

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/27349 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C23C 30/00,
24/00

Wijnandsrade (NL). **SHEMET, Vladimir** [UA/DE];
Sandgracht 8, 52428 Jülich (DE). **SINGHEISER, Lorenz**
[DE/DE]; Klevische Strasse 16, 52428 Jülich (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03613

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Oktober 2000 (13.10.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM
JÜLICH GMBH**; Personal und Recht - Patente (PR-PT),
52425 Jülich (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): DE, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 49 541.6 14. Oktober 1999 (14.10.1999) DE

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**
[DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): **QUADAKKERS,**
Willem, J. [NL/NL]; Zinkenstraat 4 A, NL-6363 EG

(54) Title: COMPONENT COVERED WITH A LAYER AND A METHOD FOR PRODUCING A LAYER OF THIS TYPE

(54) Bezeichnung: KOMPONENTE MIT SCHICHT SOWIE HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR EINE SOLCHE SCHICHT

NI COATING Ni-Beschichtung

TiO₂/Al₂O₃

1 Oxidschicht

Legierung
ALLOY

10µm

a)

1...OXIDE LAYER

(57) Abstract: The invention relates to a component, whose surface is covered with a layer which is configured in particular, as an oxidation and/or corrosion layer. The composition of the layer corresponds to a ternary (Ti, Ag)₅Al₃O₂ or (Ti, Ag, Cr)₅Al₃O₂ phase. Components consisting of titanium, titanium alloys or also intermetallic phases, based on titanium can be advantageously covered with the inventive layer. The advantage of the inventive protective layer is its high resistance to temperature which affords increased protection against oxidation or corrosion up to 900° C.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Komponente mit einer Schicht auf der Oberfläche, die insbesondere als Oxidations-

und/oder Korrosionsschicht ausgebildet ist. Die Zusammensetzung der Schicht entspricht dabei einer ternären (Ti, Ag)₅Al₃O₂- bzw. (Ti, Ag, Cr)₅Al₃O₂-Phase. Vorteilhaft können Komponenten aus Titan, Titanlegierungen oder auch intermetallischen Phasen auf Basis von Titan mit der erfindungsgemässen Schicht belegt werden. Der Vorteil der erfindungsgemässen Schutzschicht liegt in ihrer hohen Temperaturbeständigkeit, die einen verbesserten Oxidations- bzw. Korrosionsschutz bis zu 900 °C ermöglicht.

WO 01/27349 A2

B e s c h r e i b u n g

Komponente mit Schicht sowie
Herstellungsverfahren für eine solche Schicht

Die Erfindung betrifft eine Komponente mit einer Schicht, insbesondere Komponenten aus Titan, einer Titanlegierung oder einer intermetallischen Phase auf Basis von Titan. Ferner betrifft die Erfindung ein Ver-
fahren zur Herstellung einer solchen Schicht.

Titan, Titanlegierungen und intermetallische Phasen auf Titanbasis zeichnen sich durch eine hohe mechanische Festigkeit bei gleichzeitig geringer Dichte aus. Somit
finden diese Komponenten vielfach Anwendung als Kon-
struktionswerkstoff für Bauteile, bei denen ein gerin-
ges Gewicht und/oder eine hohe dichtespezifische
Festigkeit erforderlich ist. Hierbei sind insbesondere
Komponenten im Flugzeug- und Triebwerksbau, rotierende
Teile in stationären Gasturbinen sowie bewegende Teile,
wie z. B Ventile, in Verbrennungsmotoren zu nennen. Im
Vergleich zum wichtigsten metallischen Leichtbauwerk-
stoff Aluminium zeichnen sich Titan, Titanlegierungen
und intermetallische Phasen auf Titanbasis durch eine
wesentlich höhere Festigkeit bei hohen Temperaturen
aus. Hierdurch kommen diese Materialien, abhängig von
der jeweiligen Legierungszusammensetzung, als Konstruk-
tionswerkstoffe für Bauteile mit Betriebstemperaturen
bis zu etwa 800° C in Frage, während die Anwendung von
Aluminium und Aluminiumlegierungen auf Betriebstempera-
turen unterhalb etwa 400° C begrenzt ist.

