



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C23C 4/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/12049 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. April 1996 (25.04.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03919 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1995 (04.10.95) (30) Prioritätsdaten: 94116247.1 14. Oktober 1994 (14.10.94) EP (34) Länder für die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: DE usw. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITZ, Friedhelm [DE/DE]; Elisabethstrasse 39, D-46537 Dinslaken (DE). CZECH, Norbert [DE/DE]; Birkenallee 35, D-46286 Dorsten (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: PROTECTIVE LAYER FOR PROTECTING PARTS AGAINST CORROSION, OXIDATION AND EXCESSIVE THERMAL STRESSES, AS WELL AS PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) Bezeichnung: SCHUTZSCHICHT ZUM SCHUTZ EINES BAUTEILS GEGEN KORROSION, OXIDATION UND THERMISCHE ÜBERBEANSPRUCHUNG SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract A protective layer is disclosed for protecting parts against corrosion and oxidation at high temperatures and against excessive thermal stresses. The protective layer has a heat-insulating layer made of a ceramic material and an adhesive layer made of a rhenium-containing metal alloy. The metal alloy is one of the alloys described by the generic term MCrAlY, in which M stands for cobalt and/or nickel and Y stands for yttrium and/or at least an equivalent metal from the group that comprises scandium and rare earth elements. The protective layer is characterised by a high oxidation and corrosion resistance of the alloy, by remarkable thermal fatigue resistance properties and by an effective and durable connection between alloy and ceramic heat-insulating layer. Thanks to this heat insulation, the outer face of the protective layer may be exposed to a considerably higher temperature in comparison with purely metallic protective layers without exposing the protected parts to an increased thermal stress. The protective layer is thus particularly suitable for parts of a gas turbine exposed to overheated flue gas, for example guide blades, moving blades or thermal shields. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur und gegen thermische Überbeanspruchung. Sie weist eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine Haftschrift aus einer Rhenium enthaltenden Metall-Legierung auf. Die Metall-Legierung gehört den unter den Sammelbegriff MCrAlY fallenden Legierungen an, wobei M für Kobalt und/oder Nickel und Y für Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden steht. Die Schutzschicht zeichnet sich durch eine hohe Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit der Legierung, durch hervorragende Thermoermüdungseigenschaften und eine wirksame und dauerhafte Verbindung zwischen der Legierung und der keramischen Wärmedämmschicht aus. Infolge der Wärmedämmung kann an der Außenseite der Schutzschicht gegenüber rein metallischen Schutzschichten eine erheblich höhere Temperatur vorhanden sein, ohne daß eine erhöhte thermische Belastung auf das Bauteil ausgeübt wird. Die Schutzschicht eignet sich daher besonders für das Bauteil einer Gasturbine, das einem heißen Rauchgas ausgesetzt ist, z.B. für eine Leitschaufel, für eine Laufschaufel oder für einen Hitzeschild.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion, Oxidation und thermische Überbeanspruchung sowie Verfahren zu
5 ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft eine mehrlagige Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur sowie gegen thermische Überbeanspruchung,
10 ein Verfahren zur Beschichtung eines Bauteils mit einer mehrlagigen Schutzschicht sowie ein mit einer mehrlagigen Schutzschicht beschichtetes Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine.

15 Metallische Schutzschichten für metallische Bauteile, insbesondere für Bauteile einer Gasturbine, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik bekannt. Für stationäre Gasturbinen mit Werkstofftemperaturen von ca. 950 °C und für
20 Gasturbinen in Flugtriebwerken mit Eintrittstemperaturen von ca. 1100 °C ist eine den thermodynamischen Wirkungsgrad beeinflussende Steigerung der Eintrittstemperatur durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundstoffe für thermisch hochzubelastende Bauteile, wie Leitschaufeln und
25 Laufschaufeln, erreicht worden. Insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen konnten für diese Bauteile Temperaturen von deutlich über 1000 °C in Betracht gezogen werden. Neben thermomechanischen Beanspruchungen ist ein solches Bauteil auch einem chemischen Angriff, beispielsweise durch ein Rauchgas mit einer Temperatur bis über 1300
30 °C, ausgesetzt. Für eine hinreichende Beständigkeit gegenüber einem solchen Angriff ist das Bauteil üblicherweise mit einer metallischen Schutzschicht überzogen. Die Schutzschicht muß hinreichend gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff des Bauteiles
35 sollte die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventu-

ellen Verformungen des Grundwerkstoffs folgen zu können; sie sollte auch möglichst wenig rißanfällig sein, um eine Korrosion und Oxidation des Grundwerkstoffes zu verhindern.

- 5 Eine Vielzahl von Schutzschichten ist unter dem Sammelbegriff MCrAlY bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium oder ein diesem äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend
10 Scandium und die Elemente der Seltenen Erden sind.

Eine solche Legierung, die in einem Verfahren zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit eines mit einer Schutzschicht überzogenen Bauteiles aus einer Superlegierung Anwendung findet, ist in der US-Patentschrift 4,451,299 beschrieben. Die Schutzschicht enthält 15 - 45 % Chrom, 7 - 20 % Aluminium sowie 0,1 - 5 % Yttrium (Angabe jeweils in Gewichtsprozent). Das Yttrium kann durch Lanthan und Cer ersetzt werden. Darüber hinaus enthält die Schutzschicht fakultativ eine
15 Beimischung weiterer Elemente aus der Gruppe enthaltend Platin, Rhenium, Silizium, Tantal und Magnesium bis zu 10 %. Inwieweit eine Zugabe eines dieser fakultativen Elemente zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der Superlegierung beiträgt, ist der US-Patentschrift nicht zu entnehmen. Auch
20 die wenig spezifizierten weiten Bereiche der möglichen Beimischung geben keine Qualifizierung der Schutzschicht für besondere Bedingungen an, beispielsweise bei einer stationären Gasturbine mit hoher Eintrittstemperatur, wenn diese außer im Vollastbetrieb auch im Teillastbetrieb über längere Zeiträume
25 betrieben wird.
30

Eine Schutzschicht, die die Korrosions- und Oxidationseigenschaften in einem Oberflächen-Temperaturbereich von 600 °C bis 1150 °C verbessern soll, ist in der EP 0 412 397 A1 beschrieben. Die Schutzschicht weist neben 22 - 50 % Chrom, 0 -
35 15 % Aluminium, 0,3 - 2 % Yttrium oder eines anderen Elementes aus der Gruppe der Seltenen Erden einen Anteil von 1 bis

20 % Rhenium auf. Die Wirkung des Rheniums im Hinblick auf eine Verbesserung korrosiver oder oxidierender Einflüsse ähnelt den positiven Wirkungen von Platin. Aufgrund der guten thermischen Leitfähigkeit der metallischen Schutzschicht wird
5 ein mit der Schutzschicht überzogenes Bauteil nahezu derselben thermischen Belastung ausgesetzt, wie die Schutzschicht selbst.

In der WO 89/07159 A1 ist eine zweilagige metallische Schutzschicht aus zwei unterschiedlichen Legierungen beschrieben.
10 Die außen liegende dieser Legierungen fällt unter den Sammelbegriff MCrAlY und enthält (in Gew.-% angegeben) 15 bis 40 % Chrom, 3 bis 15 % Aluminium sowie 0,2 bis 3 % mindestens eines Elements aus der Gruppe umfassend Yttrium, Tantal, Hafnium,
15 um, Scandium, Zirkonium, Niob, Rhenium und Silizium. Diese Legierung ist ihrerseits vorzugsweise, insbesondere auf einem von innen gekühlten Bauteil, zum Schutz gegen besonders hohe Temperaturen mit einer Thermobarriereschicht umgeben. Die Thermobarriereschicht kann Zirkoniumoxid mit einem Zusatz von
20 Yttriumoxid sein. Um ein mögliches Abplatzen der Thermobarriereschicht von der Legierung zu verhindern, ist eine Oxidation der Legierung vor Aufbringen der Thermobarriereschicht vorgesehen.

25 In der EP 0 532 150 A1 ist ein mit einer Schutzschicht überzogenes Bauteil aus einer Superlegierung, beispielsweise eine Turbinenschaufel, angegeben. Die Schutzschicht enthält neben Chrom und Aluminium als notwendiges Element Tantal zu mindestens 2 % (Angabe in Gew.-%). Fakultativ beinhaltet die
30 Schutzschicht Yttrium bis zu 1 % und Rhenium bis zu 4 %. Für eine Schutzschicht aus einer solchen Legierung wird in der EP 0 532 150 A1 ein Überzug aus einer keramischen Thermobarriere für möglich gehalten, ohne auf die bei Temperaturänderungen kritische Wechselwirkung zwischen Legierung und
35 Thermobarriere einzugehen.

Die US-Patente 4,055,705, 4,321,310 und 4,321,311 betreffen Schutzschichten für Gasturbinenkomponenten aus Superlegierungen auf Nickel- oder Kobaltbasis. Nach diesen Patenten umfaßt eine Schutzschicht eine keramische Wärmedämmschicht, welche vorzugsweise eine säulenkristalline oder stengelkristalline Struktur hat und auf einer Haftschi-
5 chicht aufliegt, die ihrerseits auf dem Grundwerkstoff der Gasturbinenkomponente aufliegt und die Wärmedämmschicht an den Grundwerkstoff bindet. Die Haftschi-
10 chicht besteht aus einer Legierung des Typs MCrAlY. Wesentlich ist, daß die Haftschi-
15 chicht zwischen sich und der Wärmedämmschicht eine dünne Lage aus Aluminiumoxid entwickelt, an welcher die Wärmedämmschicht verankert wird.

Das US-Patent 5,087,477 stellt ein Verfahren zum Aufbringen einer keramischen Wärmedämmschicht auf eine Gasturbinenkomponente vor. Dieses Verfahren umfaßt einen Prozeß der physika-
15 lischen Dampfabcheidung (physical vapour deposition, PVD), wobei Verbindungen, die die Wärmedämmschicht bilden sollen, mit einem Elektronenstrahl verdampft werden und in der Um-
20 gebung der Komponente eine Atmosphäre mit einem bestimmten und sorgfältig kontrollierten Gehalt an Sauerstoff hergestellt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Schutzschicht umfassend eine keramische Wärmedämmschicht und eine Haft-
25 schicht des Typs MCrAlY anzugeben, die eine gute Beständigkeit gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur aufweist, die einer hohen thermomechanischen Wechsel- und Dauerbeanspruchung angepaßt ist und die eine geringe Wärme-
30 übertragung gewährleistet. Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung eines Bauteiles mit der Schutzschicht anzugeben.

Die auf die Schutzschicht gerichtete Aufgabe wird erfindungs-
35 gemäß gelöst durch eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur sowie gegen thermische Überbeanspruchung, wobei die

Schutzschicht eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine die Wärmedämmschicht mit dem Bauteil verbindende Haftschrift aus einer Legierung folgender Zusammensetzung aufweist (Angaben in Gew.-%): 1 - 20 % Rhenium, 15 - 35 % Chrom, 7 - 18 % Aluminium, 0,3 - 2 % Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden, 0 - 3 % Silizium, 0 - 5 % Hafnium, 0 - 5 % Tantal, 0 bis 2 % Zirkon, 0 - 12 % Wolfram, 0 - 10 % Mangan, 0 - 4 % Niob und einem Rest aus Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingten Verunreinigungen.

Im Hinblick auf die vorteilhaften thermo-mechanischen Eigenschaften der Zusammensetzung der Legierung sind die zusätzlichen Elemente (Si, Hf, Ta, Zr, W, Mn) nicht unbedingt erforderlich, wobei die Haftschrift vorzugsweise frei von Wolfram, Mangan und Niob ist. Der Anteil an Tantal liegt vorzugsweise unter 2 %, insbesondere unter 1 %.

Durch eine mehrlagige Schutzschicht mit zumindest einer Wärmedämmschicht und zumindest einer Haftschrift, durch die die Wärmedämmschicht mit einem Bauteil verbunden ist, wird sowohl der Schutz des Bauteils gegen Korrosion und Oxidation als auch eine Wärmedämmung gegenüber einer an der Außenseite der Wärmedämmschicht vorhandenen hohen Temperatur erreicht. Gegenüber einer rein metallischen Schutzschicht ist dadurch ein dauerhafter Einsatz eines Bauteiles, beispielsweise in einer Gasturbine, bei beträchtlich höherer Umgebungstemperatur ermöglicht. Dabei kann sich über der Schutzschicht eine Temperaturdifferenz bis zu 100 °C, eventuell sogar mehr, einstellen. Bei einer Gasturbine kann daher die Eintrittstemperatur des Rauchgases erhöht werden. Somit wird der thermodynamische Wirkungsgrad der Gasturbine verbessert.

Durch die Zugabe des Elementes Rhenium zu der Legierung der Art MCrAlY wird sowohl die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit der Legierung als auch deren Thermoermüdungseigen-

schaft nachhaltig verbessert. Aufgrund der geringen Oxidationsgeschwindigkeit einer solchen Legierung findet eine Oxidation der Haftschrift, beispielsweise aufgrund einer Sauerstoffdiffusion durch die keramische Wärmedämmschicht hindurch, nur äußerst langsam statt. Zudem zeigte sich überraschenderweise, daß die Thermoermüdungseigenschaften der Rhenium-haltigen Legierung im Wechselspiel mit der Wärmedämmschicht deutlich verbessert sind. Die Gefahr eines Abplatzens der Wärmedämmschicht ist dadurch signifikant verringert. Ein Versagen der Schutzschicht, in diesem Fall ein Ablösen der Wärmedämmschicht von der Haftschrift, kann demnach erst nach sehr langen Einsatzzeiten auftreten. Die Lebensdauer eines Bauteiles, insbesondere innerhalb einer Gasturbine, wird hierdurch nachhaltig verlängert. Auch das Auftreten von Rissen in der Haftschrift durch Thermoermüdung, d.h. durch einen zyklischen Dehnungswechsel aufgrund von Temperaturänderungen, wird durch die Legierung ebenfalls deutlich verringert. Dies trifft selbst für diejenigen Randbereiche der Schutzschicht zu, die rißgefährdet sind, insbesondere in der Nähe von Kühl-luftbohrungen in Gasturbinenschaufeln.

Je nach Anforderung kann die Schutzschicht aus mehreren Schichten aufgebaut sein. Dies trifft sowohl für die Wärmedämmschicht als auch für die Haftschrift zu; beide können jeweils aus mehreren Schichten bestehen.

Die vorteilhaften geringen Oxidationseigenschaften der Rhenium enthaltenen Legierung zeigen sich beispielsweise bei isothermen Temperaturbelastungen von 950 - 1000 °C über eine Zeitdauer von bis zu 5000 Stunden.

Bei einer Legierung, welche 7 bis 15 % Aluminium, 15 bis 30 % Chrom und 1,5 bis 10 % Rhenium enthält, treten die günstigen Eigenschaften hinsichtlich Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit sowie Thermoermüdung, insbesondere bei einem Gehalt von Rhenium von mehr als 5 %, besonders hervor. Der Chromanteil liegt vorzugsweise zwischen 23 und 28 %.

Die Legierung mit einem Rhenium-Anteil von über 5 % zeigt eine signifikant geringere Oxidationsgeschwindigkeit gegenüber Legierungen der Art MCrAlY ohne Rhenium-Zusatz, was zu einer Ausbildung einer dünneren Oxidschicht führt, wie es beispielsweise Experimente unter zyklischer Oxidationsbelastung bei Temperaturänderungen zwischen 300 °C und 1000 °C gezeigt haben. Eine dünne Oxidschicht an der Grenzfläche zwischen der Haftschrift und der keramischen Wärmedämmschicht führt zu einer Verringerung von Zugspannungen innerhalb der keramischen Wärmedämmschicht, wodurch ein Aufreißen und Abplatzen der Wärmedämmschicht nachhaltig verzögert wird.

Die auf eine Schutzschicht gerichtete Aufgabe wird erfindungsgemäß auch gelöst durch eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur und gegen thermische Überbeanspruchung, welche eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine Haftschrift aus einer Rhenium enthaltenen Legierung aufweist, wobei die Legierung der unter den Sammelbegriff MCrAlY fallenden Gruppe von Legierungen angehört, worin M für Kobalt und/oder Nickel und Y für Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und Elemente der Seltenen Erden steht, und mindestens 4 % Rhenium enthält.

Vorzugsweise enthält die Wärmedämmschicht Zirkonoxid (ZrO_2), welches aufgrund seines relativ hohen und damit metallähnlichen Ausdehnungskoeffizienten besonders für einen thermoisolierenden Überzug der Haftschrift geeignet ist. Zur Vermeidung einer gegebenenfalls störenden Phasenumwandlung des Zirkonoxids wird dieses vorzugsweise durch Zugabe von 5 - 20 %, insbesondere 6 - 8 %, Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiert.

Erfindungsgemäß ist ein Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, zum Schutz gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur mit einer Schutzschicht überzogen,

welche mehrschichtig aufgebaut ist und zumindest aus einer Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und einer Haftschrift aus einer Rhenium enthaltenden Legierung der Art MCrAlY besteht. Die Haftschrift ist fest mit dem Grundwerkstoff des Bauteils verbunden und hat zu diesem Grundwerkstoff eine hohe physikalische Kompatibilität sowie eine geringe Diffusionsneigung. Die Wärmedämmschicht wiederum ist auf die Haftschrift aufgebracht und weist vorzugsweise einen der Haftschrift angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf. Durch die Wärmedämmschicht ist das Bauteil zumindest teilweise thermisch gegenüber der Umgebungsatmosphäre isoliert. Vor allem bei einem Bauteil in einer Gasturbine, die mit einem Rauchgas beaufschlagt wird, welches eine Temperatur oberhalb von 950 °C aufweist, wird dadurch die thermische Belastung auf das Bauteil deutlich verringert. Die Schutzschicht ist besonders qualifiziert zum Schutz eines Bauteiles einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, einer Laufschaufel, eines Hitzeschildes oder einer anderen Komponente, die mit heißem Gas beaufschlagt wird.

Besonders bei einer Schaufel einer Gasturbine kann die Wärmedämmschicht eine Dicke von 50 µm bis 300 µm haben. Bei einem Hitzeschild einer Gasturbine oder einer anderen feststehenden Komponente beträgt die Dicke der Wärmedämmschicht vorzugsweise 200 µm bis 3000 µm.

Die Dicke der Haftschrift beträgt vorzugsweise 50 µm bis 300 µm.

Die auf ein Verfahren zur Beschichtung eines Bauteils mit einer Schutzschicht gerichtete Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Haftschrift durch thermisches Spritzen, insbesondere Vakuum-Plasma-Spritzen (VPS), oder physikalische Dampfabscheidung (PVD) auf das Bauelement aufgetragen und danach die Wärmedämmschicht mittels Atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) oder physikalischer Dampfabscheidung auf die Haftschrift aufgebracht wird. Als Verfahren für die physika-

lische Dampfabcheidung kommen beispielsweise Aufdampfen, Kathodenzerstäuben und Ionenplattieren in Frage. Je nach Größe und Einsatzgebiet des Bauteils können auch andere Beschichtungsverfahren zur Herstellung sowohl der Haftschrift als auch der Wärmedämmschicht verwendet werden.

