

(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163991 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 4/02 (2006.01) C23C 10/02 (2006.01)
C23C 4/18 (2006.01) C23C 10/60 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060195

(22) Internationales Anmeldedatum:
31. Mai 2012 (31.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 103 731.8 31. Mai 2011 (31.05.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **MAN DIESEL & TURBO SE** [DE/DE];
Stadtachstr. 1, 86153 Augsburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **CZECH, Norbert**
[DE/DE]; Birkenallee 35, 46286 Dorsten (DE).
CHANDRA, Sharad [DE/DE]; Am Nussbaum 7, 56077
Koblenz (DE). **HERZOG, Roland** [DE/DE];
Chremanusgasse 3, 52428 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

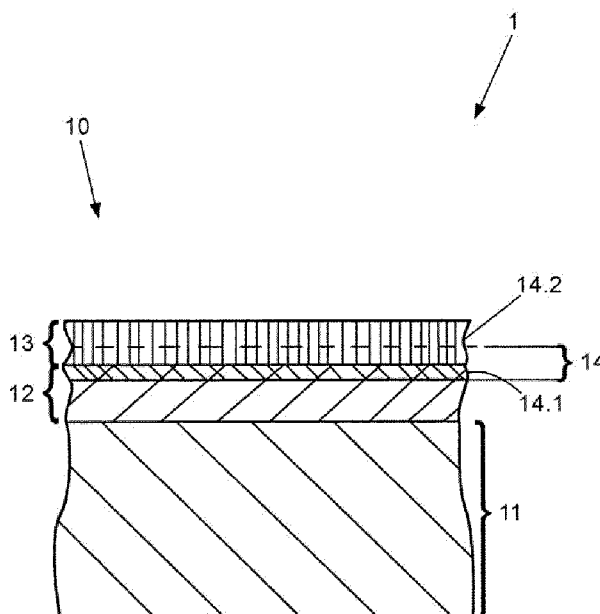
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

— mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

(54) Title: METHOD FOR APPLYING A PROTECTIVE LAYER, COMPONENT COATED WITH A PROTECTIVE LAYER,
AND GAS TURBINE COMPRISING SUCH A COMPONENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER SCHUTZSCHICHT, MIT EINER SCHUTZSCHICHT
BESCHICHTETES BAUTEIL UND GASTURBINE MIT EINEM SOLCHEN BAUTEIL



(57) Abstract: The invention relates to a method for
applying a protective layer, to a component that is coated
with a protective layer, and to a gas turbine comprising such
a component. According to the method, a MCrAlY-based
adhesive layer (12) is applied onto a base metal (11). The
adhesive layer (12) is coated with an Al diffusion layer (14)
by means of aluminization. The Al diffusion layer (14)
undergoes an abrasive treatment such that an outer buildup
layer (14.2) of the Al diffusion layer (14) is removed, and
a ceramic heat-insulating layer (13) made of zirconium oxide
that is partially stabilized with yttrium oxide is applied onto
the remaining Al diffusion layer (14) such that a protective
layer against high-temperature corrosion and high-
temperature erosion is produced. According to the
invention, the method should achieve a good thermal
fatigue resistance of the protective layer but can be carried
out in a simple manner. This is achieved, *inter alia*, in that
the ceramic heat-insulating layer (13) is applied onto the
remaining Al diffusion layer (14) by means of an
atmospheric plasma spraying process.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/163991 A1



Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht, mit einer Schutzschicht beschichtetes Bauteil und Gasturbine mit einem solchen Bauteil, wobei bei dem Verfahren auf ein Basismetall (11) eine Haftschiicht (12) auf MCrAl Y-Basis aufgebracht wird, die Haftschiicht (12) durch Überaliterung mit einer Al-Diffusionschiicht (14) überzogen wird» die Al-Diffusionschiicht (14) einer Abrasivbehandlung unterzogen wird, so dass eine äußere Aufbauschicht (14.2) der Al-Diffusionschiicht (14) entfernt wird, und auf die verbleibende Al-Diffusionschiicht (14) eine keramische Wärmedämmschiicht (13) aus durch Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkoniumoxid aufgebracht wird, so dass eine gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständige Schutzschicht erzeugt wird. Gemäß der Erfindung soll das Verfahren eine gute Thermoermüdungsbeständigkeit der Schutzschicht erzielen, aber dennoch auf einfache Weise durchführbar sein. Dies wird u.a. dadurch erreicht, dass die keramische Wärmedämmschiicht (13) durch atmosphärisches Plasmaspritzen auf die verbleibende Al-Diffusionschiicht (14) aufgebracht wird.

Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht, mit einer Schutzschicht
beschichtetes Bauteil und Gasturbine mit einem solchen Bauteil

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein Basismetall mit den Merkmalen des Oberbegriffes des Anspruches 1 sowie ein mit einer solchen Schutzschicht beschichtetes Bauteil zum Einsatz in einem Heißgasbereich einer Gasturbine und eine Gasturbine mit einem solchen Bauteil.

10

Ein Verfahren der eingangsgenannten Art ist z.B. aus EP 1 637 622 A1 bekannt.

15

In modernen Gasturbinen werden die Oberflächen im Heißgasbereich fast vollständig mit Beschichtungen versehen. Ausnahmen können in manchen Fällen noch die Schaufeln hinterer Turbinenreihen bilden. Die dabei eingesetzten Wärmedämmschichten (WDS) dienen zur Absenkung der Materialtemperatur gekühlter Bauteile. Hierdurch kann deren Lebensdauer verlängert, Kühlluft eingespart oder die Gasturbine mit höheren Eintrittstemperaturen betrieben werden.

20

25

Wärmedämmschichtsysteme bestehen immer aus einer mit dem Grundwerkstoff (Basismetall) durch Diffusion verbundenen metallischen Haftschiicht und einer darüber liegenden Keramikschicht mit schlechter Wärmeleitfähigkeit, die die eigentliche Barriere gegen den Wärmestrom darstellt und das Basismetall gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion schützt. Als Keramikwerkstoff für die Wärmedämmschicht hat sich Zirkoniumoxid durchgesetzt, das mit etwa 7 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiert ist (Internationale Kurzbezeichnung: „YPSZ“ von Ytria Partially Stabilised Zirconia).

Die Wärmedämmschichten werden nach dem jeweiligen Aufbringungsverfahren in zwei wesentliche Klassen eingeteilt.

Eine erste Klasse sind Wärmedämmschichten, die durch physikalische
5 Dampfabscheidungsprozesse mittels Elektronenstrahl (EB-PVD-Verfahren)
aufgedampft sind. Diese Wärmedämmschichten weisen bei Einhaltung bestimmter
Abscheidebedingungen eine säulenförmige (kolumnare), dehnungstolerante
Struktur auf und bieten dadurch eine besonders günstige Beständigkeit gegen
Thermoermüdung (Thermal Cycle Fatigue, TCF). Bei dem zugehörigen Verfahren
10 zum Aufbringen der Wärmedämmschicht wird die Wärmedämmschicht chemisch
durch Bildung eines Al, Zr-Mischoxides auf einer von der Haftschrift während der
Aufbringung und anschließend im Betrieb gebildeten reinen Aluminiumoxidschicht
(Thermally Grown Oxide, TGO) gebunden. Dieses Verfahren stellt einerseits
besondere Anforderungen an das Oxidwachstum auf der Haftschrift,
15 gewährleistet aber andererseits eine besonders feste Bindung.

Eine zweite Klasse sind Wärmedämmschichten, die thermisch (meist mit
atmosphärischem Plasma, APS) aufgespritzt werden. Bei diesen
Wärmedämmschichten wird abhängig von der gewünschten Schichtdicke und
20 Spannungsverteilung eine Porosität zwischen etwa 10 und 25 Vol.-% eingestellt.
Da hier die Bindung der Keramikschicht an der Haftschrift durch mechanische
Verklammerung erfolgen soll, wird die Haftschrift gezielt rau gespritzt, um die
Grenzfläche und damit die Adhäsionskräfte zu maximieren. Ein gewisser
chemischer Bindungsanteil durch TGO-Bildung entsteht erst im langzeitigen
25 Betriebseinsatz. Dieses Aufbringungsverfahren ist relativ einfach, woraus relativ
günstige Beschichtungskosten resultieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff
des Anspruchs 1 so weiterzubilden, dass es eine gute Thermoermüdungsbestän-
30 digkeit der Schutzschicht erzielt, aber dennoch auf einfache Weise durchführbar
ist. Dies wird mit den Merkmalen im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1

erreicht.

Der Erfindung liegt außerdem die Aufgabe zugrunde, ein mit einer gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht
5 beschichtetes Bauteil zum Einsatz in einem Heißgasbereich einer Gasturbine sowie eine Gasturbine mit einem solchen Bauteil bereitzustellen, wobei die Schutzschicht an dem Bauteil auf einfache Weise herstellbar ist und eine gute Thermoermüdungsbeständigkeit aufweist. Dies wird mit einem Bauteil gemäß Anspruch 7 bzw. mit einer Gasturbine gemäß Anspruch 8 erreicht.

10

Weiterbildungen der Erfindung sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen definiert.

Auf Seiten der Haftschiicht werden - bevorzugt in stationären Gasturbinen -
15 thermisch gespritzte Auflageschichten auf MCrAlY-Basis (M = Ni, Co) eingesetzt. MCrAlY-Schichten enthalten in einer NiCoCr („Y“)-Matrix die intermetallische β -Phase NiCoAl als Aluminium-Vorrat. Diese hat allerdings auch einen versprödenden Einfluss, so dass der praktisch realisierbare Al-Gehalt in der MCrAlY-Schicht bei ≤ 12 Gew.-% liegt.

20

Zur weiteren Steigerung der Oxidationsbeständigkeit werden die MCrAlY-Schichten per Überalittierung mit einer Al-Diffusionsschicht überzogen. Wegen der Versprödungsgefahr wird dies weitgehend auf aluminiumarme (Al ≤ 8 %) Ausgangsschichten beschränkt.

25

Die Struktur einer alitierten MCrAlY-Schicht besteht aus einer inneren, weitgehend unveränderten γ , β -Mischphase, d.h. einer Diffusionszone, in der der Al-Gehalt auf etwa 20 % ansteigt, und einer äußeren β -NiAl-Phase mit einem Anteil von ca. 30 % Al. Diese äußere β -NiAl-Phase stellt eine gewisse Schwachstelle des
30 Schichtsystems hinsichtlich Sprödigkeit und Rissempfindlichkeit dar. Es wird daher

die überalitierte Schicht einer Abrasivbehandlung unterzogen, so dass die äußere β -NiAl-Phase bis herab zur Diffusionszone entfernt wird. Hierdurch wird auch die Aluminium-Aktivität günstig beeinflusst, so dass die Fähigkeit zur TGO-Bildung begünstigt wird.

5

Hierbei kann eine gute Anbindung der Keramikschrift erreicht werden, ohne dass eine raue Haftschrift notwendig ist, wodurch es unter anderem möglich ist, die MCrAlY-Schrift mittels Niederdruck-Plasmaspritzens (LPPS) oder mittels thermischen Spritzens, zum Beispiel Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens (HVOF) oder Vakuum-Plasmaspritzen, aufzubringen. Das Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen ist kostengünstiger und erzeugt tendenziell glattere Oberflächen.

Gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung wird bereitgestellt ein Verfahren zum Aufbringen einer gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht auf ein Basismetall, wobei auf das Basismetall eine Haftschrift auf MCrAlY-Basis aufgebracht wird, die Haftschrift durch Überalitierung mit einer Al-Diffusionschicht überzogen wird, die Al-Diffusionsschicht einer Abrasivbehandlung unterzogen wird, so dass eine äußere Aufbauschicht der Al-Diffusionschicht entfernt wird, und auf die verbleibende Al-Diffusionschicht eine keramische Wärmedämmschicht aus durch Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkoniumoxid aufgebracht wird. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die keramische Wärmedämmschicht durch atmosphärisches Plasmaspritzen auf die verbleibende Al-Diffusionschicht aufgebracht wird.

25

Gemäß einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die aufgebraute Haftschrift vor deren Überalitierung einer Glättungsbehandlung unterzogen. Bevorzugt wird bei der Glättungsbehandlung an der Haftschrift eine Oberflächenrauigkeit von $R_a \leq 2\mu\text{m}$ erzeugt.

30

Gemäß noch einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Haftschrift mittels thermischen Spritzens, zum Beispiel Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens (HVOF) oder Vakuum-Plasmaspritzen Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens oder Abscheidung aus der Dampfphase, auf das Basismetall
5 aufgebracht.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die AL-Diffusionsschicht nach der Abrasivbehandlung einer Glättungsbehandlung unterzogen, so dass an der verbleibenden AL-Diffusionsschicht eine
10 Oberflächenrauigkeit von $Ra \leq 2\mu m$ erzeugt wird.

Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach der Überalittierung der Haftschrift und vor der Abrasivbehandlung der AL-Diffusionsschicht eine Wärmebehandlung zur Beeinflussung der
15 mechanischen Eigenschaften des Basismetalls durchgeführt.

Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bei der Überalittierung in der AL-Diffusionsschicht eine innere Diffusionszone mit einem Al-Gehalt von etwa 20 Gew.-% und auf der
20 Diffusionszone die äußere Aufbauschicht mit einem Al-Gehalt von etwa 30% erzeugt, wobei bei der Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht der AL-Diffusionsschicht so weit entfernt wird, dass der Gehalt an Al in einer Oberfläche der verbleibenden Al-Diffusionsschicht über 18 Gew.-% und unter 30 Gew.-% beträgt.

25

Gemäß einem zweiten Aspekt der Erfindung wird bereitgestellt ein Bauteil zum Einsatz in einem Heißgasbereich einer Gasturbine, wobei das Bauteil eine Oberfläche aufweist, die zumindest teilweise mit einer nach einem Verfahren gemäß einer, mehreren oder allen zuvor beschriebenen Ausführungsformen der
30 Erfindung in jeder denkbaren Kombination aufgebracht gegen

Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht versehen ist.

5 Gemäß einem dritten Aspekt der Erfindung wird bereitgestellt eine Gasturbine mit einem Heißgasbereich und einem darin angeordneten Bauteil gemäß dem zweiten Aspekt der Erfindung.

10 Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Herstellen der Schutzschicht auf dem Bauteil weist die Schutzschicht eine gute Thermoermüdungsbeständigkeit auf, ist aber dennoch auf einfache Weise herstellbar.

15 Im Fazit wird durch die Erfindung ein Wärmedämmschichtkonzept bereitgestellt, das die günstigen Kosten des APS-Verfahrens mit den Vorteilen der chemischen Bindung zwischen der Haft- und der Keramikschicht kombiniert. Hierdurch kann das TCF-Verhalten gegenüber den klassischen APS-Schichten verbessert werden. Somit können Wärmedämmschichten mit verbesserter Thermoermüdungsbeständigkeit einfacher und damit zu niedrigeren Kosten als mit EB-PVD-Verfahren hergestellt werden.

20 Die Erfindung erstreckt sich ausdrücklich auch auf solche Ausführungsformen, welche nicht durch Merkmalskombinationen aus expliziten Rückbezügen der Ansprüche gegeben sind, womit die offenbarten Merkmale der Erfindung - soweit dies technisch sinnvoll ist - beliebig miteinander kombiniert sein können.

25 Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer bevorzugten Ausführungsform und unter Bezugnahme auf die beigefügte Figur beschrieben.

Fig.1 zeigt in einer Schnittansicht einen mit einer Schutzschicht versehenen Bereich eines in einem Heißgasbereich angeordneten Bauteils einer

Gasturbine gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Fig.1 zeigt in einer Schnittansicht einen mit einer Schutzschicht 12-14 versehenen Bereich eines in einem Heißgasbereich angeordneten Bauteils 10 einer

5 Gasturbine 1 gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

Das Bauteil 10, welches z.B. als Turbinenschaufel oder auch als ein anderes mit Heißgas in Berührung kommendes Bauteil der Gasturbine 1 ausgebildet sein kann, weist ein Basismetall 11 (Grundwerkstoff) mit einer Oberfläche auf, die zum

10 Schutz gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion komplett oder teilweise mit einer dagegen beständigen keramischen Wärmedämmschicht 13 versehen ist. Die keramische Wärmedämmschicht 13 besteht aus Zirkoniumoxid, das mit etwa 7 Gew.-% Yttriumoxid teilstabilisiert ist (Internationale Kurzbezeichnung: „YPSZ“ von Ytria Partially Stabilised Zirconia).

15

Zur Verbesserung der Haftung der Wärmedämmschicht 13 auf dem Basismetall 11 wird auf dieses (auf dessen Oberfläche) zunächst eine Auflageschicht bzw. Haftschi-
20 cht 12 aufgebracht. Die Haftschi-
ccht 12 besteht aus einer Sonderlegierung auf MCrAlY-Basis (z.B. LCO 22). Der Buchstabe M steht hier für Ni oder Co oder eine Kombination davon. Das Aufbringen der Haftschi-
ccht 12 erfolgt durch Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) oder wie hier bevorzugt durch Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen (HVOF).

