

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 170/96

(51) Int.Cl.⁶ : **C23C 10/28**
C23C 8/60, 10/30, 4/04

(22) Anmeldetag: 27. 3.1996

(42) Beginn der Schutzdauer: 15.12.1996

(45) Ausgabetag: 27. 1.1997

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

PLANSEE AKTIENGESELLSCHAFT
A-6600 REUTTE, TIROL (AT).

(72) Erfinder:

DISAM JOACHIM DR.
MAINZ (DE).
MARTINZ HANS-PETER DR.
HÖFEN, TIROL (AT).
SULIK MANFRED
REUTTE, TIROL (AT).

(54) OXIDATIONSSCHUTZSCHICHT

(57) Die Erfindung betrifft eine Oxidationsschutzschicht für hochschmelzende Metalle aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Tantal und Niob bzw. deren Legierungen. Sie besteht aus 1 - 14 Gew.% Bor, 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff und Silizium als Rest.

AT 001 251 U1

Die Erfindung betrifft eine auf einem Substrat aus einem hochschmelzenden Metall aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob und deren Legierungen, bzw. Verbundwerkstoffen davon, aufgebrachte Oxidationsschutzschicht, die im wesentlichen aus Silizium sowie 1 - 14 Gew.% Bor besteht.

Hochschmelzende Metalle besitzen die Eigenschaften, bis zu höchsten Temperaturen ihre Festigkeit beizubehalten. Problematisch ist jedoch, daß diese Metalle und Legierungen eine nur geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation aufweisen, wenn sie bei hohen Temperaturen von über 400°C Luft oder anderen oxidierenden Medien ausgesetzt sind.

Um diese starke Oxidationsanfälligkeit zu verbessern ist es bekannt, die Oberfläche der hochschmelzenden Metalle mit entsprechenden Schutzschichten zu versehen. Insbesondere die Aufbringung von Beschichtungen auf Siliziumbasis, die durch eine Diffusionsglühbehandlung mit dem hochschmelzenden Metall ein entsprechendes Silizid bilden, sind für diesen Zweck vielfach zur Anwendung gekommen. Werden derartig beschichtete hochschmelzende Metalle bei hohen Temperaturen sauerstoffhaltiger Atmosphäre ausgesetzt, bildet sich auf der Oberfläche des Silizids eine Oxidschicht, die als Schutzschicht gegen weitere Oxidation wirkt. Wird auf das hochschmelzende Metall eine reine Siliziumschicht aufgebracht, ist die Oxidschicht auf

der Silizidschicht SiO_2 . Reines SiO_2 bildet sich jedoch relativ langsam und weist einen hohen Schmelzpunkt auf, sodaß eine derartige Schicht insbesondere bei Einsatztemperaturen des hochschmelzenden Metalles unter 1200°C schlechte Reißheileigenschaften aufweist und damit einen vielfach unzureichenden Oxidationsschutz bildet.

Deshalb hat sich die Verwendung modifizierter Beschichtungen insbesondere auf Zweistoffbasis, wie SiC , SiB , SiGe , SiMn , SiTi , SiCr , aber auch auf Dreistoffbasis, wie SiCrAl , SiTiAl , SiCrB , SiCrTi und SiCrFe , in der Praxis durchgesetzt. Die Verwendung modifizierter Beschichtungen auf Siliziumbasis hat den Vorteil, daß sich auf den Silizidschichten im Vergleich zu reinem SiO_2 niedriger schmelzende Oxidgemische bilden, sodaß derartige Überzugsschichten gute Reißheileigenschaften aufweisen und die Oberfläche des hochschmelzenden Metalles über einen weiten Temperaturbereich schützen. Die Aufbringung der Oxidationsschutzschichten kann durch die unterschiedlichsten Beschichtungsverfahren, wie Plasmaspritzen, Elektrophorese, Schmelzflußelektrolyse, Schmelztauchverfahren, CVD- oder PVD-Verfahren, durch Aufbringen eines Schlickers der gewünschten Pulvermischung auf die Oberfläche des hochschmelzenden Metalles (Slurry-Beschichtung) oder durch Auslagern des hochschmelzenden Metalles in einer entsprechenden Pulvermischung mit Aktivator (Pack cementation) erfolgen. Im Anschluß daran erfolgt im Falle der Niedertemperatur-Beschichtungsverfahren eine Diffusionsglühbehandlung bei Temperaturen zwischen 1200°C und 1600°C unter Schutzgas oder im Hochvakuum zur Ausbildung der Silizidschichten. Bei den Hochtemperatur-Beschichtungsverfahren (Schmelzflußelektrolyse, Schmelztauchverfahren, CVD-Verfahren, pack cementation und in der Regel auch Plasmaspritzen) werden ausreichend dichte Schichten abgeschieden, so

daß sich die Silizidschichten während der Oxidation im Einsatz bilden können, ohne daß Sauerstoff in größerem Ausmaß eindringen kann.

