(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 06 220 T2** 2005.11.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 272 301 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 06 220.5**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/40245**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 925 118.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/072455**
(86) PCT-Anmeldetag: **02.03.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **04.10.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.11.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B22F 1/00**
C22C 1/04, C23C 4/08, C23C 4/12, C22C 32/00

(30) Unionspriorität:
535178 **27.03.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL

(73) Patentinhaber:
Sulzer Metco (US) Inc., Westbury, N.Y., US

(74) Vertreter:
Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336 München

(72) Erfinder:
RUSSO, Lysa, Hauppauge, US; DORFMAN, R., Mitchell, Smithtown, US; LAPIERRE, Kerry, Troy, US

(54) Bezeichnung: **SUPERLEGIERUNG-HVOF-PULVER MIT VERBESSERTER HOCHTEMPERATUROXIDATION, KORROSION UND KRIECHWIDERSTAND**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf auf ein thermisches Hochgeschwindigkeitsflammspritz (HVOF) Superlegierungs (McrAlY-X) Spritzspulver.

Hintergrund zur Erfindung

[0002] Bekannte MCrAlY Zusammensetzungen waren meistens als Guss Metalle für Hochtemperaturanwendungen (850 – 1100°C) für Komponenten von Schaufeln oder Turbinenschaufeln von Flugzeug oder landgestützten Turbinen vorgesehen. MCrAlY Legierungen werden gewöhnlich wegen ihrer Fähigkeit zur Bildung von Sinteroxiden bei diesen erhöhten Temperaturen verwendet, die entweder Aluminium oder Chrom basiert sind und als Schutzschichten in Hochtemperatur Oxidations- und Korrosionsumgebungen wirken. Die Haftfähigkeit und Stabilisierung dieser Sintermaterialien ist unmittelbar mit der Lebensdauer dieser Legierungen verbunden. Sinterschichten, die schlechte Integrität und „flake off" zeigen bewirken eine kontinuierliche Diffusion von Schlüsselelementen nach aussen, wodurch ungeschützte Bereiche mit neuen Oxiden besetzt werden. Dieser Prozess kann die Legierungen in Bezug auf ihre kritischen Elemente abreichern und dabei ihre Hochtemperatur Effektivität herabsetzen.

[0003] Daher ist es eine Hauptaufgabe der Erfindung ein HFOV Pulver zur Verfügung zu stellen, das einen verbesserte Hochtemperaturoxidations, Korrosions und / oder Kriech Widerstand zeigt.

Zusammenfassung der Erfindung

[0004] Die zuvor genannten und weitere Aufgaben der vorliegenden Erfindung gemäss Anspruch 1 werden, zumindest teilweise, durch Gas zertstäubte MCrAlY-X Legierungs Zusammensetzungen bestehend aus einem Metall, M, aus Nickel, Kobalt, und / oder Eisen, Chrom mit Anteilen zwischen 20–35 wt%, Aluminium zwischen 5–15 wt%, Yttrium Anteilen grösser als 1wt% und bis zu 6wt% und einem reaktiven Element, X, das Hafnium, Rhenium, Lanthan, und/oder Tantal mit Anteilen zwischen 2–10 wt% gelöst.

[0005] Die Zusammensetzungen sind dahingehend einzigartig, dass sie als Überzug-Beschichtungen und mit einem HVOF Verfahren aufgebracht werden. Die Chemie dieser Legierungen wurde insbesondere zur Kompensation für relativ tiefe Temperaturen in Sauerstoffreichen Umgebungen einer HVOF Verbrennungsflamme bereitgestellt.

[0006] Es hat sich gezeigt, dass die Hinzufügung eines reaktiven Elements zu einer MCrAlY Zusammensetzung die Verbindung zwischen der oxidischen Schutzhaut verbessert, die Verformbarkeit der Haut erhöht, die mechanischen Unterschiede zwischen der keramischen Oxidhaut und der metallischen Basislegierung ausgleicht, und den Skalenwachstums Mechanismus durch Kontrolle des Diffusionsprozesses modifiziert.

[0007] Die Rolle des Yttriums in der Zusammensetzung besteht darin, die Haftung der schützenden Oxidschicht an die darunterliegende Struktur zu unterstützen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass herkömmliche Yttrium Mengen (1 wt% oder weniger) unzureichend sind, wenn sie mit HVOF Verfahren aufgebracht werden. Das ist auf die Oxidbildung des Yttriums zurückzuführen, das verschiedene Phasen von Yttriumoxid bildet, die weniger vorteilhaft für den oxidischen Adhäsionsprozess sind. Um das zu kompensieren, umfasst die vorliegende Erfindung eine neue Familie von MCrAlY Zusammensetzungen, die einen höheren Anteil an Yttrium (grösser als 1wt% und bis zu 6 wt%, bevorzugt zwischen 1.5 wt% bis 5.5 wt%) im Pulver enthalten. Dieser erhöhte Yttrium Gehalt in Verbindung mit dem Hinzufügen eines reaktiven Elements, erzeugt einen Überzug der besser geeignet ist Oxidations- und Korrosionsumgebungen bei hoher Temperatur zu widerstehen wobei die Ausbildung und das Haftvermögen der schützenden Oxidhaut verbessert wird.

[0008] Zur Erzielung optimaler Ergebnisse muss die MCrAlY Beschichtung mit einer „kühlen" HVOF Flamme gespritzt werden, um die Bildung interner Oxide zu minimieren. Dieser begrenzte Wärmeinhalt der Flamme minimiert ebenfalls die Effektivität der Anlagerung hoch schmelzender Materialien wie Keramiken. Es hat sich gezeigt, dass, wenn die keramischen Partikel mit metallischen Legierungen, die einen tieferen Schmelzpunkt haben, umgeben werden, ein höherer Grad an Keramiken in der Beschichtung eingeschlossen werden kann. Diese diskreten keramischen Partikel innerhalb der Beschichtung helfen das Kornwachstum innerhalb der Legierung bei hohen Temperaturen zu verhindern. Diese Beschränkung verbessert dann wieder den Kriechwiderstand des Materials.

[0009] Daher ist in einer ersten Familie von erfindungsgemässen Pulvern einer MCrAlY-X Zusammensetzung speziell für den HVOF Beschichtungsprozess entwickelt worden. Der Yttrium Gehalt wurde auf mehr als 1 wt% und bis zu 6 wt% erhöht, um die Oxidation, die während der Beschichtung stattfindet, zu kompensieren. Die Komponente des reaktiven Elements X ist beigemischt, um die Bildung und Haftung der schützenden Oxidhaut zu verbessern. Diese verbesserte Haftung führt zu einem erhöhten Oxidations- und Korrosionsschutz des Überzugs.

[0010] Die vorliegende Erfindung umfasst weiterhin eine zweite Familie von HVOF MCrAlY-X Materialien, die eine Mischung von (1) MCrAlY-X und (2) MCrAlY und Keramik ist, die entwickelt wurde um einen verbesserten Kriechwiderstand im Vergleich zu herkömmlichen Legierungszusammensetzungen zu zeigen. Diese Klasse von Legierungen enthält eine agglomerierte (Sprüh getrocknete) zweite Komponente bestehend aus MCrAlY + Keramic (d.h. Aluminiumoxid, Yttriumoxid, Granat, etc.). Somit profitiert diese Klasse, zusätzlich zu den Vorteilen der verbesserten Oxidhaut Eigenschaften von der MCrAlY-X Komponente, von dem verbesserten Kriechwiderstand, der aus der Hinzufügung der agglomerierten Keramik Komponente resultiert. Die agglomerierte zweite Komponente ist in der Mischung in einer Menge von 30–50% Gewichtsprozent der gesamten Zusammensetzung vorhanden. Die insgesamte Menge an Keramik in der Pulvermasse beträgt zwischen 3–15% Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 4.5 – 7.5 wt%. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird ein agglomeriertes Pulver mit 15 wt% Al_2O_3 und 85% CoNiCrAlY mit MCrAlY-X Pulvern gemischt. Es sei nochmals betont, dass diese Klasse von Materialien einzigartig in Bezug darauf ist, dass die Hinzufügung einer zweiten Komponente, die eine Agglomeration aus einer Keramik und einem Metall ist, die Vorteile der Charakteristikder HVOF Flamme ausnutzt.

[0011] Im Folgenden sind Beispiele von drei neuen MCrAlY Pulver gemäss der vorliegenden Erfindung gezeigt:

	AE 7855	***AE 7856***	***AE 7857***
Chemische Analyse	Gewichts-%		
Al	11	12	11
B	0.29	-	-
C	0.02	0.01	0.01
Co	19	36.3	22
Cr	28	21	20
Ni	29	25	37
Re	3	2	-
Si	0.03	-	-
Ta	5	-	5
Y	4	4	4

	AE 7855	*AE 7856*	*AE 7857*
T.A.O.	<0.3	<0.4	<0.2
O_2	0.03	0.03	0.03
N_2	0.00	0.00	0.00
Partikel Grösse, microns			
-15 µm	5	2	2
Sieb Analyse			
+270 Mesh	0	0	0
+325 Mesh	4	5	5
-325 +15 µm	91	93	94

[0012] Während die Erfindung oben detailliert mit Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, versteht der Fachmann, dass verschiedene Abweichungen und Modifikationen ebenfalls unter den Schutzbereich der nachfolgenden Patentansprüche fallen. Daher ist der Schutzbereich nur durch die nachfolgenden Patentansprüche abgegrenzt.

Patentansprüche

1. Pulver zum Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, umfassend: eine Superlegierung mit der Formel

M-Cr-Al-Y-X

wobei M zumindest ein Metall ist, das aus der Gruppe entnommen ist, die aus Nickel, Kobalt und Eisen besteht; Chrom in Mengen von 20–35 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist; und Aluminium in Mengen von 5–15 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist;
und X zumindest ein reaktives Element enthält, das aus der Gruppe entnommen ist, die aus Hafnium, Rhenium, Lanthan und Tantal besteht, wobei zumindest eines der reaktiven Elemente in Mengen von 2–10 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist; wobei Silizium mit höchstens 0.03 Gewichts-% vorhanden ist; und Yttrium in Mengen von mehr als 4 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung und bis zu 6 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist.

2. Pulver nach Anspruch 1, das ferner eine Agglomeration aus einer Superlegierung mit der Formel M'-Cr-Al-Y und einer Keramik umfasst, wobei M' zumindest ein Metall ist, das aus der Gruppe entnommen ist, die aus Nickel, Kobalt und Eisen besteht.

3. Pulver nach Anspruch 2, wobei die Keramik aus der Gruppe entnommen ist, die aus Aluminiumoxid, Yttriumoxid und Granat besteht.

4. Pulver nach Anspruch 2, wobei die Keramik in einem Bereich von 3 bis 15 Gewichts-%, vorzugsweise von 4.5 bis 7.5 Gewichts-% der Agglomeration vorhanden ist.

5. Pulver nach Anspruch 2, wobei die Keramik in Mengen von 3–15 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist.

6. Pulver nach Anspruch 2, wobei die Keramik in Mengen von 4.5–7.5 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist

7. Pulver nach Anspruch 2, wobei die Agglomeration inMengen von 30–50 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen