PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
F01D 5/28, C23C 4/18

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/34076**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. September 1997 (18.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00630

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1997 (12.02.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 09 690.1 13. März 1996 (13.03.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HENNIES, Hans-Henning [DE/DE]; Strasse des Roten Kreuzes 49, D-76228 Karlsruhe (DE). KESSLER, Günther [DE/DE]; Jägersteig 4, D-76297 Stutensee (DE). KRAFFT, Gerd [DE/DE]; Zeisigweg 8, D-76149 Karlsruhe (DE). MÜLLER, Georg [DE/DE]; Lessingstrasse 45, D-76135 Karlsruhe (DE). SCHUMACHER, Gustav [DE/DE]; Oberfeldstrasse 24, D-76149 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROTECTIVE COATING FOR TUBING BLADES

(54) Bezeichnung: SCHUTZSCHICHT FÜR TURBINENSCHAUFEL

(57) Abstract

The invention relates to a turbine blade with a corrosion-resistant protective coating of MCrAlY. The aim of the invention is to provide a turbine blade on which the top coating is not subject to spallation. This aim is attained in that the surface layer of the protective MCrAlY coating consists, to a depth of 5 - 50 μm, of a single-phase alloy in a large area spread evenly over the entire surface layer, where the single-phase alloy is obtained by remelting with a pulsed electron beam.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft eine Turbinenschaufel mit einer korrosionsbeständigen MCrAlY-Schutzschicht. Aufgabe der Erfindung ist es, eine Turbinenschaufel bereitzustellen, bei der die Deckschicht nicht zur Spallation neigt. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, daß die Oberflächenschicht der MCrAlY-Schutzschicht bis zu einer Tiefe von 5 - 50 μm großflächig, gleichmäßig über die gesamte Oberflächenschicht aus einer einphasigen Legierung besteht, wobei die einphasige Legierung durch Umschmelzen mit einem gepulsten Elektronenstrahl erzeugt ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

SCHUTZSCHICHT FÜR TURBINENSCHAUFEL

Die Erfindung betrifft eine Turbinenschaufel nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Beim Betrieb von Hochtemperaturgasturbinen werden an der Oberfläche der Turbinenschaufeln Temperaturen von bis zu 900° C erreicht. Bei diesen hohen Temperaturen wird der Hauptkorrosionsmechanismus durch Oxidation (Diffusion von Sauerstoff) hervorgerufen. Deshalb beschichtet man die Schaufeln mit einer Hochtemperatur-Super-Legierung-MCrAlY (M=Metall-Basis z. B. Ni, Co).

MCrAlY Schutzschichten werden in der Regel durch Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Die Legierung erstarrt zweiphasig. Damit ergibt sich für die Ausbildung von Al_2O_3-Deckschichten an der Oberfläche eine ungünstige Basis. An der Oberfläche der zweiphasigen Legierung wird die Ausbildung einer homogenen Oxidschicht behindert. Die sich bildenden Oxiddeckschichten neigen zur Spallation (Abplatzung).

Aus R. Sivakumar, Princ. of Solidific. and Mat. Process., Volume 2, p 671-726 ist bekannt, daß mit Laserstrahlen diese zweiphasige Legierung, über einen Umschmelzprozeß, in eine einphasige überführt werden kann. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht zum einen in der geringen räumlichen Ausdehnung des Laserstrahls (bei den hier benötigten Leistungsdichten von 10^5 - 10^6 W/cm^2) von < 10^{-2} cm^2 , und zum anderen in der geringen Eindringtiefe der Laserstrahlung in das Material.

Der räumlich begrenzte Energieeintrag führt zu starken thermischen Spannungen, was sich durch Rißbildung, sowohl in longitudinaler als auch in transversaler Richtung, bemerkbar macht. Rißbildung vermindert den Spallationswiderstand der Oxidschichten und damit die Korrosionsbeständigkeit.

Eine weitere Konsequenz des geringe Strahldurchmesser sind die Raupenbildung an der Oberfläche und Phasenausscheidungen und Rekristallisationen in der Oberflächenschicht hervorgerufen durch das Rastern mit dem Laserstrahl.

Die relativ lange Bestrahlungszeit von einigen Millisekunden, zum Durchschmelzen von einigen 10 µm Schichtdicke, führt zur Änderung der ursprünglichen Stöchiometrie in der Schicht, d. h. zur Reduktion des Anteils der leichten Elemente (Al, Y), die über Konvektion an die Oberfläche geschwemmt werden und damit für den Prozeß der Erneuerung der Oxiddeckschicht fehlen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Turbinenschaufel bereitzustellen, bei der die Deckschicht nicht zur Spallation neigt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Patentanspruchs 1.

Die Unteransprüche beschreiben eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels mit Hilfe der Figur näher erläutert. Die Figur zeigt einen schematischen Schnitt durch eine konventionelle zweiphasige MCrAlY-Turbinenschaufelschutzschicht vor (a) und nach dem Umschmelzvorgang (b).

Schmilzt man die Schutzschicht kurzzeitig auf und kühlt sie sehr schnell ab, und zwar so schnell, daß keine Zeit für Phasenausscheidungen bleibt, erhält man eine einphasige Struktur, die je nach Abkühlgeschwindigkeit nanokristallin oder gar amorph ist und zur Bildung von gleichmäßigen nicht unterbrochenen Oxid-Deckschichten führt. Korrosionstests bis zu einer Dauer von 10000 Stunden bei 1000° C an Luft haben gezeigt, daß sich auf der Oberfläche von Schutzschichten nach Anspruch 1 gleichmäßige, fest haftende, nicht unterbrochene Oxid-Deck-

schichten bilden, während diese Schichten bei unbehandelten Vergleichsproben eine unterbrochene Struktur mit teilweise Abplatzungen zeigen. Solche Schäden in der Oxiddeckschicht heilen zwar durch Einwanderung von Aluminium aus, dieser Prozeß führt jedoch zu einer Verarmung von Aluminium in der MCrAlY-Schutzschicht und damit zu einer verringerten Standzeit.

Ein weiterer Vorteil der Turbinenschaufelschutzschicht besteht darin, daß die herstellungsbedingte Mikrorauhigkeit der Oberfläche durch den Prozeß der Oberflächenvergütung beseitigt wird und damit der Wärmeaustausch zwischen dem Gas und der Oberfläche reduziert wird und damit höhere Gaseinlaßtemperaturen möglich sind. Höhere Gaseinlaßtemperaturen führen zur Steigerung des Wirkungsgrades.

Auf einer homogenen einphasigen Legierung, sind die Bedingungen für die Ausbildung einer gleichmäßigen Oxiddeckschicht gegeben. Eine gleichmäßige spallationsfeste Oxiddeckschicht behindert am effektivsten das Eindringen von Sauerstoff und verlangsamt die Verarmung der Schutzschicht an Al durch Neubildung der Oxiddeckschicht.

Zur Erzeugung der Korrosionsschutzschichten wird ein gepulster Elektronenstrahl mit großem Strahlquerschnitt benutzt. Der Strahlquerschnitt sollte zwischen 25 bis 100 cm^2 liegen. Optimal sind Querschnitte zwischen 50 und 100 cm^2. Die Vorteile des gepulsten Elektronenstrahls sind der große Strahldurchmesser und die große Eindringtiefe der Elektronen ins Material, die über die Energie der Elektronen leicht gesteuert werden kann. Mit den gepulsten Elektronenstrahlen lassen sich hohe Leistungsdichten mit bis zu $3 \cdot 10^6$ W/cm^2 homogen auf einer Fläche von 50 cm^2 erzeugen. Das sind um vier Größenordnungen höhere Querschnittsflächen als beim Laserstrahl. Durch die homogene Leistungsdichteverteilung gibt es in der Schmelzschicht keinen Temperaturgradienten parallel zur Oberfläche, so daß die Ausbildung von transversalen Spannungsrissen unterbleibt. Die Ausbildung einer sogenannten heat effected zone am Strahl-

rand bleibt wegen der sehr kurzen Prozeßzeit und hoher Kühlraten ohne Konsequenzen.

Die Tiefe der aufgeschmolzenen Schicht wird über die Energie die Pulsdauer und die Leistungsdichte des Elektronenstrahls eingestellt.

Entscheidend für das Ausbleiben von Spannungsrissen senkrecht zur Oberfläche und die Umwandlung der zweiphasigen Legierung in die einphasige amorphe bis nanokristalline Struktur, ist die Kühlrate beim Prozeß der Selbstabschreckung.

Zu geringe Kühlraten $< 10^5$ K/s führen nicht zu der gewünschten Phasenbildung.

Zu hohe Kühlraten $> 10^7$ K/s führen zu thermischen Spannungsrissen.

Die Kühlraten bei der Selbstabschreckung können durch die Elektronennergie (dadurch wird die Schmelztiefe eingestellt), durch die Leistungsdichte und die Pulsdauer beeinflußt werden. Vergrößern der Eindringtiefe der Elektronen (Schmelztiefe) und verkleinern der Leistungsdichte führen zu kleineren Kühlraten.

Die Elektronenstrahlparameter zur Erzeugung von Schutzschichten gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Elektronenenergie:	50 - 150 keV
Leistungsdichte:	$5 \cdot 10^5$ - $3 \cdot 10^6$ W/cm^2
Pulsdauer:	10 - 60 μsec

Aus J. G. Smeggil, Mat. Sci. and Eng., 87 (1987) p 261/65 und A. M. Huntz :Mat. Sci. and Eng., 87 (1987) p 251/60 ist bekannt, daß durch Zulegierung von Elementen gemäß Anspruch 2 der Spallationswiderstand, die Rißbildung und die Hochtemperaturstabilität der Schichtstruktur positiv beeinflußt werden.

Diese Zulegierung wird zusammen mit dem MCrAlY-Pulver über das Plasmaspritzverfahren aufgebracht. Speziell die Hochtemperaturmetalle (Ta, Re, Mo, W) werden dabei, wegen ihrer hohen Schmelzpunkte, nur ungenügend geschmolzen und kondensieren in der Regel in der ursprünglichen Pulverform. Damit bilden sich ungelöste Inseln aus Hochtemperaturmetallen, die in dieser Form nur lokal wirksam sind. Durch den erfindungsgemäßen Umschmelzvorgang gehen diese Metalle mit der MCrAlY-Schutzschicht in Lösung und können erst so ihre stabilisierende Wirkung im gesamten legierten Schichtbereich entfalten.

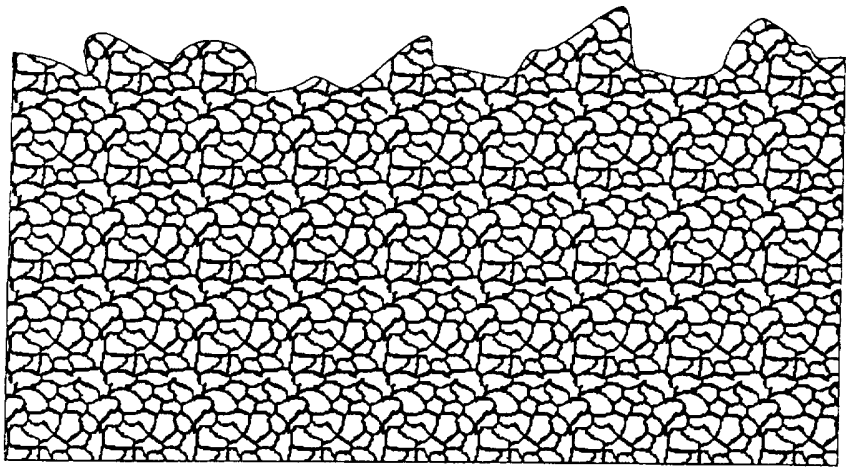
Der stabilisierende Effekt der zulegierten Elemente wird nur in der der Korrosion stark ausgesetzten oberflächennahen Schicht benötigt, so daß gemäß Anspruch 3 vorgeschlagen wird die Zusatzelemente durch eine Beschichtung (z. B. PVD) oberflächlich anzubringen und über den Umschmelzprozeß einzulegieren. Das hat den wirtschaftlichen Vorteil, daß ein wesentlicher Teil der zu verarbeitende Menge der, zumeist sehr teuren Elemente, eingespart werden könnte.

Patentansprüche:

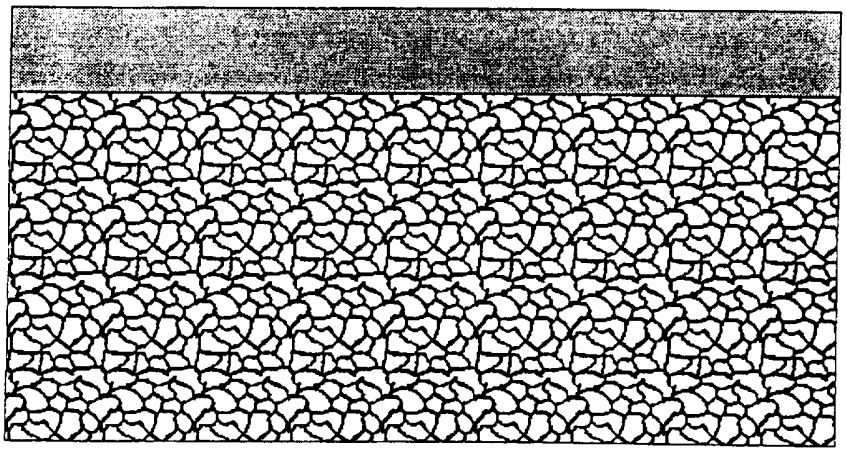
1. Turbinenschaufel mit einer korrosionsbeständigen MCrAlY-Schutzschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenschicht der MCrAlY-Schutzschicht bis zu einer Tiefe von 5 - 50 µm großflächig, gleichmäßig über die gesamte Oberflächenschicht aus einer einphasigen Legierung besteht, wobei die einphasige Legierung durch Umschmelzen mit einem gepulsten Elektronenstrahl erzeugt ist.

2. Turbinenschaufel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der korrosionsbeständigen MCrAlY-Schutzschicht eine oder mehrere Komponenten aus den starken Oxidbildnern wie La, Al, Ce und den Hochtemperaturmetallen mit einem Schmelzpunkt größer als 2500° C über die ganze Oberflächenschicht der MCrAlY-Schutzschicht homogen verteilt sind.

3. Turbinenschaufel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Komponenten aus den starken Oxidbildnern wie La, Al, Ce und den Hochtemperaturmetallen mit einem Schmelzpunkt größer als 2500° C als weitere dünne Schicht auf die MCrAlY-Schutzschicht homogen aufgetragen und zusammen mit dieser umgeschmolzen ist.



a



b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/00630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 F01D5/28 C23C4/18

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)
IPC 6 F01D C23C

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 400 568 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 16 March 1979 see page 1, line 38 - page 2, line 20 ---	1-3
Y	DE 39 05 347 A (BERGMANN BORSIG VEB) 23 August 1990 see abstract see column 2, line 44 - line 61 ---	1-3
Y	EP 0 168 868 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 22 January 1986 see abstract see page 9, line 11 - line 16 see page 10, line 7 see page 10, line 16 - line 21 --- -/--	1-3

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
15 May 1997	29. 05. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Criado Jimenez, F

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir tional Application No
PCT/EP 97/00630

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 131 (C-346), 15 May 1986 & JP 60 257875 A (NODA GOUHAN KK), 19 December 1985, see abstract	3
A	LASER ADVANCED MATERIALS PROCESSING, May 1987, OSAKA, pages 567-572, XP002030969 V.BEDOGNI ET AL: "Laser and electron beam in surface hardening of turbine blades" see page 567, paragraph 2.1 see page 569, paragraph 4	1
A	EP 0 271 426 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 15 June 1988 see abstract see column 3, line 64 - column 4, line 16	3
A	DE 33 10 650 C (FRAUENHOFER GESELLSCHAFT) 29 March 1984 see the whole document	1
A	EP 0 190 378 A (NIPPON STEEL CORP) 13 August 1986 see page 3, line 2 - line 25	1
A	US 4 668 527 A (FUJITA HIROSHI ET AL) 26 May 1987 see column 2, line 49 - line 57	3
A	DE 33 25 251 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 24 January 1985 see page 3, line 31 - page 4, line 15	1

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ıonal Application No
PCT/EP 97/00630

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2400568 A	16-03-79	US 4152223 A	01-05-79
		BE 868978 A	03-11-78
		CA 1114246 A	15-12-81
		SE 7807797 A	14-01-79
		US 4246323 A	20-01-81
DE 3905347 A	23-08-90	DD 276210 A	21-02-90
		AT 390964 B	25-07-90
		CH 677236 A	30-04-91
EP 0168868 A	22-01-86	JP 61034107 A	18-02-86
		US 4627896 A	09-12-86
EP 0271426 A	15-06-88	DE 3781531 A	08-10-92
		JP 63126686 A	30-05-88
		US 5137585 A	11-08-92
DE 3310650 C	29-03-84	NONE	
EP 0190378 A	13-08-86	NONE	
US 4668527 A	26-05-87	JP 1016308 B	23-03-89
		JP 1525419 C	30-10-89
		JP 61204372 A	10-09-86
		EP 0193674 A	10-09-86
DE 3325251 A	24-01-85	NONE	