

(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
02. April 2020 (02.04.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/064041 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 14/06 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01) C23C 14/00 (2006.01)
C23C 14/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2019/000252

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. September 2019 (25.09.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 216 658.7
27. September 2018 (27.09.2018) DE

(71) Anmelder: MTU AERO ENGINES AG [DE/DE]; Dachauer Straße 665, 80995 München (DE).

(72) Erfinder: SCHNEIDERBANGER, Stefan; Barbinger Weg 9, 80996 München (DE). STOLLE, Ralf; Akeleistrasse 43D, 82515 Wolfratshausen (DE). UHLEIN, Thomas; Richard-Graef-Weg 15, 85221 Dachau (DE). UTZ, Philipp; Dr.-Johann-Heitzer-Str. 21, 85757 Karlsfeld (DE). EICHMANN, Wolfgang; Peter-Rosegger-Straße 2, 82178 Puchheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MULTIPLE-COAT ANTI-EROSION AND ANTI-CORROSION COATING, AND COMPONENT WITH A CORRESPONDING PROTECTIVE COATING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRLAGIGEN EROSIONS - UND KORROSIONSSCHUTZSCHICHT UND BAUTEIL MIT EINER ENTSPRECHENDEN SCHUTZSCHICHT

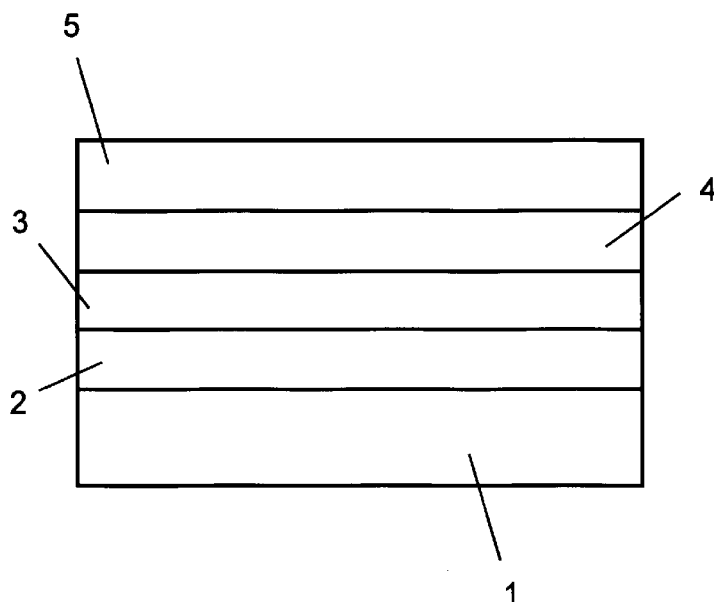


Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a multiple-coat anti-erosion and anti-corrosion coating with a plurality of metal layers (2, 4) and ceramic layers (3, 5), wherein: the metal and ceramic layers are deposited alternately; one of the metal layers is deposited on a base material (1) of a substrate; and the metal layers and the ceramic layers are deposited by physical vapour deposition, with the base material (1) first being plasma etched and a Cr layer then being deposited as the metal layer (2, 4) and subsequently a layer predominantly consisting of CrAlN being deposited as the ceramic layer (3, 5), and with the ceramic layer (3, 5)



WO 2020/064041 A1

ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,
SA, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

being deposited as a CrAlN layer with embedded CrN nanolayers (6) with the addition of nitrogen and the use of a Cr Al target and a Cr target and/or the base material being selected from the group comprising Fe, Ni, and Co alloys and ceramic composite materials and fibre-reinforced ceramics. The invention also relates to a correspondingly coated component.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrlagigen Erosions- und Korrosionsschutzschicht mit mehreren Metallschichten (2,4) und Keramiksichten (3,5), wobei die Metall- und Keramiksichten abwechselnd abgeschieden werden und wobei auf einem Grundwerkstoff (1) eines Substrats eine der Metallschichten abgeschieden wird und wobei die Abscheidung der Metallschichten und der Keramiksichten durch physikalische Dampfphasenabscheidung erfolgt, wobei zunächst ein plasmaunterstütztes Ätzen des Grundwerkstoffs (1) erfolgt und anschließend als Metallschicht (2,4) eine Cr - Schicht und darauffolgend als Keramiksicht (3,5) eine Schicht, die überwiegend CrAlN aufweist, abgeschieden werden und wobei die Keramiksicht (3,5) als CrAlN - Schicht mit eingelagerten CrN - Nanolagen (6) unter Zugabe von Stickstoff und Verwendung eines Cr Al - Targets und eines Cr - Targets abgeschieden wird, und / oder der Grundwerkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, die Fe -, Ni -, Co - Legierungen und keramische Verbundwerkstoffe und faserverstärkte Keramiken umfasst. Außerdem betrifft die Erfindung ein entsprechend beschichtetes Bauteil.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER MEHRLAGIGEN EROSIONS – UND KORROSIONSSCHUTZSCHICHT UND BAUTEIL MIT EINER ENTSPRECHENDEN SCHUTZSCHICHT

5 HINTERGRUND DER ERFINDUNG

GEBIET DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer mehrlagigen Erosions – und Korrosionsschutzschicht mit mehreren Metallschichten (2,4) und Keramiksichten (3,5) , wobei die Metall – und Keramiksichten abwechselnd abgeschieden werden und wobei auf ei-
10 nem Grundwerkstoff (1) eines Substrats eine der Metallschichten abgeschieden wird und wobei die Abscheidung der Metallschichten und der Keramiksichten durch physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD physical vapor deposition) erfolgt. Darüber hinaus betrifft die Erfindung ein entsprechend hergestelltes Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Strömungsmaschine, wie beispielsweise eines Flugtriebwerks.