Nachteilig bei diesen bekannten Oxidationsschutzschichten ist aber doch, daß sie oftmals nicht sehr gut haften und auch eine gewisse Porosität und Ungleichmäßigkeit aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Oxidationsschutzschicht für hochschmelzende Metalle zu schaffen, die eine verbesserte Schichthaftung, Gleichmäßigkeit und Dichtheit und damit einen deutlich verbesserten Oxidationsschutz gegenüber bisher bekannten Oxidationsschutzschichten aufweist.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die Oxidationsschutzschicht neben Bor und Silizium 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff enthält.

Besonders bewährt hat sich dabei eine Oxidationsschutzschicht, die aus 5 bis 12 Gew.% Bor, 0,5 bis 3 Gew.% Kohlenstoff, Rest Silizium besteht.

Die erfindungsgemäße Oxidationsschutzschicht hat sich sowohl für massive Substrate aus hochschmelzenden Metallen als auch für Zwischenschichten aus diesen Werkstoffen hervorragend bewährt.

Es war völlig überraschend und in diesem Ausmaß nicht zu erwarten, daß durch derartig geringfügige Kohlenstoff-Anteile in der Oxidationsschutzschicht Verbesserungen in der Oxidationsbeständigkeit erreicht werden konnten, die gegenüber reinen Bor-Siliziumschichten für gewisse Einsatzbedingungen bis zum

Faktor 2 gehen können. Der zur Herstellung der Schutzschicht zugegebene Kohlenstoff dient offensichtlich nicht nur als Legierungselement, sondern auch als Aktivator, der bei der Hochtemperatur-Beschichtung, bei der Wärmebehandlung oder auch in der ersten Zeit des Einsatzes in oxidierender Atmosphäre diffusionshemmenden Sauerstoff in Form von CO oder CO₂ entfernt, was daran zu erkennen war, daß der Kohlenstoff-Gehalt in der wärmebehandelten bzw. bei der bereits kurzzeitig bei erhöhter Temperatur im Einsatz befindlichen Oxidationsschutzschicht bis zu einem Faktor 10 geringer ist als die ursprünglich aufgebrauchte Menge von Kohlenstoff. Dieser anfänglich verringerte Kohlenstoff-Anteil stabilisiert sich dann und bleibt bis zum Versagen der Oxidationsschutzschicht weitgehend konstant.

Die spezielle oxidationsverbessernde Wirkung des Kohlenstoffes war in keiner Weise vorhersehbar, da für den Fachmann durch den Kohlenstoff in erster Linie eine Karburierung des Substratmaterials zu erwarten war.

Die in der Praxis interessanten Schichtstärken der erfindungsgemäßen Oxidationsschutzschicht liegen in einem Bereich zwischen 50 µm und 500 µm. In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Oxidationsschutzschicht haben sich Schichtstärken zwischen 100 und 300 µm bewährt.

Die Herstellung erfindungsgemäßer Oxidationsschutzschichten ist im Prinzip mit allen bekannten Beschichtungsverfahren möglich.

Das atmosphärische Plasmaspritzen und das Schlickerverfahren haben sich jedoch als besonders vorteilhafte Beschichtungsverfahren bewährt.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Herstellungsbeispielen näher erläutert.

BEISPIEL 1:

Zylindrische Probekörper mit 10 - 25 mm Durchmesser und 50 - 250 mm Länge aus Molybdän wurden an der Oberfläche sandgestrahlt und alle scharfen Kanten verrundet. Eine Pulvermischung aus 880 g Siliziumpulver, 100 g Borpulver und 20 g Kohlenstoffpulver wurde im Taumelmischer 30 Minuten gemischt. Dann wurde durch Zugabe von 560 ml eines farblosen Nitrolackes, gelöst in 140 ml Nitroverdünnung, und vierstündiger Homogenisierung der Mischung im Taumelmischer ein entsprechender Schlicker hergestellt. Die Probekörper wurden durch Besprühen mit Schlicker beschichtet. Nach einer Lufttrocknung von 24 Stunden wurden die Probekörper bei 1370°C einer Schutzgasglühung (H_2 , 1 bar) während 2 Stunden unterworfen, wodurch die Lackanteile des Schlickers vollständig entfernt wurden. Anschließend wurden die Probekörper von schlechthaftenden Schlickerresten befreit und optisch auf Schichtfehler, wie Risse oder Abplatzungen, geprüft und ggf. neuerlich beschichtet. Die derartig beschichteten Probekörper wiesen Schichtdicken im Bereich zwischen 50 und 100 μm auf. Zur Überprüfung der Oxidationsbeständigkeit wurden die beschichteten Probekörper bei 1200°C an Luft geglüht, wobei eine durchschnittliche Standzeit von 3000 Stunden bis zum Ausfall der Oxidationsschutzschicht festgestellt werden konnte. Zum Vergleich wurden Probekörper auf gleiche Weise mit einem Schlicker gleicher Zusammensetzung, aber ohne Kohlenstoff-Anteile beschichtet und ebenfalls bei 1200°C an Luft getestet. Bei den derartig beschichteten Probekörpern

konnte eine durchschnittliche Standzeit von nur etwa 2000 Stunden festgestellt werden.

BEISPIEL 2:

Plattenförmige Probekörper mit den Abmessungen 300 mm x 200 mm x 6 mm aus Molybdän wurden oberflächlich sandgestrahlt und alle Kanten und Ecken verrundet. Anschließend wurden die Probekörper durch atmosphärisches Plasmaspritzen beschichtet. Das verwendete Spritzpulver wurde dabei folgendermaßen hergestellt: 8,8 kg Siliziumpulver, 1,0 kg Borpulver und 0,2 kg Kohlenstoffpulver wurden gemischt, anschließend unter Wasserstoff bei 1350 - 1380°C während 3,5 Stunden gesintert und daraus eine Pulverfraktion mit einem Korngrößenbereich zwischen 36 und 120 µm ausgesiebt. Das Plasmaspritzen selbst erfolgte mit üblichen Einstellungen auf eine durchschnittliche Schichtdicke von 250 - 300 µm, die in mehrmaligen Spritzgängen erreicht wurde. Bei einem Glühen der Proben bei 1400°C an Luft wurde eine durchschnittliche Standzeit von 300 Stunden erreicht.

BEISPIEL 3:

Plattenförmige Proben, wie nach Beispiel 2, jedoch aus Wolfram, wurden mit demselben Spritzpulver und denselben Bedingungen wie nach Beispiel 2 beschichtet. Bei einem Glühen der derart beschichteten Proben bei 1400°C an Luft wurde eine durchschnittliche Standzeit von 200 Stunden erreicht.

Ansprüche

1. Auf einem Substrat aus einem hochschmelzenden Metall aus der Gruppe Molybdän, Wolfram, Tantal, Niob und deren Legierungen, bzw. Verbundwerkstoffen davon, aufgebrauchte Oxidationsschutzschicht, die im wesentlichen aus Silizium sowie 1 - 14 Gew.% Bor besteht, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,1 - 4 Gew.% Kohlenstoff enthält.
2. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 5 - 12 Gew.% Bor, 0,5 - 3 Gew.% Kohlenstoff, Rest Silizium besteht.
3. Oxidationsschutzschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schichtstärke zwischen 100 und 300 µm aufweist.
4. Oxidationsschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch atmosphärisches Plasmaspritzen hergestellt ist.
5. Oxidationsschutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch ein Schlickerverfahren hergestellt ist.

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1014 Wien, Kohlmarkt 8-10, Postfach 95
TEL. 0222/53424; FAX 0222/53424-535; TELEX 136847 OEPA A
Postscheckkonto Nr. 5.160.000; DVR: 0078018

AT 001 251 U1

Beilage zu 15 GM 170/96 , Ihr Zeichen:

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁶: C 23 C 10/28, 8/60, 10/30, 4/04

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C 23 C 8/00, 8/60, 8/62, 8/64, 8/68, 8/72, 10/00, 10/28, 10/30, 10/44, 10/46, 10/52, 10/58, 4/00, 4/04, 4/06
Konsultierte Online-Datenbank: - 4/10

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 14 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Hochschüler-schaft TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax. Nr. 0222 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 0222 / 534 24 - 153) Kopien der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte "Patentfamilien" (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter Telefonnummer 0222 / 534 24 - 132.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich)	Betreffend Anspruch
A	AT 318 345 A (ELEKTROSCHMELZWERK KEMPTEN GMBH) 15. Jänner 1974 (15.01.74) Beispiele 1a - 6; Patentansprüche 1-3	1-5
A	US 5 455 068 (WILLIAM L. AVES et al.) 3. Oktober 1995 (03.10.95) Zusammenfassung; Patentansprüche 1-13	1-5
A	EP 206 973 A2 (HUGHES TOOL COMPANY - USA) 30. Dezember 1986 (30.12.86) Zusammenfassung; Patentansprüche 1-8	1-5

☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien der Entgegenhaltungen bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

"A" Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

"Y" Veröffentlichung von Bedeutung, die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen **Fachmann naheliegend** ist.

"X" Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden.

"P" zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (**älteres Recht**)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan; RU = Russische Föderation; SU = Ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes.

Erläuterungen und sonstige Anmerkungen zur ermittelten Literatur siehe Rückseite!

Datum der Beendigung der Recherche: 19. August 1996 Bearbeiter/xxx Dr. Hauk e.h.

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A -1014 Wien, Kohlmarkt 8 - 10, Postfach 95
Tel.: 0222 / 534 24; Fax.: 0222 / 534 24 - 535; Telex.: 136847 OEPA A
Postscheckkonto Nr. 5.160.000; DVR: 0078018

AT 001 251 U1

Folgeblatt zu 15 GM 170/96

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich)	Betreffend Anspruch
A	FR 2 677 042 (CASTOLIN (S.A.)) 4. Dezember 1992 (04.12.92) Zusammenfassung; Patentansprüche 1-14	1-5

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente:

(Dient in Anlehnung an EP- bzw. PCT-Recherchenberichte nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik und stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar.)

"A" Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

"Y" Veröffentlichung von Bedeutung, die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann nahe-liegend** ist.

"X" Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden.

"P" zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (**älteres Recht**)

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan; RU =
Russische Föderation; SU = ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA); WO = Veröf-
fentlichung gemäß PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes