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

(10) **DE 697 32 466 T2** 2005.06.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 837 153 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 466.4**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 307 980.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **09.10.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.04.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.02.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C23C 10/04**
C23C 10/48

(30) Unionspriorität:
733590 **18.10.1996** **US**

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

(73) Patentinhaber:
United Technologies Corp., Hartford, Conn., US

(74) Vertreter:
Klunker, Schmitt-Nilson, Hirsch, 80797 München

(72) Erfinder:
Olson, Walter E., Vernon, Connecticut 06066, US; Pietruska, Norman, Durham, Connecticut 06422, US; Draghi, Peter Jon, Simsbury, Connecticut 06070, US

(54) Bezeichnung: **Lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft allgemein Aluminid-Beschichtungen und insbesondere Aluminid-Beschichtungen, die gegen oxidativen Abbau und Wärmeermüdungsriss beständig sind.

[0002] Von Aluminid-Beschichtungen ist bekannt, dass sie Gegenstände aus Superlegierung wie Laufschaufeln und Leitschaufeln, die in Gasturbinenmaschinen verwendet werden, mit Oxidations- und Korrosionsschutz ausstatten. Derartige Beschichtungen sind in der Gasturbinenmaschinen-Industrie beliebt, weil sie wirtschaftlich sind und der Maschine wenig Gewicht hinzu fügen.

[0003] Aluminid-Beschichtungen können durch ein Packverfahren, bei dem ein Pulvergemisch, das ein inertes Material, eine Aluminiumquelle und einen Halogenid-Aktivator enthält, verwendet wird, gebildet werden. Die zu beschichtende Superlegierung wird in einen Beschichtungskasten eingesetzt und mit dem Pulvergemisch oder Pack bedeckt. Der Beschichtungskasten wird dann in einen Reaktor gebracht. Dann wird ein reduzierendes oder inertes Gas durch den Reaktor geströmt. Während des Beschichtungsverfahrens reagiert der Halogenid-Aktivator mit der Aluminiumquelle und erzeugt einen Aluminiumhalogenid-Dampf, der über die Oberfläche des Gegenstands aus Superlegierung zirkuliert. Bei der Berührung mit der Oberfläche des Gegenstands aus Superlegierung zersetzt sich der Dampf und scheidet Aluminium auf der Superlegierungs-Oberfläche ab, wodurch das Halogenid freigesetzt wird und die Aluminiumquelle berührt, um die chemische Reaktion fortzusetzen. Das abgeschiedene Aluminium vereinigt sich dann mit Nickel aus der Superlegierungs-Oberfläche, wodurch auf dem Gegenstand aus Superlegierung eine Aluminium-reiche Oberflächenschicht oder Beschichtung gebildet wird. Die Verwendung dieses Packverfahrens ist vorteilhaft, wenn es erwünscht ist, die gesamte Oberfläche eines Gegenstands aus Superlegierung zu beschichten. Es ist jedoch schwierig, ausgewählte Teilbereiche des Gegenstands ohne Einsatz ausgefeilter Maskierungstechniken zu beschichten.

[0004] Eine andere bekannte Technik zur Bildung einer Aluminium-reichen Oberflächenschicht auf einem Gegenstand aus Superlegierung ist ein Dampfphasen-Aluminidierungsverfahren. Allgemein wird bei diesem Verfahren der Gegenstand aus Superlegierung in kontaktfreier Beziehung zu dem oben beschriebenen Pulvergemisch aufgehängt, im Gegensatz zu einem Eingebettetsein in dem Pulvergemisch. Mit einigen Dampfphasen-Aluminidierungsverfahren sind jedoch Probleme verbunden. Zum Beispiel kann die Bildung unerwünschter Oxide in der Beschichtung selbst und auf der Ausgangssubstrat-Oberfläche angetroffen werden. Diese Oxide sind unerwünscht, weil sie die Beschichtungseigenschaften verschlechtern können.

[0005] Das US-Patent Nr. 3 102 044 von Joseph beschreibt ein anderes Verfahren zur Bildung einer Aluminium-reichen Oberflächenschicht auf einem Gegenstand aus Superlegierung. Bei diesem Verfahren wird eine Aluminium-reiche Aufschlämmung auf die Superlegierungs-Oberfläche aufgebracht und wärmebehandelt, um darauf eine schützende Aluminid-Beschichtung zu bilden. Obwohl derartige Techniken mit Aluminium-reicher Aufschlämmung bei der Erzeugung einer schützenden Aluminid-Beschichtung auf der Oberfläche des Gegenstands aus Superlegierung erfolgreich sein können, ist es sehr arbeitsintensiv und zeitaufwändig, einen ganzen Gegenstand aus Superlegierung in dieser Weise zu beschichten. Das Erzielen einer Einheitlichkeit der Beschichtung von einer Stelle an der Oberfläche des Gegenstands zu einer anderen kann schwierig sein. Außerdem muss man, selbst wenn es gewünscht ist, nur einen Teilbereich des Gegenstands beschichten, wie einen kleinen Bereich, der während des Maschinenbetriebs beschädigt wurde oder während der Handhabung beim Herstellungsverfahren beschädigt wurde, vorsichtig sein, dass die Aufschlämmung nur auf die Bereiche aufgebracht wird, die beschichtet werden müssen. Daher können ausgefeilte Maskierungstechniken erforderlich sein.