15

STAND DER TECHNIK

Bauteile von Strömungsmaschinen, wie von stationären Gasturbinen oder Flugtriebwerken, insbesondere Laufschaufeln, Leitschaufeln oder Turbinenauskleidungen (sogenannte shrouds) sind beim Betrieb vielfältigen Einflüssen ausgesetzt, die dazu führen, dass derartige Bauteile unter-
20 schiedliche Eigenschaften aufweisen müssen. So unterliegen derartige strömungsmechanisch belastete Bauteile einem erhöhten Verschleiß infolge von Oxidation, Korrosion und Erosion, so dass entsprechende Verschleißschutzbeschichtungen erforderlich sind, um die Lebensdauer der

entsprechenden Bauteile zu erhöhen. Hierzu sind bereits verschiedene Vorschläge gemacht worden, wie sie beispielsweise in dem Dokument EP 2 398 936 B1 beschrieben sind.

Bei diesen Verschleißschutzbeschichtungen bzw. Erosionsschutzbeschichtungen werden üblicherweise mehrlagige Beschichtungen aufgebracht, die aus einer Abfolge von Schichten aus weichen und harten Materialien bestehen. Zudem ist es bekannt, diese Beschichtungen beispielsweise auf Chrom – Basis auszubilden, sodass durch den hohen Anteil an Chrom eine Oxidations – und Korrosionsschutzwirkung erzielt wird. Beispielsweise wird in der EP 3 246 430 A1 eine Schichtabfolge aus einer Metallschicht, einer Metalllegierungsschicht, einer Metall – Keramik – Gradientenschicht und einer nanostrukturierten Keramikschicht vorgeschlagen, die durch Kathodenzerstäubung (Sputtern) oder durch kathodische Lichtbogenabscheidung (CatArc) abgeschieden werden können. Die Metallschicht kann hierbei aus einer Cr – Schicht, die Metalllegierungsschicht aus einer CrNi – Schicht, die Metall – Keramik – Gradientenschicht aus einer $\text{Cr}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ – Schicht sowie die nanostrukturierte Keramikschicht aus Keramikteilschichten aus CrAlN und CrN gebildet werden.

Aus der Veröffentlichung der internationalen Anmeldung WO 2004/059030 A2 ist die Abscheidung von AlCrN – Schichten auf Werkzeugen bekannt, während die deutsche Offenlegungsschrift DE 10 2009 013 129 A1 eine Erosionsschutzschicht für Kunststoffbauteile offenbart.

Obwohl damit bereits Erosionsschutzschichten bekannt sind, durch die eine gute Schutzwirkung erzielt werden, ist eine weitere Optimierung von entsprechenden Erosions – und Korrosionsschutzschichten erforderlich, sodass ein optimaler Kompromiss zwischen den verschiedenen Schutzwirkungen und einer kostengünstigen und effizienten Herstellung erreicht werden kann.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

AUFGABE DER ERFINDUNG

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Erosions – und Korrosionsschutzbeschichtung anzugeben, welche ein ausgewogenes Eigenschaftsprofil aufweist und in einfacher und kostengünstiger Weise hergestellt werden kann. Insbesondere soll eine entsprechend hergestellte Beschichtung einen hohen Widerstand gegen Erosionsangriff
5 bzw. gute mechanische Eigenschaften gegen Ermüdung aufweisen.

TECHNISCHE LÖSUNG

Diese Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einem Bauteil mit den Merkmalen des Anspruchs 11. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegen-
10 stand der abhängigen Ansprüche.

Gemäß der Erfindung wird eine mehrlagige Erosions – und Korrosionsschutzschicht vorgeschlagen, die mehrere Metallschichten und mehrere Keramikschichten umfasst, wobei die Metall – und Keramikschichten abwechselnd aufeinander folgen und wobei eine der Metallschichten auf einem Grundwerkstoff eines Substrats bzw. Bauteils abgeschieden wird. Insbesondere kann die
15 erfindungsgemäße Beschichtung eine Vielzahl von einzelnen Metall – und Keramikschichten aufweisen, die abwechselnd übereinander auf dem Substrat bzw. Bauteil abgeschieden werden können, jedoch beginnend mit der Metallschicht.

Gemäß der Erfindung sollen die Metallschicht und die Keramikschicht durch physikalische Dampfphasenabscheidung, insbesondere plasmaunterstützte physikalische Dampfphasenabscheidung abgeschieden werden, wobei zunächst ein plasmaunterstütztes Ätzen des Grundwerkstoffs
20 des zu beschichtenden Bauteils erfolgt und anschließend eine Cr – Schicht als Metallschicht auf dem Grundwerkstoff abgeschieden wird und darauffolgend unmittelbar als Keramikschicht eine Schicht, die überwiegend CrAlN aufweist.. Durch das Ätzen des Grundwerkstoffs durch plasmaunterstütztes Ätzen wird eine gute Anbindung der Beschichtung und somit gute Haftfestigkeit
25 der Beschichtung auf unterschiedlichsten Grundwerkstoffen, wie beispielsweise Eisenlegierun-

gen, Nickellegierungen, Kobaltlegierungen oder keramischen Verbundwerkstoffen, wie faserverstärkten Keramiken erzielt. Das plasmaunterstützte Ätzen kann jedoch in einfacher Weise in derselben Bearbeitungskammer wie das nachfolgende Abscheiden der Beschichtung durch insbesondere plasmaunterstützte physikalische Dampfphasenabscheidung erfolgen, sodass die Herstellung vereinfacht wird. Gleichzeitig bieten die eine oder mehreren Cr – Schichten und die eine oder mehreren CrAlN – bzw. Keramikschichten des Schichtenverbundes, die abwechselnd abgeschieden werden, eine hervorragende Oxidations – und Korrosionsbeständigkeit sowie Erosionsbeständigkeit.

Das Abscheiden der Metallschicht(en) und der Keramikschicht(en) können unmittelbar im Anschluss an das Ätzen durchgeführt werden, sodass das Substrat bzw. Bauteil zwischen dem Ätzen und dem Abscheiden der Beschichtung nicht mehr der Umgebungsatmosphäre ausgesetzt werden muss, sodass die Oberfläche nicht oxidiert werden kann.

Nach einem Aspekt der Erfindung kann die Erosions – und Korrosionsschutzschicht insbesondere auf einem Bauteil aufgebracht werden, welches aus einem Grundwerkstoff gebildet ist, der ausgewählt ist aus der Gruppe, die Fe - , Ni - , Co – Legierungen und keramische Verbundwerkstoffe und faserverstärkte Keramiken umfasst. Insbesondere kann die Erosions – und Korrosionsschutzschicht unmittelbar auf dem Grundwerkstoff aufgebracht werden.

Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung, für den selbstständig und in Kombination mit anderen Aspekten der Erfindung Schutz begehrt wird, kann die CrAlN – Keramikschicht mit eingelagerten CrN – Nanolagen ausgebildet sein, wobei die CrN - Nanolagen eine Partikelverfestigung der Keramikschicht bewirken können und gleichzeitig Hindernisse für einen Rissfortschritt darstellen können.

Das plasmaunterstützte Ätzen vor dem Aufbringen der Schichten kann durch Kathodenzerstäubung des Substrats, durch Ionenätzen, reaktives Ionenätzen oder Ionenstrahlätzen erfolgen. Besonders vorteilhaft ist, eine Beschichtungsanlage, wie beispielsweise eine Sputter – Anlage oder

ein Anlage zum Lichtbogenverdampfen, so zu betreiben, dass für das Ätzen eine Kathodenzerstäubung des Substrats bzw. des Grundwerkstoffs des zu beschichtenden Bauteils erfolgen kann. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, dass eine entsprechende Bias – Spannung mit negativem Potential an das Substrat angelegt wird, sodass aus dem gezündeten Plasma in der Bearbeitungskammer positiv geladene Ionen auf das zu beschichtende Substrat beschleunigt werden und dort Material entfernen. Anschließend kann in einer entsprechenden Bearbeitungsanlage unmittelbar mit der Beschichtung des Substrats begonnen werden, indem die Bias – Spannung abgesenkt wird und die Zerstäubung entsprechender Targets, also eines Cr – Targets für die Beschichtung mit einer Cr – Schicht und / oder eines CrAl – Targets zur Abscheidung einer CrAlN – Schicht, begonnen wird.

Für die Herstellung einer Cr – Schicht kann ein Cr – Target verwendet werden, welches aus technisch reinem Chrom besteht und insbesondere mindestens 95 Gew.% Chrom, vorzugsweise mindestens 99 Gew.% Chrom aufweist, sodass eine entsprechende Cr – Schicht entsteht, bei der der Anteil anderer Bestandteile kleiner oder gleich 5 Gew.% bzw. kleiner oder gleich 1 Gew.% ist. Alternativ kann die Metallschicht auch als Cr – Legierungsschicht mit einem überwiegenden Anteil an Chrom, z.B einem Anteil von mehr als 50 Gew.% Chrom ausgeführt werden.

Die Keramikschicht kann als CrAlN – Schicht ausgeführt werden, wobei zur Herstellung ein CrAl – Target durch Kathodenzerstäubung oder Lichtbogenverdampfen zerstäubt werden kann und gleichzeitig in die Bearbeitungskammer Stickstoff eingelassen werden kann, sodass sich ein entsprechendes Nitrid bildet. Das CrAl – Target kann einen Anteil von 64 bis 67 Gew.% Chrom und 33 bis 36 Gew.% Aluminium aufweisen.

Die CrAlN – Schicht kann eine chemische Zusammensetzung mit einem Cr – Anteil von 30 bis 34 at.%, einem Al – Anteil von 18 bis 22 at.% und Rest N aufweisen, wobei die chemische Zusammensetzung insbesondere durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ermittelt wird. Der im Vergleich zu einem verwendeten CrAl – Target erhöhte Cr – Anteil kann aus eingebrachten Nanolagen aus CrN resultieren.

Die CrN – Nanolagen in der CrAlN – Schicht können durch Zerstäuben bzw. Verdampfen des Cr – Targets neben dem CrAl – Target abgeschieden werden, wobei das Cr – Target kontinuierlich oder nur zeitweise bzw. intermittierend zerstäubt bzw. verdampft werden kann. Entsprechend können sich CrN – Nanolagen ausbilden, die als kontinuierliche Schicht entlang der Bauteil – oder Substratoberfläche oder als vereinzelte Nanopartikel in die Keramikschi-
5 cht eingelagert sind, wobei sich bei den CrN – Nanolagen Schichtdicken bzw. Partikelgrößen in Richtung der Schichtdicke, also quer zur Bauteiloberfläche, von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm ergeben können.

Die einzelnen Schichten, also die Metallschicht(en) und die Keramikschi-
10 cht(en) können kontinuierlich nacheinander abgeschieden werden oder es kann eine Pause zwischengeschaltet werden, in welcher die Bearbeitungskammer durch Evakuieren gereinigt werden kann, um eine Vermischung der Zusammensetzung der einzelnen Schichten weitgehend zu vermeiden.

Die eine oder mehreren Metallschichten können eine Schichtdicke von jeweils 10 nm bis 2 µm aufweisen und die Keramiksichten können jeweils eine Schichtdicke von 200 nm bis 20 µm aufweisen. Die Gesamtschichtdicke der Erosions – und Korrosionsschutzschicht kann 2
15 µm bis 100 µm betragen.

Die einzelnen Metallschichten und Keramiksichten können jeweils in gleicher Weise oder in unterschiedlicher Weise abgeschieden werden, was sowohl die Ausbildung der einzelnen Schichten als auch das Abscheideverfahren betrifft.

20

KURZBESCHREIBUNG DER FIGUREN

Die beigefügten Zeichnungen zeigen in rein schematischer Weise in

Figur 1 einen Querschnitt durch einen Teil eines Bauteils mit einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Beschichtung und in

Figur 2 einen Querschnitt durch einen Teil eines Bauteils mit einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Beschichtung.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

- 5 Weitere Vorteile, Kennzeichen und Merkmale der vorliegenden Erfindung werden bei der nachfolgenden detaillierten Beschreibung der Ausführungsbeispiele ersichtlich. Allerdings ist die Erfindung nicht auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt.

Die Figur 1 zeigt in einer rein schematischen Darstellung einen Teil eines Bauteils, auf welchem eine erfindungsgemäße Beschichtung aufgebracht ist. Das Bauteil weist einen Grundwerkstoff 1
10 auf, auf dem eine Cr - Schicht 2 abgeschieden ist, wobei nachfolgend in Richtung der Außenseite des Bauteils auf der Cr - Schicht 2 eine Keramikschiicht 3 aus CrAlN gebildet ist. Die Teilbeschichtung aus der Metallschicht 2 und der Keramikschiicht 3 ist mehrmals aufgebracht, sodass über der Keramikschiicht 3 eine zweite Metallschicht 4 in Form einer Cr - Schicht und darüber eine zweite Keramikschiicht 5 aus CrAlN angeordnet sind.

- 15 Die Figur 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Beschichtung, bei welchen auf einem Grundwerkstoff 1 wiederum eine Abfolge von abwechselnd angeordneten Metallschichten 2, 4 und Keramikschiichten 3, 5 vorgesehen ist. Wie beim Ausführungsbeispiel der Figur 1 sind auch beim Ausführungsbeispiel der Figur 2 die Metallschichten 2,4 aus Cr - Schichten gebildet, während die Keramikschiicht 3,5 durch CrAlN - Schichten gebildet sind. Im
20 Unterschied zu dem Ausführungsbeispiel der Figur 1 sind jedoch bei der Beschichtung der Figur 2 in den CrAlN - Schichten 3,5 CrN - Nanolagen 6 eingelagert. Die CrN - Nanolagen 6 können als durchgehende Teilschichten entlang bzw. parallel zur Oberfläche des entsprechenden Bauteils vorliegen oder als einzelne Nanopartikel, sodass entlang bzw. parallel zur Oberfläche des Bauteiles die CrN - Nanolagen 6 nicht durchgehend als Schicht vorgesehen sind.

Die entsprechenden Schichten können in einer plasmaunterstützten PVD – Anlage, beispielsweise in einer Anlage für kathodische Lichtbogenverdampfung (CatARC) mit einer zusätzlichen Sputter – Funktion auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht werden.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung sieht zunächst ein Reinigen
5 des Grundwerkstoffs 1 bzw. der Oberfläche des Substrats bzw. Bauteils vor, auf dem die Beschichtung aufgebracht werden soll. Die Reinigung kann durch Ultraschallverfahren und / oder durch Abblasen mit Inertgasen, wie Argon, erfolgen. Danach wird die zu beschichtende Oberfläche des Grundwerkstoffs einem Ätzprozess, insbesondere einem Ionenätzprozess unterzogen. Das Ätzen kann durch plasmagestütztes Ätzen erfolgen, wobei beispielsweise das Substrat, auf
10 dem die Beschichtung aufgebracht werden soll, als Target für eine Kathodenzerstäubung verwendet wird. Darüber hinaus kann das Ätzen des Grundwerkstoffs 1 durch Ionenätzen, reaktives Ionenätzen oder Ionenstrahlätzen durchgeführt werden. Beispielsweise kann an das Bauteil bzw. Substrat mit dem zu beschichtenden Grundwerkstoff 1 eine sogenannte Bias-Spannung im Bereich von 400 bis 1000 V mit negativen Potenzial angelegt werden, sodass bei einem gezündeten
15 Plasma in der Bearbeitungskammer Ionen des Plasmas auf das Substrat beschleunigt werden und dort beim Auftreffen Material entfernen (Sputtern). Gleichzeitig können ein oder mehrere Targets, die sich in der Bearbeitungskammer für die nachfolgende Beschichtung befinden mit einem niedrigen negativen Potential belegt werden, um eine ungewollte Beschichtung der Targets während des Ätzens zu vermeiden und weitere Metallionen für den Ätzprozess zur Verfügung zu
20 stellen. Beispielsweise kann an einem Chrom – Target, welches für die nachfolgende Beschichtung mit einer Cr - Schicht in der Bearbeitungskammer vorgesehen sein kann, eine Stromstärke von 50 bis 200 A, vorzugsweise 50 bis 180 A vorgewählt werden, so dass sich eine negative Spannung im Bereich von 10 bis 40 V, insbesondere 13 bis 25 V angelegt werden einstellt. Für ein CrAl – Target, welches für die nachfolgende Beschichtung einer CrAlN – Schicht Verwen-
25 dung findet, kann eine negative Spannung im Bereich von 0 bis 50 V, insbesondere 13 bis 25 V angelegt werden, sodass sich eine Stromstärke am CrAl – Target von 50 bis 31000 A, vorzugsweise 110 bis 8200 A vorgewählt werden, so dass sich dadurch eine negative Spannung im Bereich von 0 bis 50 V, insbesondere 13 bis 25 V am CrAl – Target einstellt. Der Stromfluss am Chrom – Target kann in diesem Fall im Bereich von 90 bis 185 A, insbesondere 110 bis 150 A

gewählt werden, während am zu beschichtenden Substrat ein Strom-fluss von 15 bis 40 A, insbesondere 5 bis 15 A eingestellt werden kann. Dieser wird durch die Oberfläche des Substrats beeinflusst und kann entsprechend variieren.

5 Beim Ätzen kann eine Argon – Atmosphäre mit einem Druck kleiner oder gleich $0,5 \cdot 10^{-2}$ mbar, insbesondere im Bereich von $0,5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ mbar eingestellt werden, wobei ein Argonzufluss von 5 bis 200 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute), insbesondere 10 bis 200 sccm in die Bearbeitungskammer eingestellt werden kann. Die Temperatur kann in der Bearbeitungskammer bei 200°C bis 500°C eingestellt werden.

10 Nachfolgend zum Vorbereiten der zu beschichtenden Oberfläche durch Ätzen kann unmittelbar mit der Abscheidung der Metallschicht 2, also der Cr – Schicht, begonnen werden. Hierzu kann die Bias - Spannung am zu beschichtenden Substrat auf 0 bis 500 V, insbesondere 20 bis 100 V abgesenkt werden, beispielsweise durch stufenweises Absenken in Schritten von 50 bis 100 V. Gleichzeitig kann am Chrom – Target ein Stromfluss am Chrom im Bereich von 90 bis 250 A, insbesondere 150 bis 220 A eingestellt werden, so dass sich am Chrom – Target eine negative
15 Spannung im Bereich von 10 bis 50 V, insbesondere 13 bis 25 V ergibt, während der Stromfluss am Substrat bei der verringerten Bias – Spannung auf 5 bis 40 A, insbesondere 5 bis 15 A eingestellt wird. Bei der Abscheidung der Cr - Schicht wird wiederum eine Argon – Atmosphäre mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, insbesondere im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-2}$ mbar mit einer Flussrate des Argon - Gases im Bereich von 5 bis 200 sccm, insbesondere 10 bis 100 sccm
20 eingestellt werden. Die Temperatur kann im Bereich von 200°C bis 500°C, insbesondere 250°C bis 500°C gewählt werden.

Nach dem Abscheiden der Cr - Schicht 2 wird eine CrAlN - Schicht 3 abgeschieden, wobei zwischen der Abscheidung der beiden Schichten die Bearbeitungskammer beispielsweise für eine Zeitdauer von 3 h evakuiert werden kann, um zu vermeiden, dass eine zu starke Vermischung im
25 Übergangsbereich der Schichtzusammensetzungen erfolgt. Allerdings ist es auch möglich, dass der Wechsel von der Abscheidung der einen Schicht zur anderen Schicht kontinuierlich erfolgt, wobei kontinuierlich oder stufenweise die Abscheidebedingungen geändert werden bzw. von ei-

nem Target auf das andere Target, die sich vorteilhafter Weise in der gleichen Bearbeitungskammer befinden, umgeschaltet wird. Hierzu wird die Bias – Spannung am Substrat auf eine negative Spannung von 10 bis 100 V, insbesondere 15 bis 40 V und einen Stromfluss von 5 bis 100 A, vorzugsweise 5 bis 50 A eingestellt, während an dem CrAl – Target ein Strom von 10 bis 800 A, insbesondere 150 bis 800 A eingestellt werden und sich ein negatives Potential von 10 bis 50 V, insbesondere 13 bis 25 V einstellt. Zusätzlich wird zu der Argon – Atmosphäre Stickstoff für die Bildung von Nitriden in die Bearbeitungskammer eingeführt. Der Stickstoff kann mit einer Zuflussgeschwindigkeit von 200 bis 1000 sccm, insbesondere 400 bis 800 sccm zugeführt werden, während die Argonzufuhr auf 0 bis 300 sccm, insbesondere 0 bis 100 sccm eingestellt wird.

Der Druck in der Bearbeitungskammer wird wiederum im Bereich von kleiner oder gleich $5 \cdot 10^{-1}$ mbar, insbesondere im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-2}$ mbar gewählt, wobei die Temperatur im Bereich von 200°C bis 500 °C, insbesondere 250° bis 500 °C liegt.

Zusätzlich zu der Zerstäubung des CrAl - Targets zur Ausbildung der CrAlN - Schicht 3 kann ein Cr – Target zusätzlich zerstäubt werden, sodass sich eine sogenannte CrN – Nanolagigkeit, also die Ausbildung von Cr – Nanolagen 6 in der CrAlN – Schicht 3 ergibt. Das Cr – Target kann dabei kontinuierlich oder nur zeitweise bzw. intermittierend betrieben werden, wobei ein Stromfluss am Cr – Target von 0 bis 250 A, insbesondere 0 bis 200 A vorgegeben wird und sich eine negative Spannung im Bereich von 0 bis 50 V, insbesondere 13 bis 25 V einstellt.

Obwohl die vorliegende Erfindung anhand der Ausführungsbeispiele detailliert beschrieben worden ist, ist für den Fachmann selbstverständlich, dass die Erfindung nicht auf diese Ausführungsbeispiele beschränkt ist, sondern dass vielmehr Abwandlungen in der Weise möglich sind, dass einzelne Merkmale weggelassen oder andersartige Kombinationen von Merkmalen verwirklicht werden können, ohne dass der Schutzbereich der beigefügten Ansprüche verlassen wird. Insbesondere schließt die vorliegende Offenbarung sämtliche Kombinationen der in den verschiedenen Ausführungsbeispielen gezeigten Einzelmerkmale mit ein, sodass einzelne Merkmale, die nur in Zusammenhang mit einem Ausführungsbeispiel beschrieben sind, auch bei anderen Ausführungsbeispielen oder nicht explizit dargestellten Kombinationen von Einzelmerkmalen eingesetzt werden können.

BEZUGSZEICHENLISTE

	1	Grundwerkstoff (Substrat)
	2	Metallschicht (Cr – Schicht)
5	3	Keramischicht (CrAlN – Schicht)
	4	Metallschicht (Cr – Schicht)
	5	Keramischicht (CrAlN – Schicht)
	6	CrN - Nanolagen

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung einer mehrlagigen Erosions – und Korrosionsschutzschicht mit mehreren Metallschichten (2,4) und Keramiksichten (3,5) , wobei die Metall – und Keramiksichten abwechselnd abgeschieden werden und wobei auf einem Grundwerkstoff (1) eines Substrats eine der Metallschichten abgeschieden wird und wobei die Abscheidung der Metallschichten und der Keramiksichten durch physikalische Dampfphasenabscheidung erfolgt,
wobei zunächst ein plasmaunterstütztes Ätzen des Grundwerkstoffs (1) erfolgt und anschließend als Metallschicht (2,4) eine Cr – Schicht und darauffolgend als Keramiksicht (3,5) eine Schicht, die überwiegend CrAlN aufweist, abgeschieden werden und wobei
die Keramiksicht (3,5) als CrAlN – Schicht mit eingelagerten CrN – Nanolagen (6) unter Zugabe von Stickstoff und Verwendung eines CrAl – Targets und eines Cr – Targets abgeschieden wird,
und / oder
der Grundwerkstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, die Fe - , Ni - , Co – Legierungen und keramische Verbundwerkstoffe und faserverstärkte Keramiken umfasst.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
mehrere Metall – und Keramiksichten abwechselnd abgeschieden werden, wobei die Abscheidung für mehrere Schichten des gleichen Typs gleich oder unterschiedlich erfolgt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Ätzen und die Abscheidung in derselben Bearbeitungskammer für das Ätzen und das Abscheiden und / oder unter Ausschluss des Kontakts des Substrats mit der Umgebungsatmosphäre zwischen dem Ätzen und der Abscheidung erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
für das plasmaunterstützte Ätzen mindestens ein Verfahren aus der Gruppe ausgewählt wird, die Kathodenzerstäubung des Substrats, Ionenätzen, reaktives Ionenätzen und Ionenstrahlätzen umfasst.
- 5
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die physikalische Dampfphasenabscheidung als plasmaunterstützte physikalische Dampfphasenabscheidung durch Kathodenzerstäubung oder Lichtbogenverdampfen eines Targets erfolgt.
- 10
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Cr – Schicht als reine Cr – Schicht, insbesondere mit einem Anteil anderer Bestandteile kleiner oder gleich 5 Gew.%, oder als Cr – Legierungsschicht mit einem überwiegenden Anteil an Cr abgeschieden wird.
- 15
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Keramikschicht (3,5) als CrAlN – Schicht unter Zugabe von Stickstoff und Verwendung eines CrAl – Targets abgeschieden wird.
- 20
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die CrN – Nanolagen (6) als vereinzelte Nanopartikel in die CrAlN – Schicht eingelagert werden und / oder die CrN – Nanolagen Schichtdicken von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm aufweisen.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass
bei der Abscheidung der Keramikschicht (3,5) das Cr – Target nur zeitweise oder intermittierend mit Spannung beaufschlagt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Metallschicht (2,4) und die Keramikschrift (3,5) kontinuierlich nacheinander abgeschieden oder nach zwischengeschalteten Pausen zur Reinigung einer Bearbeitungskammer, in der die Abscheidung erfolgt, abgeschieden werden.

11. Bauteil mit einem Grundwerkstoff (1) und einer auf dem Grundwerkstoff insbesondere gemäß dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche abgeschiedenen Erosions – und Korrosionsschutzschicht, die mehrere Metallschichten (2,4) und mehrere Keramikschriften (3,5) umfasst, wobei die Metall – und Keramikschriften abwechselnd aufeinander folgen und auf dem Grundwerkstoff eine der Metallschichten abgeschieden ist, wobei als Metallschicht eine Cr – Schicht abgeschieden ist und unmittelbar darauffolgend als Keramikschrift eine Schicht, die überwiegend CrAlN aufweist, und wobei

die Keramikschrift (3,5) als CrAlN – Schicht mit eingelagerten CrN – Nanolagen (6) ausgebildet ist,

und / oder

der Grundwerkstoff aus der Gruppe ausgewählt ist, die Fe - , Ni - , Co – Legierungen und keramische Verbundwerkstoffe und faserverstärkte Keramiken umfasst.

12. Bauteil nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Metallschichten (2,4) eine Schichtdicke von jeweils 10 nm bis 2 µm aufweisen und / oder die Keramikschriften (3,5) eine Schichtdicke von jeweils 200 nm bis 20 µm aufweisen und / oder die Erosions – und Korrosionsschutzschicht eine Gesamtschichtdicke von 2 µm bis 100 µm aufweist.

13. Bauteil nach einem der Ansprüche 11 bis 12,

dadurch gekennzeichnet, dass

die CrN – Nanolagen als vereinzelte Nanopartikel in die CrAlN – Schicht eingelagert sind und / oder die CrN – Nanolagen Schichtdicken von 1 bis 100 nm, vorzugsweise 5 bis 50 nm aufweisen.

14. Bauteil nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet, dass

die CrAlN – Schicht eine chemische Zusammensetzung mit einem Cr – Anteil von 30 bis 34 at.%, einem Al – Anteil von 18 bis 22 at.% und Rest N aufweist, wobei die chemische Zusammensetzung insbesondere durch energiedispersive Röntgenspektroskopie ermittelt wird.

15. Bauteil nach einem der Ansprüche 11 bis 13,

dadurch gekennzeichnet, dass

das Bauteil ein Bauteil einer Strömungsmaschine, insbesondere eines Flugtriebwerks, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe die Laufschaufeln, Leitschaufeln, Strömungskanalbegrenzungen und Blisken umfasst.

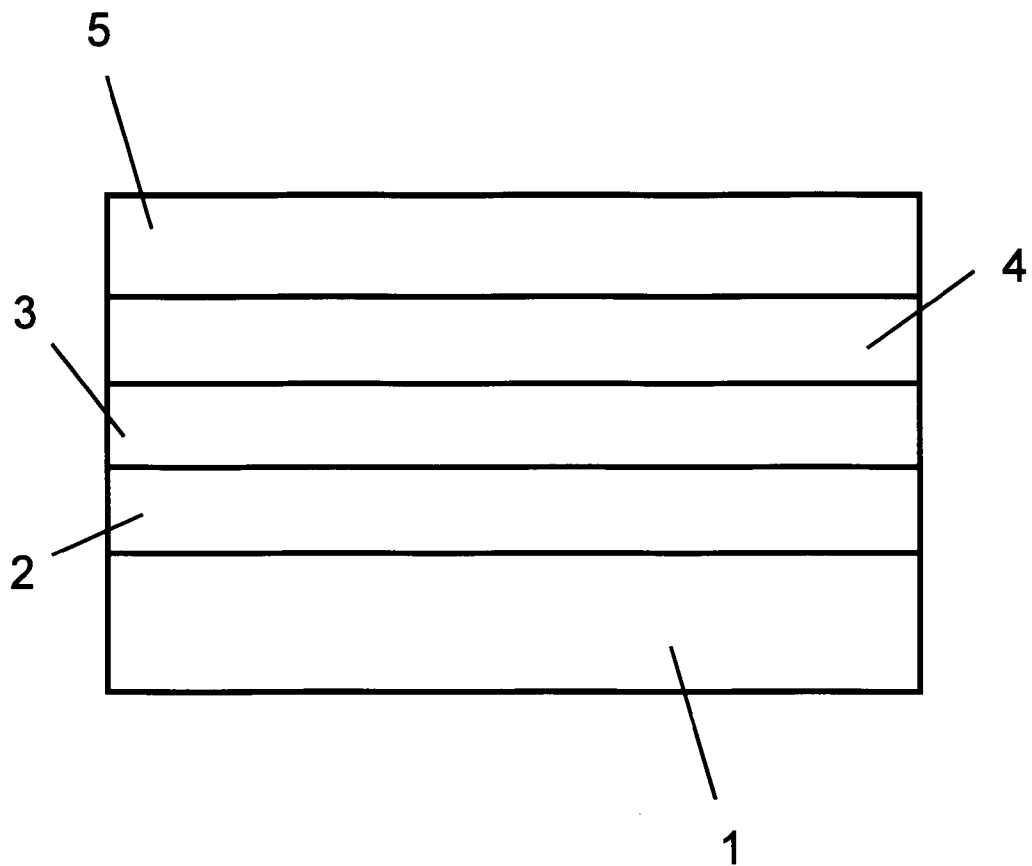


Fig. 1

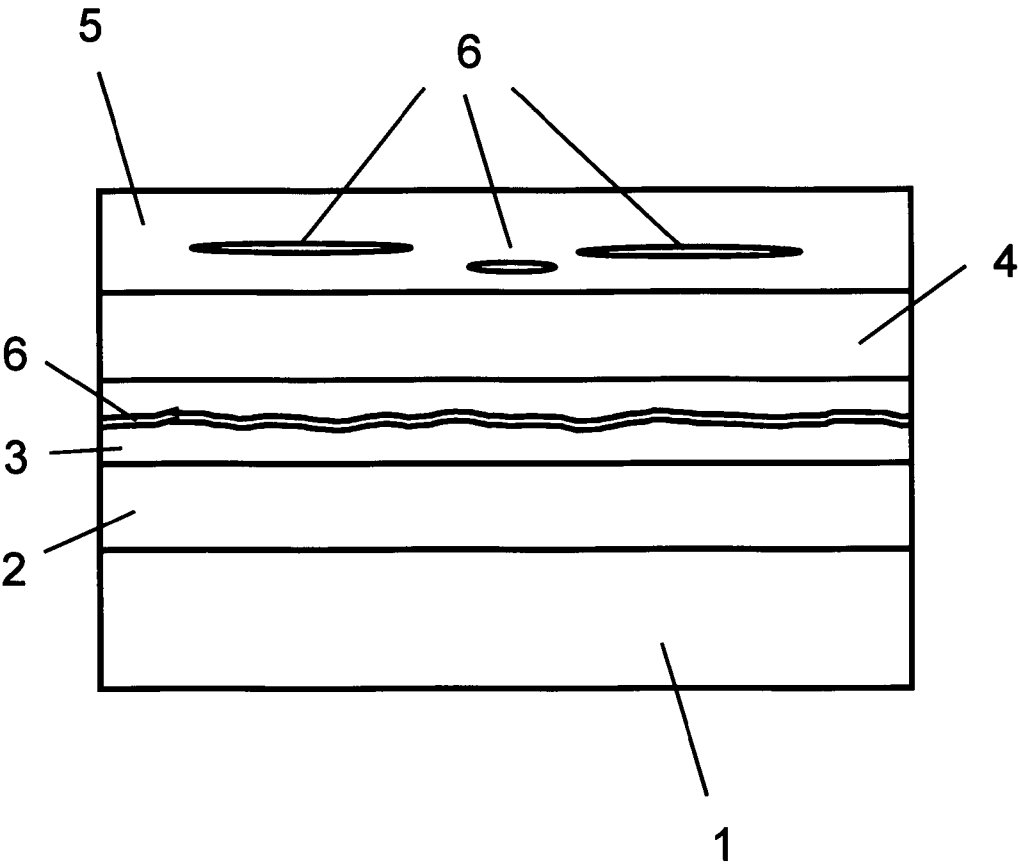


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE2019/000252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/16(2006.01)i; C23C 14/32(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C23C 14/00(2006.01)i 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004059030 A2 (UNAXIS BALZERS AG [LI]; DERFLINGER VOLKER [AT] ET AL.) 15 July 2004 (2004-07-15) cited in the application page 3, line 4-17; page 7, line 12-27; table 1	1-14
X	DE 102009013129 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 16 September 2010 (2010-09-16) paragraphs [0008] - [0010], [0013], [0016], [0028] - [0031], [0036], [0038], [0040]	1-7,10-12,14,15
X	EP 3246430 A1 (MTU AERO ENGINES AG [DE]) 22 November 2017 (2017-11-22) paragraphs [0017] - [0019], [0022], [0036], [0039] - [0040]	1,11-15
X	DE 102007027335 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 18 December 2008 (2008-12-18) paragraphs [0017], [0018], [0020]	11,12,14,15
X	DE 102009010110 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 02 September 2010 (2010-09-02) paragraphs [0013], [0021], [0029] - [0030]	11,14,15
☐ 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 28 January 2020		Date of mailing of the international search report 04 February 2020
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Peijzel, Paul Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/DE2019/000252

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2004059030	A2	15 July 2004	BR	PI0409913	A	25 April 2006
				CA	2523882	A1	15 July 2004
				EP	1627094	A2	22 February 2006
				EP	2275585	A1	19 January 2011
				IL	171467	A	30 August 2012
				JP	6383333	B2	29 August 2018
				JP	2006524748	A	02 November 2006
				JP	2010275639	A	09 December 2010
				JP	2011126009	A	30 June 2011
				JP	2014076540	A	01 May 2014
				JP	2015214021	A	03 December 2015
				KR	20060005397	A	17 January 2006
				MX	PA05011608	A	15 December 2005
				PL	1627094	T3	30 April 2019
				SI	1627094	T1	28 February 2019
				TW	I354708	B	21 December 2011
				WO	2004059030	A2	15 July 2004
DE	102009013129	A1	16 September 2010	DE	102009013129	A1	16 September 2010
				EP	2230330	A1	22 September 2010
EP	3246430	A1	22 November 2017	EP	3246430	A1	22 November 2017
				US	2017335697	A1	23 November 2017
DE	102007027335	A1	18 December 2008	CA	2690626	A1	24 December 2008
				CN	101688313	A	31 March 2010
				DE	102007027335	A1	18 December 2008
				EP	2155929	A2	24 February 2010
				US	2012141822	A1	07 June 2012
				WO	2008154890	A2	24 December 2008
DE	102009010110	A1	02 September 2010	CA	2753268	A1	26 August 2010
				DE	102009010110	A1	02 September 2010
				EP	2398936	A1	28 December 2011
				US	2011299996	A1	08 December 2011
				WO	2010094256	A1	26 August 2010

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C23C14/06	C23C14/16
ADD.	C23C14/32	C23C28/00
		C23C14/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE 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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2004/059030 A2 (UNAXIS BALZERS AG [LI]; DERFLINGER VOLKER [AT] ET AL.) 15. Juli 2004 (2004-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 4-17; Seite 7, Zeile 12-27; Tabelle 1	1-14
X	DE 10 2009 013129 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 16. September 2010 (2010-09-16) Absätze [0008] - [0010], [0013], [0016], [0028] - [0031], [0036], [0038], [0040]	1-7, 10-12, 14,15
X	EP 3 246 430 A1 (MTU AERO ENGINES AG [DE]) 22. November 2017 (2017-11-22) Absätze [0017] - [0019], [0022], [0036], [0039] - [0040]	1,11-15
	-/-	
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. Januar 2020		04/02/2020
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 Peijzel, Paul

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2007 027335 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 18. Dezember 2008 (2008-12-18) Absätze [0017], [0018], [0020] -----	11,12, 14,15
X	DE 10 2009 010110 A1 (MTU AERO ENGINES GMBH [DE]) 2. September 2010 (2010-09-02) Absätze [0013], [0021], [0029] - [0030] -----	11,14,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2019/000252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004059030 A2	15-07-2004	BR PI0409913 A	25-04-2006
		CA 2523882 A1	15-07-2004
		EP 1627094 A2	22-02-2006
		EP 2275585 A1	19-01-2011
		IL 171467 A	30-08-2012
		JP 6383333 B2	29-08-2018
		JP 2006524748 A	02-11-2006
		JP 2010275639 A	09-12-2010
		JP 2011126009 A	30-06-2011
		JP 2014076540 A	01-05-2014
		JP 2015214021 A	03-12-2015
		KR 20060005397 A	17-01-2006
		MX PA05011608 A	15-12-2005
		PL 1627094 T3	30-04-2019
		SI 1627094 T1	28-02-2019
		TW I354708 B	21-12-2011
		WO 2004059030 A2	15-07-2004

DE 102009013129 A1	16-09-2010	DE 102009013129 A1	16-09-2010
		EP 2230330 A1	22-09-2010

EP 3246430 A1	22-11-2017	EP 3246430 A1	22-11-2017
		US 2017335697 A1	23-11-2017

DE 102007027335 A1	18-12-2008	CA 2690626 A1	24-12-2008
		CN 101688313 A	31-03-2010
		DE 102007027335 A1	18-12-2008
		EP 2155929 A2	24-02-2010
		US 2012141822 A1	07-06-2012
		WO 2008154890 A2	24-12-2008

DE 102009010110 A1	02-09-2010	CA 2753268 A1	26-08-2010
		DE 102009010110 A1	02-09-2010
		EP 2398936 A1	28-12-2011
		US 2011299996 A1	08-12-2011
		WO 2010094256 A1	26-08-2010