Ein wesentlicher Nachteil von Titan, Titanlegierungen und intermetallischen Phasen auf Titanbasis beim Hochtemperatureinsatz ist deren mangelhafte Oxidationsbeständigkeit. Die Komponenten bilden im Kontakt mit Sauerstoff bereits bei relativ niedrigen Temperaturen schnellwachsende Deckschichten auf TiO_2 -Basis, wodurch die Einsatztemperatur von Titan auf etwa 500°C , die von Titanlegierungen auf etwa 550°C und die von den meisten intermetallischen Phasen auf Titanbasis (abgesehen von einigen Titansiliziden) auf 600 bis 650°C begrenzt ist. Durch legierungstechnische Maßnahmen läßt sich die Oxidationsbeständigkeit zwar geringfügig verbessern, jedoch werden hierdurch die mechanischen Eigenschaften derart beeinträchtigt, daß die oxidationsverbessernden Maßnahmen kaum zu einer Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten der genannten Komponenten führt.

Schutzschichten zur Vermeidung der oxidationsbedingten Schädigung von Komponenten aus den genannten Werkstoffgruppen sind nur sehr bedingt einsetzbar. Konventionelle Schichtsysteme auf der Basis NiCoCrAl zeichnen sich durch eine mangelhafte Kompatibilität mit Titan, Titanlegierungen und intermetallischen Phasen auf Titanbasis aus. Dies ist auf die Unterschiede im thermischen Ausdehnungsverhalten, zum anderen auf die Bildung spröder Phasen, bedingt durch Diffusionsvorgänge an der Grenzfläche Grundwerkstoff/Schutzschicht, zurückzuführen.

30

Sprödphasenbildung ist auch der Grund dafür, daß konventionelle Alitierschichten zum Oxidationsschutz der

5 genannten Komponenten im Allgemeinen nicht geeignet sind. Kommerzielle Systeme, die auf Chromoxiddeckschichten basieren, kommen als Schutzschicht grundsätzlich nicht in Frage, da Titanoxide thermodynamisch stabiler sind als Chromoxid.

10 Aufgabe der Erfindung ist es, eine Komponente mit einer Schicht auf der Komponentenoberfläche zu schaffen, wobei die Schicht im Temperaturbereich von 500 bis 100° C einen guten Oxidations- bzw. Korrosionsschutz für die Komponente bildet. Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Schicht auf einer Komponentenoberfläche zu schaffen.

15 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Komponente mit einer Schicht gemäß Hauptanspruch 1 sowie ein Verfahren gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind den rückbezogenen Ansprüchen zu entnehmen.

20 Die erfindungsgemäße Schicht für eine Komponente ist eine Legierung auf Basis von $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$. Sie weist geringe Mengen an Silber im Bereich von 0,5 bis 10 At-%, insbesondere im Bereich von 2 bis 5 At-% auf, welches zum Teil das Ti ersetzt. Die Schicht basiert somit auf
25 einer $(\text{Ti},\text{Ag})_5\text{Al}_3\text{O}_2$ -Legierung, wobei der Ersatz von Titan durch Silber nicht zwingend stöchiometrisch erfolgt. Der Sauerstoffanteil in dieser Phase kann, abhängig vom vorliegenden Sauerstoffpartialdruck zwischen 10 und 22 At-% variieren.

30 Besonders geeignet als Komponenten sind Werkstoffe aus Titan, einer Titanlegierung oder einer intermetalli-

schen Phase auf Basis von Titan, da hier die physikalische und chemische Kompatibilität zwischen Werkstoff und Schutzschicht sehr hoch sind. Es sind aber auch ganz allgemein Stähle als Komponenten denkbar.

5 Die erfindungsgemäße Schicht auf der Oberfläche einer Komponente bildet im Temperaturbereich von 500 bis 1000° C in Kontakt mit Sauerstoff eine langsam wachsende Deckschicht auf Al_2O_3 -Basis aus, und bewirkt somit einen effektiven Oxidations- bzw. Korrosionsschutz für die Komponente. Die nahezu gasdichte Al_2O_3 -Deckschicht verhindert eine weitere Diffusion von Metall- oder Sauerstoffionen in die Schicht und/oder die Komponente. Im Gegensatz zu anderen Ti-haltigen Schutzschichten, bei denen es sowohl in Luft als auch
10 in stickstoffhaltiger Umgebung häufig zu Umwandlungen in Ti_3Al kommt (siehe N. Zheng et al., Scripta Metallurgica et Materialia, Vpl. 33(1), 1995, Seiten 47-53), ist die erfindungsgemäße Schicht mit Silber besonders langzeitstabil.