Anschließend wird die aufgebraachte Haftschi-
25 ccht 12 einer Glättungsbehandlung (z.B. Feinglätten) unterzogen, wobei an der Haftschi-
ccht 12 eine Oberflächenrauigkeit von $R_a \leq 2 \mu\text{m}$ erzeugt wird.

Danach wird zur Erhöhung des Al-Gehaltes in der Haftschi-
ccht 12 diese per Überalittieren mit einer Al-Diffusionsschicht 14 überzogen. Das Überalittieren kann
30 realisiert werden durch eine Behandlung, bei der ein reaktives Al-haltiges Gas,

das ein Al-Halogenid (AlX_2) sein kann, bei höherer Temperatur eine Einwärtsdiffusion von Al verbunden mit einer Auswärtsdiffusion von Ni bewirkt, wie z.B. ein chemisches Aufdampfen (Chemical Vapour Deposition, CVD).

- 5 Durch das Überalitisieren entstehen auf der weitgehend unveränderten Haftschrift 12 innerhalb der Al-Diffusionsschicht 14 eine innere Diffusionszone 14.1 mit einem Al-Gehalt von etwa 20 Gew.-% und darauf eine äußere Aufbauschicht 4.2 aus einer spröden β -NiAl-Phase mit einem Al-Gehalt von etwa 30 Gew.-%.

- 10 Nach der Überalitisierung der Haftschrift 12 kann eine Wärmebehandlung zur Beeinflussung bzw. Einstellung der mechanischen Eigenschaften des Basismetalls 11 durchgeführt werden.

- Anschließend wird die äußere Aufbauschicht 14.2 per Abrasivbehandlung, wie
- 15 z.B. Strahlen mit harten Partikeln (z.B. Korund, Siliziumkarbid, verkleinerte Metalldrähte usw.) oder Bearbeiten mit anderen bekannten Schleif- oder Poliermitteln, bis herab auf die innere Diffusionszone 14.1 der Al-Diffusionsschicht 14 entfernt. Die Abrasivbehandlung wird so weit getrieben, dass die Oberfläche der verbliebenen Al-Diffusionsschicht 14 (Diffusionszone 14.1) einen Al-Gehalt
 - 20 von über ca. 18 Gew.-% und unter ca. 30 Gew.-% aufweist.

- Nach der Abrasivbehandlung wird die Al-Diffusionsschicht 14 einer Glättungsbehandlung (z.B. Feinglätten) unterzogen, so dass an der verbleibenden Al-Diffusionsschicht 14 (Diffusionszone 14.1) eine Oberflächenrauigkeit von
- 25 $R_a \leq 2 \mu\text{m}$ erzeugt wird.

- Auf die so vorbereitete Oberfläche der verbleibenden Al-Diffusionsschicht 14 wird dann die keramische Wärmedämmschicht (YPSZ-Keramikschrift) 13 durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) aufgebracht, wobei für das APS-
- 30 Verfahren die gleichen Parameter verwendet werden können wie bei üblichen

Haftschichten.

Bezugszeichenliste

	1	Gasturbine
	10	Bauteil
5	11	Basismetall
	12	Haftschicht
	13	Wärmedämmschicht
	14	Al-Diffusionsschicht
	14.1	innere Diffusionszone
10	14.2	äußere Aufbauschicht

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht auf ein Basismetall (11), wobei
5 auf das Basismetall (11) eine Haftschrift (12) auf MCrAlY-Basis aufgebracht wird, die Haftschrift (12) durch Überalittierung mit einer Al-Diffusionschicht (14) überzogen wird, die Al-Diffusionsschicht (14) einer Abrasivbehandlung unterzogen wird, so dass eine äußere Aufbauschrift (14.2) der Al-Diffusionschicht (14) entfernt wird, und auf die verbleibende Al-Diffusionschicht (14) eine keramische
10 Wärmedämmschicht (13) aus durch Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkoniumoxid aufgebracht wird,
dadurch gekennzeichnet, dass die keramische Wärmedämmschicht (13) durch atmosphärisches Plasmaspritzen auf die verbleibende Al-Diffusionschicht (14) aufgebracht wird.
- 15
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die aufgebrachte Haftschrift (12) vor deren Überalittierung einer Glättungsbehandlung unterzogen wird.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Glättungsbehandlung an der Haftschrift (12) eine Oberflächenrauigkeit von $Ra \leq 2 \mu m$ erzeugt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**
25 **dass** die Haftschrift (12) mittels thermischen Spritzverfahrens auf das Basismetall (11) aufgebracht wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die AL-Diffusionsschicht (14) nach der Abrasivbehandlung einer Glättungsbehandlung unterzogen wird, so dass an der verbleibenden AL-Diffusionsschicht (14) eine Oberflächenrauigkeit von $Ra \leq 2 \mu m$ erzeugt wird.

