

(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
17. November 2005 (17.11.2005)

PCT

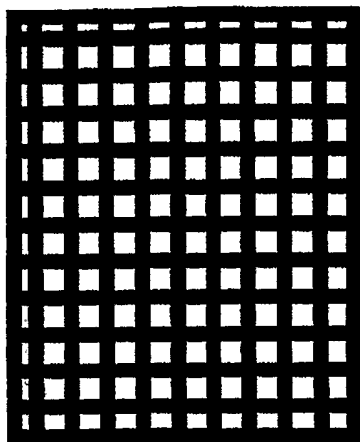
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/108651 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C25D 5/04, 5/18 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MTU AERO ENGINES GMBH [DE/DE]; Dachauer Strasse 665, 80995 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2005/000811
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 2005 (02.05.2005) (72) Erfinder; und
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Anton [DE/DE]; Andechser Strasse 41, 82346 Andechs (DE). DAUTL, Thomas [DE/DE]; Schäfflerstrasse 23, 85258 Weichs (DE). OEZCAN, Oemer-Refik [DE/DE]; Rosswacht Strasse 2b, 85221 Dachau (DE). PILLHÖFER, Horst [DE/DE]; Am Stögnfeld 9a, 85244 Röhrmoos (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2004 021 926.5 4. Mai 2004 (04.05.2004) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF A COATING AND ANODE USED IN SUCH A METHOD

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BESCHICHTUNG SOWIE ANODE ZUR VERWENDUNG IN EINEM SOLCHEN VERFAHREN



(57) Abstract: The invention relates to a method for production of a corrosion-resistant and/or oxidation-resistant coating, whereby at least one metal of the platinum group, in particular, platinum and/or palladium, or an alloy made from at least one metal of the platinum group, is deposited on the surface of a substrate by galvanisation and, subsequently, the substrate thus galvanically coated is subjected to an alitising process. In a first embodiment of the invention, the galvanic deposition of the metal(s) of the platinum group, or the corresponding alloy, is carried out in an at least two-stage process, whereby in a first stage of the deposition process, a current, applied for galvanisation, is continuously or incrementally increased from an initial value to a maximum value and, in a second stage of the deposition process, the current applied for galvanisation, is held constant at the maximum value. In a second embodiment of the invention, the galvanic deposition of the metal(s) of the platinum group or the corresponding alloy, is carried out using an open-celled, open-mesh or porous

anode, whereby, during the galvanic deposition, a relative movement is established between a galvanic bath and the substrate and the open-celled, open-mesh or porous anode(s). An embodiment in which both aspects of the invention are combined is preferred.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung, wobei auf eine Oberfläche eines Substrats mindestens ein Metall der Platingruppe, insbesondere Platin und/oder Palladium, oder eine Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe durch Galvanisieren abgeschieden wird, und wobei anschließend ein Alitieren des so galvanisch beschichteten Substrats durchgeführt wird. Nach einem ersten Aspekt der Erfindung wird das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung in einem mindestens zweistufigen Abscheideprozess durchgeführt, wobei in einer ersten Stufe des Abscheideprozesses eine zum Galvanisieren angelegte Stromstärke ausgehend von einem Anfangswert kontinuierlich oder stufenweise auf einen Maximalwert gesteigert wird, und wobei in einer zweiten Stufe des Abscheideprozesses die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke konstant auf dem Maximalwert gehalten wird. Nach einem zweiten Aspekt der Erfindung wird das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung unter Verwendung mindestens einer offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode durchgeführt, wobei während des galvanischen Abscheidens

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/108651 A2



(74) **Gemeinsamer Vertreter:** MTU AERO ENGINES GMBH; Intellectual Property Management (ASI), Postfach 50 06 40, 80976 München (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

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.

eine Relativbewegung einerseits zwischen einem galvanischen Bad und andererseits dem Substrat sowie der oder jeder offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode etabliert wird. Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in welchem die beiden Aspekte miteinander kombiniert werden.

Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung sowie Anode zur Verwendung in einem solchen Verfahren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 bzw. 11. Des weiteren betrifft die Erfindung eine Anode zur Verwendung in einem Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 16.

Beim Betrieb von Bauteilen, insbesondere Bauteilen von Gasturbinen, bei hohen Temperaturen sind deren freie Oberflächen stark korrodierenden und oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Beim Einsatz in Gasturbinen können derartige Bauteile zum Beispiel aus einer Superlegierung auf Nickelbasis oder Kobaltbasis bestehen. Zum Schutz vor Korrosion, Oxidation oder auch Erosion werden die Bauteile mit Beschichtungen versehen. Bevorzugt sind PtAl-Beschichtungen, mit denen ein besonders guter Korrosionsschutz und/oder Oxidationsschutz realisiert werden kann.

Die EP 0 784 104 B1 offenbart eine PtAl-Beschichtung für Gasturbinenbauteile sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Beschichtung. Nach dem dort beschriebenen Verfahren wird eine PtAl-Beschichtung auf einem Substrat dadurch hergestellt, dass auf eine Substratoberfläche eine Platinschicht abgeschieden wird, wobei nach dem Abscheiden der Platinschicht ein Eindiffundieren von Platin aus der Platinschicht in die Substratoberfläche durchgeführt wird. Nach dem Abscheiden der Platinschicht und dem Eindiffundieren des Platins wird das so beschichtete Substrat alitiert, also mit Aluminium beschichtet, wobei das Aluminium vorzugsweise in die Substratoberfläche eindiffundiert wird.

Das Abscheiden von Platin auf die Substratoberfläche vor dem Alitieren des Substrats erfolgt vorzugsweise auf galvanischem Weg. Die hier vorliegende Erfindung betrifft Details eines Verfahrens zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung auf einem Substrat, die das galvanische Abscheiden eines Metalls der Platingruppe, insbesondere von Platin und/oder Palladium, oder einer Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe betreffen. So ist es für die Qualität der korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung von wesentlicher Bedeutung, dass eine gleichmäßig definierte Abscheidung von insbesondere Platin auf galvanischem Weg realisiert wird,

um so eine gleichmäßige Dicke der Platinbeschichtung zu realisieren. So darf zum Beispiel ein Minimalwert der Beschichtungsdicke von ca. 1 μm nicht unterschritten werden, da dies eine ungenügende Heißgasbeständigkeit und ein lokal rasches Versagen der Beschichtung nach sich ziehen würde. Auf der anderen Seite dürfen Schichtdicken von 8 bis 15 μm nicht überschritten werden, da hierdurch einerseits wertvolles Edelmetall verschwendet würde und andererseits die Eigenschaften der Beschichtung verschlechtert würden. Ein weiteres Problem beim galvanischen Abscheiden von insbesondere Platin auf ein Substrat besteht dann, wenn das Platin zum Beispiel auf Bauteile mit einer komplexen dreidimensionalen Gestalt abgeschieden werden soll. Bei solchen Substraten mit einer komplexen dreidimensionalen Kontur handelt es sich zum Beispiel um Gasturbinenschaufeln, weil dieselben einerseits stark unsymmetrisch sind, und andererseits kanten-, ecken- und spitzenbehaftete Oberflächen sowie Hohlräume und Hinterschneidungen aufweisen. Mit den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Platin lässt sich eine gleichmäßig definierte Abscheidung von Platin auf Substraten mit einer komplexen dreidimensionalen Kontur nur unzureichend realisieren.

Hiervon ausgehend liegt der vorliegenden Erfindung das Problem zu Grunde, ein neuartiges Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung zu schaffen.

Dieses Problem wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung im Sinne von Patentanspruch 1 gelöst. Erfindungsgemäß wird nach diesem ersten Aspekt der Erfindung das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung in einem mindestens zweistufigen Abscheideprozess durchgeführt, wobei in einer ersten Stufe des Abscheideprozesses eine zum Galvanisieren angelegte Stromstärke ausgehend von einem Anfangswert kontinuierlich oder stufenweise auf einen Maximalwert gesteigert wird, und wobei in einer zweiten Stufe des Abscheideprozesses die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke konstant auf dem Maximalwert gehalten wird.

Weiterhin wird dieses Problem durch ein Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung im Sinne von Patentanspruch 11 gelöst. Erfindungsgemäß wird nach diesem zweiten Aspekt der Erfindung das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung unter Verwendung mindestens einer offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode durchgeführt, wobei während des galvanischen Abscheidens eine Relativbewegung

zwischen einerseits einem galvanischen Bad und andererseits dem Substrat sowie der oder jeder offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode etabliert wird.

Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, in welchem die beiden obigen Aspekte miteinander kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Anode zur Verwendung in einem Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung ist in Patentanspruch 16 definiert.

Bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen und der nachfolgenden Beschreibung. Ausführungsbeispiele der Erfindung werden, ohne hierauf beschränkt zu sein, an Hand der Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt:

- Fig. 1 eine stark schematisierte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anode nach einem ersten Ausführungsbeispiel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren;
- Fig. 2 eine stark schematisierte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anode nach einem zweiten Ausführungsbeispiel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren;
- Fig. 3 eine stark schematisierte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anode nach einem dritten Ausführungsbeispiel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren;
- Fig. 4 eine stark schematisierte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anode nach einem vierten Ausführungsbeispiel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren;
- Fig. 5 eine stark schematisierte Darstellung einer erfindungsgemäßen Anode nach einem fünften Ausführungsbeispiel zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren;
- Fig. 6 eine stark schematisierte Darstellung eines zu beschichtenden Schaufelblattprofils mit mehreren verwendeten erfindungsgemäßen Anoden; und
- Fig. 7 eine stark schematisierte Darstellung eines zu beschichtenden Schaufelfußprofils mit mehreren verwendeten erfindungsgemäßen Anoden.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung, vorzugsweise einer PtAl-Beschichtung, in größerem Detail beschrieben.

Die hier vorliegende Erfindung betrifft dabei insbesondere solche Details, die das galvanische Abscheiden mindestens eines Metalls der Platingruppe, insbesondere von Platin und/oder Palladium, oder einer Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe auf ein zu beschichtendes Substrat betreffen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass nach dem galvanischen Abscheiden von Platin und/oder Palladium oder einer diesbezüglichen Legierung auf das Substrat und vor dem Alitieren des so galvanisch beschichteten Substrats ein Eindiffundieren des Platins und/oder Palladiums oder der entsprechenden Legierung in das Substrat erfolgen kann.

Vor dem eigentlichen galvanischen Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung erfolgt eine Oberflächenvorbehandlung des Substrats. Die Oberflächenvorbehandlung des Substrats umfasst zumindest die folgenden drei Schritte: In einem ersten Schritt der Oberflächenvorbehandlung wird die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats gestrahlt. Das Strahlen erfolgt mit Al_2O_3 -Partikeln, die einen Partikeldurchmesser von 100 bis 200 μm aufweisen und mit einem Druck von 1,5 bis 3,5 bar auf die zu strahlende Substratoberfläche gerichtet werden. Beim Strahlen wird mit einem Überdeckungsgrad von 200 bis 1500 % gearbeitet, was bedeutet, dass jeder Oberflächenabschnitt zwischen zwei und fünfzehn Mal gestrahlt bzw. von einer entsprechenden Partikelstrahlanzahl erfasst wird. Nach dem Strahlen liegt eine metallisch blanke sowie oxidfreie Substratoberfläche vor. Im Anschluss an das Strahlen wird die gestrahlte Oberfläche elektrochemisch gereinigt bzw. entfettet, und zwar in einer NaOH-haltigen Lösung. Im Anschluss an das Entfetten bzw. Reinigen der Substratoberfläche erfolgt eine Aktivierung derselben in einer 40 bis 60 Vol-%igen HCl-Lösung.

Im Anschluss an die Oberflächenvorbehandlung des Substrats erfolgt das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung mithilfe eines Abscheideprozesses. Nach einem ersten Aspekt der hier vorliegenden Erfindung erfolgt das galvanische Abscheiden in einem mindestens zweistufigen Abscheideprozess, wobei in einer ersten Stufe des Abscheideprozesses eine zum Galvanisieren angelegte Stromstärke ausgehend von einem Anfangswert kontinuierlich oder stufenweise auf einen Maximalwert gesteigert wird, und wobei in einer zweiten Stufe des Abscheideprozesses die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke konstant auf den Maximalwert gehalten wird.

Das galvanische Abscheiden wird dabei über eine Gesamtbeschichtungszeit T durchgeführt, wobei die erste Stufe des Abscheideprozesses, in welcher die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke ausgehend von dem Anfangswert kontinuierlich oder stufenweise auf den Maximalwert gesteigert wird, in einer Beschichtungszeit T_1 erfolgt, und wobei die zweite Stufe des Abscheideprozesses, in welcher die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke auf dem Maximalwert konstant gehalten wird, in einer Beschichtungszeit T_2 durchgeführt wird. Die Beschichtungszeit T_1 der ersten Stufe des Abscheideprozesses beträgt dabei in etwa 50 % der Gesamtbeschichtungszeit, die Beschichtungszeit T_2 der zweiten Stufe des Abscheideprozesses beträgt ebenfalls in etwa 50 % der Gesamtbeschichtungszeit T . Demnach gilt dann für die Gesamtbeschichtungszeit T : $T = T_1 + T_2$.

Nach einer ersten bevorzugten Weiterbildung dieses ersten Aspekts der hier vorliegenden Erfindung wird die Stromstärke I ausgehend von einem Anfangswert, der in etwa 10 % des Maximalwerts I_{MAX} der zum Galvanisieren angelegten Stromstärke entspricht, innerhalb der Beschichtungszeit T_1 kontinuierlich auf den Maximalwert gesteigert. Alternativ hierzu kann die Stromstärke I in der Beschichtungszeit T_1 ausgehend von diesem Anfangswert stufenweise auf den Maximalwert I_{MAX} gesteigert werden. Nach dem Erreichen dieses Maximalwerts I_{MAX} wird in jedem Fall während der zweiten Stufe des Abscheideprozesses die zum galvanischen Abscheiden angelegte Stromstärke I auf diesem Maximalwert I_{MAX} gehalten.

In besonders bevorzugten Ausführungsbeispielen, in welchen die Beschichtungszeit T_1 der ersten Stufe sowie die Beschichtungszeit T_2 der zweiten Stufe jeweils 50 % der Gesamtbeschichtungszeit T betragen, und in welcher der Anfangswert der Stromstärke I in der ersten Stufe des Abscheideprozesses 10 % der maximalen Stromstärke I_{MAX} beträgt, gilt für den zum galvanischen Abscheiden angelegten Strom I vorzugsweise eine der folgenden Bedingungen, wobei die Bedingung (1) dem kontinuierlichen Ansteigen des Stroms I in der ersten Phase des Abscheideprozesses entspricht, und wobei die Bedingung (2) der stufenweisen Vergrößerung des Stroms I während der ersten Phase des Abscheideprozesses entspricht.

$$I = \begin{cases} 0,1 * I_{MAX} + \frac{0,9 * I_{MAX}}{0,5 * T} * t & \text{für } 0 \leq t \leq 0,5 * T \\ I_{MAX} & \text{für } 0,5 * T \leq t \leq T \end{cases} \quad (1)$$

$$I = \begin{cases} 0,1 * I_{MAX} & \text{für } 0 \leq t < 0,1 * T \\ 0,4 * I_{MAX} & \text{für } 0,1 * T \leq t < 0,3 * T \\ 0,7 * I_{MAX} & \text{für } 0,3 * T \leq t < 0,5 * T \\ I_{MAX} & \text{für } 0,5 * T \leq t \leq T \end{cases} \quad (2)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der zum galvanischen Abscheiden angelegte Maximalstrom I_{MAX} je nach verwendetem Typ eines galvanischen Bads in einer Größenordnung von 0,2 bis 3,5 A/dm² entspricht, vorzugsweise wird mit maximalen Strömen von 1,5 A/dm² bzw. 2 A/dm² gearbeitet. Obwohl in dem obigen Ausführungsbeispiel mit einem Anfangswert der Stromstärke I gearbeitet wird, der in etwa 10% der maximalen Stromstärke I_{MAX} beträgt, kann auch mit einem Anfangswert der Stromstärke I gearbeitet werden, der in etwa 15% oder auch 20% der maximalen Stromstärke I_{MAX} beträgt.

Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung ist das zu beschichtende Substrat während des gesamten Abscheideprozesses, also während der gesamten ersten Stufe und der gesamten zweiten Stufe des Abscheideprozesses, kathodisch und damit negativ geschaltet. Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung kann vor dem eigentlichen Abscheideprozess das zu beschichtende Substrat anodisch bzw. positiv geschaltet und so in das galvanische Bad eingebracht werden. Alternativ ist es auch möglich, das zu beschichtende Substrat unmittelbar kathodisch zu schalten.

Nach einem weiteren Aspekt der hier vorliegenden Erfindung wird das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung unter Verwendung mindestens einer offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode durchgeführt, wobei während des galvanischen Abscheidens, also während der ersten Phase und der zweiten Phase des Abscheideprozesses, eine Relativbewegung zwischen einerseits dem galvanischen Bad und andererseits dem zu beschichtenden Substrat und der oder jeder Anode etabliert wird.

Fig. 1 bis 5 zeigen fünf unterschiedliche Anoden 10, 11, 12, 13 und 14, die im Sinne der hier vorliegenden Erfindung allesamt porös bzw. offenzellig bzw. offenmaschig ausgebildet sind. Die Anoden 10 bis 14 unterscheiden sich hinsichtlich der Form der Perforationsöffnungen und hinsichtlich des Perforationsgrads. Die offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anoden weisen dabei einen Perforationsgrad zwischen 20% und

80% auf. Die Öffnungsweite der Perforationsöffnungen beträgt zwischen 1 und 10 mm.

So zeigen die Fig. 1 bis 3 allesamt erfindungsgemäße Anoden mit einem Perforationsgrad von in etwa 60 % bis 70 %, wobei die Anode 10 der Fig. 1 rechteckförmige Perforationsöffnungen, die Anode 11 der Fig. 2 rautenförmige Perforationsöffnungen und die Anode 12 der Fig. 3 kreisförmige Perforationsöffnungen aufweist. Die Öffnungsweite der Perforationsöffnungen der Anoden gemäß Fig. 1 bis 3 beträgt in etwa 4 bis 5 mm.

Die Ausführungsbeispiele der Fig. 4 und 5 zeigen zwei Anoden 13 und 14 mit rautenförmigen Perforationsöffnungen, wobei der Perforationsgrad der Anode 13 gemäß Fig. 4 in etwa 70 % mit einer Öffnungsweite der Perforationsöffnungen von in etwa 8 mm und der Perforationsgrad der Anode 14 gemäß Fig. 5 in etwa 20 % mit einer Öffnungsweite der Perforationsöffnungen von in etwa 1 mm beträgt.

Bedingt durch die offenzellig bzw. offenmaschig bzw. porös ausgebildeten Anoden und die Relativbewegung zwischen dem galvanischen Bad einerseits und dem Substrat sowie der oder jeder Anode andererseits wird eine lokale Verarmung an abscheidbaren Ionen verringert bzw. vermieden. Die Strömung wird durch die offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anoden so gut wie nicht behindert. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass entweder das galvanische Bad in Bewegung gehalten wird oder das zu beschichtende Substrat zusammen mit den Anoden. In dem Fall, in welchem das galvanische Bad in Bewegung gehalten wird, kann eine entsprechende Strömung zum Beispiel durch eine Pumpe bereitgestellt werden, die dann die Flüssigkeit des galvanischen Bades im laminaren Strömungsbereich mit einer Geschwindigkeit von vorzugsweise 0,1 bis 5 cm/s bewegt. Alternativ ist es auch möglich, das zu beschichtende Substrat zusammen mit der Anode zu bewegen, wobei dann abhängig von der Dimensionierung des galvanischen Bades nach 0,5 bis 20 cm Bewegungslänge eine Umkehrbewegung realisiert werden muss.

Zur Beschichtung eines Schaufelblattprofils einer Gasturbinenschaufel mithilfe der in Fig. 1 bis 5 dargestellten Anoden 10 bis 14 wird vorzugsweise, wie in Fig. 6 dargestellt, vorgegangen. So zeigt Fig. 6 stark schematisiert ein Profil eines Schaufelblatts 15, wobei das Schaufelblatt 15 eine Oberfläche 16 mit einer konvexen Wölbungsseite 17 und einer konkaven Wölbungsseite 18 aufweist. Im Bereich der konvexen Wölbungsseite 17 des Schaufelblattprofils wird im Ausführungsbeispiel der Fig. 1 eine Anode mit einem Perforationsgrad von vorzugsweise 70 % verwendet, vorzugs-

weise die Anode 13 der Fig. 4. Die Anode 13 verfügt dabei vorzugsweise über eine Kontur, die an die Kontur der konvexen Wölbungsseite des Schaufelblatts 15 derart angepasst ist, dass zwischen der konvexen Wölbungsseite 17 der Oberfläche 16 und der Anode 13 ein gleichförmiger Abstand von ca. 10 bis 20 mm eingehalten wird, und dass sich die Anode 13 unter Einhaltung dieses Abstands über einen Abschnitt zur Oberfläche des Substrats erstreckt, der im Ausführungsbeispiel der Fig. 6 in etwa 70 % der Sehnenlänge der konvexen Wölbungsseite 17 beträgt.

Auf der konkaven Wölbungsseite 18 des Schaufelblattprofils kommen im Ausführungsbeispiel der Fig. 6 insgesamt drei Anoden zur Anwendung, nämlich zwei Anoden mit einem Perforationsgrad von in etwa 20 % und eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 50 %, wobei es sich bei den Anoden mit einem Perforationsgrad von in etwa 20 % vorzugsweise um die Anode 14 der Fig. 5 und bei der Anode mit dem Perforationsgrad von etwa 50 % vorzugsweise um die Anode 11 der Fig. 2 handelt. Wie Fig. 6 entnommen werden kann, ist die Anode 11 mit dem Perforationsgrad von in etwa 50 % zwischen den beiden Anoden 14 mit einem Perforationsgrad von in etwa 20 % positioniert. Auch die Anoden 11 und 14 auf der konkaven Wölbungsseite 18 sind ebenso wie die Anode 13 auf der konvexen Wölbungsseite 17 derart konturiert, dass zwischen den Anoden 11 und 14 und der konkaven Wölbungsseite 18 der Oberfläche 16 des Substrats 15 ein gleichförmiger Abstand von in etwa 10 bis 20 mm eingehalten wird. Auf der konkaven Wölbungsseite 18 erstrecken sich die Anoden 11 und 14 derart mit gleichförmigem Abstand entlang der Oberfläche 16 des Schaufelblattprofils 15, dass dieser Abschnitt in etwa 80 % der Sehnenlänge des konkaven Wölbungsbereichs beträgt.

Es liegt demnach im Sinne der hier vorliegenden Erfindung, Anoden mit unterschiedlichen Perforationsgraden und gegebenenfalls unterschiedlich gestalteten Perforationsöffnungen zum galvanischen Abscheiden mindestens eines Metalls der Platingruppe bzw. einer entsprechenden Legierung zu verwenden. Auf der konkaven sowie konvexen Wölbungsseite des zu beschichtenden Substrats kommen dabei Anoden mit unterschiedlichen Perforationsgraden zum Einsatz. Weiterhin wird das galvanische Bad in Bewegung gehalten.

Fig. 7 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens, wobei im Ausführungsbeispiel der Fig. 7 eine Gasturbinenschaufel im Bereich eines Schaufelfußes 19 galvanisch beschichtet wird. So zeigt Fig. 7 schematisch die Anordnung der Anoden zur homogenen, galvanischen Abscheidung mindestens eines Metalls der Platingruppe oder einer entspre-

chenden Legierung im Bereich konkaver Hinterschneidungen des Schaufelfußes 19 der gezeigten Gasturbinenschaufel. Hier wird vorzugsweise eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 20 % verwendet, wie sie zum Beispiel in Fig. 5 dargestellt ist. Es ist auch möglich, eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 50 % zu verwenden, wie sie in Fig. 1 bis 3 dargestellt sind.

Im Ausführungsbeispiel der Fig. 7 soll konkret davon ausgegangen werden, dass im Bereich des Schaufelfußes 19 eine Anode mit einem Perforationsgrad von 20 %, also zum Beispiel die Anode 14 der Fig. 5, und im Übergangsbereich zu einem Schaufelblatt eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 50 %, zum Beispiel die Anode 11 der Fig. 2, verwendet wird. Die beiden Anoden 11 und 14 sind im Ausführungsbeispiel der Fig. 7 durch eine isolierende Haltetasche 20 miteinander verbunden. Die im Fußbereich verwendete Anode 14 verfügt dabei über einen Radius, der um den Faktor 1,5 bis 4 kleiner ist als der Radius der Schaufelfußkrümmung. Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung wird der Abstand zwischen der oder jeder Anode und der Substratoberfläche in gekrümmten Abschnitten der Substratoberfläche kleiner gehalten als in relativ ebenen Oberflächenbereichen des Substrats. In gekrümmten Oberflächenbereichen beträgt dabei der Abstand der Anoden von der Substratoberfläche ca. 40 % bis 90 % des Abstands der Anoden in den relativ ebenen Oberflächenbereichen des Substrats.

Im Sinne der hier vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise mehrere Substrate gleichzeitig in einem galvanischen Bad mit dem oder jedem Metall der Platingruppe bzw. einer entsprechenden Legierung beschichtet. Hierdurch ist eine rationale Fertigung von relativ großen Stückzahlen im Batchbetrieb möglich. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist darüber hinaus eine gleichmäßige Abscheidung von Platin und/oder Palladium bzw. einer entsprechenden Legierung auf Substraten mit einer komplexen, dreidimensionalen Geometrie möglich.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung, wobei auf eine Oberfläche eines Substrats mindestens ein Metall der Platingruppe, insbesondere Platin und/oder Palladium, oder eine Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe durch Galvanisieren abgeschieden wird, und wobei anschließend ein Alitieren des so galvanisch beschichteten Substrats durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung in einem mindestens zweistufigen Abscheideprozess durchgeführt wird, wobei in einer ersten Stufe des Abscheideprozesses eine zum Galvanisieren angelegte Stromstärke ausgehend von einem Anfangswert kontinuierlich oder stufenweise auf einen Maximalwert gesteigert wird, und wobei in einer zweiten Stufe des Abscheideprozesses die zum Galvanisieren angelegte Stromstärke konstant auf dem Maximalwert gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Abscheideprozess über eine Gesamtbeschichtungszeit T durchgeführt wird, wobei die erste Stufe des Abscheideprozesses in einer Beschichtungszeit T_1 und die zweite Stufe des Abscheideprozesses in einer Beschichtungszeit T_2 erfolgt, wobei die Beschichtungszeit T_1 der ersten Stufe in etwa 50% der Gesamtbeschichtungszeit T und die Beschichtungszeit T_2 der zweiten Stufe in etwa 50% der Gesamtbeschichtungszeit T beträgt, und wobei $T = T_1 + T_2$ ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Anfangswert der in der ersten Stufe angelegten Stromstärke in etwa 10 bis 20% des Maximalwerts entspricht.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend von diesem Anfangswert der Stromstärke die Stromstärke in der Beschichtungszeit T_1 der ersten Stufe kontinuierlich auf den Maximalwert gesteigert wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass ausgehend von diesem Anfangswert der Stromstärke die Stromstärke in der Beschichtungszeit T_1 der ersten Stufe stufenweise auf den Maximalwert gesteigert wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das zu beschichtende Substrat während des gesamten Abscheidungsprozesses kathodisch bzw. negativ geschaltet ist.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Abscheidungsprozess das zu beschichtende Substrat anodisch bzw. positiv geschaltet ist und so in ein galvanisches Bad eingebracht wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zu beschichtende Substrat vor dem Abscheidungsprozess und gegebenenfalls vor dem anodisch bzw. positiv schalten desselben einer Oberflächenvorbehandlung unterzogen wird, wobei hierzu:
 - a) die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats gestrahlt wird;
 - b) anschließend die gestrahlte Oberfläche elektrochemisch gereinigt bzw. entfettet wird;
 - c) anschließend die gereinigte bzw. entfettete Oberfläche aktiviert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass hierbei:
 - a) die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats mit Al_2O_3 -Partikeln, die einen Partikeldurchmesser von 100 bis 200 μm aufweisen, bei einem Druck von 1,5 bis 3,5 bar gestrahlt wird;
 - b) anschließend die gestrahlte Oberfläche in einer NaOH-Lösung elektrochemisch gereinigt bzw. entfettet wird;
 - c) anschließend die gereinigte bzw. entfettete Oberfläche vorzugsweise in einer 40 bis 60 Vol-% HCl-Lösung aktiviert wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch Merkmale nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14.

11. Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung, wobei auf eine Oberfläche eines Substrats mindestens ein Metall der Platingruppe, insbesondere Platin und/oder Palladium, oder eine Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe durch Galvanisieren aufgeschieden wird, und wobei anschließend ein Alitieren des so galvanisch beschichteten Substrats durchgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das galvanische Abscheiden des oder jeden Metalls der Platingruppe bzw. der entsprechenden Legierung unter Verwendung mindestens einer offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode durchgeführt wird, und dass während des galvanischen Abscheidens eine Relativbewegung zwischen einerseits einem galvanischen Bad und andererseits dem Substrat sowie der oder jeder offenzelligen bzw. offenmaschigen bzw. porösen Anode etabliert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die oder jede offenzellige bzw. offenmaschige bzw. poröse Anode rechteckförmige und/oder rautenförmige und/oder kreisförmige Perforationsöffnungen mit einem Perforationsgrad zwischen 20% und 80% aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Beschichtung eines Schaufelblattprofils einer Gasturbinenschaukel mehrere offenzellige bzw. offenmaschige bzw. poröse Anoden verwendet werden, wobei auf der konvexen Wölbungsseite des Schaufelblattprofils mindestens eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 80% verwendet wird, und wobei auf der konkaven Wölbungsseite des Schaufelblattprofils mindestens eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 20% und mindestens eine Anode mit einem Perforationsgrad von in etwa 50% verwendet werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Konturen der oder jeden Anode an die Oberfläche des zu beschichtenden Schaufelblattprofils derart angepasst ist, dass zwischen der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats und der oder jeden Anode ein gleichförmiger Abstand zwischen 10 und 20 mm eingehalten wird, wobei sich die oder jede Anode unter Einhaltung des

obigen Abstands über einen Abschnitt zur Oberfläche des Substrats erstreckt, der zwischen 40% und 80% der Sehnenlänge der jeweiligen Wölbungsseite des Substrats beträgt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, gekennzeichnet durch Merkmale nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
16. Anode zur Verwendung in einem Verfahren zum Herstellen einer korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen Beschichtung, wobei die Anode beim galvanischen Abscheiden mindestens eines Metalls der Platingruppe, insbesondere von Platin und/oder Palladium, oder einer Legierung auf Basis mindestens eines Metalls der Platingruppe auf eine Oberfläche eines Substrats verwendet wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode offenzellig bzw. offenmaschig bzw. porös ausgebildet ist.
17. Anode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die offenzellige bzw. offenmaschige bzw. poröse Anode rechteckförmige und/oder rautenförmige und/oder kreisförmige Perforationsöffnungen mit einem Perforationsgrad 20% und 80% aufweist.
18. Anode nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Perforationsöffnungen eine Öffnungsweite zwischen 1 und 10 mm aufweisen.

10 ↗

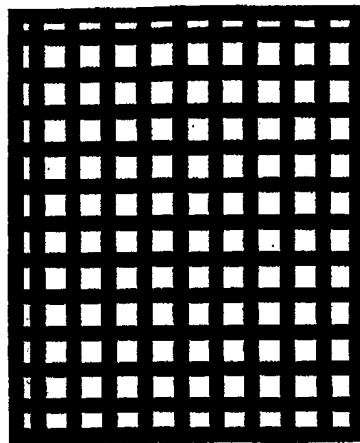


Fig. 1

11 ↗

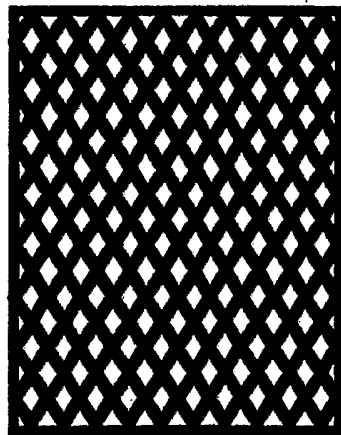


Fig. 2

12 ↗

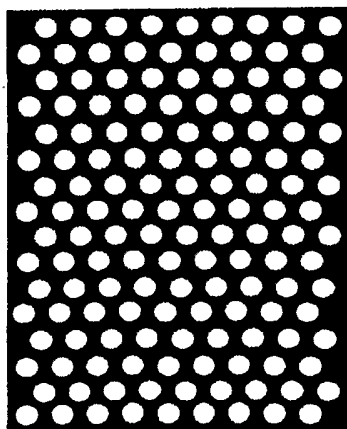



Fig. 3

13 

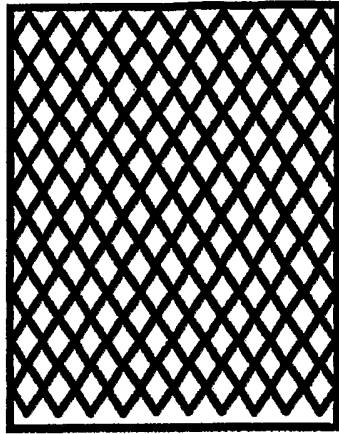


Fig. 4

14 

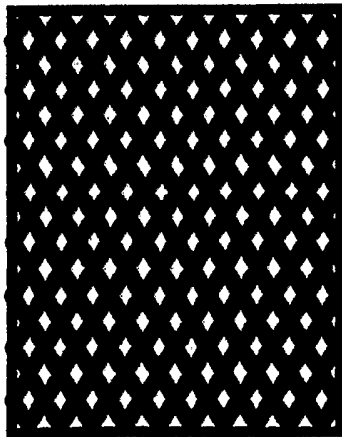


Fig. 5

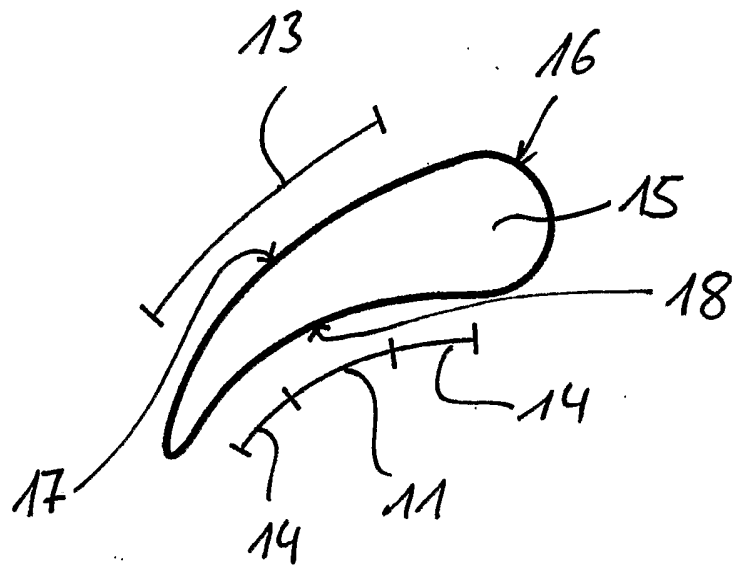


Fig. 6

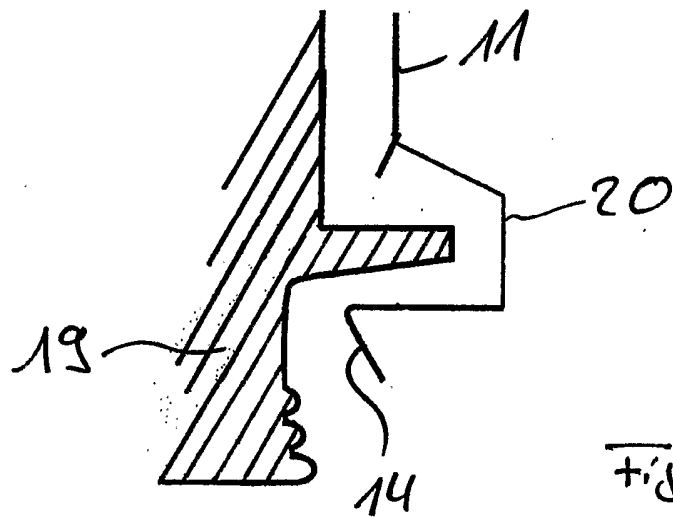


Fig. 7