[0006] Das US-Patent Nr. 5 334 417 von Rafferty et al. beschreibt noch ein anderes Verfahren zur Erzeugung einer Aluminid-Beschichtung. Speziell offenbaren Rafferty et al. ein Verfahren zur Bildung einer Pulverzementierungs-Beschichtung auf einer Metalloberfläche mittels eines Beschichtungsbands. Das Band enthält elementares Metall, einen Füllstoff, eine Halogen-Trägerzusammensetzung und ein Bindemittelmaterial, insbesondere fibrilliertes Polytetrafluorethylen. Gemäß Rafferty et al. werden die Bestandteile zu einem verformbaren Band geformt und auf die gewünschte Größe geschnitten. Zur Bildung der Packzementierungs-Beschichtung wird das Band auf der Oberfläche des Teils angebracht, das in einen Ofen gebracht wird und für 0,5 bis etwa 3 h, wobei die typische Zeit etwa 1,5 h beträgt, auf eine Temperatur von etwa 1250°F (677°C) bis 1350°F (732°C) erhitzt wird. Das Verfahren bewirkt, dass eine chemische Reaktion stattfindet, in der die Fluorid- oder Chlorid-Verbindung gespalten wird unter Bildung von Halogenidionen, die unter Bildung der Metallhalogenid-Verbindung mit den Metall-(oder Metalllegierungs-)Atomen reagieren. Wenn das Metallhalogenid die Basismetalloberfläche berührt, wird das Metall in der Metallhalogenid-Verbindung zu elementarem Metall reduziert, das mit dem Basismetall eine Legierung bilden kann. Genauer reagieren Metallionen wie Aluminium, Vanadium oder Chrom mit dem Nickel, Eisen oder Kobalt des Basismetalls unter Bildung der Aluminid- oder Nickel-Vanadium- oder Nickel-Chrom-Zusam-

mensetzung.

[0007] Obwohl Rafferty et al. das Bedürfnis nach einem effizienten Weg, ausgewählte Teilbereiche von Gasturbinenmaschinen-Bauteilen zu beschichten, anzusprechen scheinen, scheint die oben beschriebene, sich ergebende Beschichtung nicht eine vollständig diffundierte Beschichtung zu sein. So ist sie spröde und kann von dem Bauteil entfernt werden, beispielsweise während der Handhabung oder während des Maschinenbetriebs.

[0008] Eine nach innen diffundierende Aluminid-Beschichtung mit hoher Aktivität ist in US-A-4 004 047 beschrieben. Die Beschichtung kann als Teil eines Packbeschichtungs-Verfahrens oder als eine örtlich begrenzte Reparatur gebildet werden, indem die Aluminiumquelle als ein Band aufgebracht wird. GB-A-1427286 beschreibt die Bildung einer Aluminid-Beschichtung unter Verwendung fein zerteilter Teilchen aus Aluminium und hoher Temperaturen, um Al in die Oberfläche eines metallischen Gegenstands zu diffundieren. US-A-3 544 348 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Pack-Gemisch einer Aluminiumverbindung mit hoher Aktivität bei einer ersten Temperatur verwendet wird, um auf der Oberfläche eines metallischen Gegenstands eine nach innen diffundierende Aluminid-Beschichtung zu bilden. Das Pack-Gemisch wird dann entfernt, und der Gegenstand wird bei einer höheren Temperatur erhitzt. Bei entfernter treibender Kraft der hohen Aluminiumaktivität diffundiert Nickel aus dem Substrat, um unter der Schicht aus Ni_2Al_3, die während des Packbeschichtungs-Verfahrens gebildet wurde, NiAl zu bilden. Ein Artikel mit dem Titel "High temperature instability of pack aluminide coatings on IN738LC" aus Proceedings Conference High Temperatures Alloys For Gas Turbines, Liege, Belgien, 4.–6. Oktober 1982, Hrsg. Leidel, Dordrecht, NL, Seite 249260, XP002050200, beschreibt die Wirkungen der Überhitzungsbehandlung handelsüblicher Packaluminid-Beschichtungen mit niedriger und hoher Aktivität.

[0009] Trotz der Fortschritte, die auf dem Gebiet der Aluminidierung gemacht wurden, fahren Wissenschaftler und Ingenieure unter der Anleitung des Anmelders in ihren Anstrengungen, Aluminid-Beschichtungen zu entwickeln, fort. Derartige Beschichtungen müssen eine hervorragende Beständigkeit gegen Oxidation und gegen Korrosionsangriff haben und müssen insbesondere beständig sein gegen Wärmeermüdungsriss sowie wirtschaftlich und leicht aufzubringen, insbesondere auf ausgewählte Teilbereiche von Gasturbinenmaschinen-Bauteilen. Die Erfindung ist ein Ergebnis derartigen Bemühens.

[0010] Erfindungsgemäß werden eine lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität und Verfahren zur Herstellung einer derartigen Beschichtung offenbart. Ein Schlüsselmerkmal der Erfindung ist, dass die sich ergebende Beschichtung eine Diffusionsaluminid-Beschichtungsmikrostruktur vom Außentyp hat, was zu den wünschenswerten Eigenschaften einer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sowie Beständigkeit gegen Wärmeermüdungsriss führt.

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität auf einem metallischen Gegenstand auf Nickelbasis bereit, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:

a. Anbringen eines Beschichtungsmaterials, das sich in der Form eines Bands befindet, auf einem Teilbereich des Gegenstands, wobei das Beschichtungsmaterial ein Bindemittel, einen Halogenid-Aktivator, eine Aluminiumquelle, wobei elementares Aluminium und Aluminium-Silicium ausgeschlossen sind, und ein inertes Keramikmaterial aufweist; dann

b. Anbringen eines Folienmaterials aus Nickel oder rostfreiem Stahl über dem Beschichtungsmaterial, um das Beschichtungsmaterial an Ort und Stelle zu halten, so dass das Band nicht vor Vollendung des nachfolgenden Wärmebehandlungsprozesses entfernt wird; und dann

c. Erhitzen des Beschichtungsmaterials, des Folienmaterials und des Gegenstands in einer inerten Atmosphäre für zwischen 4 und 7 h bei zwischen 1800°F (982°C) und 2050°F (1121°C), wobei die Temperatur und die Aluminiumaktivität dergestalt sind, dass eine lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität erzeugt wird, die eine Außendiffusionsaluminid-Beschichtungsmikrostruktur besitzt, die gekennzeichnet ist durch zwei verschiedene Bereiche, einen inneren Diffusionsbereich und einen äußeren Bereich, der im wesentlichen aus zwischen 20 bis 28 Gew.-% Aluminium enthaltendem NiAl besteht.

[0012] Die vorliegende Erfindung stellt auch ein Band und eine Folie zur Herstellung einer solchen lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität auf einem ausgewählten Teilbereich eines metallischen Gegenstands auf Nickelbasis bereit, wobei das Band im wesentlichen aus zwischen 1 Gew.-% und 15 Gew.-% eines polymeren Bindemittels, zwischen 0,25 Gew.-% und 5 Gew.-% Aluminiumtrifluorid, zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-% einer Aluminiumquelle, wobei elementares Aluminium und Aluminium-Silicium ausgeschlossen sind, die mit dem Halogenid-Aktivator reagiert, und zwischen 30 Gew.-% und 90 Gew.-% eines inerten Keramik-Füllstoffmaterials aus Aluminiumoxid besteht, und wobei die Folie eine Folie aus Nickel oder aus rostfreiem Stahl ist zum Halten des Bands an Ort und Stelle auf dem Gegenstand während des Erhitzens, so dass das Band nicht vor Vollendung des Hitzesbehandlungsprozesses zur Herstellung der lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität entfernt

wird. Das Beschichtungsmaterial und der Gegenstand werden in einer inerten Atmosphäre für zwischen etwa 4 und etwa 7 h bei zwischen etwa 1800°F (982°C) und etwa 2050°F (1121°C) erhitzt, um eine lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität zu erzeugen, die eine Außendiffusionsaluminid-Beschichtungsmikrostruktur besitzt, die gekennzeichnet ist durch zwei verschiedene Bereiche, einen inneren Diffusionsbereich und einen äußeren Bereich, der im wesentlichen aus zwischen etwa 20 bis 28 Gew.-% Aluminium enthaltendem NiAl besteht.

[0013] Gemäß dieser Erfindung hergestellte Beschichtungen haben eine hervorragende Beständigkeit gegen Wärmeermüdungsriss sowie eine hervorragende Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Daher besitzt die Erfindung eine große Brauchbarkeit in der Gasturbinenmaschinen-Industrie.

[0014] Bestimmte bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nun lediglich beispielhaft und unter Bezugnahme auf die begleitenden Figuren beschrieben, in denen:

[0015] Fig. 1 eine Mikrofotografie einer nach außen diffundierenden Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität, die gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurde, ist; und

[0016] Fig. 2 eine Mikrofotografie einer nach innen diffundierenden Aluminid-Beschichtung mit hoher Aktivität des Stands der Technik ist.

[0017] Eine nach außen diffundierende lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität gemäß der vorliegenden Erfindung ist besonders geeignet für die aggressive Umgebung einer Gasturbinenmaschine. Nach außen diffundierende Aluminid-Beschichtungen können gebildet werden, wenn die Parameter der Beschichtungs-Aufbringung (hauptsächlich Temperatur und Aluminiumaktivität) dergestalt sind, dass die Diffusion von Aluminium in das Substrat und die Diffusion der Substratelemente nach außen in Richtung der Substratoberfläche gefördert werden. Mit lokalisiert ist hierin gemeint, dass das Beschichtungsmaterial auf ausgewählte Teilbereiche eines Substrats in der Form eines Beschichtungsbands aufgebracht wird.

[0018] Ein Schlüsselmerkmal der Erfindung ist, dass die sich nach der Wärmebehandlung ergebende Beschichtung eine Beschichtungsmikrostruktur vom Außendiffusionsaluminid-Typ, die durch zwei verschiedene Bereiche gekennzeichnet ist, hat, was zu den wünschenswerten Eigenschaften der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau sowie der Beständigkeit gegen Wärmeermüdungsriss führt.

[0019] Gemäß bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kann ein Band zur lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität auf verschiedene metallische Substrate aufgebracht werden. Es ist jedoch besonders geeignet für Gegenstände aus Superlegierung auf Nickelbasis wie Gasturbinen-Laufschaufeln und -Leitschaufeln.

[0020] Die Oberfläche des Gegenstands sollte vor der Aufbringung des Beschichtungsbands vorteilhafterweise gereinigt werden. Zur Reinigung der Oberfläche des Gegenstands kann beispielsweise konventionelles Sandstrahlen mit Aluminiumoxid verwendet werden.

[0021] Das Band für lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität enthält ein Bindemittel, einen Halogenid-Aktivator, eine Aluminiumverbindung, wobei Aluminium-Silicium ausgeschlossen ist, Rest ein inertes Keramik-Füllstoffmaterial. Jeder Bestandteil des bevorzugten Beschichtungsbands wird nun detailliert beschrieben.

[0022] Das Bindemittel dient zur Verfestigung des Beschichtungsbands und kann allgemein irgendein Material sein, das in der Lage ist, die Beschichtungs-Bestandteile zusammenzuhalten, ohne die Eigenschaften des Beschichtungsbands nachteilig zu beeinflussen oder die Eigenschaften des Gegenstands aus Superlegierung nachteilig zu beeinflussen. Das Bindemittel muss jedoch in der Lage sein, während der Wärmebehandlung zu verdampfen, ohne einen unerwünschten Rückstand zurückzulassen. Zu geeigneten Bindemitteln können Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Urethan, Acrylharze und Gemische davon gehören. Bevorzugt ist das Bindemittel ein Polymer mit hohem Molekulargewicht, Polytetrafluorethylen, das von Du Pont, Wilmington, DE als Teflon® 6C verkauft wird. Die Menge an verwendetem Bindemittel kann im Bereich von zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 15 Gew.-% und bevorzugt zwischen etwa 6 Gew.-% und etwa 9 Gew.-% liegen.

[0023] Zusätzlich zu dem Bindemittel wird ein Halogenid-Aktivator verwendet. Der Halogenid-Aktivator dient als Transportmittel oder Träger von Aluminium zur Oberfläche des zu beschichtenden Gegenstands. Der Halogenid-Aktivator kann irgendeine aus einer Anzahl von Halogenid-Verbindungen sein, wozu beispielsweise Aluminiumtrifluorid, Natriumfluorid, Lithiumfluorid, Ammoniumfluorid, Ammoniumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbromid und Gemische davon gehören. Bevorzugt ist der Halogenid-Aktivator zwischen etwa 0,25 Gew.-% und etwa 5 Gew.-% Aluminiumtrifluorid und am meisten bevorzugt etwa 1 Gew.-% pulverförmiges Aluminiumtrifluorid.

[0024] Zusätzlich zu dem Bindemittel und dem Halogenid-Aktivator ist auch eine Aluminiumquelle als ein Beschichtungs-Bestandteil enthalten. Die Aluminiumquelle kann irgendeine Anzahl geeigneter Alu-

miniumverbindungen mit hohem Schmelzpunkt, die während der nachfolgenden Beschichtungsdiffusions-Wärmebehandlung nicht schmelzen, sein. Beispielsweise können Kobalt-Aluminium, Chrom-Aluminium, Eisen-Aluminium und Gemische davon verwendet werden. Bevorzugt wird eine Aluminiumverbindung, zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 50 Gew.-%, verwendet, und am meisten bevorzugt werden etwa 30 Gew.-% Chrom-Aluminium (–48M./+325M.) verwendet. Elementares Aluminium oder Aluminium-Silicium sollten jedoch nicht als die Aluminiumquelle verwendet werden, weil derartige Aluminiumquellen nicht zu der gewünschten nach außen diffundierenden Zwei-Bereichs-Mikrostruktur mit niedriger Aktivität führen.

[0025] Zusätzlich zu dem Bindemittel, Halogenid-Aktivator und der Aluminiumquelle umfasst die Erfindung auch ein inertes Keramik-Füllstoffmaterial. Das inerte Keramik-Füllstoffmaterial kann irgendein solches Material sein, das in der Lage ist, die Bestandteile davon abzuhalten, während des Verfahrens zusammenzusintern. Calciniertes Aluminiumoxid (–120M./+325M.) ist das bevorzugte Füllstoffmaterial. Allgemein können zwischen etwa 30 Gew.-% und 90 Gew.-% Aluminiumoxid verwendet werden. Bevorzugt werden etwa 69 Gew.-% Aluminiumoxid verwendet.

[0026] Ein Inhibitor wie Chrom, Kobalt, Nickel, Titan und Gemische davon kann ebenfalls als ein Bestandteil verwendet werden, wenn es erforderlich ist, um die Aktivität der sich ergebenden Beschichtung zu senken. Der Inhibitor wirkt als ein "Fänger von Aluminium" oder anderer Ort, an dem das Aluminium abgeschieden werden kann, wodurch die Menge an auf dem Superlegierungs-Substrat abgeschiedenen Aluminium verringert und verlangsamt wird. Es können zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% Inhibitor verwendet werden. Bevorzugt werden als der Inhibitor zwischen etwa 5 Gew.-% und etwa 10 Gew.-% Chrom (–325M.) verwendet, wenn es erforderlich ist, um die Aktivität der sich ergebenden Beschichtung zu erniedrigen und die gewünschte Zwei-Bereichs-Mikrostruktur zu erzielen. Zur Bestimmung der Mikrostruktur können konventionelle metallurgische Analysetechniken verwendet werden.

[0027] Die obigen Bestandteile werden vereinigt, um ein Band zu bilden. Die Formung der Bestandteile in Bandform ist konventionell und umfasst Herstellungstechniken, die in dem US-Patent Nr. 5 334 417 offenbart sind.

[0028] Allgemein werden die Bestandteile zusammengemischt. Das sich ergebende Gemisch wird dann entnommen und zu der gewünschten Banddicke gewalzt. Die Dicke des Bands liegt bevorzugt zwischen etwa 0,015 Inch (0,038 cm) und etwa 0,090 Inch (0,229 cm) und am meisten bevorzugt zwischen etwa 0,030 Inch (0,076 cm) und etwa 0,060 Inch (0,152 cm).

[0029] Das Band wird auf die gewünschte Form und Größe geschnitten, die von der Größe des Bereichs, der beschichtet werden muss, abhängt. Das Band wird dann in mindestens einer Schicht auf den Gegenstand aufgebracht. Es können jedoch mehrere Schichten verwendet werden, abhängig von der gewünschten Dicke der sich ergebenden Beschichtung.

[0030] Bevorzugt wird das Band unter Verwendung eines geeigneten Klebstoffs auf den Gegenstand aufgebracht. Der Klebstoff ist konventionell und kann irgendein Klebstoff sein, der in der Lage ist, das Band an den Gegenstand anzukleben, beispielsweise haben wir konventionellen Schulkleber von Elmer verwendet. Zu anderen geeigneten Klebstoffen können Nicrobraz®-Produkte gehören wie Nicrobraz 300 und Nicrobraz Cement S von Wall Colmonoy Corp., Madison Heights, MI. Der Klebstoff darf jedoch das Beschichtungsverfahren nicht nachteilig beeinflussen und muss in der Lage sein, während der nachfolgenden Wärmebehandlung zu verdampfen, ohne irgendeinen schädlichen Rückstand zurückzulassen. Bevorzugt wird das Band mit an der Rückseite des Bands haftendem Klebstoff hergestellt, so dass ein Abziehstreifen verwendet werden kann, um den Klebstoff an der Rückseite des Bands zur Befestigung an dem Gegenstand zu exponieren.

[0031] Wie oben angegeben, wird der zum Festmachen des Bands an dem Gegenstand verwendete Klebstoff während des nachfolgenden Wärmebehandlungsverfahrens sauber verdampfen. Als ein Ergebnis sollten, wenn es gewünscht ist, einen Bereich wie beispielsweise einen Unterseiten-, Seiten- oder Spitzen-Teilbereich eines Gegenstands zu beschichten, zusätzliche Schritte verwendet werden, um sicherzustellen, dass das Beschichtungsband nicht vor Vollendung des Wärmebehandlungsverfahrens entfernt wird.

[0032] Wir haben einen neuen Weg gefunden, das Band an dem Gegenstand festzumachen, selbst nachdem der Klebstoff verdampft. Der Weg umfasst das Umwickeln des Bands (das an dem Gegenstand mit Klebstoff festgemacht ist) und ihm unmittelbar benachbarter Bereiche des Gegenstands mit einer Nickelfolie. Bevorzugt wird Nickelfolie verwendet, jedoch zu anderen geeigneten Materialien für die Umwicklung kann rostfreier Stahl gehören.

[0033] Die Nickelfolie ist konventionell und ist bevorzugt zwischen etwa 0,001 Inch (0,025 mm) und 0,002 Inch (0,051 mm) dick. Die Größe der verwendeten Nickelfolie hängt ab von der Größe des Bereichs, der ein Beschichten nötig hat. Bevorzugt besitzt die Nickelfolie auch einen an ihrer Rückseite haftenden Klebstoff wie oben für das Beschichtungsband be-

schrieben. Dies ist für die effektive Verwendung der Nickelfolie bevorzugt, aber nicht erforderlich. Zu einer geeigneten Nickelfolie gehört diejenige, die von Teledyne-Rodney Metals unter dem Namen Adhesive-Backed Nickel 200 Foil verkauft wird.

[0034] Wie oben angegeben, wird die Folie um das Band und die ihm unmittelbar benachbarten Bereiche des Gegenstands gewickelt. Ein derartiges Überlappen stellt sicher, dass die Folie selbst bei Temperaturen, bei denen der Klebstoff verdampft, richtig festgemacht bleibt.