5

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Überalittierung der Haftschrift (12) und vor der Abrasivbehandlung der AL-Diffusionsschicht (14) eine Wärmebehandlung zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Basismetalls (11) durchgeführt wird.

10

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Überalittierung in der AL-Diffusionsschicht (14) eine innere Diffusionszone (14.1) mit einem Al-Gehalt von etwa 20 Gew.-% und auf der Diffusionszone (14.1) die äußere Aufbauschicht (14.2) mit einem Al-Gehalt von etwa 30 Gew.-% erzeugt werden, und dass bei der Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht (14.2) der AL-Diffusionsschicht (14) so weit entfernt wird, dass der Gehalt an Al in einer Oberfläche der verbleibenden Al-Diffusionsschicht (14) über 18 Gew.-% und unter 30 Gew.-% beträgt.

15

8. Bauteil (10) zum Einsatz in einem Heißgasbereich einer Gasturbine (1), wobei das Bauteil (10) eine Oberfläche aufweist, die zumindest teilweise mit einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 aufgebrachten gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht versehen ist.

20

9. Gasturbine (1) mit einem Heißgasbereich und einem darin angeordneten Bauteil (10) gemäß Anspruch 8.

25

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 07. September 2012 (07.09.2012)

Patentansprüche (Reinform)

1. Verfahren zum Aufbringen einer gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht auf ein Basismetall (11), wobei auf das Basismetall (11) eine Haftschrift (12) auf MCrAlY-Basis aufgebracht wird, die Haftschrift (12) durch Überalittierung mit einer Al-Diffusionsschicht (14) überzogen wird, die Al-Diffusionsschicht (14) einer Abrasivbehandlung unterzogen wird, so dass eine äußere Aufbauschicht (14.2) der Al-Diffusionsschicht (14) entfernt wird, und auf die verbleibende Al-Diffusionsschicht (14) eine keramische Wärmedämmschicht (13) aus durch Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkoniumoxid aufgebracht wird, wobei die keramische Wärmedämmschicht (13) durch atmosphärisches Plasmaspritzen auf die verbleibende Al-Diffusionsschicht (14) aufgebracht wird.

dadurch gekennzeichnet, dass die aufgebrachte Haftschrift (12) vor deren Überalittierung derart einer Glättungsbehandlung unterzogen wird, dass an der Haftschrift (12) eine Oberflächenrauigkeit von $Ra \leq 2 \mu m$ erzeugt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Haftschrift (12) mittels thermischen Spritzverfahrens auf das Basismetall (11) aufgebracht wird.

3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Al-Diffusionsschicht (14) nach der Abrasivbehandlung einer Glättungsbehandlung unterzogen wird, so dass an der verbleibenden Al-Diffusionsschicht (14) eine Oberflächenrauigkeit von $Ra \leq 2 \mu m$ erzeugt wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Überalittierung der Haftschrift (12) und vor der Abrasivbehandlung der Al-Diffusionsschicht (14) eine Wärmebehandlung zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Basismetalls (11) durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Überalittierung in der AL-Diffusionsschicht (14) eine innere Diffusionszone (14.1) mit einem Al-Gehalt von etwa 20 Gew.-% und auf der Diffusionszone (14.1) die äußere Aufbauschicht (14.2) mit einem Al-Gehalt von etwa 30 Gew.-% erzeugt werden, und dass bei der Abrasivbehandlung die äußere Aufbauschicht (14.2) der AL-Diffusionsschicht (14) so weit entfernt wird, dass der Gehalt an Al in einer Oberfläche der verbleibenden Al-Diffusionsschicht (14) über 18 Gew.-% und unter 30 Gew.-% beträgt.
6. Bauteil (10) zum Einsatz in einem Heißgasbereich einer Gasturbine (1), wobei das Bauteil (10) eine Oberfläche aufweist, die zumindest teilweise mit einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 aufgebracht gegen Hochtemperaturkorrosion und Hochtemperaturerosion beständigen Schutzschicht versehen ist.
7. Gasturbine (1) mit einem Heißgasbereich und einem darin angeordneten Bauteil (10) gemäß Anspruch 6.

1/1

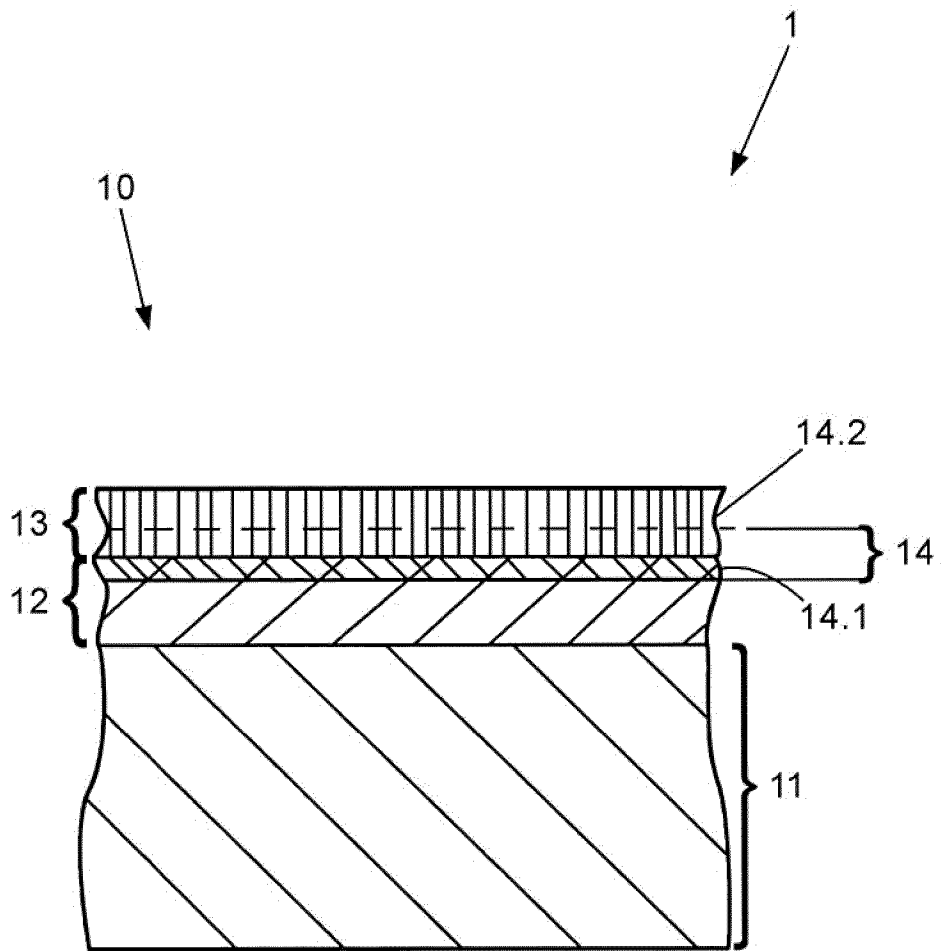


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C23C4/02 C23C4/18 C23C10/02 C23C10/60
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C23C
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 053531 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 10 May 2007 (2007-05-10) paragraphs [0003], [0013], [0014]; claims 1,3	1-3,6-9
X	EP 1 637 622 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 22 March 2006 (2006-03-22) cited in the application paragraphs [0003], [0007], [0010], [0014], [0016], [0019], [0020]; claims 1-3; figure 2	1-9
A	DE 10 2005 060243 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 21 June 2007 (2007-06-21) paragraphs [0021], [0022]; claims 1,2	6
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 24 July 2012	Date of mailing of the international search report 02/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Chalaftris, Georgios

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060195

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 532 255 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 17 March 1993 (1993-03-17) page 3, lines 54-55; claim 2 -----	1
A	WO 97/05299 A1 (SIEMENS AG [DE]; CZECH NORBERT [DE]; HALBERSTADT KNUT [DE]) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1,2,4,5,10,11,13 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/060195

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005053531 A1	10-05-2007	CA 2629066 A1	18-05-2007
		CN 101351576 A	21-01-2009
		DE 102005053531 A1	10-05-2007
		EP 1945834 A2	23-07-2008
		JP 2009515048 A	09-04-2009
		US 2009011260 A1	08-01-2009
		WO 2007054265 A2	18-05-2007

