwindigkeit im Bereich von 100 m/s - 600 m/s, und auf der Oberfläche des Metallkörpers abgeschieden. Die Aluminiumoxidpartikel brechen durch den Aufprall in Bruchstücke, insbesondere im nm-Bereich, auf und bilden eine dichte und gut haftende Schicht. Besonders bevorzugt brechen im Wesentlichen alle Aluminiumoxidpartikel durch den Aufprall auf.

[0027] Das verwendete Prozessgas kann ausgewählt sein aus Inertgasen, Sauerstoff, Luft oder Kombinationen daraus. Das Inertgas kann bevorzugt mindestens ein Gas sein, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Helium (He), Argon (Ar) und Stickstoff (N₂) oder Kombinationen daraus.

[0028] Der zu beschichtende Metallkörper wird vorzugsweise mit einem XY-Tisch bewegt. Alternativ oder zusätzlich ist es möglich, dass eine Düse über der zu beschichtende Metallkörper bewegt wird. Auch eine Kombination von beiden, also einer Bewegung des Tisches und einer Düse in XY-Richtung gegeneinander ist möglich.

[0029] Bei ADM handelt es sich um ein kaltes Beschichtungsverfahren. Da die Partikel des Aluminiumoxidpulvers und die daraus resultierende Aluminiumoxidschicht bereits im Wesentlichen in der α-Phase vorliegen, findet bei einer Temperaturbeaufschlagung der Aluminiumoxidschicht keine Phasenänderung statt. Somit werden Undichtigkeiten in der

erzeugten Schicht bedingt durch Risse und Poren vermieden.

[0030] Durch das Erfindungsgemäße Verfahren ist es unter anderem möglich Aluminiumoxidschichten auf erfindungsgemäße Metalle aufzubringen, die selbst nicht in der Lage sind, eine stabile Passivierungsschicht auszubilden. Auf diese Weise können Metallkörper mit guten mechanischen Eigenschaften einer aluminiumarmen Legierung mit einer hohen Korrosionsbeständigkeit ausgestattet werden, wie sie üblicher Weise nur mit aluminiumreichen Legierungen erreichbar sind.

[0031] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung einen Metallkörper aufweisend ein Metall enthaltend Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-%, wobei direkt auf der Oberfläche des Metallkörpers eine Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von 0,5 μm - 20 μm und einer relativen Dichte von 96% oder mehr abgeschieden ist. Bevorzugt beträgt die relative Dichte mindestens 98% und insbesondere mindestens 99%. Die Dichte einer mittels Aerosol-Abscheidung hergestellten Schicht kann beispielsweise mittels Densimeter gemessen werden.

[0032] Die Härte einer erfindungsgemäßen Aluminiumoxidschicht nach dem ADM-Verfahren beträgt bevorzugt 6 GPa oder mehr, insbesondere 8 GPa oder mehr.

[0033] Die Merkmale, die im ersten Aspekt der Erfindung für das Verfahren beschrieben wurden, gelten, wo anwendbar, auch für den erfindungsgemäßen Metallkörper. Insbesondere gelten die Merkmale für die Zusammensetzung des Aluminiumoxidpulvers auch für die Zusammensetzung der Aluminiumoxidschicht.

[0034] Die abgeschiedene Aluminiumoxidschicht kann eine oder mehrere vorteilhafte Wirkungen haben. Zum einen kann die Aluminiumoxidschicht die Verarmung der Legierung an Aluminium durch Hochtemperaturkorrosion reduzieren, was zu einer erhöhten Lebensdauer des Metallkörpers führen kann.

[0035] Weiterhin kann die erfindungsgemäß hergestellte Aluminiumoxidschicht verhindern, dass metastabile Aluminiumoxide, wie z.B. theta-Aluminiumoxid auf der Oberfläche einer MCrAlY-Legierung gebildet werden, bzw. wenn die erfindungsgemäße Aluminiumoxidschicht alpha-Aluminiumoxid aufweist, kann dies die Bildung von weiterem alpha-Aluminiumoxid aufweisen und eine hohe Dichte bewirken.

[0036] Der Metallkörper kann in unterschiedlichen Anwendungen zum Einsatz kommen, beispielsweise als Teil im Turbinenbau. Insbesondere kann der Metallkörper eine Turbinenschaufel sein. Hier kann die Verwendung der erfindungsgemäßen Aluminiumoxidschicht dazu führen, dass auf eine aluminiumreiche MCrAlY-Schicht als *bond coat layer* verzichtet werden kann.

[0037] Weiterhin kann der erfindungsgemäße Metallkörper beispielsweise eingesetzt werden für Hochtemperaturanwendungen, insbesondere für Anwendungen, bei denen der Metallkörper Temperaturen von $>400^{\circ}\text{C}$ oder $>600^{\circ}\text{C}$ ausgesetzt ist, insbesondere Temperaturen im Bereich von $600 - 900^{\circ}\text{C}$. Vorzugsweise kann durch die Erfindung sowohl bei statischen als auch dynamisch wechselnden Temperaturbelastungen Korrosion reduziert oder unterdrückt werden.

[0038] Weitere typische Anwendungen bei denen erfindungsgemäße Metallkörper zum Einsatz kommen können sind unter anderem Heizelemente, Widerstände, Katalysatorträger, Kessel, Wärmeübertrager, Ventile, Pumpen, chemische Reaktoren, Hochtemperaturöfen, Strahltriebwerke, Gasturbinen und Befestigungsteile.

Messmethoden

Partikelgrößenverteilung

[0039] Die Partikelgrößenverteilung kann durch Laserbeugung gemäß ISO 13320:2009 mit dem Gerät "Helos BR/R3" (Sympatec GmbH, Deutschland) bestimmt werden. Der Messbereich beträgt dabei in Abhängigkeit von den im Pulver vorliegenden Partikelgrößen entweder 0,9 - 875 μm . Für die Dispergierung der Pulverpartikel kann das Trockendispergiersystem RODODS/M (Sympatec GmbH, Deutschland) mit Schwingrinnendosierer VIBRI (mit VenturiDüse) verwendet werden. Die Probenmenge beträgt dabei 5 g. Die Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlung beträgt 632,8 nm. Die Auswertung kann mit Hilfe der Mie-Theorie erfolgen. Die Partikelgrößen werden als Volumenverteilung erhalten, d.h. im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Partikelgrößenverteilung in Form einer Volumenverteilungssummenkurve bestimmt. Aus der durch Laserbeugung gemessenen Partikelgrößenverteilung (Volumenverteilung) können, wie in der ISO 9276-2:2014 beschrieben, d_{50} - Werte berechnet werden.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

[0040] Die Durchführung der XRD - Messungen wird gemäß DIN EN 13925-1:2003-07 und DIN EN 13925-2:2003-07 durchgeführt. Dabei wird die Messung direkt auf der erzeugten Schicht durchgeführt. Die allgemeine verwendeten Messdetails sind wie folgt zusammengefasst: Beugung: Bragg- Brentano; Detektor: Scintillation Counter; Strahlung: CuK α 1.5406 Å; Quelle: 40 kV, 25 mA; Messmethode: Reflexion. Als interne Referenz wird zuerst ein leerer Probenhalter gemessen, um das Hintergrundsignal zu ermitteln. Diese Hintergrundmessung wird von allen folgenden Messungen der zu untersuchenden Proben abgezogen.

[0041] Diskrete Beugungssignale im Diffraktogramm, können gemäß dem Debye-Scherrer Verfahren unter Verwen-

dung der Bragg-Gleichung ausgewertet werden. Daraus kann die vorliegende Phase von Aluminiumoxid bestimmt werden.

Schichtdicke

[0042] Die Schichtdicke wird mit Hilfe eines mechanischen Tastschnittgeräts (Perthometer) ermittelt. Dazu wird ein Teil des zu beschichtenden Bauteils maskiert und die zu untersuchende Schicht auf diesem maskierten Substrat abgeschiedenen. Nach Entfernung der Maskierung kann die Schichtdicke durch Messen einer Schichtstufe mit dem Taster des Perthometers bestimmt werden. Hierfür kann das Gerät MarSurf XR1 der Firma Mahr GmbH verwendet werden.

Dichtemessung

[0043] Die relative Dichte berechnet sich folgendermaßen:

$$(\text{tatsächliche Dichte} / \text{theoretische Dichte}) \times 100\%.$$

[0044] Die tatsächliche Dichte kann mit dem Archimedes-Verfahren gemäß DIN EN 623-2:1993-11 mit einem Densimeter gemessen werden. Hierfür kann das Gerät SD200L von AlfaMirage verwendet werden.

Härtemessung

[0045] Die Härte einer mittels ADM hergestellten Schicht kann beispielsweise mittels Nanoindentation gemessen werden. Die Nano-Test-Plattform kontrolliert die Bewegung eines Diamanten in Kontakt mit der Probe. Eine Stromänderung an einer Spule resultiert in einer aufgeprägten Kraft (elektromagnetisches Kraft-Aktorprinzip) und bewirkt eine Änderung der Diamantposition. Während der Härtemessung dringt die Diamantspitze kontinuierlich in die Probe ein. Über die Kapazitätsänderung eines Kondensators wird diese Wegänderung als Funktion der Last dokumentiert. Folglich können durch exakte Kalibration des angelegten Spulenstroms und durch die Messung der Wegänderung sowohl die Eindringtiefe, wie auch die aufgeprägte Last bestimmt werden. Die Messung erfolgt gemäß DIN EN ISO 14577:2015-11.

Beispiele

Beispiel 1:

[0046] In Beispiel 1 wurde mit Hilfe der Aerosol-Depositionsmethode ein Aluminiumoxidpulver auf ein FeCrAlY - Metallplättchen abgeschieden. Als Prozessgas diente Sauerstoff und der Druck in der Beschichtungskammer betrug < 20 mbar während des Beschichtungsvorgangs, wobei der Druck im Aerosolgenerator um ca. 200 mbar höher war als in der Beschichtungskammer.

[0047] Direkt auf der Oberfläche eines Metallplättchens aus einer FeCrAlY-Legierung mit einer Kantenlänge von 20x20x1 mm wurde mit der Aerosol-Depositionsmethode eine Aluminiumoxidschicht abgeschieden. Das verwendete Aluminiumoxidpulver hatte Partikelgrößen im Bereich von 0,1 und 5 µm ($d_{90} < 125 \mu\text{m}$) und Sauerstoff wurde als Trägergas verwendet.

[0048] Die Probe mit der aufgetragenen Schicht wurde für 100 h bei 900°C statisch an Luft behandelt. Anschließend wurde die Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die Probe zeigt eine regelmäßige alpha-Al₂O₃-Oxidschicht ohne Abplatzung und ohne theta-Al₂O₃ Bildung. In den Abbildungen 1B und 1D sind REM-Aufnahmen mit unterschiedlichem Maßstab gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass es sich um gleichmäßige, geschlossene Schichten handelt.

[0049] Zum Vergleich wurde das gleiche Metallplättchen ohne Aluminiumoxidbeschichtung unter denselben Temperaturbedingungen behandelt. Die Vergleichsprobe ohne Aluminiumoxidschicht zeigt eine unregelmäßige Oxidation mit Abplatzungen, wie in den Abbildungen 1A und 1C zu erkennen ist.

Beispiel 2:

[0050] In Beispiel 2 wurde mit Hilfe der Aerosol-Depositionsmethode ein Aluminiumoxidpulver analog zu Beispiel 1 ($d_{90} < 125 \mu\text{m}$) auf ein Metallplättchen abgeschieden. Direkt auf der Oberfläche eines Metallplättchens aus einer NiCrAlY Legierung (Alloy 602 CA, (NiCr25FeAlY)) mit einer Kantenlänge von 20x20x1 mm wurde eine Aluminiumoxidschicht abgeschieden. Als Prozessgas diente Sauerstoff und der Druck in der Beschichtungskammer betrug < 20 mbar während des Beschichtungsvorgangs, wobei der Druck im Aerosolgenerator um ca. 200 mbar höher war als in der Beschich-

tungskammer.

[0051] Die so erstellte Probe wurde 50 h an Luft bei 1000°C statisch erhitzt. Nach der Temperaturbehandlung wurde die Probe mittels REM untersucht. Die Probe zeigt eine regelmäßige alpha-Aluminiumoxid Schutzschicht ohne erkennbare Defekte.

[0052] Zum Vergleich wurde der gleiche Metallkörper ohne Aluminiumoxidschutzschicht für 50 h bei 1000°C an Luft erhitzt. Anschließend zeigte die Oberfläche in einer REM-Analyse eine unregelmäßige Oxidschicht die auf die Bildung von Cr,Ni-Oxiden zurückzuführen sein könnte.

[0053] Die Gewichtsänderung der unbeschichteten Probe nach 50 h Oxidation betrug ca. 1 mg/cm². Dagegen blieb das Gewicht des Metallplättchens mit der abgeschiedenen Aluminiumoxidschicht im Rahmen der Wiegeungenauigkeit unverändert. Daraus lässt sich ableiten, dass die Probe auf Grund der fehlenden Schutzschicht korrodiert ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden einer Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche eines Metallkörpers wobei das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-% enthält, aufweisend die Schritte:
 - a. Bereitstellen eines Metallkörpers aufweisend eine Oberfläche,
 - b. Bereitstellen eines Aluminiumoxidpulvers in Form eines Aerosols und
 - c. Sprühen des Aerosols auf die Oberfläche des Metallkörpers mit der Aerosol-Depositions-Methode unter Abscheidung einer Aluminiumoxidschicht mit einer mittleren Dicke im Bereich von 0,5 µm - 20 µm.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Aluminiumoxidpulver, eine Partikelgrößenverteilung mit einem d₅₀-Wert im Bereich von 0,1 µm - 150 µm aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Metall des Metallkörpers Aluminium in einer Menge von 0,5 bis 4 Gew.-% aufweist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 3, wobei der Metallkörper eine Legierung des Typs MCrAlY aufweist oder daraus besteht, wobei M für ein Element steht, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Nickel und Eisen oder Kombinationen dieser Elemente.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 4, wobei die Aluminiumoxidschicht eine relative Dichte von 96% oder mehr aufweist.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 5, wobei die Aluminiumoxidschicht eine relative Dichte von 99% oder mehr aufweist.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 6, wobei die Aluminiumoxidschicht *alpha*-Aluminiumoxid aufweist oder daraus besteht.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 - 7, wobei die Aluminiumoxidschicht, mindestens 85 Gew.-% *alpha*-Aluminiumoxid aufweist.
9. Metallkörper enthaltend Aluminium in einer Menge von 0,3 - 6 Gew.-%, wobei direkt auf der Oberfläche des Metallkörpers eine Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von 0,5 µm - 20 µm und einer relativen Dichte von 96% oder mehr abgeschieden ist.
10. Metallkörper gemäß Anspruch 9, wobei das Metall des Metallkörpers eine Legierung des Typs MCrAlY ist.
11. Metallkörper gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aluminiumoxidschicht mit einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-8 abgeschieden wird.
12. Verwendung einer Aluminiumoxidschicht mit einer Dicke von 0,5 µm - 20 µm und einer relativen Dichte von 96% oder mehr zur Verbesserung der Korrosionsstabilität eines Metallkörpers, aufweisend eine Legierung des Typs MCrAlY, wobei die Legierung einen Aluminiumgehalt von 0,3 - 6 Gew.-% aufweist.

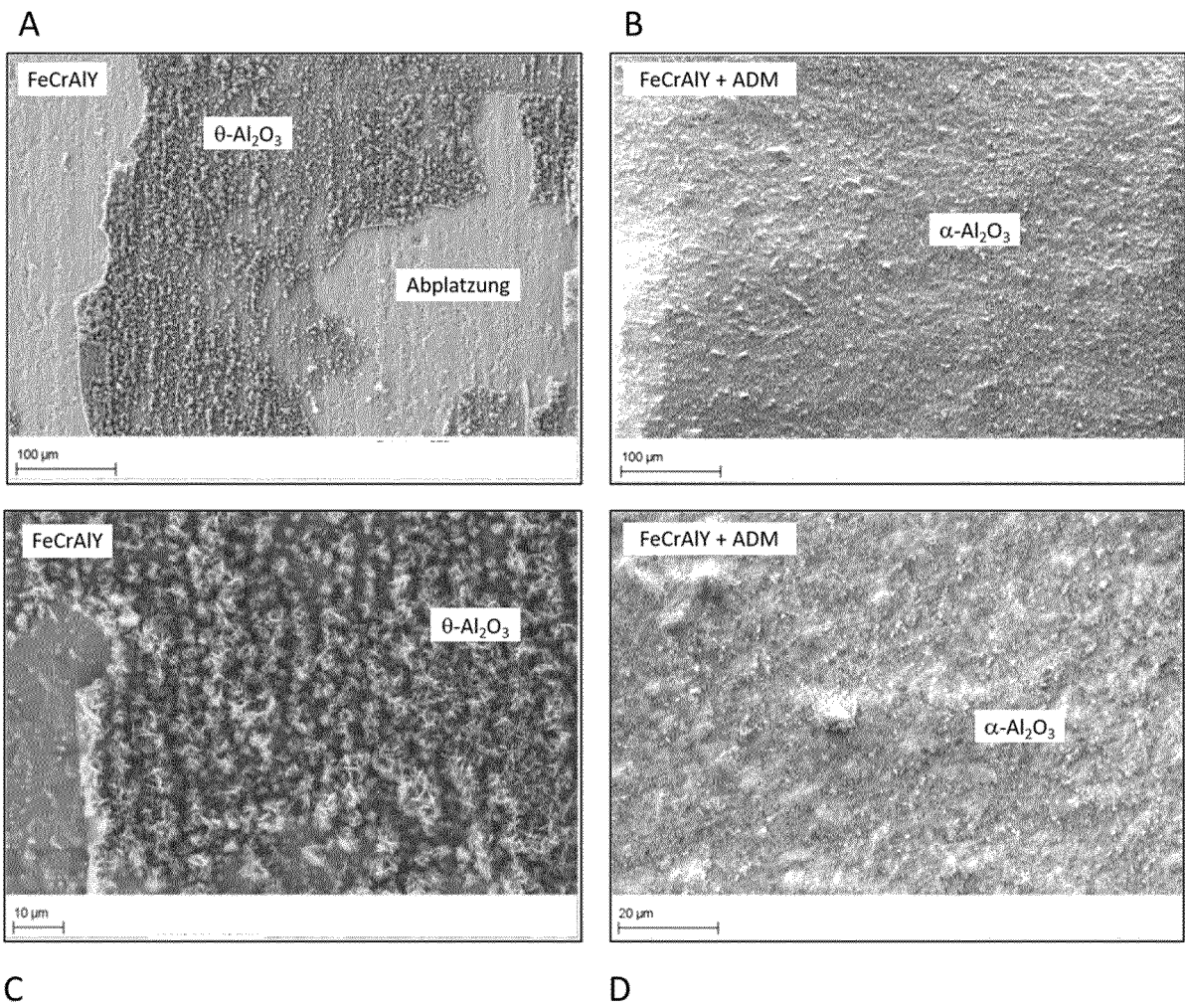


Abbildung 1



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 17 4930

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	EP 1 707 651 A1 (SIEMENS AG [DE]) 4. Oktober 2006 (2006-10-04)	1-9, 11, 12	INV. C23C24/04 C23C28/00
Y	* Absatz [0002] - Absatz [0019] * * Abbildungen 1-4 * * Ansprüche 1-18 *	10	

A	JP 2019 173592 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 10. Oktober 2019 (2019-10-10) * Absatz [0052] * * Absatz [0066] * * Ansprüche 1-10 *	1-12	

X	WANG F ET AL: "THE EFFECT OF REACTIVELY-SPUTTERED ALUMINA FILMS ON THE OXIDATION RESISTANCE OF COCRAIY COATINGS", JOURNAL DE PHYSIQUE IV, EDITIONS DE PHYSIQUE. LES ULIS CEDEX, FR, Bd. 3, Nr. C09, 1. Dezember 1993 (1993-12-01), Seiten 551-557, XP000991478, ISSN: 1155-4339	9-12	
Y	* Zusammenfassung * * Absatz 1. Introduction; Seite 551 * * Absatz "2. Experimental Details"; Seite 552 *	10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C

X	US 2018/085729 A1 (LI LIN [CN] ET AL) 29. März 2018 (2018-03-29)	9-12	
Y	* Absatz [0041] - Absatz [0042] *	10	

	-/--		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Oktober 2021	Prüfer Neibecker, Pascal
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 21 17 4930

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	MULLER J ET AL: "Chemical vapor deposition of smooth α -Al ₂ O ₃ films on nickel base superalloys as diffusion barriers", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, NL, Bd. 120-121, 1. November 1999 (1999-11-01), Seiten 16-21, XP027328865, ISSN: 0257-8972 [gefunden am 1999-11-01] * Zusammenfassung * * Absatz "2. Experimental"; Seite 17 * -----	9,11,12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 4. Oktober 2021	Prüfer Neibecker, Pascal
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

 1
EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

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

EP 21 17 4930

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-10-2021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1707651 A1	04-10-2006	EP 1707651 A1	04-10-2006
		WO 2006103125 A1	05-10-2006
JP 2019173592 A	10-10-2019	KEINE	
US 2018085729 A1	29-03-2018	CN 107868924 A	03-04-2018
		RU 2670221 C1	19-10-2018
		US 2018085729 A1	29-03-2018

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 2009280854 A [0005]