20 Im Rahmen der Erfindung hat sich herausgestellt, daß Chrom die Oxidationsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Schicht gemäß Anspruch 1 bis 4 vorteilhaft weiter verbessert. Erfindungsgemäß weist daher die Schicht gemäß Anspruch 5 nahezu eine Zusammensetzung auf Basis einer $(\text{Ti}, \text{Ag}, \text{Cr})_5\text{Al}_3\text{O}_2$ -Legierung auf. Das heißt, daß in einer ternären Ti-Al-Oxid-Verbindung das Titan nicht nur teilweise durch Ag sondern auch noch teilweise durch Chrom ersetzt wird.

25
30 Gemäß Anspruch 6 liegen die Chromgehalte in der Schicht dabei im Bereich von 0,5 bis 15 At-%, insbesondere aber im Bereich von 5-10 At-%.

Diese Chromzusätze beeinflussen die Oxidationsraten positiv und führen so zu einer nochmals verbesserten Schutzschicht.

5 Bei den Angaben der Legierungszusammensetzung für die Schicht sind typische Legierungszusätze nicht mit berücksichtigt. Legierungszusätze sind unter anderem Nb, Ta, Cr, Mn oder Silizium. Diese Elemente können mit Gehalten im Bereich von jeweils 1 bis 3 At-% vorliegen.

10

Die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schicht werden anhand von Ausführungsbeispielen und Figuren verdeutlicht. Die genannte Schicht gemäß Anspruch 1 bis 4 kann beispielsweise auf die drei
15 folgenden Arten hergestellt werden (die zu schützende Komponente, die aus Titan, aus einer Titanlegierung oder aus einer intermetallischen Phase auf Titanbasis besteht oder eine andere Komponente wird dabei als "Grundwerkstoff" bezeichnet).

20 Für die Herstellung einer Schicht gemäß den Ansprüchen 5 und 6 würden analog entsprechend zusätzlich chromhaltige Materialien verwendet.

Prinzipiell sind die schon bekannten Verfahren, wie Laserlegieren, Plasmaspritzen, Sputtern dazu geeignet,
25 die erfindungsgemäßen Schichten auf die entsprechenden Komponenten aufzubringen, ebenso wie das PVD-Verfahren (plasma-vapor-deposition).

1) Pulvermetallurgische Methode

Eine Mischung aus Ti- und TiO₂-Pulver (Verhältnis etwa 7/3) wird bei einer Temperatur von 1400 - 1600° C (bevorzugt 1550° C) für 1 - 100 h (bevorzugt 4 h) unter
5 Vakuum ($1 \cdot 10^{-4}$ bar) gesintert. Das erhaltene sauerstoffhaltige Pulver wird anschließend mit Al und Ag in einem Verhältnis, das so gewählt wird, daß die Endzusammensetzung der ternären Phase Ti₅Al₃O₂ entspricht, gemischt, mit der Einschränkung, daß ein Teil
10 des Titans entsprechend obigen Konzentrationsangaben (0,5 - 10 At-%, bevorzugt 2 - 5 At-%), durch Ag ersetzt wird. Damit entsteht eine Phase entsprechend (Ti,Ag)₅Al₃O₂, wobei das Silber das Titan nicht zwingend stöchiometrisch ersetzt. Eine typische Zusammensetzung
15 der so hergestellten Schutzschicht wäre somit auch Ti_{4,8}Ag_{0,3}Al_{2,9}O₂.

Aus der erhaltenen Pulvermischung kann mittels herkömmlicher Beschichtungsverfahren, die bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken arbeiten (z. B. Vakuum-Plasma-
20 spritzen), auf den zu schützenden Grundwerkstoff eine Schicht von typischerweise 5 bis 500 µm aufgebracht werden. Die eingestellte Schichtdicke ist abhängig von den vorgesehenen Betriebsbedingungen: hohe Temperaturen (800 - 850° C) und/oder lange Betriebszeiten werden
25 eine Dicke Schutzschicht (z. B. 200 µm) erfordern, während für niedrigere Temperaturen (700 - 750° C) dünnere Schichten (z. B. 10 µm) ausreichen.

2) Legierungstechnische Methode

30 Es wird eine Titanlegierung mit 40 - 60 At-% Al, vor-
teilhaft 48 - 55 At-%, und 0,5 - 10 At-% Ag,

insbesondere 1 - 3 At-%, mittels konventioneller schmelzmetallurgischer Verfahren hergestellt. Eine typische optimale Zusammensetzung wäre somit 50 At-% Al, 2 At-% Ag und 48 At-% Ti.

- 5 Das Titan kann gegebenenfalls teilweise durch Legierungszusätze, die üblicherweise in intermetallischen Phasen auf TiAl-Basis vorhanden sind, wie z. B. Nb, Ta, Cr, Mn oder Silizium ersetzt werden. Der typische Gehalt dieser Elemente liegt dann bei ca. 1 - 3 At-%, wenn sie zur Festigkeitssteigerung zulegiert werden.
- 10

Diese Legierung kann anschließend folgendermaßen auf den Grundwerkstoff in Form einer Schicht von typischerweise 5 - 500 µm abgeschieden werden:

- Physikalische und/oder chemische Dampfphasenabscheidung (bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck), z. B. Kathodenzerstäuben,
- 15 Verdüsung der Legierung zu einem Pulvergemisch mit nachfolgender Aufbringung auf den Grundwerkstoff durch Plasmaspritzen bei niedrigen Sauerstoffdrücken (z. B. Vakuum-Plasmaspritzen).
- 20

- Die derartig aufgebrachte Schicht aus Ti-Al-Ag-Legierung wird bei Betriebstemperaturen von z. B. 500 - 900° C durch Al-Verarmung an der Oberfläche automatisch die Ag-haltige ternäre Phase $Ti_5Al_3O_2$, entsprechend der unter 1) beschriebenen Zusammensetzung, ausbilden. Somit wird dann während des Hochtemperatureinsatzes auf dieser Oberfläche die gewünschte schützende Deckschicht auf Al_2O_3 -Basis entstehen.
- 25

3) Oberflächenanreicherung

Für den Fall, daß der Grundwerkstoff eine Ti-Legierung bzw. eine intermetallische Phase aus Ti-Basis aufweist, die bereits hohe Al-Gehalte enthält (etwa
5 40 - 60 At-%), kann die neue Schutzschicht durch Anreicherung der Grundwerkstoffoberfläche mit Ag erzeugt werden. Hierzu wird eine Silberschicht (2 - 20 μm Dicke) mittels konventioneller Verfahren auf den Grundwerkstoff abgeschieden. Anschließend wird die Komponente in sauerstoffarmer Umgebung (Schutzgas oder Vakuum) bei einer Temperatur zwischen 700 und 880° C für
10 1 bis 24 h wärmebehandelt. Hierdurch diffundiert das Ag in die Grundwerkstoffoberfläche hinein, und beim anschließenden Hochtemperatureinsatz der Komponente in sauerstoffhaltiger Betriebsatmosphäre bildet sich an
15 der Oberfläche der Komponente automatisch die gewünschte Ag-haltige ternäre Phase auf der Basis $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$ aus, auf der anschließend die schützende Al_2O_3 -Schicht entsteht.

20 Langzeitversuche haben gezeigt, daß die erfindungsgemäße Schicht bei Temperaturen von 800° C über 6000 h stabil blieb. Die Oxidationsrate der erfindungsgemäßen Schicht ist dabei sehr gering. Beispielsweise ist sie
25 bei 800° C geringer als $1 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$. Vorteilhaft ist sie bei diesen Temperaturen sogar geringer als $1 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \text{ s}$.

Figur 1: Typische Werte für Oxidationsraten der erfindungsgemäßen Schutzschicht auf Basis der Ag-haltigen ternären Phase $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$ während der
30 Auslagerung in Luft bei 800° C in Vergleich zu Werten für Titan, für intermetallische Phasen

vom Typ α_2 -Ti₃Al und für intermetallische Phasen vom Typ γ -TiAl.

Figur 2: Metallographische Querschnitte zum Vergleich der Dicke oxidischer Deckschichten auf verschiedenen Materialien nach Auslagerung an Luft bei 800° C.

5

a) Typischer Grundwerkstoff γ -TiAl nach 100 h Auslagerung.

10

b) Die neue Schutzschicht auf Basis der Ag-haltigen ternären Phase Ti₅Al₃O₂ nach 1000 h Auslagerung.

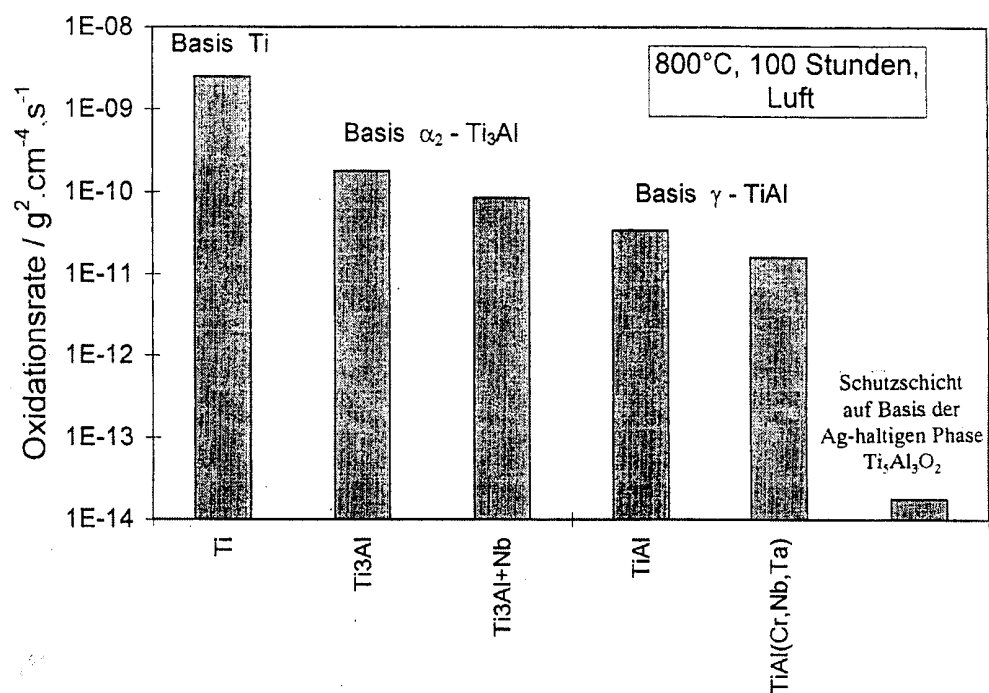
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Komponente mit einer auf der Komponentenoberfläche befindlichen Schicht,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Zusammensetzung der Schicht nahezu einer
ternären Phase auf Basis einer (Ti,Ag)₅Al₃O₂-Legierung entspricht.
5
2. Komponente nach vorhergehendem Anspruch,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Schicht einen Silbergehalt von 0,5 - 10 At-% aufweist, insbesondere von 2 - 5 At-%.
3. Komponente nach einem der vorhergehenden Ansprüche
15 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schicht eine Dicke von 5 µm bis 500 µm aufweist.
- 20 4. Komponente nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Komponente als Material Titan, eine Titanlegierung oder eine intermetallische Phase auf
Titanbasis aufweist.
25
5. Komponente nach einem der vorhergehenden Ansprüche
1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Zusammensetzung der Schicht nahezu einer ternären Phase auf Basis einer (Ti,Ag,Cr)₅Al₃O₂-Legierung entspricht.

6. Komponente nach vorhergehendem Anspruch,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Schicht einen Chromgehalt von 0,5 - 15 At-%
aufweist, insbesondere von 5 - 10 At-%.
- 5
7. Verfahren zur Herstellung einer Schicht auf der
Oberfläche einer Komponente nach einem der vorher-
gehenden Ansprüche 1 bis 4,
mit dem Schritt
- 10
- eine Mischung aus Ti, Al und Ag wird derart auf
die Oberfläche der Komponente aufgebracht, daß
die Endzusammensetzung der einer ternären
 $\text{Ti}_5\text{Al}_3\text{O}_2$ -Phase entspricht, wobei Titan teilweise
durch Ag ersetzt wird.
- 15
8. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, wobei zu-
nächst eine Mischung aus Ti und TiO_2 Pulver herge-
stellt, gesintert und falls notwendig erneut pulve-
risiert wird, und das so erhaltene Pulver mit Al
- 20
- und Ag gemischt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 5,
mit den Schritten
- 25
- eine Silber aufweisende Titan/Aluminiumlegierung
mit 40 - 60 At-% Al, insbesondere mit
48 - 55 At-% Al und 0,5 - 10 At-% Ag,
insbesondere mit 1 - 3 At-% Ag, wird herge-
stellt;
 - die Legierung wird zur Bildung der Schicht auf
- 30
- die Oberfläche der Komponente aufgebracht.

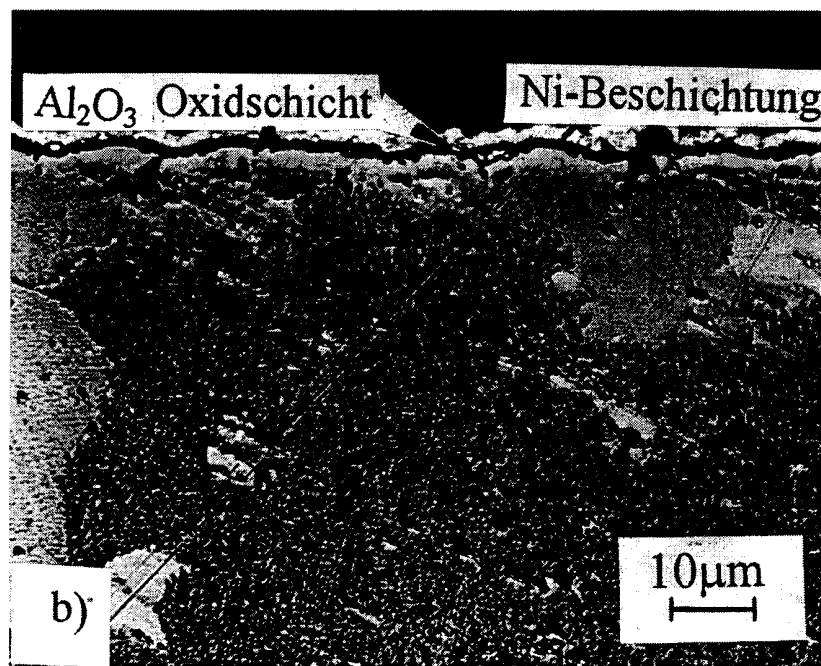
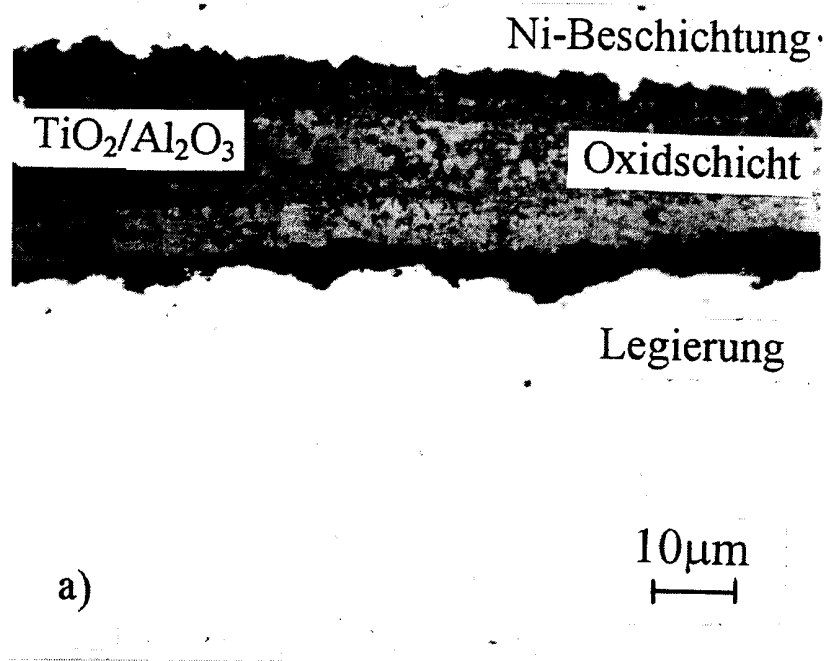
10. Verfahren zur Herstellung einer Schicht auf der Oberfläche einer Komponente nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
mit den Schritten
- 5 - eine Silberschicht wird auf die Komponente, die aus einer Titanlegierung oder aus einer intermetallischen Phase auf Titanbasis besteht, und dessen Al-Gehalt zwischen 40 und 60 At-% Al beträgt, aufgebracht;
- 10 - die Komponente mit der Silberschicht wird unter Schutzgas oder Vakuum auf Temperaturen oberhalb von 700° C erwärmt.
11. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch,
15 dadurch gekennzeichnet,
daß die aufgebrachte Silberschicht eine Dicke von 2 bis 20 µm aufweist.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 8
20 oder 9, bei dem die Komponente mit der aufgetragenen Silberschicht für einen Zeitraum von 1 - 24 h wärmebehandelt wird.

1/2



Figur 1

2/2



Figur 2