



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 647 557 A5

⑤① Int. Cl.4: C 23 F 11/00  
C 23 F 17/00  
C 23 C 10/00

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑫① Gesuchsnummer: 833/81

⑫② Anmeldungsdatum: 09.02.1981

⑫③ Priorität(en): 11.02.1980 US 120248

⑫④ Patent erteilt: 31.01.1985

⑫⑤ Patentschrift  
veröffentlicht: 31.01.1985

⑫⑦ Inhaber:  
United Technologies Corporation, Hartford/CT  
(US)

⑫⑧ Erfinder:  
Goebel, Joseph Akerman, Rocky Hill/CT (US)  
Barkalow, Richard Hay, Marlborough/CT (US)  
Ulion, Nicholas Eugene, Marlborough/CT (US)

⑫⑨ Vertreter:  
Hug Interlizenz AG, Birmensdorf ZH

⑫④ **Mit einer Deckschicht versehener Gegenstand aus einer Superlegierung und Verfahren zu seiner Herstellung.**

⑫⑤ Vorgeschlagen wird ein mit einer Deckschicht versehener Gegenstand sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der Gegenstand wird mit einem Deckschichtssystem versehen, welches einen Schutz gegen heisse Korrosion bei mittleren Temperaturen (649 - 927°C) ergibt. Eine Auftragsschicht auf der Basis eines Metalls aus der Gruppe Eisen, Nickel, Cobalt oder Gemischen davon und mit einem Gehalt an Chrom, Aluminium, Yttrium und/oder Hafnium wird auf den zu schützenden Gegenstand aufgebracht. Eine siliciumreiche Oberflächenschicht wird an der Oberfläche der Auftragsschicht erzeugt, beispielsweise durch Einbettzementation oder physikalische Dampfabcheidung.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Mit einer Deckschicht versehener Gegenstand aus einer Superlegierung, der eine verbesserte Beständigkeit gegenüber heisser Korrosion aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht besteht aus

a) einer dünnen haftenden Auftragsschicht aus einem Material der Formel  $M\text{Cr}$ ,  $M\text{CrAl}$ ,  $M\text{CrAlY}$  oder  $M\text{CrAlHf}$ , wobei M für Fe, Ni, Co oder ein Gemisch davon steht, und

b) einer mit Silicium angereicherten Schicht an der Oberfläche der Deckschicht mit einer Dicke von 10 bis 40% der gesamten Dicke der Deckschicht und mit einer Siliciumkonzentration von 10 bis 50%.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht Aluminium enthält.

3. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M zu weniger als 50% aus Ni besteht.

4. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Siliciumgehalt in der Oberflächenschicht 20 bis 40% beträgt.

5. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Dicke der Deckschicht 25,4 bis 1270  $\mu\text{m}$  beträgt.

6. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Dicke der Deckschicht 25,4 bis 254  $\mu\text{m}$  beträgt und dass die Deckschicht gegenüber thermischer Ermüdung beständig ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) den Gegenstand mit einer Auftragsschicht aus einem Material der Formel  $M\text{Cr}$ ,  $M\text{CrAl}$ ,  $M\text{CrAlY}$  oder  $M\text{CrAlHf}$ , wobei M für Fe, Ni, Co oder ein Gemisch davon steht, versieht, und

b) Silicium in die Oberfläche der Auftragsschicht eindiffundiert, um eine siliciumreiche Oberflächenschicht mit einer Dicke von 10 bis 40% der Gesamtdicke der Deckschicht, die 10 bis 50% Si enthält, herzustellen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die siliciumreiche Oberflächenschicht durch Einbettzementation hergestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die siliciumreiche Oberflächenschicht durch physikalische Dampfabcheidung hergestellt wird.

10. Verfahren zur Herstellung eines Gegenstands nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) den Gegenstand mit einer ersten Auftragsschicht aus einem Material der Formel  $M\text{Cr}$ ,  $M\text{CrAl}$ ,  $M\text{CrAlY}$  oder  $M\text{CrAlHf}$ , wobei M für Fe, Ni, Co oder ein Gemisch davon steht, versieht, und

b) auf die erste Auftragsschicht eine zweite Auftragsschicht aufbringt, welche eine Dicke von 10 bis 40% der gesamten Deckschicht ausmacht, wobei die zweite Auftragsschicht 10 bis 50% Si enthält, während der Rest aus dem gleichen Material wie die erste Auftragsschicht besteht.

Die Erfindung betrifft einen mit einer Deckschicht versehenen Gegenstand aus einer Superlegierung, der eine verbesserte Beständigkeit gegenüber heisser Korrosion aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes. Derart hergestellte Deckschichten sind gegenüber heisser Korrosion bei mittleren Temperaturen beständig. Solche Deckschichten sind in Gasturbinen und in gewissen anderen industriellen Anwendungen brauchbar.

Die Materialien von Gasturbinen müssen bei erhöhten Temperaturen sowohl aussergewöhnlich gute mechanische Eigenschaften als auch eine vorzügliche Beständigkeit gegenüber Oberflächenabbau, wie z. B. durch Oxydation und Korrosion, aufweisen.

Gegenwärtig werden Gasturbinen bei Temperaturen oberhalb 1371 °C betrieben. Es ist erwünscht, dass solche Turbinen mehr als 10 000 Stunden laufen, ohne dass die Materialien eine wesentliche Verschlechterung erfahren. Um diese Ziele zu erreichen, werden alle Bauteile einer Gasturbine, die heiss werden, mit einer schützenden Deckschicht versehen.

Es gibt grundsätzlich zwei Typen von Deckschichten, nämlich Aluminiddeckschichten und Auftragsschichten. Aluminiddeckschichten werden durch Diffusion von Aluminium in den zu schützenden Teil und Reaktion des Aluminium mit dem Substrat unter Bildung intermetallischer Verbindungen hergestellt. Beim Gebrauch entwickelt der genannte Teil eine Aluminiumoxidschicht, die als Sperrschicht wirkt und eine weitere Oxydation des beschichteten Teils verhindert. Versuche, ähnliche Deckschichten auf Siliciumbasis direkt auf Nickelsuperlegierungen herzustellen, waren nicht erfolgreich, weil die dabei gebildeten Nickel-Silicium-Verbindungen niedrige Schmelzpunkte aufweisen.

Die zweite Haupttype von Deckschichten sind die sog. Auftragsschichten. Auftragsschichten sind selbst oxydationsbeständig und beruhen nicht auf einer Reaktion mit einem Substrat oder einer Diffusion in ein Substrat.

Typische erfolgreiche Auftragsschichten sind die  $M\text{CrAlY}$ -Deckschichten, wobei M für Nickel, Cobalt, Eisen oder ein Gemisch davon steht. Solche  $M\text{CrAlY}$ -Deckschichten sind in den US-PSen 3 542 530, 3 676 085, 3 754 903 und 3 928 026 beschrieben. Auch solche Deckschichten werden durch die Bildung einer Aluminiumoxidoberflächenschicht gegenüber einem Angriff von aussen geschützt.

Es wurden auch andere Typen von Auftragsschichten entwickelt, die gemäss der Erfindung ebenfalls verwendet werden können. Dabei handelt es sich um die  $M\text{Cr}$ -,  $M\text{CrAl}$ - und  $M\text{CrAlHf}$ -Auftragsschichten, die in der US-PS 3 993 454 beschrieben sind. Bei all diesen Deckschichten kann M aus Eisen, Nickel, Cobalt oder einem Gemisch davon bestehen.

Es wurden viele Anstrengungen auf die Entwicklung von Deckschichten gerichtet, welche bei extrem hohen Temperaturen, beispielsweise 1149 °C, stabil sind. Für solche Hochtemperaturanwendungen sind die  $M\text{CrAlY}$ -Deckschichten im allgemeinen unübertroffen.

Durch jüngere Forschungsarbeiten wurde eine unerwartete Form von Korrosion aufgedeckt, die bei niedrigeren Temperaturen von ungefähr 649° bis ungefähr 760 °C auftritt und die ihre Spitze im Bereich von 704° bis 732 °C hat.

Die grundlegenden Konzepte zur Herstellung von Deckschichten durch Einbettzementation, die auch als Diffusionsdeckschichten bezeichnet werden, finden sich in einem Artikel von Wachtell in «Science and Technology of Surface Coatings», hrsg. durch Academic Press, N.Y., 1974, SS. 105 bis 119.

In einem Artikel mit dem Titel «Structure and Properties of Silicide Based Diffusion Coatings» von H. van Amerongen sind gewisse siliciumreiche Deckschichten beschrieben. Dieser Artikel findet sich in einem Buch mit dem Titel «High Temperature Alloys for Gas Turbines», hrsg. durch Applied Science Publishers, London, 1978, SS. 209 bis 224.

Ein weiterer Hinweis auf Deckschichten auf der Basis von Silicium findet sich in «Proceedings of the Third International Conference on Chemical Vapor Deposition», Salt Lake City, Utah, April 1972, von P. C. Felix et al. mit dem

Titel «CVD Silicon Coatings for the Corrosion Protection of Turbine Blades».

In den US-PSen 3 873 347 und 3 874 901 sind Deckschichtsysteme beschrieben, die dadurch hergestellt werden, dass auf Gegenständen, die vorher mit einer MCrAlY-Deckschicht versehen worden sind, Aluminiddeckschichten erzeugt werden.

Ziel der Erfindung ist es einen Gegenstand der eingangs genannten Art zu schaffen, der eine aussergewöhnliche Beständigkeit gegenüber heisser Korrosion in dem verhältnismässig niedrigen Temperaturbereich von 649° bis 927 °C besitzt.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 erreicht.

Der siliciumreiche Teil der Deckschicht kann durch chemische Massnahmen hergestellt werden, wie z. B. Einbettzementation oder Dampfabscheidung, wie z. B. Elektronenstrahldampfabscheidung. Die siliciumreiche Schicht hat eine Dicke von 10–40% der gesamten Deckschicht.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Gegenstandes ist erfindungsgemäss durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 7 gekennzeichnet.

Die beigefügte Zeichnung zeigt eine Mikrophotographie einer erfindungsgemässen Deckschicht mit einer siliciumreichen Oberflächenschicht.

Die Deckschicht besteht aus einer ersten Schicht auf der Basis von Eisen, Nickel, Cobalt oder einem Gemisch davon und einer Oberflächenschicht, die eine Siliciumkonzentration von ungefähr 10 bis ungefähr 50 Gew.-% und vorzugsweise von 20 bis 40 Gew.-% aufweist.

Die siliciumreiche Oberflächenschicht kann entweder durch Eindiffundieren von Silicium in die Auftragsschicht oder durch Aufbringen einer zweiten Auftragsschicht mit der gewünschten Siliciumkonzentration hergestellt werden.

Für die Anwendung in Flugzeugantrieben und auch bei anderen Anwendungen, wo thermische Ermüdungen Schwierigkeiten machen können, sollte die Deckschicht eine Dicke von ungefähr 25,4 µm bis 254 µm haben. Bei anderen Anwendungen können Deckschichten mit einer Dicke bis zu 508 µm oder sogar 1270 µm verwendet werden. Die siliciumreiche Schicht sollte 10 bis 40% der Dicke der Deckschicht stark sein.

Die erfindungsgemässe Deckschicht basiert auf Eisen, Nickel, Cobalt oder einem Gemisch davon. Diese Deckschichten umfassen auch die folgenden, ohne darauf beschränkt zu sein: die MCr-Deckschichten, worin das Chrom ungefähr 20 bis ungefähr 45% ausmacht, die MCrAl-Deckschichten, worin das Chrom ungefähr 15 bis ungefähr 45% und das Aluminium ungefähr 7 bis ungefähr 15% ausmacht, die MCrAlY-Deckschichten, worin das Chrom ungefähr 15 bis ungefähr 45%, das Aluminium ungefähr 7 bis ungefähr 20% und das Yttrium ungefähr 0,1 bis ungefähr 5% ausmacht und die MCrAlHf-Deckschichten, worin das Chrom ungefähr 15 bis ungefähr 45%, das Aluminium ungefähr 7 bis ungefähr 15% und das Hafnium ungefähr 0,5 bis ungefähr 7% ausmacht. In allen diesen Deckschichten ist M aus Nickel, Cobalt, Eisen und Gemischen davon ausgewählt, wobei Gemische aus Nickel und Cobalt besonders günstig sind.

Von den vorher erwähnten Deckschichten sind diejenigen, die Aluminium enthalten, gegenüber Oxydation bei hohen Temperaturen im allgemeinen am beständigsten. Demgemäss werden aluminiumhaltige Deckschichten bevorzugt, wenn die Deckschicht in Umgebungen verwendet werden soll, wo die Oxydation bei hohen Temperaturen (über 816 °C) Schwierigkeiten machen kann.

Kleinere Zugaben anderer Elemente können zu all den vorher erwähnten Deckschichten gemacht werden, ohne dass

das grundlegende Verhalten oder ihre Anwendbarkeit beeinflusst wird.

Da Nickel-Silicium-Verbindungen niedrigere Schmelzpunkte als Siliciumverbindungen auf der Basis von Eisen und Cobalt aufweisen, wird es bevorzugt, dass der Nickelgehalt verhältnismässig niedrig ist, sofern der betreffende Gegenstand in einer Umgebung mit hohen Temperaturen (mehr als ungefähr 982 °C) verwendet werden soll. Vorzugsweise macht das Nickel weniger als 50% des M-Bestandteils aus, wenn hohe Temperaturen zu erwarten sind.

Für die Herstellung von Auftragsschichten gibt es die verschiedensten Techniken. Diese umfassen beispielsweise physikalische Dampfabscheidung und Plasmaspritzen oder andere Hochtemperaturpulverauftragsverfahren.

Günstige Resultate wurden mit physikalischer Dampfabscheidung erreicht. Diese Technik wird deshalb bevorzugt. Die physikalische Dampfabscheidungstechnik ist anhand von MCrAlY-Deckschichten in den US-PSen 3 542 530, 3 676 085, 3 754 903 und 3 928 026 beschrieben.

Kurz gesagt, das physikalische Dampfabscheidungsverfahren besteht darin, dass man einen geschmolzenen Pool mit einer geeigneten Zusammensetzung in einer Vakuumkammer bereitstellt und den mit einer Deckschicht zu versehenen Gegenstand über den Pool hält, während man das geschmolzene Material erhitzt, um eine Verdampfung zu verursachen. Die Dämpfe kondensieren dabei auf dem zu beschichtenden Gegenstand.

Üblicherweise wird der zu beschichtende Gegenstand ebenfalls erhitzt, um die Haftung der Deckschicht zu verbessern. Ausserdem wird er über der Oberfläche des Pools gedreht oder auf andere Weise bewegt, um die Verteilung der Deckschicht zu verbessern.

Nach dem Aufbringen der Auftragsschicht können verschiedene Nachbehandlungen durchgeführt werden. Eine übliche Technik, die besonders bei MCrAlY-Deckschichten brauchbar ist, besteht darin, dass man die Deckschicht zur Verdichtung mit Glasperlen behämmert und anschliessend eine 4stündige Wärmebehandlung bei 1080 °C anschliesst, wodurch die Haftung der Deckschicht und ihre Homogenität gefördert wird. Dieses Verfahren ist in der US-PS 3 528 861 unter Bezugnahme auf Deckschichtlegierungen auf Eisenbasis beschrieben. Eine Wärmebehandlung nach der Beschichtung hat sich gemäss der Erfindung nicht als nötig erwiesen. Sie scheint aber keine ungünstigen Einflüsse zu haben.

Wenn ein Plasmaspritzverfahren oder eine ähnliche Beschichtungstechnik verwendet wird, dann kann die resultierende Deckschicht eine höhere Porosität aufweisen. In diesem Falle sind die verschiedenen Nachbehandlungen, wie z. B. Behämmern mit Glasperlen und Wärmebehandlung, vorteilhaft, um die Porosität zu verringern.

Nach dem Aufbringen der Auftragsschicht und einer ggf. durchgeführten Wärmebehandlung wird die siliciumreiche Schicht entwickelt. Hierzu gibt es grundlegend zwei Techniken.

Bei der ersten Technik, nämlich der Einbettzementation, wird ein siliciumreiches granulares Einbettmaterial verwendet. Das Einbettmaterial enthält Siliciumcarbid, Siliciummetall oder eine siliciumreiche Legierung, einen Aktivator, wie z. B.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  oder  $\text{NaCl}$ , und ein inertes Füllmaterial, wie z. B. Aluminiumoxid. Die zu beschichtenden Teile werden in das Einbettmaterial eingepackt und dann auf eine Temperatur von ungefähr 816 bis 1093 °C eine Zeitlang erhitzt, währenddessen das Silicium durch den Aktivator zur Oberfläche der Auftragsschicht übertragen wird, um die siliciumreiche Schicht zu bilden. Während der Einbettbehandlung diffundiert das Silicium in das Auftragsschichtmaterial, wobei eine siliciumreiche Schicht entsteht.

Eine ähnliche Technik, die aber leichter auf eine grosse Reihe von verschiedenen Deckschichten angepasst werden kann, ist die physikalische Dampfabscheidung. Dabei handelt es sich um das gleiche Verfahren, das weiter oben beim Aufbringen der Auftragsschicht beschrieben wurde.

Bei diesem Verfahren wird ein Pool aus geschmolzenem Silicium in einer Vakuumkammer bereitgestellt, und der zu beschichtende Gegenstand wird über den Siliciumpool gehalten, wobei er mit Siliciumdämpfen in Berührung kommt, die sich auf dem Gegenstand kondensieren, welcher vorzugsweise erhitzt wird. Das kondensierte Silicium diffundiert in den Gegenstand und reagiert mit dem Gegenstand, wie dies weiter oben bei der Einbettzementation beschrieben wurde.

Bei dem tatsächlich durchgeführten Siliciumdampfabscheidungsverfahren wurde festgestellt, dass ein 15 min dauerndes Halten des beschichteten Teiles des Gegenstandes über den Pool aus geschmolzenem Silicium zu einer Ablagerung von 12,7  $\mu$  Silicium führte.

Während dieser Zeit wurde die Substrattemperatur auf ungefähr 954 °C gehalten, um die Diffusion und die Haftung der Deckschicht zu fördern. Im Anschluss an die Herstellung der siliciumreichen Oberflächenschicht wurde der beschichtete Teil entweder 15 oder 30 min auf 1010 °C erhitzt, um eine weitere Diffusion des Siliciums in die Auftragsschicht zu fördern. Eine besser haftende Schicht von ungefähr 25,4  $\mu$ m Dicke wurde nach 30 min erhalten. Dies ist die bevorzugte Behandlungszeit.

Diese Dampfabscheidungstechnik könnte natürlich auch zum Aufbringen einer siliciumreichen Legierung auf die Oberfläche der vorher abgeschiedenen Auftragsschicht verwendet werden. Eine solche siliciumreiche Oberflächenlegierung sollte ungefähr 10 bis ungefähr 50% Silicium enthalten, wobei der Rest der Legierung aus Nickel, Cobalt, Eisen oder einem Gemisch davon in ähnlicher Zusammensetzung wie die darunterliegende Auftragsschicht bestehen. Auch hier wird der Nickelgehalt vorzugsweise geringgehalten, wenn hohe Gebrauchstemperaturen vorherzusehen sind.

Die Erfindung wird bei einer Betrachtung der beigefügten Figur besser verständlich. Eine Nickelsuperlegierung mit der Zusammensetzung 9% Chrom, 10% Cobalt, 2% Titan, 5% Aluminium, 0,15% Kohlenstoff, 12,5% Wolfram, 1% Niob, 0,015% Bor und 2% Hafnium wurde mit einer 132  $\mu$ m dicken Auftragsschicht aus einer Legierung der Zusammensetzung 18% Chrom, 1,25% Aluminium, 46% Nickel, 23% Cobalt und 0,5% Yttrium versehen.

Es wurde eine physikalische Dampfabscheidungstechnik zur Aufbringung von Silicium auf die Oberfläche der Auftragsschicht verwendet, um eine siliciumreiche Schicht mit einer Dicke von 25,4  $\mu$ m herzustellen. Diese ist in der Figur klar ersichtlich.

Es wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde verwendet, um die Hauptbestandteile der erhaltenen Deckschicht an verschiedenen Punkten zu analysieren. Dabei wurden die folgenden Resultate erhalten:

- eine siliciumreiche äussere Schicht: 24% Silicium, 14% Chrom, 43% Nickel, 1,9% Aluminium und 16% Cobalt;
- eine siliciumreiche Reaktionszone: 20% Silicium, 11% Chrom, 44% Nickel, 6,4% Aluminium und 18% Cobalt;
- eine an Silicium, Aluminium und Chrom angereicherte Zone: 12% Silicium, 21% Chrom, 36% Nickel, 15% Aluminium und 15% Cobalt; und
- eine Grundauftragsschicht: Silicium weniger als 0,2%, 18% Chrom, 46% Nickel, 12,5% Aluminium und 23% Cobalt.

Diese Zusammensetzungen entsprechen den in der Figur angedeuteten Punkten. Es ist ersichtlich, dass das Silicium mit zunehmender Tiefe unterhalb der Oberfläche abnimmt

und dass es Änderungen in der Zusammensetzung als Ergebnis der nach innen gerichteten Reaktion des Siliciums und der nach aussen gerichteten Reaktion der Bestandteile der Auftragsschicht gibt.

- 5 Selbstverständlich braucht nicht der gesamte Gegenstand beschichtet zu werden. Bei gewissen Anwendungen unterliegt nur ein Teil des Gegenstands dem korrosiven Angriff, weshalb nur dieser Teil beschichtet werden muss. Es können die verschiedenen bekannten Maskierungstechniken verwendet werden.

Der Teil der Deckschicht, der nicht mit Silicium angereichert ist, scheint für den Erfolg der Beschichtung wichtig zu sein. Legierungen auf der Basis von Eisen, Nickel und Cobalt, die grosse Mengen Silicium enthalten, sind spröde. Spröde Deckschichten neigen beim Gebrauch zur Rissbildung. Dabei besteht immer die Gefahr, dass die Risse in der Deckschicht sich nach innen fortsetzen und dabei einen Bruch des Substrats herbeiführen. Die verschiedenen beschriebenen siliciumfreien Deckschichten sind verhältnismässig duktil. Es wird angenommen, dass irgendwelche Risse, die in der siliciumreichen Zone ihren Ursprung haben, nur mit Schwierigkeiten durch die duktile Schicht bis zum Substrat gelangen können. Silicium ist auch für Superlegierungen auf Nickelbasis schädlich, da es die Bildung von schwachen, spröden und niedrigschmelzenden Phasen verursacht. Durch das Zwischenlegen der Auftragsschicht zwischen der siliciumreichen Zone und dem Substrat werden diese ungünstigen Wechselwirkungen zwischen der siliciumreichen Schicht und dem Substrat verringert.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

- 35 Eine Superlegierung auf Nickelbasis wurde mit einer 101,6  $\mu$ m dicken Auftragsschicht aus NiCoCrAlY-Material beschichtet, welches 15% Chrom, 25% Cobalt, 11,5% Aluminium sowie 0,7% Yttrium enthielt und im übrigen aus Nickel bestand. Es wurde die weiter oben beschriebene Elektronenstrahldampfabscheidungstechnik verwendet, um Silicium auf die Oberfläche dieser NiCoCrAlY-Auftragsschicht aufzubringen. Die Bedingungen wurden so gewählt, dass eine 25,4  $\mu$ m dicke Oberflächenschicht, die ungefähr 22% Silicium enthielt, gebildet wurde.

- 45 Eine Testprobe mit diesem Deckschichtsystem wurde bei 704–732 °C in einem Heisskorrosionstest untersucht, wobei eine Brennerreihe verwendet wurde. Es wurden Zugaben von Seesalz und SO<sub>2</sub> gemacht, um die Korrosion zu beschleunigen. Weiterhin wurden eine nicht-silicierte Superlegierungsprobe, die mit NiCoCrAlY (18% Cr, 24% Co, 14% Al, 0,2% Y, Rest Nickel) beschichtet war, und eine nicht-silicierte Superlegierungsprobe, die mit einer siliciumhaltigen NiCoCrAlY-Zusammensetzung (18% Cr, 24% Co, 10,3% Al, 0,1% Y, 2,6% Si, Rest Nickel), die 2,6% Silicium homogen dispergiert enthielt, wie es in der US-PS 4 034 142 beschrieben ist, getestet. Die Resultate waren wie folgt: Nach 470 h waren die beiden nicht-silicierten NiCoCrAlY-Proben vollständig zerstört. Der Korrosionsangriff durchdrang die gesamte Stärke von 101,6  $\mu$ m der Deckschichten und verursachte Schädigungen im Substrat. Nach 1800 h zeigte das silicierte NiCoCrAlY nur einen Angriff bis zu einer Tiefe von 12,7  $\mu$ m. Wenn man sowohl die Stärke der Korrosion als auch die betreffenden Zeiten in Rechnung stellt, dann verringerte das Silicieren die Korrosion um ungefähr 340%. Dies demonstriert klar den überraschenden und unerwarteten Vorteil der Erfindung hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber heisser Korrosion bei mittleren Temperaturen.

## Beispiel 2

Gegossene Proben aus einer Ni3OCr8Al-Legierung wurden hergestellt. Diese gegossene Ni3OCr8Al-Legierungsprobe repräsentierte die Auftragsschicht. Es lag kein Superlegierungssubstrat vor. Eine Probe wurde unter Verwendung des physikalischen Dampfabscheidungsverfahrens siliciert, um eine siliciumreiche Oberflächenschicht mit einer Dicke von 15,24–22,86 µm und einer Siliciumkonzentration von 10–16% herzustellen. Diese silicierte Probe wurde mit Hilfe einer Brennerreihe gemeinsam mit einer nicht-silicierten Probe bei 899 °C getestet. Es wurden Zugaben von Seesalz und SO<sub>2</sub> gemacht, um die Schärfe des Tests zu erhöhen. Die Resultate waren wie folgt: Nach 353 h Testzeit besass die nicht-silicierte Probe eine Korrosion bis zu einer Tiefe von 2032 µm. Die silicierte Probe zeigte nach einer Testzeit von 1521 h nur einen Angriff bis zu einer Tiefe von 17,28 µm. Wenn man die Testzeit und das Ausmass des Angriffs in Rechnung stellt, dann ist ersichtlich, dass die silicierte Oberflächenschicht unter diesen Testbedingungen 400–500mal weniger korrodiert.

## Beispiel 3

Eine Superlegierungstestprobe mit der Zusammensetzung 8% Cr, 10% Co, 1,0% Ti, 6% Al, 1% Mo, 4,3% Ta, 0,1% C, Rest Ni, wurde mit einer Auftragsschicht der Zu-

sammensetzung 15,5% Cr, 10,7% Al, 0,4% Y, Rest Co versehen. Eine andere Testprobe der gleichen Legierung wurde mit einer ähnlichen Auftragsschicht der Zusammensetzung 18% Cr, 12% Al, 0,5% Y, Rest Co versehen. Beide Auftragsschichten wurden durch eine physikalische Elektronenstrahldampfabscheidung aufgebracht.

Die zweite beschichtete Probe wurde unter Verwendung eines Einbettzementationsverfahrens siliciert. Das Einbettmaterial bestand aus 19% Si-Pulver, 1% NH<sub>4</sub>Cl, Rest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die mit einer Deckschicht versehene Probe wurde in dieses Einbettmaterial eingebettet und 6 h auf 871 °C erhitzt. Die Probe wurde dann aus der Einbettung entfernt und 4 h in einer Argonatmosphäre auf 982 °C erhitzt. Die erhaltene siliciumreiche Oberflächenschicht enthielt ungefähr 25% Si und war ungefähr 25,4 µm stark.

Diese beschichteten Proben wurden mit einer Brennerreihe, die bei 704–732 °C betrieben wurde, unter Zugabe von Seesalz und SO<sub>2</sub> zum Zwecke der Verstärkung der Korrosion untersucht. Es wurden die folgenden Resultate beobachtet: Nach 36 h zeigte die nicht-silicierte Probe einen Korrosionsangriff von 55,88 µm, während nach 599 h die silicierte Probe nur einen Angriff von 44,45 µm zeigte. Bei diesem Versuch zeigte die silicierte Oberfläche eine 20mal geringere Korrosion.

30

35

40

45

50

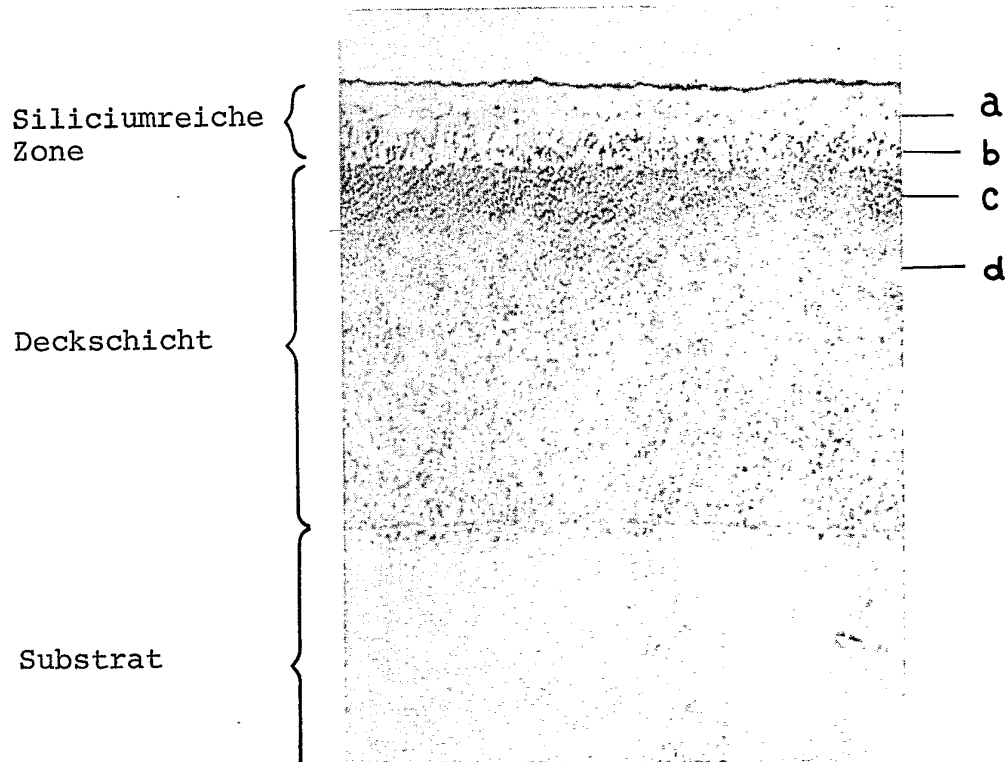
55

60

65

647 557

1 Blatt



500X