EP 1637622 A1	22-03-2006	CA 2517298 A1	15-03-2006
		DE 102004045049 A1	16-03-2006
		EP 1637622 A1	22-03-2006
		JP 2006083469 A	30-03-2006
		US 2006177582 A1	10-08-2006

DE 102005060243 A1	21-06-2007	CA 2633206 A1	13-09-2007
		CN 101331246 A	24-12-2008
		DE 102005060243 A1	21-06-2007
		EP 1969156 A1	17-09-2008
		JP 2009519398 A	14-05-2009
		US 2010266409 A1	21-10-2010
		WO 2007101465 A1	13-09-2007

EP 0532255 A1	17-03-1993	CA 2076118 A1	14-03-1993
		EP 0532255 A1	17-03-1993
		JP 5195188 A	03-08-1993
		US 5236745 A	17-08-1993
		US 5403669 A	04-04-1995

WO 9705299 A1	13-02-1997	DE 59601728 D1	27-05-1999
		EP 0840809 A1	13-05-1998
		ES 2132927 T3	16-08-1999
		IN 187769 A1	22-06-2002
		JP 3571052 B2	29-09-2004
		JP H11509893 A	31-08-1999
		RU 2168558 C2	10-06-2001
		US 5967755 A	19-10-1999
		US 6156133 A	05-12-2000
		WO 9705299 A1	13-02-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C23C4/02 C23C4/18 C23C10/02 C23C10/60 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C23C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 053531 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 10. Mai 2007 (2007-05-10) Absätze [0003], [0013], [0014]; Ansprüche 1,3 -----	1-3,6-9
X	EP 1 637 622 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 22. März 2006 (2006-03-22) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0003], [0007], [0010], [0014], [0016], [0019], [0020]; Ansprüche 1-3; Abbildung 2 -----	1-9
A	DE 10 2005 060243 A1 (MAN TURBO AG [DE]) 21. Juni 2007 (2007-06-21) Absätze [0021], [0022]; Ansprüche 1,2 ----- -/--	6
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juli 2012		02/08/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Chalaftris, Georgios

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 532 255 A1 (GEN ELECTRIC [US]) 17. März 1993 (1993-03-17) Seite 3, Zeilen 54-55; Anspruch 2 -----	1
A	WO 97/05299 A1 (SIEMENS AG [DE]; CZECH NORBERT [DE]; HALBERSTADT KNUT [DE]) 13. Februar 1997 (1997-02-13) Ansprüche 1,2,4,5,10,11,13 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060195

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005053531 A1	10-05-2007	CA 2629066 A1	18-05-2007
		CN 101351576 A	21-01-2009
		DE 102005053531 A1	10-05-2007
		EP 1945834 A2	23-07-2008
		JP 2009515048 A	09-04-2009
		US 2009011260 A1	08-01-2009
		WO 2007054265 A2	18-05-2007

EP 1637622 A1	22-03-2006	CA 2517298 A1	15-03-2006
		DE 102004045049 A1	16-03-2006
		EP 1637622 A1	22-03-2006
		JP 2006083469 A	30-03-2006
		US 2006177582 A1	10-08-2006

DE 102005060243 A1	21-06-2007	CA 2633206 A1	13-09-2007
		CN 101331246 A	24-12-2008
		DE 102005060243 A1	21-06-2007
		EP 1969156 A1	17-09-2008
		JP 2009519398 A	14-05-2009
		US 2010266409 A1	21-10-2010
		WO 2007101465 A1	13-09-2007

EP 0532255 A1	17-03-1993	CA 2076118 A1	14-03-1993
		EP 0532255 A1	17-03-1993
		JP 5195188 A	03-08-1993
		US 5236745 A	17-08-1993
		US 5403669 A	04-04-1995

WO 9705299 A1	13-02-1997	DE 59601728 D1	27-05-1999
		EP 0840809 A1	13-05-1998
		ES 2132927 T3	16-08-1999
		IN 187769 A1	22-06-2002
		JP 3571052 B2	29-09-2004
		JP H11509893 A	31-08-1999
		RU 2168558 C2	10-06-2001
		US 5967755 A	19-10-1999
		US 6156133 A	05-12-2000
		WO 9705299 A1	13-02-1997
