

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90109913.5**

51 Int. Cl.⁵: **C22C 32/00, C23C 30/00**

22 Anmeldetag: **24.05.90**

30 Priorität: **06.06.89 DE 3918380**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.12.90 Patentblatt 90/50

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **Hermann C. Starck Berlin GmbH &
Co. KG**
Eschenallee 36
D-1000 Berlin 19(DE)

72 Erfinder: **Lugscheider, Erich, Prof., Dr.**
Steppenallee 201
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Eschnauer, Heinz, Prof, Dr.**
Gelnhäuser Strasse 15
D-6463 Freigericht 1(DE)
Erfinder: **Wilden, Johannes, Dr.**
Eckenerstrasse 51
D-5100 Aachen(DE)
Erfinder: **Büche, Frank, Dipl.-Phys**
Unter dem Dorf 64
D-7880 Bad Säckingen(DE)
Erfinder: **Meinhardt, Helmut, Dr.**
Lauberstrasse 21
D-7886 Murg-Hänner(DE)

74 Vertreter: **Steiling, Lothar, Dr. et al**
c/o Bayer AG Konzernverwaltung RP Patente
Konzern
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

54 **Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung.**

57 Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen korrosions- und verschleißbeständigen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff auf Basis einer Legierung des Typs MCrAlY als Matrixmetall mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselemente in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, ein Verfahren zur Herstellung dieses Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffes sowie dessen Verwendung.

EP 0 401 611 A1

Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen korrosions- und verschleißbeständigen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff auf Basis einer Legierung des Typs MCrAlY als Matrixmetall mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselemente in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, ein Verfahren zur Herstellung dieses Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffes sowie dessen Verwendung.

In vielen modernen Industrieanlagen, wie z.B. bei der Energiegewinnung, der Müllverbrennung oder Kohlevergasung, müssen Anlagen-Bauteile gegen Hochtemperaturkorrosion und Verschleiß beständig sein oder durch geeignete Überzüge weitgehend davor geschützt werden.

Aus dem Bereich des Gasturbinenbaus, insbesondere der Flugtriebwerke, ist der Einsatz von Werkstoffen mit der allgemeinen Bezeichnung MCrAlY-Legierungen bekannt, wobei M ein Metall aus der Gruppe Eisen, Kobalt und Nickel oder Kombinationen dieser Elemente darstellt. Werkstoffe dieser Art sind beschrieben in den US-A-3 874 901, US-A-53 928 026, US-A-3 542 530 und US-A-3 754 903. Die Weiterentwicklung der MCrAlY-Legierungen mit dem Ziel, die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen, hat zu Edelmetallhaltigen Legierungstypen geführt. So wird in der US-A-3 918 139 eine MCrAlY-Legierung mit 3 bis 12 Gew.-% Platin oder Rhodium beschrieben. Platin-haltige Überzugslegierungen auf NiCrAl-Basis haben in der Vergangenheit in vielen Fällen hervorragende Korrosionsbeständigkeit bewiesen.

Zur Verbesserung des Verschleißverhaltens der MCrAlY-Werkstoffe können gemäß den US-A-3 879 831 und US-A-4 124 737 den Basislegierungen unter anderem Hartstoffe wie Oxide und Nitride zugesetzt werden. Darüber hinaus ist aus der US-A-4 275 124 bekannt, das Verschleißverhalten von MCrAlY-Legierungen durch in - situ - gebildete Carbide oder durch zulegierte Carbide zu erhöhen.

In der US-A-4 275 090 ist Chromcarbid, Cr_3C_2 , als Zusatz genannt. Außerdem ist aus den US-A-4 117 179 und US-A-4 124 137 der Zusatz von TaC zu Ni-Cr- und Co-Cr-Werkstoffen zwar bekannt, der Einfluß von Tantal auf das Oxidations-Korrosionsverhalten wird aber vorwiegend als negativ beschrieben.

Die in die MCrAlY-Matrix eingelagerten Carbide reagieren aufgrund physikalischer und chemischer Eigenschaften dieses Verbundsystems unter den auftretenden Betriebstemperaturen mehr oder weniger stark in der Matrix. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu und Carbide der 6. Nebengruppe (z.B. Cr_3C_2) werden bei gleicher Temperatur schneller abgebaut als die der 4. Nebengruppe (z.B. TiC, NbC). Da der Wir-

kungsgrad vieler bei hohen Temperaturen arbeitenden Anlagen durch Temperatursteigerung weiter erhöht werden kann, sind jedoch hochtemperaturstabile korrosions- und verschleißbeständige Werkstoffe erforderlich.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die Hochtemperatur-Stabilität der Verbundwerkstoffe aus MCrAlY-Matrix und Hartstoffen zu verbessern, um die Nachteile der bekannten Werkstoff-Kombinationen zu überwinden. Demgemäß sollen also temperaturstabile korrosions- und verschleißbeständige Legierungen zur Verfügung gestellt werden, die bei Temperaturen von 600 bis 1100 °C einsetzbar sind.

Es wurde nun gefunden, daß diese Bedingungen erfüllt werden durch einen MCrAl(Y)-Werkstoff (mit oder ohne Yttrium-Anteil), der neben Platin oder Rhodium Carbide der 4. und/oder 5. und/oder 6. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält. Es hat sich gezeigt, daß diese zusätzlichen Legierungs-Elemente die Abbau-Reaktionen der Carbide mit der Matrix stark verringern, so daß in die Matrix eingelagerte Carbidpartikel ihre verschleißhemmende Wirkung länger aufrechterhalten. Der Einsatz von Mischcarbiden ist ebenfalls möglich.

Die vom Platin zusätzlich ausgehende positive Wirkung in diesem Zusammenhang ist bekanntermaßen eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens durch verbesserte Oxidhaftung auf der Oberfläche. Der Platingehalt der MCrAlY-Matrix kann bis zu 15 Gew.-% betragen, der Carbidgehalt zwischen 0,01 und 75 Gew.-% variieren.

Gegenstand dieser Erfindung ist somit ein Korrosions- und verschleißbeständiger Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff auf Basis einer Legierung des Typs MCrAlY als Matrixmetall mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselemente in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, wobei in das Matrixmetall Hartstoffpartikel in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben in Mengen von 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff, eingelagert sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Carbid-Partikelgröße unter 50 µm. Die enthaltenen Carbid-Partikel sind kompakt. Entsprechende Matrixlegierungen des Typs MCrAlY mit Platin- und/oder Rhodiumzusätzen in Pulverform als Matrixwerkstoffe für Verbundwerkstoffe mit eindispersierten Hartstoffpulvern waren bislang noch nicht bekannt geworden.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Ver-

fahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe. Die erfindungsgemäßen MCrAlY-Hartstoff-Legierungen können bevorzugt durch Suspensionsverdüsen, mechanisches Legieren oder Mischen von Verbundpulver aus MCrAlY, Platin und/oder Rhodium und Hartstoffen wie Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben hergestellt werden, die 5 bis 15 Gew.-% Platin und/oder Rhodium und 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, Metallecarbidgehalt enthalten, erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe zur Herstellung von Oberflächenschutzschichten. Hierbei erfolgt die Verarbeitung der Pulver zu den Oberflächenschutzschichten bevorzugt durch Auftragsschweiß- oder thermische Spritzverfahren wie Plasmaspritzen, Pulverplasma-Auftragsschweißen, Hochgeschwindigkeitsflamspritzen oder Laser-Beschichten.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe zur Herstellung von Kompaktbauteilen, die durch Kompaktieren der pulverförmigen Ausgangsstoffe zu Bauteilrohlingen oder Bauteilen erhalten werden. Durch Kompaktierverfahren wie Sintern, heißisostatisches Pressen oder Spritzguß ist die Herstellung hochtemperaturbeständiger, abriebfester Bauteile möglich.

Sehr dichte, gut haftende Verbundschichten wurden durch Vakuumplasmaspritzen hergestellt. Sie sind auf Korrosionsbeständigkeit und Haftfestigkeit durch zyklisches Aufheizen auf 900 °C und Abkühlen auf 200 °C getestet worden. Der Aufheiz-, Temper- und Abkühlzyklus dauerte 80 Minuten. Als Grundwerkstoff wurde eine Nickelbasis-Superlegierung verwendet.

Nach 1000 Testzyklen (1333 Stunden) waren keine Anzeichen für einen Ausfall der Schichten - Durchbrüche oder Abplatzungen - zu erkennen.

Ein Vergleich zwischen platinfreier und platinhaltiger, mit Carbiden durchsetzter Matrix zeigt, daß der diffusionsbedingte Austausch zwischen Carbidge- und Matrixelementen bei Anwesenheit von Platin langsamer abläuft.

Durch Pulverplasmaauftragsschweißen und Plasmaspritzen wurden Schichten mit unterschiedlichen Gehalten an Hartstoffen hergestellt und damit das Abrasions-Verschleißverhalten gegen SiC-Scheiben der Körnung 600 als Gegenkörper ermittelt. Alle Matrix-Hartstoff-Kombinationen zeigten dabei ein ähnliches gegenüber der Hartstofffreien Matrix-Schicht verbessertes Verhalten. Die Zugabe von 75 Vol.-% Hartstoff bewirkt unabhängig von der Hartstoffart eine deutliche Verminderung der Verschleißrate. Je nach Hartstoffart beträgt der

Verschleiß nur noch 55 bis 70% der Verschleißrate der reinen Matrix-Legierung.

MCrAlY-Platin-Hartstoff-Verbundpulver sind durch heißisostatisches Pressen (HIP) zu Kompaktkörpern verarbeitet worden. Die Auswertung von Verschleißuntersuchungen bestätigt die mit Hilfe der Schutzschicht gewonnenen Ergebnisse.

10 Ansprüche

1. Korrosions- und verschleißbeständiger Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff auf Basis einer Legierung des Typs MCrAlY als Matrixmetall mit Platin und/oder Rhodium als Legierungselemente in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, daß in das Matrixmetall Hartstoffpartikel in Form von Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben in Mengen von 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf den Hochtemperatur-Verbund-Werkstoff, eingelagert sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß durch Suspensionsverdüsen, mechanisches Legieren oder Mischen von Verbundpulver aus MCrAlY, Platin und/oder Rhodium und Hartstoffen wie Carbiden der Elemente Vanadium, Niob, Tantal, Titan, Zirkon, Hafnium, Chrom, Molybdän und/oder Wolfram und/oder Mischungen derselben hergestellt werden, die 5 bis 15 Gew.-% Platin und/oder Rhodium und 0,01 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 75 Gew.-%, Metallecarbidgehalt enthalten.

3. Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Oberflächenschutzschichten, die durch Auftragsschweiß- oder thermische Spritzverfahren wie Plasmaspritzen, Pulverplasma-Auftragsschweißen, Hochgeschwindigkeitsflamspritzen oder Laser-Beschichten erhalten werden.

4. Verwendung der Hochtemperatur-Verbund-Werkstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Kompaktbauteilen, die durch Kompaktieren der pulverförmigen Ausgangsstoffe zu Bauteilrohlingen oder Bauteilen erhalten werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 9913

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	GB-A-1 500 780 (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) * Anspruch 1 * ---	1	C 22 C 32/00 C 23 C 30/00
A	GB-A-2 006 274 (UNITED TECHNOLOGIES CORP.) * Ansprüche 1,6 * ---	1	
D,A	US-A-4 275 124 (C.C. McCOMAS et al.) * Beispiel 1 * ---	1	
A	WO-A-8 201 897 (CASTOLIN S.A.) * Anspruch 1 * -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5) C 22 C C 23 C
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17-08-1990	Prüfer GREGG N.R.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	