



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 11 686 T2** 2007.06.06

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 621 648 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 30/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 686.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 019 038.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.02.2006**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.02.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.06.2007**

(30) Unionspriorität:

PCT/EP03/00183 10.01.2003 WO

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

Stamm, Dr., Werner, 45481 Mülheim an der Ruhr, DE

(54) Bezeichnung: **Ein Schutzüberzug**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Schutzüberzug.

[0002] Zahlreiche Zusammensetzungen von Schutzüberzügen aus Legierungen, die im Wesentlichen Nickel, Chrom, Kobalt, Aluminium und ein reaktives Element der seltenen Erden enthalten, sind entwickelt und geprüft worden. Solche Überzüge sind vordem beispielsweise durch die US-Patentschriften Nr. 4,005,989 oder Nr. 5,401,307 bekannt geworden.

[0003] Durch die US-Patentschrift Nr. 4,034,142 ist auch bekannt, dass ein zusätzlicher Bestandteil, Silizium, die Eigenschaften solcher Schutzüberzüge weiter verbessern kann.

[0004] Obwohl die verhältnismäßig weiten Bereiche der verschiedenen Elemente in diesen Dokumenten in der Tat qualitativ einen Weg zur Schaffung von Schutzüberzügen vorschlagen, die gegen Hochtemperaturkorrosion beständig sind, sind die offenbarten Zusammensetzungen nicht für alle Zwecke quantitativ ausreichend spezifisch.

[0005] Die deutsche Patentschrift 2 355 674 offenbart ferner Zusammensetzungen für Schutzüberzüge; sie sind aber nicht für Nutzungen oder Anwendungen des Typs geeignet, der bei stationären Gasturbinen mit einer hohen Einlasstemperatur vorkommen kann.

[0006] Diese Schutzüberzüge zeigen einen hohen Grad an innerer Oxidation und daher die Entwicklung von Rissen, was zu einer Ablösung des obenliegenden Überzuges führt.

[0007] Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine Schutzüberzugsanwendung, aufgetragen auf einer Komponente, in der die Entwicklung von Rissen, welche die mechanischen Eigenschaften und die Haftung anderer obenliegender Überzüge verschlechtern, mindestens verringert ist, bereitzustellen.

[0008] In Anbetracht der vorhergehenden und anderer Aufgaben ist erfindungsgemäß ein Schutzüberzug bereitgestellt, der gegen Korrosion bei mittleren und hohen Temperaturen auf einer Komponente beständig ist, die aus einer Legierung auf Basis von Kobalt gebildet ist, der aus den folgenden Elementen besteht (in Gewichtsprozent):

28 % Nickel,
24 % Chrom,
10 % Aluminium,
0,6 % Yttrium,
Rest Kobalt.

[0009] Der Schutzüberzug entwickelt keine spröden Phasen in dem Überzug und an der Grenzfläche zwischen dem Basismaterial und dem Überzug.

[0010] Die Oxidationsbeständigkeit ist verbessert.

[0011] Der Anteil und die Struktur der an Aluminium reichen Phase sind hoch genug, dass sich eine gute verankernde Schicht entwickelt: eine TGO-Schicht (thermisch gewachsenes Oxid) oben auf dem MCrAlY bzw. zwischen MCrAlY-Keramik.

[0012] Den verschiedenen Bestandteilen des Schutzüberzuges können die folgenden Eigenschaften oder Bedeutung zugeschrieben werden: Kobalt als ein Bestandteil führt gute Korrosionseigenschaften bei hohen Temperaturen herbei.

[0013] Nickel verbessert die Duktilität des Überzuges und verringert die gegenseitige Diffusion bezüglich der Basismaterialien auf Basis von Nickel.

[0014] Chrom verbessert die Korrosionseigenschaften bei mittleren Temperaturen bis zu etwa 900 °C und begünstigt die Bildung einer Aluminiumoxid-Deckschicht.

[0015] Aluminium verbessert die Korrosionseigenschaften bei hohen Temperaturen bis zu etwa 1.150 °C.

[0016] Die Wirkung von Yttrium, ist an sich bekannt.

[0017] Prüfungen haben für die angegebenen bevorzugten Werte besonders gute Korrosionseigenschaften der Schutzüberzüge für Anwendungen in Gasturbinen mit einer Einlasstemperatur von mehr als 1.200 °C gezeigt.

[0018] Die erfindungsgemäßen Überzüge sind durch Plasmaspritz- oder -dampfabcheidung (PVD) auftragbar, und sie sind besonders gut für Gasturbinenschaufeln geeignet, die aus einer Superlegierung auf Basis von Nickel oder Kobalt gebildet sind. Mit solchen Schutzüberzügen können beispielsweise auch andere Gasturbinenkomponenten, insbesondere in Gasturbinen mit einer hohen Einlasstemperatur von mehr als 1.200 °C versehen werden. Die besondere Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Überzuges hat sich bei Prüfungen als eine besonders geeignete Wahl für stationäre Gasturbinen mit einer hohen Einlasstemperatur erwiesen. Solche Prüfungen werden im Folgenden erörtert.

BEISPIELE

[0019] Die Komponenten, auf welche die vorher beschriebenen Überzüge aufgetragen werden, sind vorteilhaft aus Superlegierungen auf Basis von Nickel oder Kobalt hergestellt. Die Komponenten können gebildet sein aus:

1. Schmiedelegierungen, die im Wesentlichen bestehen aus (in Gewichtsprozent): 0,03 bis 0,05 % Kohlenstoff, 18 bis 19 % Chrom, 12 bis 15 % Ko-

balt, 3 bis 6 % Molybdän, 1 bis 1,5 % Wolfram, 2 bis 2,5 % Aluminium, 3 bis 5 % Titan, wahlweise geringe Zugaben von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkonium, Rest Nickel. Solche Legierungen sind als Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

2. Gusslegierungen, die im Wesentlichen bestehen aus (in Gewichtsprozent): 0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff, 18 bis 22 % Chrom, 18 bis 9 % Kobalt, 0 bis 2 % Wolfram, 0 bis 4 % Molybdän, 0 bis 1,5 % Tantal, 0 bis 1 % Niob, 1 bis 3 % Aluminium, 2 bis 4 % Titan, 0 bis 0,75 % Hafnium, wahlweise geringe Zugaben von Bor und/oder Zirkonium, Rest Nickel. Legierungen dieses Typs sind als GTD 222, IN 939, IN 6203 und Udimet 500 bekannt.

3. Gusslegierungen, die im Wesentlichen bestehen aus (in Gewichtsprozent): 0,07 bis 0,1 % Kohlenstoff, 12 bis 16 % Chrom, 8 bis 10 % Kobalt, 1,5 bis 2 % Molybdän, 2,5 bis 4 % Wolfram, 1,5 bis 5 % Tantal, 0 bis 1 % Niob, 3 bis 4 % Aluminium, 3,5 bis 5 % Titan, 0 bis 0,1 % Zirkonium, 0 bis 1 % Hafnium, eine wahlfreie geringe Zugabe von Bor, Rest Nickel. Solche Legierungen sind als PWA 1483 SX, IN 738 LC, GTD 111, IN 792 CC und IN 792 DS bekannt; IN 738 LC wird im Zusammenhang mit dieser Erfindung als besonders nützlich erachtet.

4. Gusslegierungen, die im Wesentlichen bestehen aus (in Gewichtsprozent): etwa 0,25 % Kohlenstoff, 24 bis 30 % Chrom, 10 bis 11 % Nickel, 7 bis 8 % Wolfram, 0 bis 4 % Tantal, 0 bis 0,3 % Aluminium, 0 bis 0,3 % Titan, 0 bis 0,6 % Zirkonium, eine wahlfreie geringe Zugabe von Bor, Rest Kobalt.

[0020] Es ist besonders vorteilhaft, Überzüge aufzutragen, die eine Dicke in dem Bereich von 200 µm bis 300 µm aufweisen.

Prüfungen

[0021] Es sind Oxidationszyklusprüfungen durchgeführt worden. Der Prüfzyklus war: 1.000 °C, 2 Stunden, 15 min Abkühlen mittels Druckluft. In der Prüfung zeigt die neue Überzugzusammensetzung ein überlegenes Oxidationszyklusverhalten. Die Zeit bis zur Beschädigung war etwa 2,5 mal so groß wie bei anderen Überzügen, die in derselben Art von Prüfung geprüft wurden.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0022] Die FIGUR ist ein Balkendiagramm, das vergleichende Prüfungsergebnisse für verschiedene Überzüge zeigt.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0023] Es wird Bezug genommen auf das Schaubild der FIGUR, welche die Prüfergebnisse veranschau-

licht, wobei die Probe 1 ein Überzug des Standes der Technik ist, wie er weithin benutzt wird, wohingegen die Probe 2 erfindungsgemäß ist.

[0024] Mit Bezug auf die obige Einteilung wiesen die Proben 1 und 2 ein Basismaterial auf, das aus PWA1483SX hergestellt war.

[0025] Im Vergleich zur Probe 1 des Standes der Technik (11 % bis 13 % Co, 20 % bis 22 % Cr, 10,5 % bis 11,5 % Al, 0,3 % bis 0,5 % Y, 1,5 % bis 2,5 % Re, Rest Ni, bekannt aus US 5,154,885, US 5,273,712 oder US 5,268,238) ist die Probe 2 der Erfindung (vorliegende Erfindung, in Gew.-%: 28 % Ni, 24 % Cr, 0,6 % Y, 10 % Al, Rest Co) deutlich vorteilhaft, insbesondere hinsichtlich ihres Oxidationszyklusverhaltens.

[0026] Wie in dem Schaubild gezeigt, weist die Probe 1 des Standes der Technik eine Anzahl der Zyklen bis zum Versagen von etwa 1.200 auf. Die erfindungsgemäß hergestellte Probe weist eine Anzahl der Zyklen bis zum Versagen von etwa 3.200 auf.

[0027] Die Probe 1 ist weithin als der beste Überzug angesehen worden, der in der einschlägigen Technik bekannt war, insbesondere hinsichtlich seiner Oxidationszyklusbeständigkeit.

[0028] Erfindungsgemäße Überzüge machen es nicht länger notwendig, einen Kompromiss zwischen Oxidationsbeständigkeit und Duktilität einzugehen (wichtig für die Einreißfestigkeit und Haftung). Diese Eigenschaften sind nicht nur im Verhältnis zueinander optimiert, sondern sie sind gegenüber dem Stand der Technik erheblich verbessert.

Patentansprüche

1. Schutzüberzug, oxidationsbeständig auf einer Komponente aufgetragen, die aus einer Superlegierung auf Basis von Nickel oder Kobalt gebildet ist, wobei der Schutzüberzug aus den folgenden Elementen besteht (in Gewichtsprozent):
28 % Nickel,
24 % Chrom,
0,6 % Yttrium,
10 % Aluminium,
Rest Kobalt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