[0035] Ein Vorteil der Verwendung der Nickelfolie umfasst die Fähigkeit, das Band während des Wärmebehandlungsverfahrens effektiv an Ort und Stelle zu halten. Diese Ausführungsform ist besonders vorteilhaft zum Beschichten der Unterseite einer Turbinenschaufel-Plattform oder beider Seiten einer Turbinenschaufel gleichzeitig. Dieser Weg ist eine neue, kosteneffektive und zeiteffektive Art sicherzustellen, dass das Beschichtungsband während des nachfolgenden Wärmebehandlungsverfahrens festgemacht bleibt. Außerdem werden während des nachfolgenden Wärmebehandlungsverfahrens Beschichtungsdämpfe erzeugt. Die Verwendung dieser Folien-Umwicklung hält die Beschichtungsdämpfe zurück, und dadurch verhindert sie eine mögliche Luftverschmutzung sowie ein Beschichten an unerwünschten Stellen.

[0036] Nachdem das Beschichtungsband an einem Teilbereich des Gegenstands aus Superlegierung, der ein Beschichten nötig hat, angebracht oder festgemacht ist, wird der Gegenstand dann in einen Reaktor gebracht und in trockenem Argon oder Wasserstoff für 4 bis 7 h bei näherungsweise 1800°F (982°C) bis etwa 2050°F (1121°C), und bevorzugt für 4 bis 7 h bei näherungsweise 1950°F (1066°C) bis etwa 2000°F (1093°C), behandelt.

[0037] Während dieses Prozesses diffundiert (im Falle der Anbringung an einem Gegenstand aus Superlegierung auf Nickelbasis) das Nickel aus der Superlegierung auf Nickelbasis langsam von der Superlegierung nach außen zur Oberfläche des Gegenstands, um sich mit Aluminium zu vereinigen, wodurch eine Schicht aus im wesentlichen reinem NiAl aufgebaut wird. Die sich ergebende Beschichtung ist eine zwischen etwa 0,001 Inch (0,025 mm) und etwa 0,003 Inch (0,076 mm) dicke, nach außen diffundierende Aluminid-Beschichtung mit zwei Bereichen. Die Beschichtung weist einen Diffusionsbereich auf mit einer Dicke, die näherungsweise die Hälfte der Beschichtungsdicke beträgt.

[0038] Jegliche vorhandene Nickelfolie wird entfernt, und dann kann nach dem Wärmebehandlungsverfahren ein leichter Reinigungsvorgang mit einer harten Bürste oder einem oberflächlich schleifenden Sandstrahl durchgeführt werden, um irgendwelchen verbleibenden Rückstand um den beschichteten Bereich herum zu entfernen.

[0039] Die sich ergebende lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität der Erfindung hat eine größere Wärmeermüdungs-Beständigkeit als die einer nach innen diffundierenden lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit hoher Aktivität. Eine nach innen diffundierende Aluminid-Beschichtung mit hoher Aktivität ist gekennzeichnet durch eine Mikrostruktur mit drei Bereichen (Ausscheidungsbereich, phasenreiner Bereich und Diffusionsbereich) mit beträchtlicher Phasenausscheidung in dem NiAl-reichen äußeren Bereich im Falle eines Substrats auf Nickelbasis. Die hohe Aluminium-Aktivität dieser Beschichtung bewirkt eine rasche Diffusion von Aluminium in das Substrat, was zu einem hohen Aluminiumgehalt in dem äußeren Ausscheidungsbereich führt. Der Aluminiumgehalt in diesem äußeren Bereich ist hoch genug, so dass jene Elemente, die vorher mit dem Substrat auf Nickelbasis legiert waren, nicht länger in der Lage sind, in Lösung zu bleiben, wodurch intermetallische Teilchen gebildet werden. Während diese Arten von Beschichtungen eine gute Beständigkeit gegen Oxidation haben, sind sie verglichen mit Aluminid-Beschichtungen vom Außentyp erheblich dicker und haben eine geringere Duktilität und eine geringere Wärmeermüdungs-Beständigkeit.

[0040] Folglich ist die Erfindung für bestimmte Anwendungen wie die Verringerung der Neigung zur Rissbildung in Gegenständen aus Superlegierung von Gasturbinenmaschinen viel wünschenswerter als nach innen diffundierende Aluminid-Beschichtungen mit hoher Aktivität.

[0041] Die vorliegende Erfindung kann mittels eines Beispiels, das beispielhaft statt beschränkend gedacht ist, weitergehend verstanden werden.

BEISPIEL

[0042] Eine nach außen diffundierende lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität wurde folgendermaßen hergestellt: Zuerst wurden 65,1 Gew.-% Aluminiumoxid, 28,2 Gew.-% Chrom-Aluminium, 0,9 Gew.-% Aluminiumtrifluorid und 5,7 Gew.-% Polytetrafluorethylen miteinander vermischt und zu Bandform verarbeitet. Die Dicke des Bands war 0,030 Inch (0,076 cm).

[0043] Das Band wurde auf die gewünschte Form und Größe geschnitten und unter der Plattform einer Hochdruckturbinenschaufel, hergestellt aus einem Einkristall-Superlegierungsmaterial auf Nickelbasis, das als PWA 1484 bekannt ist, angebracht. Konventioneller Kleber von Elmer wurde verwendet, um das Band an dem Substrat aus Superlegierung festzumachen. Die Schaufel wurde in einer Argonatmosphäre

6,5 h lang bei 1975°F (1079°C) wärmebehandelt.

[0044] Fig. 1 zeigt die Mikrostruktur der sich ergebenden nach außen diffundierenden Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität, die näherungsweise 0,0015 Inch (0,038 mm) dick ist und einen inneren Diffusionsbereich enthält, der näherungsweise die Hälfte der Breite der Beschichtung hat. Der äußere Bereich aus im wesentlichen reinem NiAl enthält zwischen etwa 20 bis 28 Gew.-% Aluminium.

[0045] Im Vergleich dazu zeigt Fig. 2 die Mikrostruktur einer auf einem Substrat auf Nickelbasis abgeschiedenen, nach innen diffundierenden Aluminid-Beschichtung des Stands der Technik. Wie man in Fig. 2 sieht, ist die sich ergebende Beschichtung gekennzeichnet durch eine Mikrostruktur mit 3 Bereichen (Ausscheidungsbereich, phasenreiner Bereich und Diffusionsbereich) mit beträchtlicher Phasenausscheidung in dem NiAl-reichen äußeren Bereich.

[0046] Die nach außen diffundierenden, lokalisierten Aluminid-Beschichtungen mit niedriger Aktivität der Erfindung haben eine hervorragende Beständigkeit gegen Wärmeermüdungsriss sowie eine hervorragende Beständigkeit gegen oxidativen Abbau. Diese Beschichtungen können viel dünner angebracht werden als nach innen diffundierende lokalisierte Aluminid-Beschichtungen mit hoher Aktivität. Die Erfindung hat auch eine größere Wärmeermüdungs-Beständigkeit als diejenige einer nach innen diffundierenden lokalisierten Aluminid-Beschichtung hoher Aktivität. Daher ist die Erfindung für bestimmte Anwendungen wie die Verringerung der Neigung zur Rissbildung in Gegenständen aus Superlegierung von Gasturbinenmaschinen sehr viel wünschenswerter.

[0047] Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, dass sie zum Reparieren von Teilbereichen eines Gasturbinenmaschinen-Bauteils, das während der Handhabung oder während ausgedehnter Maschinennutzung beschädigt wurde, verwendet werden kann. Beispielsweise kann die Erfindung. zum Reparieren von Gasturbinen-Schaufelspitzen verwendet werden.

[0048] Noch ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, dass die gewünschte Mikrostruktur mit zwei Bereichen mit einer einschrittigen Wärmebehandlung erzielt werden kann. Dies ist ein signifikanter Vorteil hinsichtlich Kosten und Zeit.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität auf einem metallischen Gegenstand auf Nickelbasis, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:
a. Anbringen eines Beschichtungsmaterials, das sich in Form eines Bands befindet, auf einem Teilbereich des Gegenstands, wobei das Beschichtungsmaterial ein Bindemittel, einen Halogenid-Aktivator, eine Aluminiumquelle, wobei elementares Aluminium und Aluminium-Silicium ausgeschlossen sind, und ein inertes Keramikmaterial aufweist; dann
b. Anbringen eines Folienmaterials aus Nickel oder rostfreiem Stahl über dem Beschichtungsmaterial, um das Beschichtungsmaterial an Ort und Stelle zu halten, so dass das Band nicht vor Vollendung des nachfolgenden Wärmebehandlungsprozesses entfernt wird; und dann
c. Erhitzen des Beschichtungsmaterials, des Folienmaterials und des Gegenstands in einer inerten Atmosphäre bei zwischen 1800°F. (982°C) und 2050°F (1121°C) für zwischen 4 und 7 Stunden, wobei die Temperatur und die Aluminiumaktivität dergestalt sind, dass eine lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität erzeugt wird, die eine Außendiffusionsaluminid-Beschichtungsmikrostruktur besitzt, die gekennzeichnet ist durch zwei verschiedene Bereiche, einen inneren Diffusionsbereich und einen äußeren Bereich, der im Wesentlichen aus zwischen 20 bis 28 Gew.-% Aluminium enthaltendem NiAl besteht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Beschichtungsmaterial außerdem einen Inhibitor aufweist, der ausgewählt ist aus der aus Chrom, Kobalt, Nickel und Gemischen davon bestehenden Gruppe.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem der metallische Gegenstand eine Superlegierung auf Nickelbasis ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die vereinte Dicke des äußeren Bereichs und des inneren Bereichs zwischen 0,001 Inch (0,025 mm) und 0,003 Inch (0,076 mm) beträgt.

5. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem das Folienmaterial eine Nickelfolie mit einem an einer Seite befestigten Klebstoff ist.

6. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem das Bindemittel ausgewählt ist aus der aus Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Urethan, Acrylharzderivaten und Gemischen davon bestehenden Gruppe.

7. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem der Halogenid-Aktivator ausgewählt ist aus der aus Aluminiumfluorid, Natriumfluorid, Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Kaliumbromid und Gemischen davon bestehenden Gruppe.

8. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem die Aluminiumverbindung ausgewählt ist aus der aus Kobalt-Aluminium, Chrom-Aluminium, Eisen-Aluminium und Gemischen davon bestehenden Gruppe.

9. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem das inerte Keramik-Füllstoffmaterial Aluminiumoxid ist.

10. Verfahren nach irgendeinem vorhergehenden Anspruch, bei dem der metallische Gegenstand auf Nickelbasis eine Turbinenschaufel mit einer Plattform ist und die lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität an der Unterseite der Turbinenschaufel-Plattform erzeugt wird.

11. Metallischer Gegenstand auf Nickelbasis, der eine nach einem Verfahren, wie es in irgendeinem vorhergehenden Anspruch beschrieben ist, hergestellte lokalisierte Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität besitzt, wobei der innere Diffusionsbereich eine Dicke hat, die etwa die Hälfte der Gesamtdicke der Beschichtung beträgt.

12. Band und Folie zur Erzeugung einer lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität auf einem ausgewählten Teilbereich eines metallischen Gegenstands auf Nickelbasis gemäß dem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Band im Wesentlichen aus zwischen 1 Gew.-% und 15 Gew.-% eines polymeren Bindemittels, zwischen 0,25 Gew.-% und 5 Gew.-% Aluminiumtrifluorid, zwischen 5 Gew.-% und 50 Gew.-% einer Aluminiumquelle, wobei elementares Aluminium und Aluminium-Silicium ausgeschlossen sind, die mit dem Halogenid-Aktivator reagiert, und zwischen 30 Gew.-% und 90 Gew.-% eines inerten Keramik-Füllstoffmaterials aus Aluminiumoxid besteht, und wobei die Folie eine Folie aus Nickel oder rostfreiem Stahl ist zum Halten des Bands an Ort und Stelle auf dem Gegenstand während des Erhitzens, so dass das Band nicht vor Vollendung des Hitzebehandlungsprozesses zur Erzeugung der lokalisierten Aluminid-Beschichtung mit niedriger Aktivität entfernt wird.

13. Band und Folie wie in Anspruch 12 beansprucht, wobei das Band aus 5,7 Gew.-% Polytetrafluorethylen, 65,1 Gew.-% Aluminiumoxid, 28,2 Gew.-% Chrom-Aluminium und 0,9 Gew.-% Aluminiumtrifluorid besteht, wobei das Band zwischen 0,015 Inch (0,38 mm) und 0,090 Inch (2,29 mm) dick ist.

14. Band und Folie wie in Anspruch 12 oder 13 beansprucht, wobei die Folie eine Nickelfolie mit einem an einer Seite befestigten Klebstoff ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG.1

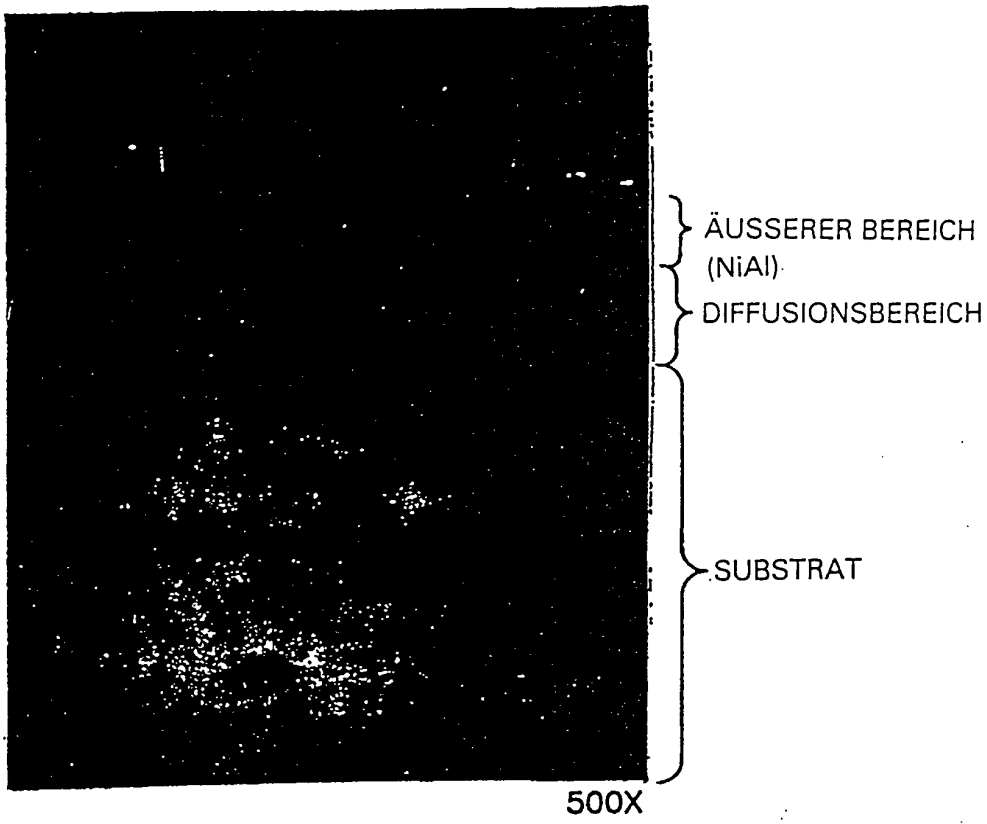


FIG.2

