



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 464 716 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
06.10.2004 Patentblatt 2004/41

(51) Int Cl.7: **C22C 14/00**, C22F 1/18,
C23C 30/00

(21) Anmeldenummer: **04101277.4**

(22) Anmeldetag: **29.03.2004**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(30) Priorität: **31.03.2003 US 401696**

(71) Anmelder: **ALSTOM (Switzerland) Ltd
5401 Baden (CH)**

(72) Erfinder:
• **Shklover, Valery, Dr.
8053, Zürich (CH)**
• **Konter, Maxim, Dr.
5313, Klingnau (CH)**
• **Kaiser, Anton, Dr.
8180, Bülach (CH)**
• **Kelton, Kenneth Franklin, Prof. Dr.
St Louis, Missouri, 63130 (US)**

(54) **Quasikristalline Ti-Cr-Al-Si-O Legierung und deren Verwendung als Beschichtungen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft eine ikosahedrale, quasikristalline oder als Approximant vorliegende Verbindung der nominalen Zusammensetzung: $Ti_vCr_wAl_xSi_yO_z$, wobei $v = 60-65$; $w = 25-30$; $x = 0 - 6$; $y = 8 - 15$; $z = 8 - 20$; und wobei der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 8 bis 15 % liegt, und derjenige von Aluminium im Bereich von

2 bis 5 %. Derartige Verbindungen weisen infolge ihrer Schichtstruktur mit keramischen Zwischenschichten hervorragende Eigenschaften insbesondere bei Verwendung als Beschichtungen für Gasturbinebauteile wie beispielsweise Laufschaufeln oder Leitschaufeln auf.

EP 1 464 716 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft quasikristalline oder als Approximant vorliegende Verbindungen, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendungen derartiger Verbindungen insbesondere im Zusammenhang mit der Beschichtung von Hitze ausgesetzten Bauteilen.

STAND DER TECHNIK

[0002] Die atomare Struktur, die ungefähre Stereochemie und der Mechanismus des Phasenwachstums von Strukturen des Typs Ti-Cr-Si-O sind bekannt und wurden beispielsweise in folgenden wissenschaftlichen Artikeln beschrieben: J. Y. Kim, W. J. Kim, P. C. Gibbons and K. F. Kelton: Neutron Diffraction Determination of Hydrogen Atom Locations in the α (TiCrSiO) 1/1 Crystal Approximant, Phys. Rev. B, 60, (1999); J. L. Libbert, K. F. Kelton, A. L. Goldman and W. B. Yelon: Structural Determination of a 1/1 Rational Approximant to the Icosahedral Phase in Ti-Cr-Si Alloys, Phys. Rev. B, 49, 11675 (1994); J. L. Libbert, J. Y. Kim and K. F. Kelton: Oxygen in Ti(Cr, Mn)-Si Icosahedral Phases and Approximants, Phil. Mag. A, 79, 2209 (1999). U. a. ist auch bekannt, dass der Sauerstoff im Rahmen der Stabilisierung der i-Phase (ikosahedrale, quasikristalline Phase) respektive dessen Approximant eine wesentliche Rolle spielt. Ein Approximant ist eine chemische Struktur mit ähnlicher Zusammensetzung wie jene des zugehörigen Quasikristalls, wobei der Approximant periodische Strukturen mit sehr grossen Einheitszellen und sehr ähnlicher lokaler Ordnung wie jene des zugehörigen Quasikristalls aufweist. Der Approximant wird in diesem Zusammenhang als α (TiCrSiO) oder als 1/1 Phase bezeichnet, dies ist die wichtigste Phase in diesen untersuchten Legierungen. Neutronenuntersuchungen zeigen, dass die Sauerstoffatome an den Oktaederpositionen angeordnet sind, wobei wahrscheinlich eine Bindung zu den Titan-Atomen vorliegt. So wird, basierend auf Energierechnungen, das Vorliegen eines Netzwerks von Oktaedern vermutet.

[0003] Die Titan-basierten quasikristallinen Materialien können entsprechend als metallische Legierungen mit interner keramischen Schichten betrachtet werden.

[0004] Die Auswirkung des Sauerstoffgehalts in Titan auf die Reaktionsdiffusion wurde für die Paarung Ti/Al untersucht, wobei gegossenes Ti/Al mit 5 Molprozent Sauerstoff untersucht wurden, sowie entsprechendes getempertes (annealed) Material (K. Nonaka, H. Fujii and H. Nakajima: Effect of Oxygen in Titanium on Reaction Diffusion Between Ti and Al. Materials Transactions, 42, 1731 (2001)). Das Wachstum einer Zwischenschicht in den Diffusionspaaren des gegossenen Ti(O)/Al wurde dabei unterdrückt im Vergleich mit jenem in Ti/Al Diffusionspaaren. Der entsprechend vorgeschlagene Mechanismus der Unterdrückung beinhaltet die Bildung von Aluminiumoxid an der Grenzfläche zwischen der Zwischenschicht aus TiAl_3 und dem Al.

[0005] Die thermische Leitfähigkeit von quasikristallinen Legierungen und deren Approximanten, in welchen nur langwellige Phononen propagieren können, ist niedriger als jene von typischen Metalllegierungen. Dies wurde beispielsweise in folgenden Publikationen beschrieben: P. Archambault, P. Plandoux, E. Belin-Ferre and J. M. Dubois: Thermal and Electronic Properties of an AlCoFrCr Approximant of the Decagonal Phases, Quasicrystals, MRS, 535, 409 (1999); J. M. Dubois: New Prospects From Potential Applications of Quasicrystal Materials, Mat. Sc. and Engineering, 294-296, 4 (2000). Die thermische Leitfähigkeit von ausschliesslich Aluminium-basierten Quasikristall-Legierungen (oder von deren Approximanten) ist ebenfalls untersucht worden.

DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0006] Der Erfindung liegt demnach die Aufgabe zugrunde, eine neue quasikristalline oder als Approximant vorliegende Verbindung zur Verfügung zu stellen. Die Verbindung soll dabei vorteilhafte Eigenschaften aufweisen, wie sie insbesondere im Zusammenhang mit der Verwendung als Beschichtung von von heissen Gasen umströmten Bauteilen, welche beispielsweise in Gasturbinen eingesetzt werden, erforderlich sind. So soll die Verbindung respektive die Klasse von Verbindungen eine entsprechende Stärke respektive Festigkeit und Dichte aufweisen, soll eine niedrige thermische Leitfähigkeit aufweisen, möglichst ausserdem eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff darstellen, eine hohe Stabilität in Bezug auf Oxidation aufweisen, sowie möglicherweise die Beobachtung von Diffusionsreaktionen zwischen der Verbindung und dem Material, auf welchem die Verbindung aufgetragen ist, ermöglichen.

[0007] Die Lösung dieser Aufgabe wird dadurch erreicht, dass die Verbindung ikosahedrale, quasikristalline oder entsprechende Approximant-Struktur aufweist, und eine nominale Zusammensetzung der folgenden Art hat:



wobei $v = 60-65$; $w = 25-30$; $x = 0 - 6$; $y = 8 - 15$; $z = 8 - 20$. Damit sich tatsächlich eine entsprechende quasikristalline respektive Approximant-Struktur ausbildet, muss ausserdem beachtet werden, dass der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 8 bis 15 % liegt. Unterhalb dieses Gehalts bildet sich die gewünschte Struktur nicht aus, und oberhalb bildet sich eine Oxidphase. Ausserdem wird vorteilhafterweise der Atomprozentgehalt von Aluminium auf einen Bereich von 2 bis 5 % eingestellt. Selbstverständlich sind auch entsprechende Kombinationen von derartigen Materialien denkbar.

[0008] Der Kern der Erfindung besteht somit darin, die für Titanlegierungen übliche Festigkeit und Dichte auszunutzen, sowie die niedrige thermische Leitfähigkeit von quasikristallinen Legierungen. Ausserdem ermöglichen die keramischen Zwischenschichten die Verhinderung von Diffusion durch die Schicht (Diffusionsbarrieren). Die vorgeschlagenen Verbindungen verfügen ausserdem über eine verbesserte Stabilität in Bezug auf Oxidation im Vergleich zu normalen Titan-Legierungen, und sie ermöglichen eine Beobachtung der Diffusionsreaktion zwischen den Titan-basierten Beschichtungen und dem Basismaterial (beispielsweise Aluminium oder Stahl). Beschichtungen aus derartigem Material können entsprechend eine Reduktion der Herstellungskosten erlauben und eine Verbesserung des Schutzes von beschichteten Gasturbinenkomponenten ermöglichen. Mit anderen Worten weisen derartige Beschichtungen eine hohe Widerstandsfähigkeit für die typischerweise in Gasturbinen (insbesondere bei Laufschaufeln oder Leitschaufeln) auftretenden Bedingungen auf (hohe Temperatur, korrosive Umgebung, starke mechanische Belastungen, etc.).

[0009] Gemäss einer ersten bevorzugten Ausführungsform werden die eingangs genannten Parameter wie folgt eingestellt: $v = 60$; $w = 30$; $x = 0 - 3$; $y = 8 - 15$ (insbesondere bevorzugt 8 - 10); $z = 8 - 20$ (insbesondere bevorzugt 8 - 10). Damit die Bildung der gewünschten Struktur tatsächlich stattfindet, sollte der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 8 bis 12% eingestellt werden, und derjenige von Aluminium im Bereich von 1.5 bis 3%.

[0010] Weiterhin verbesserte Eigenschaften lassen sich erreichen, wenn die Parameter wie folgt eingestellt werden: $v = 60$; $w = 30$; $x = 0 - 2$; $y = 8 - 10$; wobei der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 10% liegt, und derjenige von Aluminium im Bereich von 1.5 bis 2.5%. Konkret lassen sich insbesondere folgende Zusammensetzungen sehr vorteilhaft einsetzen: $Ti_{60}Cr_{32}Si_4(SiO_2)_4$; $Ti_{60}Cr_{25}Si_5(SiO_2)_{10}$; $Ti_{65}Cr_{25}Si_{2.5}(SiO_2)_{7.5}$; $Ti_{60}Cr_{30}(SiO_2)_{10}$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_2Si_3(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_2Si_3(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Si_5(SiO_2)_5$.

[0011] Weitere bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemässen Verbindung sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0012] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung, wie sie gerade beschrieben wurde. Die einzelnen Bestandteile respektive Komponenten werden dabei vorteilhafterweise unter Schutzgas bzw. Vakuum zusammengeschmolzen. Dies kann beispielsweise in einem Lichtbogen durchgeführt werden. Es sind aber auch andere Verfahren denkbar wie beispielsweise Sintern, PVD (Physical Vapour Deposition), Plasmaspray-Verfahren etc.

[0013] Gemäss einer besonders bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemässen Verfahrens wird ausserdem das Material getempert. Vorzugsweise wird dabei die Verbindung nach deren Zusammenschmelzen unter Schutzgas insbesondere bevorzugt in einem Ofen getempert, wobei das Material bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 1000 bis 1300 Grad Celsius während einer Zeit von 80 bis 200 Stunden gehalten wird, und anschliessend im Ofen abgekühlt wird.

[0014] Das Tempern kann dabei nach unterschiedlichen Verfahren erfolgen, so beispielsweise stufenweise, wobei ein Schema mit stufenweise zunehmender oder mit stufenweise abnehmender Temperatur oder eine Kombination derartiger Schemata verwendet werden kann.

[0015] Wie bereits eingangs erwähnt, treten die vorteilhaften Eigenschaften des Materials insbesondere bei dessen Verwendung als Beschichtung hervor. Entsprechend beschreibt eine weitere Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens das Aufbringen der Verbindung als Beschichtung auf einen Werkstoff, wobei insbesondere Verfahren wie Plasmaspray-Verfahren oder Dampfabcheidung Anwendung finden können, gegebenenfalls gefolgt von einem Tempern.

[0016] Weitere bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung der Verbindung respektive des Materials sind in den abhängigen Ansprüchen skizziert.

[0017] Ausserdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung einer Verbindung, wie sie oben charakterisiert wurde, respektive hergestellt nach einem Verfahren, wie es oben beschrieben wurde. Es handelt sich dabei um die Verwendung eines derartigen Materials als Werkstoff für ein Bauteil, welches hohen Temperaturen ausgesetzt ist, d. h. welches insbesondere heissen Gasen ausgesetzt ist, respektive von heissen Gasen umströmt wird. Insbesondere handelt es sich zum Beispiel um ein Bauteil einer Gasturbine, insbesondere bevorzugt um eine Laufschaufel oder Leitschaufel einer Gasturbine.

[0018] Eine weitere bevorzugte erfindungsgemässe Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung als Beschichtung insbesondere bevorzugt der direkt den heissen Gasen ausgesetzten Oberfläche vorliegt. Dabei kann gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung aus dem besagten Material eine weitere Funktionsschicht insbesondere zur Haftvermittlung oder zur weiteren Barrierewirkung vorliegen.

[0019] Typischerweise weist eine derartige Beschichtung eine Dicke von im Bereich von 10-400 μm , insbesondere

bevorzugt im Bereich von 100 bis 300 µm auf.

[0020] Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Verwendungen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

KURZE ERLÄUTERUNG DER FIGUREN

[0021] Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher erläutert werden. Es zeigen:

Fig. 1 Röntgendiffraktionsdaten des Beispiels Ti-4, wobei a) das Spektrum für eine Probe mit Tempern in einem Zirkondioxid-Tiegel darstellt, b) das Spektrum für eine Probe mit Tempern in einem Graphit-Tiegel, und c) das Spektrum für eine Probe ohne Tempern darstellt;

Fig. 2 Röntgendiffraktionsdaten der Beispiele Ti-1 (a), Ti-2 (b) und Ti-3 (c) ohne Tempern (Vacumet-Verfahren);

Fig. 3 Röntgendiffraktionsdaten des Beispiels Ti-2, wobei a) das Spektrum für eine Probe mit Tempern darstellt, b) das Spektrum für eine Probe ohne Tempern darstellt, und c) das Spektrum für eine Probe ohne Tempern darstellt (Vacumet Verfahren);

Fig. 4 Röntgendiffraktionsdaten des Beispiels Ti-3, wobei a) das Spektrum für eine Probe mit Tempern darstellt, und b) das Spektrum für eine Probe ohne Tempern darstellt (Vacumet Verfahren);

Fig. 5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM), a) Backscattering-Muster der ausgeglühten Probe Ti-2; b) Backscattering-Muster der ausgeglühten Probe Ti-4; c) und d) normales Muster und Backscattering-Muster der Probe Ti-2, nach Oxidation bei 800 Grad Celsius unter Luft während 500 Stunden;

Fig. 6 thermische Diffusivität der Proben Ti-1, Ti-2 und Ti-3;

Fig. 7 Vergleiche der thermischen Leitfähigkeit der Proben Ti-1, Ti-2, Ti-3 und Ti-4;

Fig. 8 Vergleiche der thermischen Leitfähigkeit von Ti-2 mit verschiedenen Proben nach dem Stand der Technik;

Fig. 9 Röntgendiffraktionsdaten des Beispiels Ti-2 nach unterschiedlichen Zeiten der Oxidation bei 950 Grad Celsius unter Luft ;

Fig. 10 Röntgendiffraktionsdaten des Beispiels Ti-2 nach unterschiedlichen Zeiten der Oxidation bei 1100 Grad Celsius unter Luft ; und

Fig. 11 Oxidationskinetik, a) Vergleich der Oxidation von Ti-2 und TiAl ;b) Vergleich der Oxidation von Ti-2 mit und ohne Tempern.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0022] Die thermische Belastung sowie die Oxidation von Laufschaufeln oder Leitschaufeln in Gasturbinen unter dem Einfluss der hohen Temperatur in Kombination mit den oxidativen respektive korrosiven Bedingungen reduziert die mögliche Lebensdauer respektive die mögliche maximale Auslegung der Temperatur des Prozesses der Verbrennung, was auf der einen Seite die Effizienz der Turbine reduziert und auf der anderen Seite die Unterhaltskosten erhöht. Nach dem Stand der Technik sind im Zusammenhang mit der Beschichtung von derartig belasteten Komponenten Materialien wie beispielsweise mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid (Yttrium stabilized ZrO₂, abgekürzt YSZ) bekannt. Derartige Beschichtungen werden als keramische thermische Barrierschichten bezeichnet. Trotz ihrer ungenügenden mechanischen Stabilität respektive Integrität, trotz des hohen spezifischen Gewichts und obwohl derartige Schichten für Sauerstoff im wesentlichen durchlässig sind, sind diese Materialien nach wie vor einzigartig für den Schutz der Oberflächen des Basismetalls insbesondere der Laufschaufeln respektive Leitschaufeln der ersten Stufe von Niederdruck-Gasturbinen. Dort treten bekanntermassen die besonders hohen Temperaturen im Bereich von 900 bis 950 Grad Celsius auf. Die ungekühlten dritten und vierten Stufen können unter Zuhilfenahme von Titan-Legierungen hergestellt werden, welche ein gutes Verhältnis von Festigkeit zu Dichte aufweisen aber einen Schutz vor Oxidation respektive Korrosion erforderlich machen.

[0023] Die vorgeschlagenen, sauerstoffhaltigen quasikristallinen Legierungen auf Basis von Titan verfügen über interne keramische Zwischenschichten. Entsprechend schützen Sie die Materialien des darunter liegenden Bauteils

(Metall, beispielsweise Legierungen) vor Oxidation, da die Diffusion von Sauerstoff durch die Schicht verhindert wird. Ausserdem führen sie durch die niedrige thermische Leitfähigkeit zu einer Reduktion der Oberflächentemperatur des darunter liegenden Metalls der Schaufeln des Kompressors respektive der Gasturbine (insbesondere im Fall einer internen Kühlung). Die vorgeschlagenen Materialien übernehmen mit anderen Worten die Funktion einer Diffusionsbarriere (DB) sowie auch jene einer thermischen Wärmedämmschicht (thermal barrier coating, abgekürzt TBC). Das reduzierte Gewicht (verglichen mit Schaufeln aus Nickel-basierten Superlegierungen) sowie die Möglichkeit der Beobachtung der Diffusionsreaktion zwischen der Beschichtung und dem Basismaterial erlaubt es, eine bessere Adhäsion zum Basismaterial sicherzustellen. Die Beobachtung der Diffusionsreaktion kann beispielsweise erfolgen, indem Proben poliert werden und mit einer erfindungsgemässen Beschichtung in Kontakt gebracht werden. Anschliessend können Schnitte gemacht werden und TEM oder SEM-Aufnahmen dieser Schnitte, wobei dann das Ausmass der Diffusion leicht erkennbar ist.

[0024] Zur Überprüfung dieser Eigenschaften wurden verschiedene Legierungen hergestellt, wobei jeweils 100 Gramm in einem Lichtbogen zusammengesmolzen wurden. Dieses Zusammenschmelzen fand unter Schutzgasatmosphäre statt, wobei Argon als Schutzgas verwendet wurde. Die einzelnen Proben wurden mit Ti-1 bis Ti-4 respektive Ti-11 und Ti-12 bezeichnet, und sind in ihrer nominalen Zusammensetzung in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1

No.	Nominale Zusammensetzung	Peritek. Temper. (°C) Liquidus Temper. (°C)	EDX (at%)				ρ (g cm ⁻³)	c_p (J g ⁻¹ K ⁻¹) (100°C)	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹) (100°C)
			Ti	Cr	Si	Al			
Ti-1	Ti ₆₀ Cr ₃₂ Si ₄ (SiO ₂) ₄ (i-Phase ist Hauptphase)	1270 1580	62.8 36.7	28.8 57.0	8.4 6.3	-	5.234	0.557	7.35
Ti-2	Ti ₆₀ Cr ₂₅ Si ₅ (SiO ₂) ₁₀ (1/1 Approximant als Hauptphase)	1525 1665	57.8 32.6 55.1	33.9 53.7 9.9	11.7 13.7 35.0	-	5.099	0.591	8.30
Ti-3	Ti ₆₅ Cr ₂₅ Si _{2.5} (SiO ₂) _{7.5} (1/1 Approximant als Hauptphase)	1310 1575					4.960	0.531	7.03
Ti-4	Ti ₆₀ Cr ₃₀ (SiO ₂) ₁₀ (1/1 Approximant als Hauptphase)	1275 1535	57.8 34.6 99.0	29.7 57.1 1.0	12.5 8.3 -	-	-	-	-
Ti-11	Ti ₆₀ Cr ₃₀ Al ₂ Si ₃ (SiO ₂) ₅	1305 1585	62.0 37.1	28.6 57.8	7.6 4.8	1.7 0.6	5.210	0.531	6.21
Ti-12	Ti ₆₀ Cr ₃₀ Al ₃ Si ₂ (SiO ₂) ₅	1315 1565	63.0 37.2	29.7 57.8	5.3 4.2	1.9 0.7	5.030	0.763	10.40

[0025] Die Ausführungsbeispiele Ti-1, Ti-2 und Ti-3 wurden nach dem Zusammenschmelzen in einem Widerstandsofen getempert, wobei während 144 Stunden bei 1225 Grad Celsius (konstante Temperatur) gehalten wurde, und wobei die Proben in Aluminium-Tiegeln unter Argon-Atmosphäre gehalten wurden. Anschliessend wurden sie im Ofen ausgekühlt. Die Probe Ti-4 wurde einer Temperung bei 1080 Grad Celsius während 80 Stunden in einem Zirkon-Tiegel unterzogen. Die Proben Ti-11 und Ti-12 wurden ebenfalls analog zusammengesmolzen und bei mehr als 1000 Grad während mehr als 50h getempert.

[0026] Einige Eigenschaften der untersuchten 6 Proben sind in Tabelle 1 dargestellt. Die peritektischen Temperaturen liegen durchwegs oberhalb von 1200 Grad Celsius, die Liquidustemperaturen liegen oberhalb von 1500 Grad Celsius. Dadurch, dass die Schmelzpunkte der Legierungen wesentlich oberhalb von 1200 Grad Celsius liegen sind insofern diese Verbindungen für die Verwendung als Beschichtung bei Gasturbinen geeignet.

[0027] Die differenzialthermische Analyse wurde in einem Gerät mit der Möglichkeit von Messungen bei Tempera-

EP 1 464 716 A1

turen bis 3000 Grad Celsius durchgeführt (HDТА, Design des Institute of Material Science Problems, Ukraine; siehe Beschreibung in: Yu. A. Kocherjinsky, E. A. Shishkin and V. I. Vasilenko. "Phase Diagrams of Metallic Systems", "Nauka", Moscow, 1971, p. 245). Die entsprechenden Daten sind mit Kommentaren in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2

Probe	Heizen		Kühlen	
	Temperatur, °C	Kommentar	Temperatur, °C	Kommentar
Ti-1	1270	Peritektische Reaktion	1380	peritektische Reaktion
	1315	Umkehrpunkt (return point)		
	1330	Phasenübergang		
	1350	Umkehrpunkt (return point)		
	1580	Liquidus	1460	Liquidus
	1640	Maximale Heiztemperatur		
Ti-2	1525	Peritektische Reaktion		peritektische Reaktion
	1575	Solidus		
	1635	Solidus?		
	1665	Liquidus		Liquidus
	1880	Maximale Heiztemperatur		
Ti-3	1310	Peritektische Reaktion	1380	peritektische Reaktion
	1350	Umkehrpunkt (return point)		
	1540	Phasenübergang	1470	Phasenübergang
	1575	Liquidus	1500	Liquidus
	1660	Maximale Heiztemperatur		
Ti-4	1275	Peritektische Reaktion	1390	peritektische Reaktion
	1310	Umkehrpunkt (return point)		
	1322	Phasenübergang		
	13 80	Umkehrpunkt (return point)		
	1400	Phasenübergang		
	1540	Phasenübergang	1500	Phasenübergang
	1580	Phasenübergang		
	1600	Liquidus	1535	Liquidus
	1700	Maximale Heiztemperatur		
Ti-11	1305	Peritektische Reaktion	1355	peritektische Reaktion
	1360	Umkehrpunkt (return point)		
			1385	Phasenübergang
	1540	Phasenübergang	1515	Phasenübergang
	1570	Umkehrpunkt (return point)		
	1585	Liquidus	1540	Liquidus
	1660	Maximale Heiztemperatur		

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Probe	Heizen		Kühlen	
	Temperatur, °C	Kommentar	Temperatur, °C	Kommentar
Ti-12	1315	Solidus	1350	peritektische Reaktion
	1350	Umkehrpunkt (return point)		
	1355	Phasenübergang	1380	Phasenübergang
	1360	Umkehrpunkt (return point)		
	1565	Liquidus	1475	Liquidus
	1630	maximale Heiztemperatur		

[0028] Ausserdem ist in Tabelle 1 die mit EDX (Dispersive X-Ray Spectroscopy) ermittelte Zusammensetzung der Phasen in Atom% angegeben. Die jeweils erste Zeile bezeichnet die Hauptphase der entsprechenden Legierungen. Diese Messung der Phasenkonzentration erfolgte in einem Gerät des Typs JEOL JSM-6400 scanning electron microscope, welches mit einem EDX-Detektor unter Verwendung der Software VOYAGER ausgerüstet war.

[0029] In Tabelle 1 ist ausserdem die Dichte angegebenen, diese wurde über eine Messung der Masse und eine Messung des Volumens nach dem Archimedesprinzip bestimmt. Für die Volumenmessung wurde als Verdrängungsmedium Wasser bei einer Temperatur von 20 Grad Celsius benutzt. Damit die Flüssigkeit während der Tauchwägung nicht in die Poren der Körpers dringen konnte, wurde der Körper nach der Bestimmung des Trockengewichts mit dieser Flüssigkeit gesättigt. Für feinkapillare Stoffe eignet sich besonders ein Tränken nach Kochen. Hierzu werden die Probenkörper vor der Tränkung bei 110 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann in Wasser von Umgebungstemperatur gelegt. Das Wasser wird zum Kochen gebracht und mindestens 30 Min. auf Siedetemperatur gehalten. Die vergleichsweise niedrige Dichte macht die vorgeschlagenen Verbindungen infolge der damit verbundenen kleinen bewegten Massen geeignet für Beschichtungen von bewegten Teilen.

[0030] Ebenfalls angegeben ist die Wärmekapazität gemessen bei 100 Grad Celsius. Die Wärmekapazität wurde kontinuierlich mit Hilfe der Differenzthermoanalyse (DTA) bestimmt. Dazu wurde ein Gerät des Typs DSC 404/So der Fa. Netzsch (Deutschland) verwendet. Es handelte sich dabei um eine hochvakuumtaugliche Sonderversion der DSC 404, welche die Bestimmung von Wärmekapazitäten und Umwandlungswärmen mit der Wärmeflussmethode von 0 °C bis zu 1400 °C erlaubt. Dabei sind Aufheizraten von bis zu 20 K/min möglich. Die Messung wurde in Argon-Atmosphäre durchgeführt. Es zeigt sich die für derartige Verbindungen vorteilhafte vergleichsweise niedrige Wärmekapazität.

[0031] Ausserdem angegeben ist die thermische Leitfähigkeit λ , gemessen bei 100 Grad Celsius. Die Wärmeleitfähigkeit wurde nach der Formel $\lambda = \alpha \rho c_p$ (α ist die Temperaturleitfähigkeit, ρ ist Dichte, c_p ist Wärmekapazität) ermittelt. Die Messung von Dichte und Wärmekapazität sind oben angeführt. Die Temperaturleitfähigkeit (TLF) wurde mit dem Laserflashverfahren bei bestimmten Temperaturniveaus (Raumtemperatur, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 und 1200 °C) gemessen. Bei jeder Temperatur wurden 5-10 Einzelmessungen durchgeführt. Hieraus wurde ein Mittelwert der TLF bei der ebenfalls gemittelten Temperatur berechnet. Für die Messung der TLF wurde eine Laserflash-Anlage von Netzsch benutzt (Deutschland, Messungen bis 2000 °C sind möglich). Da der Probenraum hermetisch vom Ofenraum abgeschlossen ist, können Messungen im Vakuum durchgeführt werden. Der Festkörperlaser hat eine Wellenlänge von 1064 nm und eine maximale Energieabgabe von ca. 20 Joule pro Schuss. Die Pulsdauer lässt sich von 0,2 bis 1,2 ms variieren. Die in Figur 6 angegebene thermische Diffusivität α wurde unter Verwendung der Laserblitzmethode (laser flash method) in der ACCESS Einrichtung (E. Pfaff, Bericht 72-00 (20.09.2000) of Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen) ausgemessen.

[0032] Fig. 1 bis 4 zeigen Pulverröntgendiffraktionsmuster der Proben gem. Tabelle 1. Dabei ist die Intensität (I) in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (2 Theta) dargestellt. Die Messungen fanden in einem Gerät des PADX Powder Diffraktometer (Scintag, USA), λ von Cu-Strahlung, Ge-Detektor, statt.

[0033] Fig. 1 zeigt unterschiedliche Pulverröntgendiffraktionsmuster zur Probe Ti-4. Dabei ist in Fig. 1a) das Diffraktionsmuster für eine in einem Zirkondioxid-Tiegel getemperte Probe Ti-4 dargestellt. Ausserdem sind in den Figuren 1a)-c) mit Vierecken und Pfeilen die Peaks der Struktur $\alpha(\text{TiCrSi})$, d. h. des 1/1 Approximanten der kubischen Struktur $\text{Ti}_{75-x}\text{Cr}_{25}\text{Si}_x$, wobei $10 < x < 20$, angezeigt. Ausschliesslich mit Vierecken sind die Peaks, welche zur Struktur Ti_5Si_3 gehören, angegeben. Es ist somit erkennbar, wie unterschiedliche Strukturen nebeneinander vorliegen. Die Information zur Zuordnung wurde aus J. L. Libbert, J. Y. Kim and K. F. Kelton: Oxygen in $\text{Ti}(\text{Cr, Mn})$ -Si Icosahedral Phases and Approximants, Phil. Mag. A, 79, 2209 (1999) bezogen.

[0034] Fig. 1b) zeigt eine entsprechende Probe, welche in einem Graphit-Tiegel getempert wurde. Fig. 1c) zeigt eine Probe, welche nicht getempert wurde.

[0035] Fig. 2 zeigt entsprechende Diffraktionsmuster der Proben Ti-1 (Fig. 2a, nicht getempert, VACUMET), Ti-2 (Fig. 2b, nicht getempert, VACUMET) sowie Ti-3 (Fig. 2c, nicht getempert, VACUMET). Mit dem Begriff VACUMET ist das Schmelzen der Ti-Legierungen im Induktionsofen im Vakuum mit geringem Argon-Partialdruck (15 Torr) in speziell präparierten Graphittiegeln bezeichnet. Auch hier können wiederum die einzelnen Phasen nebeneinander zugeordnet werden.

[0036] Fig. 3 zeigt die Diffraktionsmuster der Probe Ti-2, wobei a) eine getemperte Probe darstellt, b) eine nicht-getemperte Probe und c) eine nicht-getemperte Probe im VACUMET-Verfahren.

[0037] Auch hier ist das nebeneinander der unterschiedlichen Strukturen klar erkennbar. Ausserdem sind im Falle dieser Probe die Unterschiede zwischen den getemperten und den nicht getemperten Proben erkennbar respektive es ist sichtbar, dass eine Temperung eine zumindest in Bezug auf das Diffraktionsmuster ähnliche Struktur erzeugt wie ein Verfahren gemäss VACUMET.

[0038] Fig. 4 zeigt die entsprechenden Diffraktionsmuster für unterschiedliche Herstellungsverfahren der Probe Ti-3 (a: getempert ; b: nicht getempert, VACUMET). Auch hier kann erkannt werden, wie diese beiden Herstellungsweisen ähnliche Strukturen zumindest in Bezug auf die Diffraktionsmuster ergeben.

[0039] Wie in Fig. 5 dargestellt, wurden die Proben ausserdem in einem "in-lens" fieldemission scanning Elektronenmikroskop des Typs Hitachi S-900 mit einer Beschleunigungsspannung von 30kV untersucht, wobei ein Standard-Everhard-Thornley SE Detektor und ein YAG type BSE-Detektor verwendet wurden. Aus den Backscattering-Mustern der Fig. 5a) und b) werden die unterschiedlichen Strukturen respektive die Grösse der Domänen sichtbar. Die hell abgebildeten Bereiche bezeichnen die alpha-Phase, die dunklen Bereiche die Phase aus Ti_5Si_3 . Es ist erkennbar, dass bei der Probe Ti-2 (Fig. 5a) grössere Domänen entstehen als bei der Probe Ti-4. Beide Bilder sind Bilder der Oberfläche und beziehen sich auf Messungen von getemperten Proben.

[0040] Fig. 5c) zeigt ein normales SEM-Bild der Probe Ti-2, nachdem sie bei 800 Grad Celsius unter Luft während 500 Stunden oxidiert wurde. Die oberste, helle Schicht ist eine Schicht aus TiO_2 , die darunter liegende Zwischenschicht besteht aus CrO_2 , wobei u. U. dazwischen eine Adhäsionsschicht angeordnet ist. Im untersten Bereich am unteren Rand der Abb. ist die Legierung selber dargestellt. Fig. 5d) zeigt eine Backscattering-Aufnahme der identischen Probe. Es handelt sich bei den Figuren 5c) und d) um Bilder von Schnitten senkrecht zur Oberfläche der Proben.

[0041] Figur 6 zeigt die thermische Diffusivität der Proben Ti-1 (Bezugszeichen 11), Ti-2 (Bezugszeichen 12), Ti-3 (Bezugszeichen 13). Die thermische Diffusivität ist eine Materialeigenschaft welche die Geschwindigkeit abbildet, mit welcher Wärme durch einen Körper diffundiert. Sie ist eine Funktion der thermischen Leitfähigkeit des Körpers sowie von dessen Wärmekapazität. Eine hohe thermische Leitfähigkeit erhöht die thermische Diffusivität des Körpers, da sie eine schnelle Wanderung der Wärme durch den Körper erlaubt. Auf der anderen Seite wird eine grosse Wärmekapazität die thermische Diffusivität des Körpers erniedrigen, da transportierte Wärme bevorzugt im Körper gespeichert wird und nicht durch diesen weitergeleitet wird. Aus Figur 6 wird ersichtlich, wie insbesondere die Probe Ti-2 gerade bei hohen Temperaturen eine niedrige thermische Diffusivität aufweist, was für die vorgeschlagenen Verwendungen vorteilhaft ist. Grundsätzlich wird wie üblich eine zunehmende thermische Diffusivität für zunehmende Temperatur festgestellt.

[0042] Fig. 7 zeigt die thermische Leitfähigkeit der Proben Ti-1 (Bezugszeichen 11), Ti-2 (Bezugszeichen 12), Ti-3 (Bezugszeichen 13), sowie Ti-4 (Bezugszeichen 14).

[0043] Wiederum ist die besonders für die Probe Ti-2 niedrige thermische Leitfähigkeit zu beobachten. Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass die thermische Leitfähigkeit einer entsprechenden Schicht aus YSZ noch niedriger wäre, eine derartige Schicht ist aber wesentlich spröder und mechanisch wesentlich weniger stabil als sämtliche der vorgeschlagenen Legierungen, die für Metalle typische duktile Eigenschaften haben. Grundsätzlich zeigt sich eine nicht ausgeprägt stark variierende thermische Leitfähigkeit über den beobachteten und relevanten Temperaturbereich.

[0044] Figur 8 zeigt die thermische Leitfähigkeit einer Vielzahl von Proben, wie sie in der Bezugszeichenliste zusammengestellt sind. Es kann erkannt werden, dass die thermische Leitfähigkeit der Vergleichsprobe Ti-2 (Bezugszeichen 10) im mittleren Bereich angesiedelt ist. Typische Proben aus YSZ (yttrium stabilized ZnO_2) verfügen über niedrigere Werte ebenso entsprechende AlCo-Legierungen (Bezugszeichen 5-7). Wie bereits im Zusammenhang mit der Fig. 7 erwähnt, verfügen aber diese Proben über schlechtere mechanische Eigenschaften als die vorgeschlagenen Verbindungen.

[0045] Fig. 9 zeigt Pulverdiffraktionsmuster der Probe Ti-2, wobei Messungen nach unterschiedlichen Zeiten der Oxidation vorgenommen wurden. Es handelt sich dabei um eine Probe, welche vor deren Oxidation in einem Verfahren mit Temperung hergestellt worden war. Die Oxidation fand dabei unter Luft bei 950 Grad Celsius statt. Es kann erkannt werden, wie sukzessive Oxide an der Oberfläche entstehen, wie sich aber der Zustand im wesentlichen nach ca. 50 Stunden stabilisiert. Fig. 10 zeigt die entsprechenden Muster der gleichen Probe, wobei in diesem Fall die Oxidation bei 1100 Grad Celsius durchgeführt worden ist. Man findet ein ähnliches Verhalten wie bei Fig. 9. Die Oxidationskinetik wurde ebenfalls untersucht und ist in Fig. 11 dargestellt. Da eine langsame Oxidation bevorzugt ist, erweist sich gemäss Fig. 11a) die bei 800 Grad Celsius getemperte Probe als herausragend. Die Temperung fand dabei während einer Zeit von statt. Als Vergleichsmaterial wurde TiAl angegeben. Insbesondere aus Figur 11b) kann die Überlegenheit von

EP 1 464 716 A1

Proben, welche getempert wurden, erkannt werden, wobei eine Temperung bei niedriger Temperatur üblicherweise eine grössere Stabilität in Bezug auf Oxidation nach zu ziehen scheint.

BEZUGSZEICHENLISTE

[0046]

- 1 YSZ, PVD
- 2 YSZ, Plasmaspray
- 3 YSZ, gesintert
- 4 rostfreier Stahl
- 5 $\text{Al}_{71.1}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$
- 6 $\text{Al}_{70.1}\text{Co}_{14}\text{Ni}_{16}$, geheizt
- 7 $\text{Al}_{71.1}\text{Co}_{13}\text{Ni}_{15.2} + \text{Al}_{74.2}\text{Co}_{12.4}\text{Ni}_{13.4}$, geheizt
- 8 Ni-Legierung
- 9 Ti-Legierung
- 10 Probe Ti-2
- 11 Ti-1
- 12 Ti-2
- 13 Ti-3
- 14 Ti-4
- 15 Ti-2, bei 800 Grad Celsius getempert
- 16 Ti-2, bei 950 Grad Celsius getempert
- 17 TiAl, bei 800 Grad Celsius getempert
- 18 TiAl, bei 950 Grad Celsius getempert
- 19 Ti-2, ohne Tempern, bei 950 Grad Celsius gegossen
- 20 Ti-2, bei 950 Grad Celsius ausgeglüht
- 21 Ti-2, ohne Tempern, bei 1050 Grad Celsius gegossen
- 22 Ti-2, bei 1050 Grad Celsius ausgeglüht

Patentansprüche

1. Ikosahedrale, quasikristalline oder als Approximant vorliegende Verbindung der nominalen Zusammensetzung:



wobei

$v = 60-65$

$w = 25-30$

$x=0-6$

$y=8-15$

$z=8-20$

und wobei

der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 8 bis 15 % liegt, und derjenige von Aluminium im Bereich von 2 bis 5 %.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

$v=60$

$w=30$

$x=0-3$

$y = 8 - 15$, insbesondere bevorzugt 8 - 10

$z = 8 - 20$, insbesondere bevorzugt 8 - 10

wobei der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 8 bis 12% liegt, und derjenige von Aluminium im Bereich von 1.5 bis 3%.

3. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass

$v=60$

$w=30$

$x=0-2$

$y=8-10$

wobei der Atomprozentgehalt von Sauerstoff im Bereich von 10% liegt, und derjenige von Aluminium im Bereich von 1.5 bis 2.5%.

4. Verbindung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um wenigstens eine der folgenden Zusammensetzungen handelt: $Ti_{60}Cr_{32}Si_4(SiO_2)_4$; $Ti_{60}Cr_{25}Si_5(SiO_2)_{10}$; $Ti_{65}Cr_{25}Si_{2.5}(SiO_2)_{7.5}$; $Ti_{60}Cr_{30}(SiO_2)_{10}$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_2Si_3(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Al_2Si_3(SiO_2)_5$; $Ti_{60}Cr_{30}Si_5(SiO_2)_5$.

5. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten unter Schutzgas oder Vakuum zusammengeschmolzen werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Zusammenschmelzen in einem Lichtbogen durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung nach deren Zusammenschmelzen insbesondere bevorzugt in einem Ofen getempert wird, bevorzugt bei einer Temperatur von im Bereich von 1000 bis 1300 Grad Celsius während einer Zeit von 80 bis 200 Stunden, wobei bevorzugt während 7 Tagen bei 1100 Grad Celsius getempert wird, und anschliessend im Ofen abgekühlt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Tempern stufenweise geschieht, wobei ein Schema mit stufenweise zunehmender oder mit stufenweise abnehmender Temperatur oder eine Kombination derartiger Schemata verwendet werden kann.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung als Beschichtung auf einen Werkstoff aufgebracht wird, wobei insbesondere Verfahren wie Plasmaspray-Verfahren oder Dampfab-scheidung Anwendung finden können, gegebenenfalls gefolgt von einem Tempern.

10. Verwendung einer Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 bevorzugt hergestellt nach einem der Verfahren gemäss Anspruch 5 bis 9 als Werkstoff für ein Bauteil, welches hohen Temperaturen ausgesetzt ist, und welches insbesondere heissen Gasen ausgesetzt ist respektive von heissen Gasen umströmt wird.

11. Verwendung einer Verbindung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Bauteil einer Gasturbine oder eines Kompressors handelt, insbesondere bevorzugt um eine Laufschaufel oder Leitschaufel einer Gasturbine oder eines Kompressors.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verbindung als Beschichtung insbesondere bevorzugt der direkt den heissen Gasen ausgesetzten Oberfläche vorliegt, wobei gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung eine weitere Funktionsschicht insbesondere zur Haftvermittlung oder zur weiteren Barrierewirkung vorliegt.

13. Verwendung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung eine Dicke von im Bereich von 10 - 400 μm , insbesondere bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 μm aufweist.

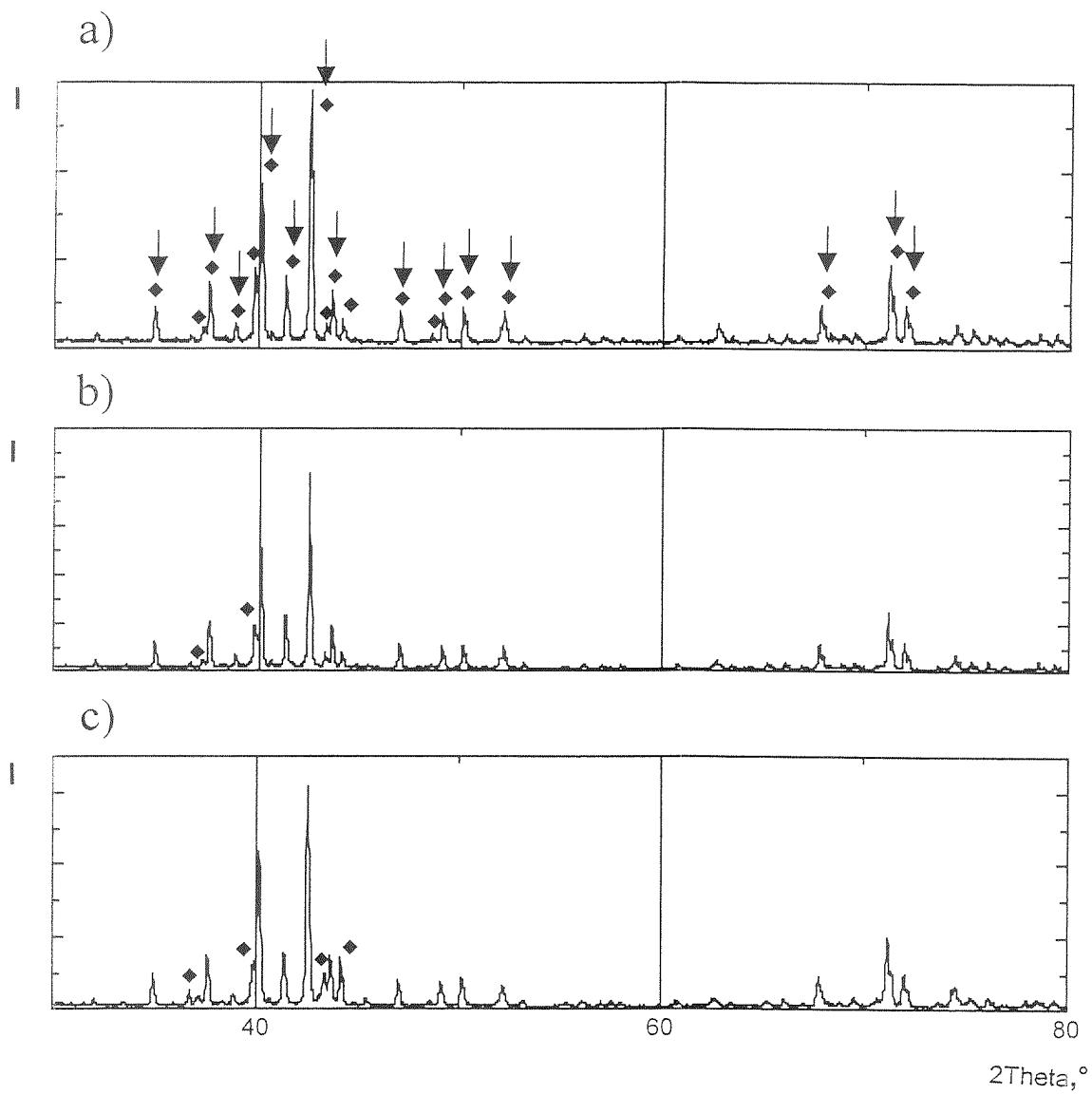


Fig. 1

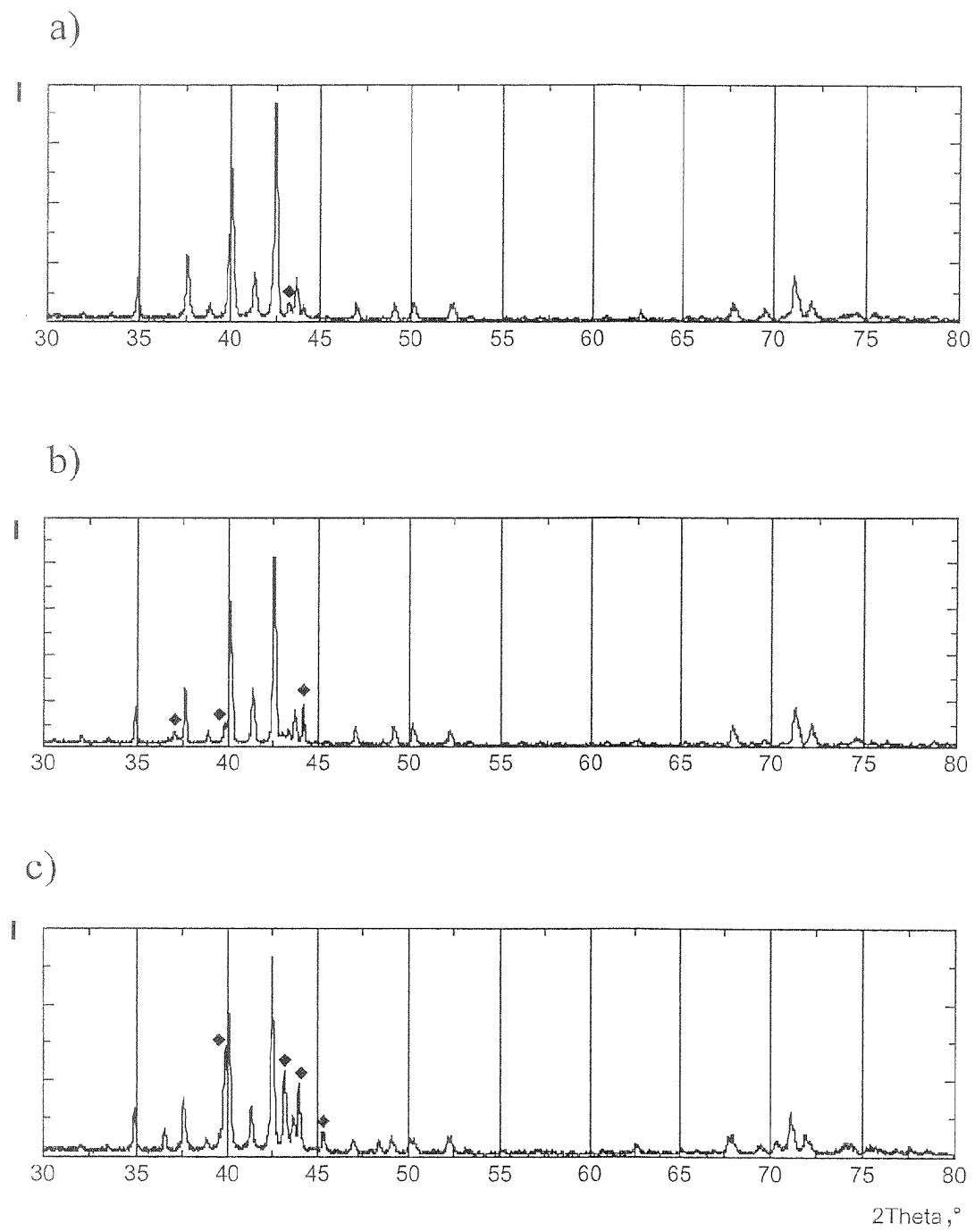


Fig. 2

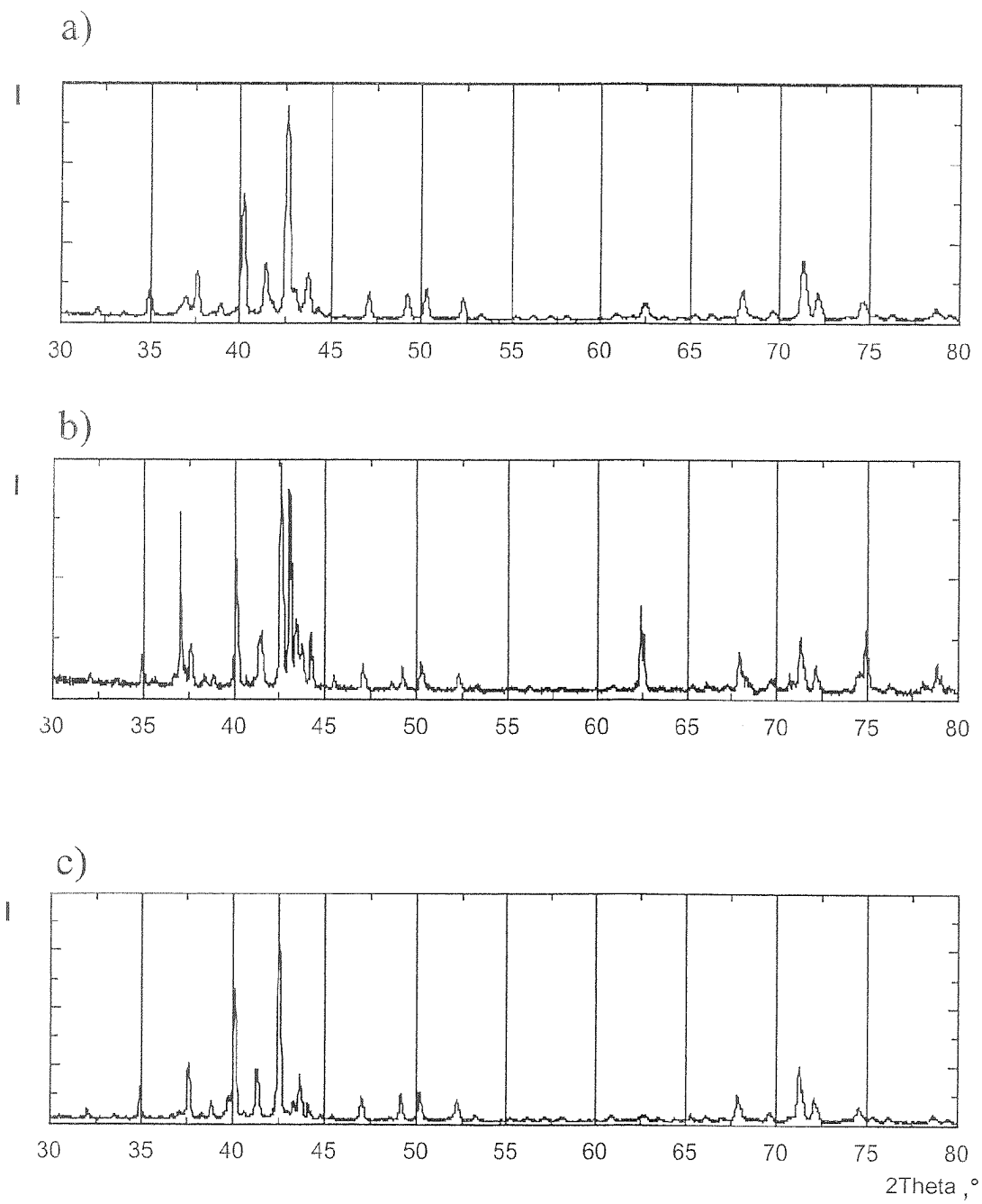


Fig. 3

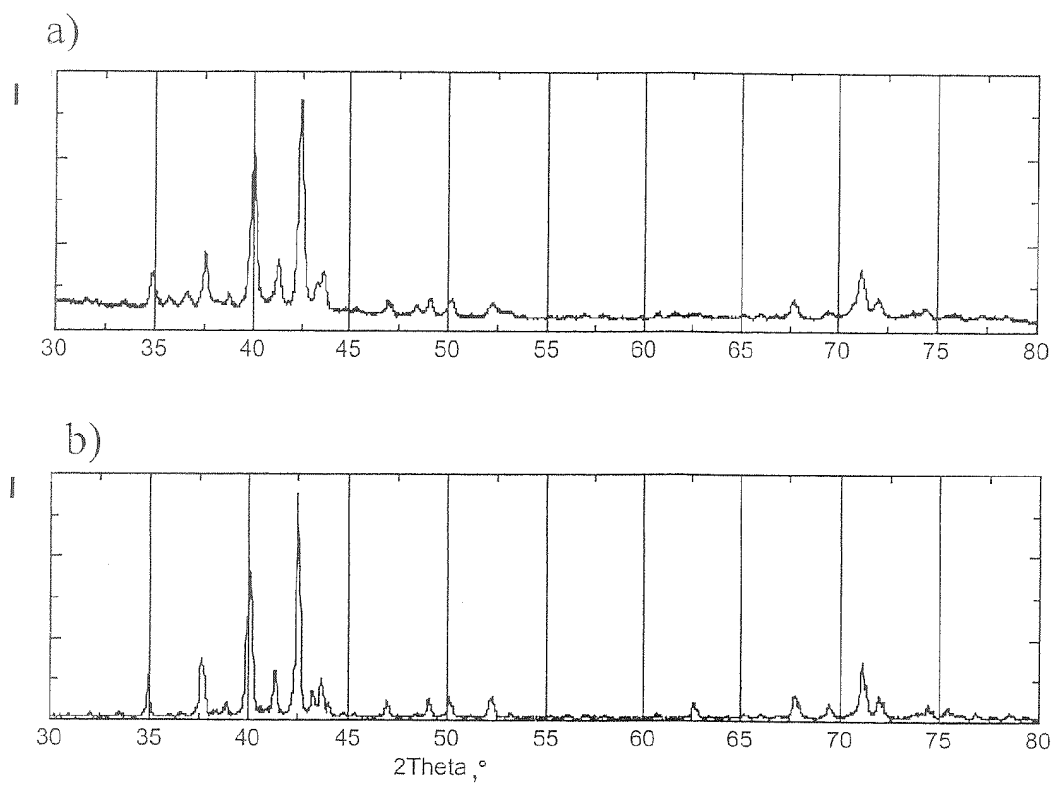


Fig. 4

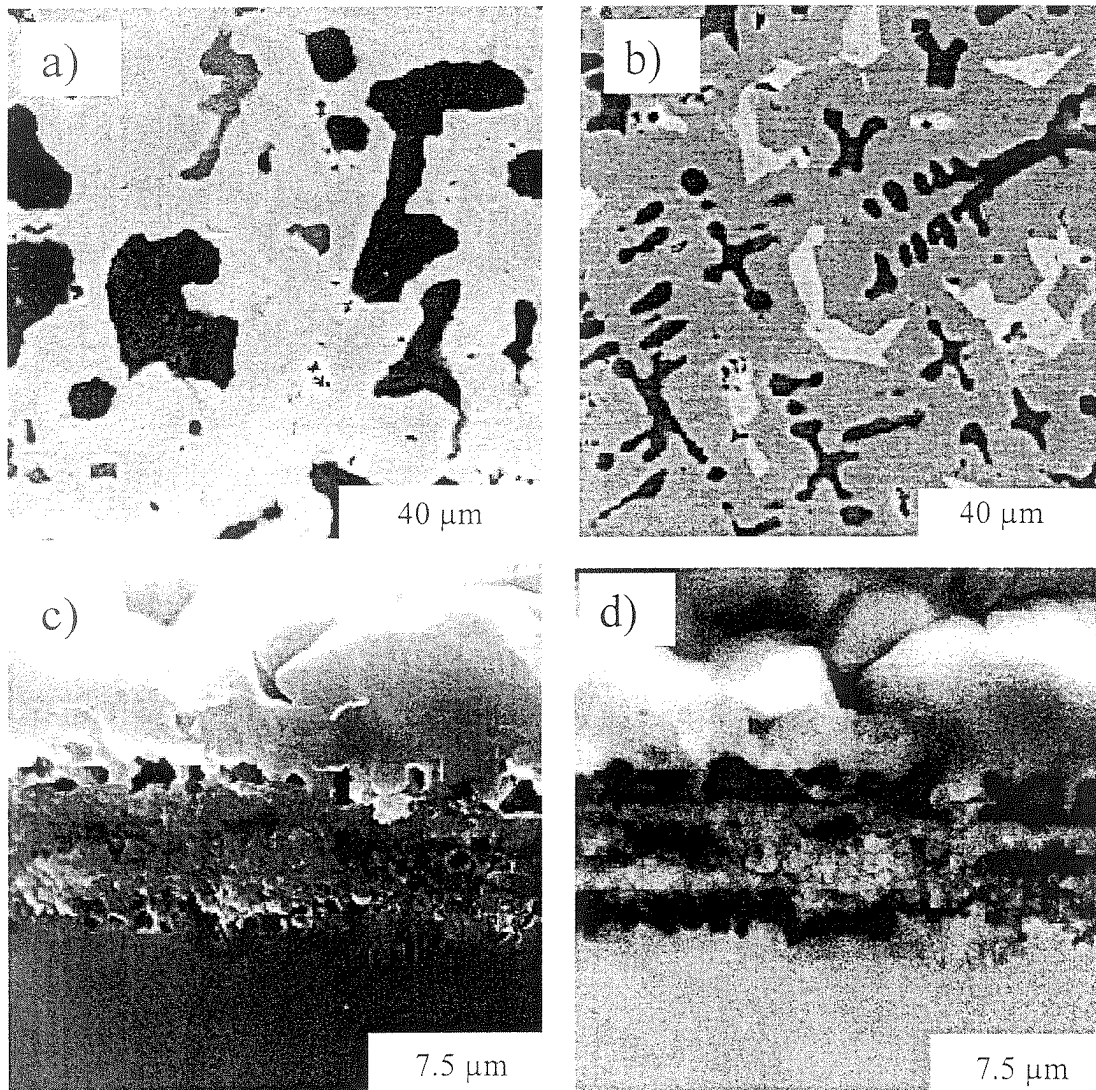


Fig. 5

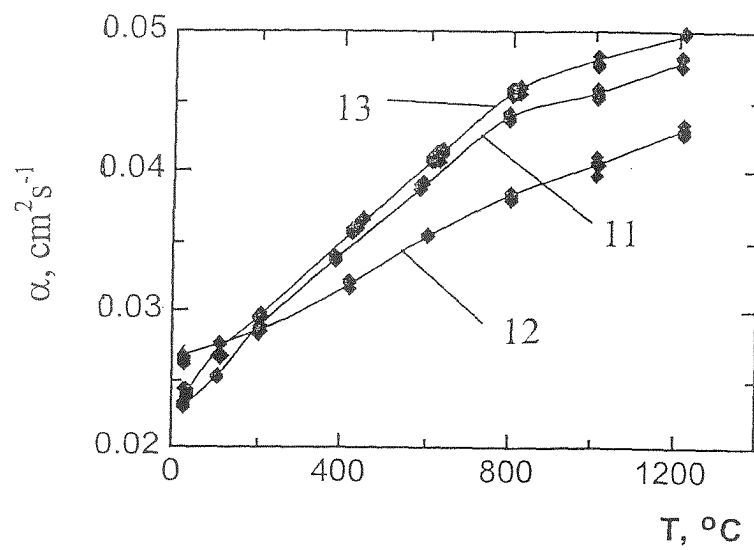


Fig. 6

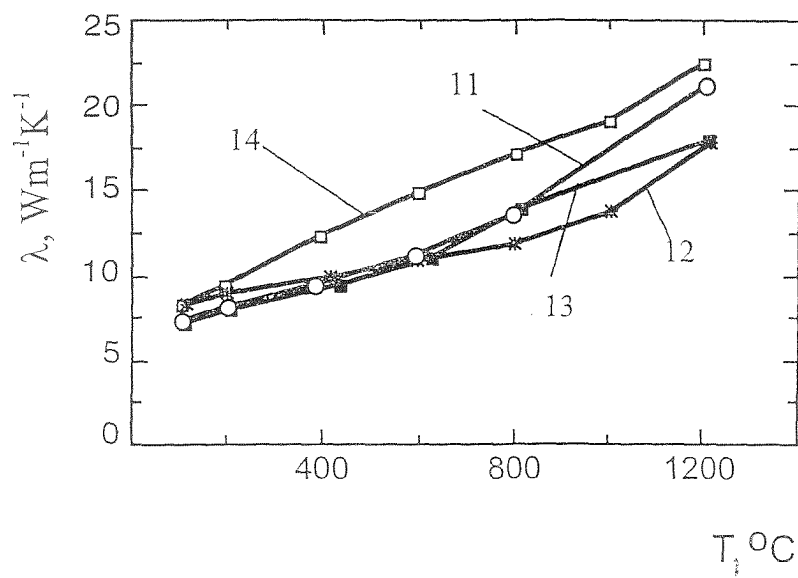


Fig. 7

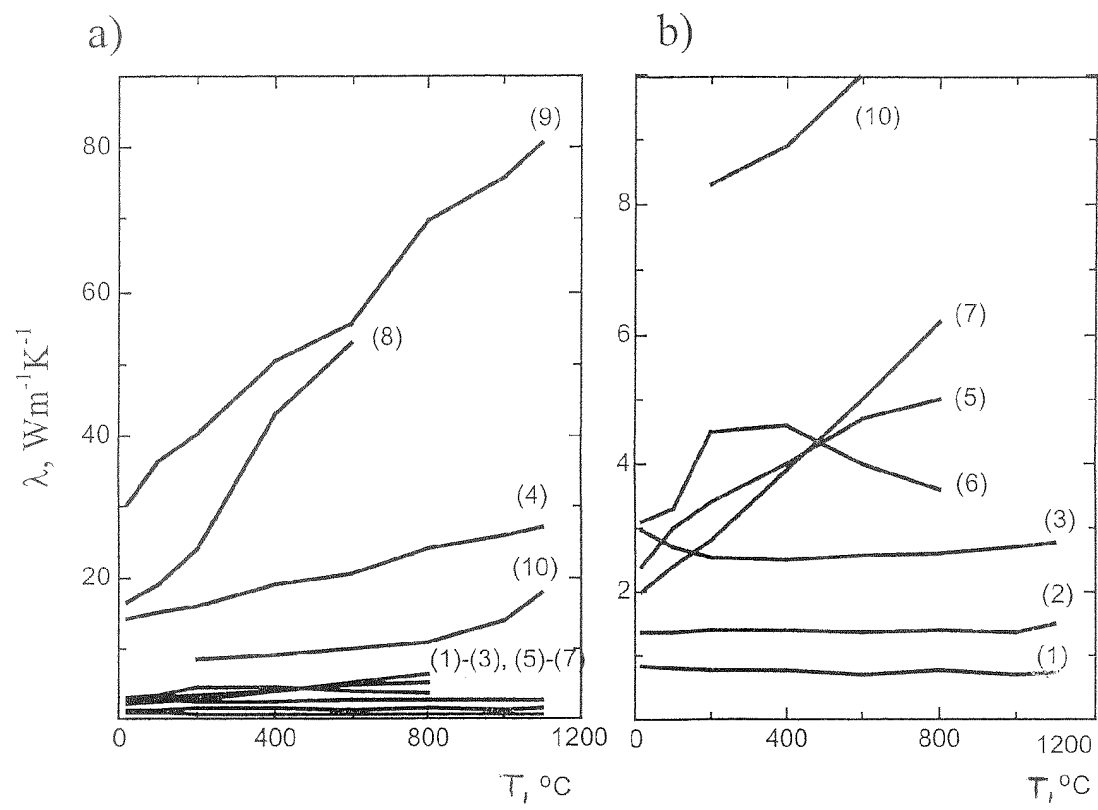


Fig. 8

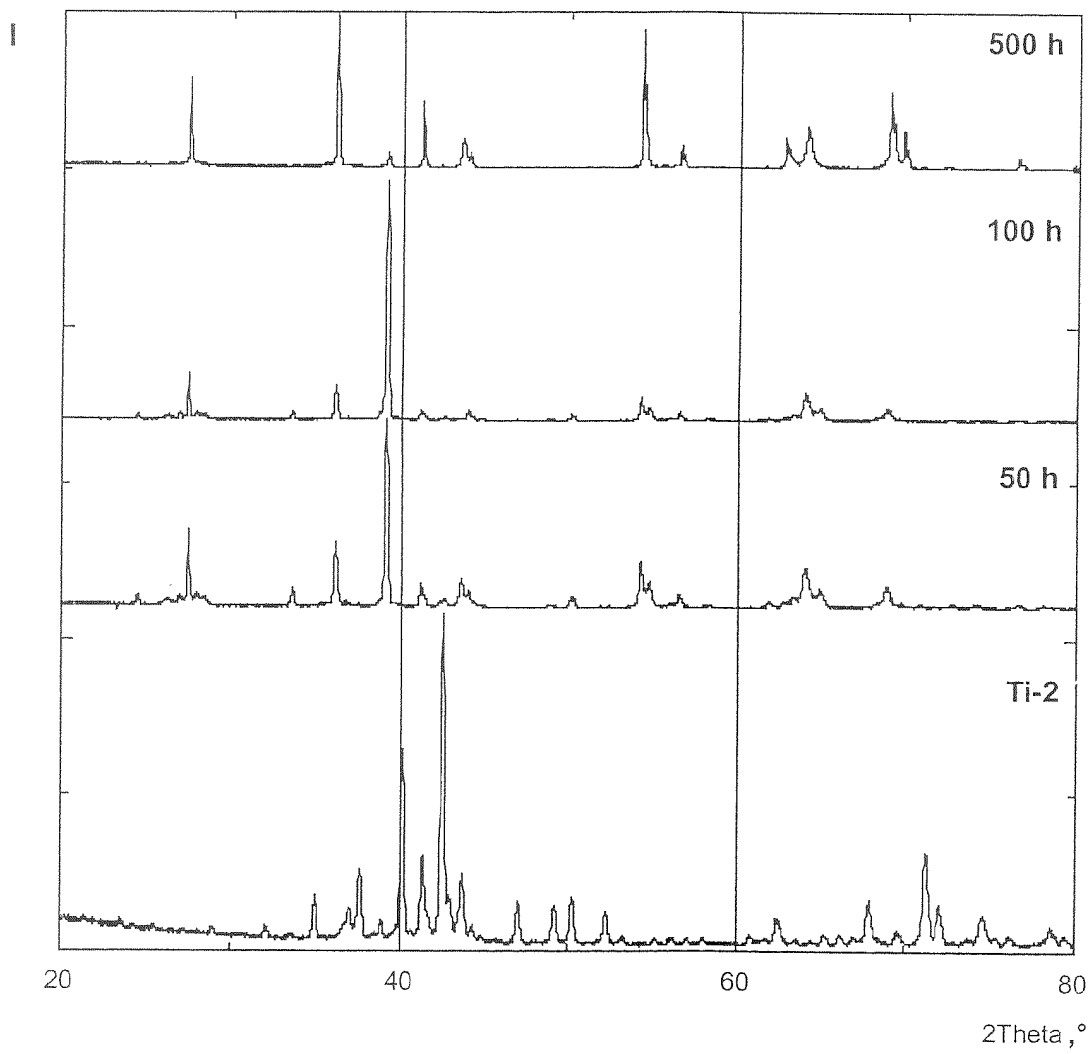


Fig. 9

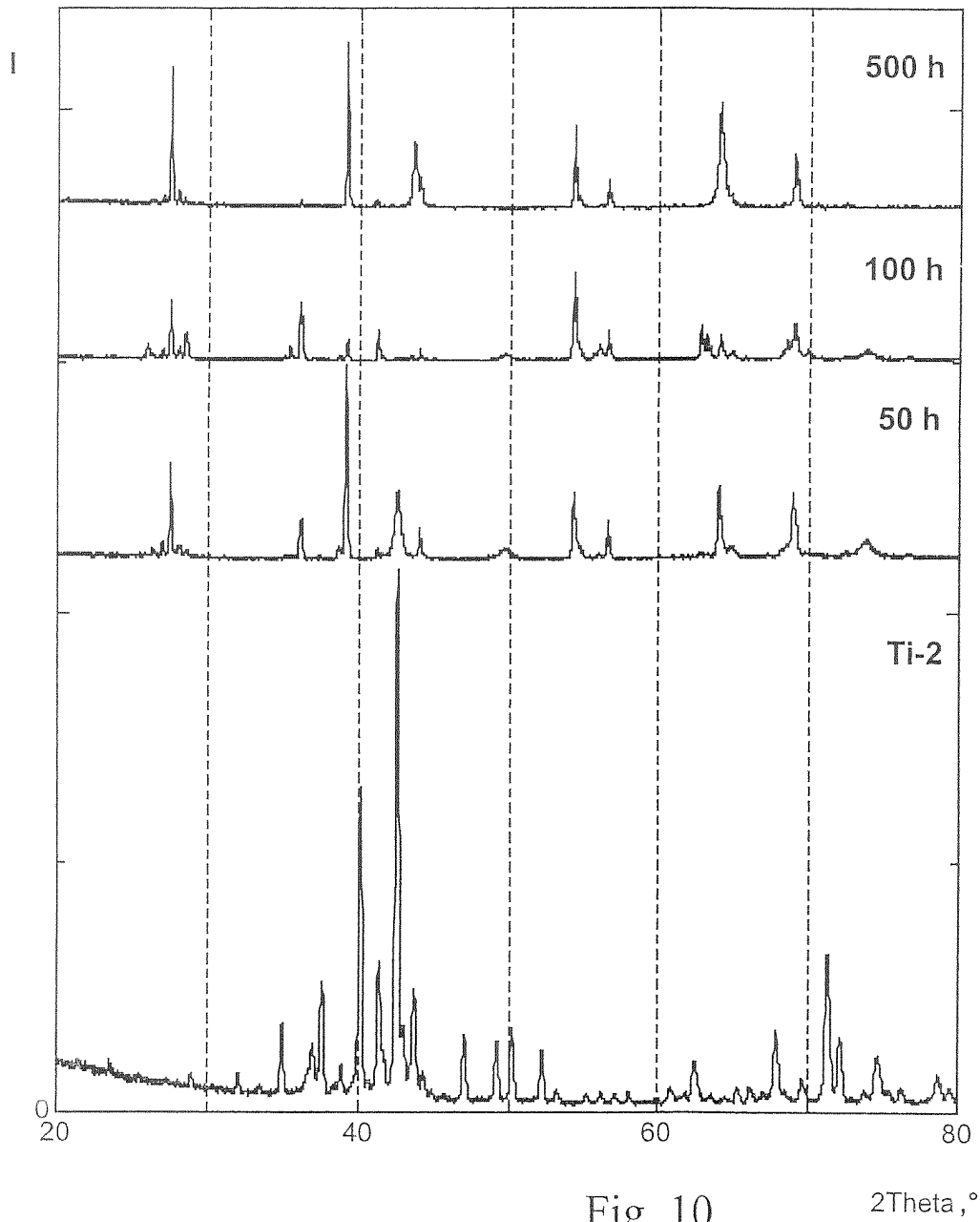


Fig. 10

$2\theta, ^\circ$

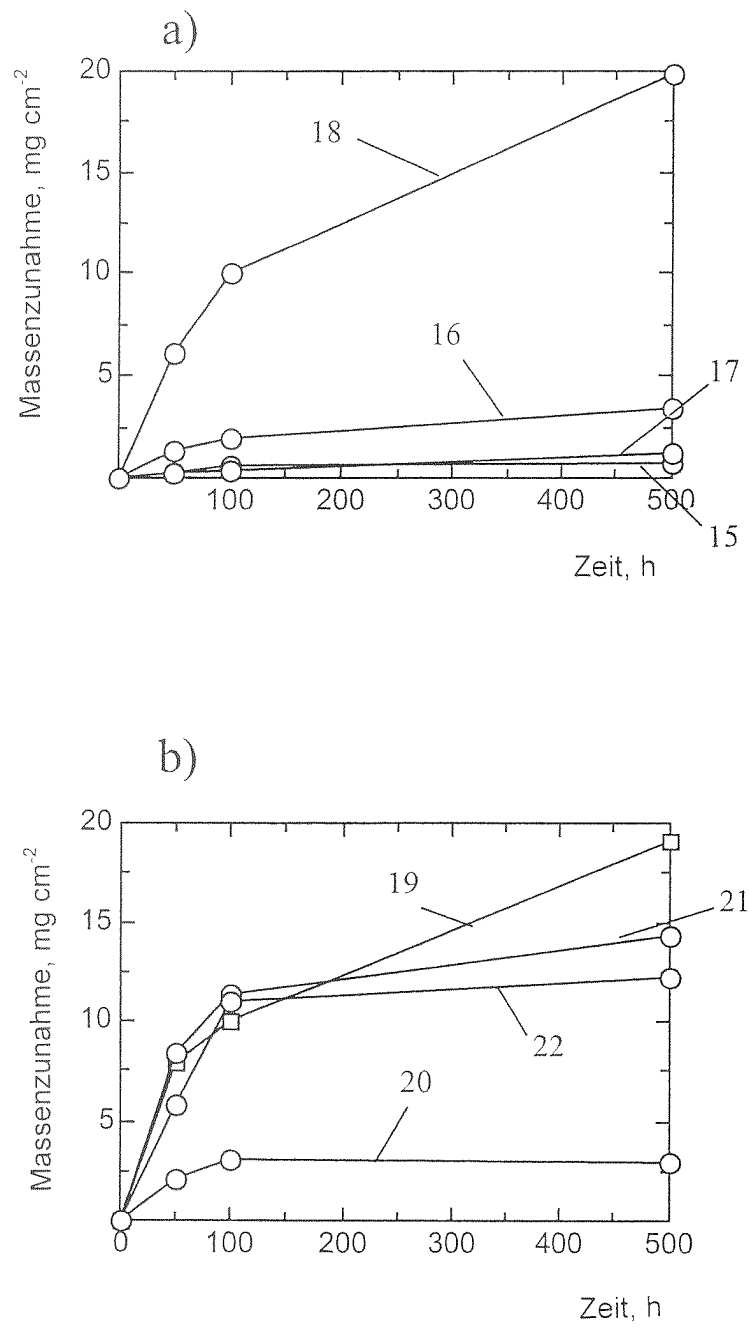


Fig. 11



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 04 10 1277

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WASHINGTON UNIVERSITY: "Icosahedral Phase Formation in Ti68-xCr32Six Alloys." PHILOS. MAG. LETT. (OCT. 1990) 62, (4), 265-271 ISSN: 0950-0839, XP009029739 *Abstract*	1-13	C22C14/00 C22F1/18 C23C30/00
A	LIBBERT, J.L. ET AL: "Large Unit Cell Crystal Approximant in Ti-Cr-Si Alloys." JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS (FEB. 1993) 153-154, 53-57, DIFFRACTION PATTERNS, 11 REF. CONFERENCE: FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON QUASICRYSTALS, ST. LOUIS, MISSOURI, USA, 31 MAY-5 JUNE 1992 ISSN: 0022-3093, XP001181029 *Experimental*	1-13	
A	US 5 207 982 A (NAZMY MOHAMED ET AL) 4. Mai 1993 (1993-05-04)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C22C C22F C23C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 21. April 2004	Prüfer Badcock, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

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

EP 04 10 1277

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.

21-04-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5207982 A	04-05-1993	AT 127860 T	15-09-1995
		DE 59106459 D1	19-10-1995
		EP 0455005 A1	06-11-1991
		JP 5230568 A	07-09-1993
		SU 1839683 A3	30-12-1993
		US 5342577 A	30-08-1994
		US 5286443 A	15-02-1994

EPO FORM P0461

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