Die Erfindung zeichnet sich durch eine mehrlagige Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur und gegen thermische Überbeanspruchung aus. Die Schutzschicht weist zumindest eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine Haftschrift aus einer Rhenium enthaltenden Metall-Legierung auf. Die Metall-Legierung gehört den unter den Sammelbegriff MCrAlY fallenden Legierungen an, wobei M für Kobalt und/oder Nickel und Y für Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden steht. Die Wärmedämmschicht enthält vorzugsweise mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid. Durch die günstigen Eigenschaften der Haftschrift, wie beispielsweise geringe Oxidationsgeschwindigkeit, hohe Beständigkeit gegen Schwefelverbindungen und hohe mechanische Stabilität bei hohen Temperaturen, wird in Verbindung mit der geringen thermischen Leitfähigkeit der Wärmedämmschicht ein wirksamer und beständiger Schutz des Bauteiles gegenüber Korrosion und Oxidation gewährleistet. Durch hervorragende Thermoermüdungseigenschaften der Haftschrift, insbesondere bei einem Rhenium-Anteil von über 4 %, ist zudem eine wirksame und dauerhafte Verbindung zwischen der keramischen Wärmedämmschicht und der metallischen Haftschrift hergestellt. Die Schutzschicht eignet sich besonders zur Beschichtung eines Bauteiles einer Gasturbine, welches einem heißen Rauchgas ausgesetzt ist. Die Temperaturen an der Oberfläche der Schutzschicht können 950 °C bis zu über 1300 °C betragen. Zur Beschichtung des Bauteiles mit der Schutzschicht wird die Haftschrift bevorzugt mittels Vakuum-Plasma-Spritzens oder physikalischer Dampfabcheidung auf das Bauteil aufgebracht. Auf die Haftschrift

wird dann die Wärmedämmschicht mittels Atmosphärischen Plasmaspritzens oder physikalischer Dampfabscheidung aufgetragen.

5 Zwei Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nachfolgend erläutert.

1. Eine innen hohle Gasturbinenschaufel wird aus dem Werkstoff IN738LC gegossen. Die Zusammensetzung des Werkstoffs in Gewichtsanteilen lautet: 0,1 % Kohlenstoff, 16,0 % Chrom,
10 8,5 % Kobalt, 1,7 % Molybdän, 2,6 % Wolfram, 1,7 % Tantal, 0,9 % Niob, 3,4 % Aluminium, 3,4 % Titan, 0,01 % Bor, 0,1 % Zirkonium, Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen in üblichen Anteilen. Diese Gasturbinenschaufel wird gegen Korrosion, Oxidation und übermäßige thermische Belastung durch die nachfolgend beschriebene Schutzschicht geschützt.
15

Zur Bildung einer metallischen Haftschrift auf der Gasturbinenschaufel wird ein Pulver aus einer Legierung folgender Zusammensetzung (Angabe in Gewichtsanteilen) bereitgestellt:
20 9 bis 11 % Kobalt, 22,5 bis 23,5 % Chrom, 11,5 bis 12 % Aluminium, 0,5 bis 0,7 % Yttrium, 2,5 bis 3,5 % Rhenium, Rest Nickel nebst herstellungsbedingten Verunreinigungen in üblichen Anteilen. Dieses Pulver wird eingesetzt in einem Vakuum-Plasma-Spritzverfahren, womit die Haftschrift auf die Gasturbinenschaufel bis zu einer Dicke zwischen 50 µm und 300 µm aufgebracht wird. Die Körnung des Pulvers sowie die Betriebsparameter des Spritzverfahrens werden so gewählt, daß die Haftschrift an ihrer Oberfläche eine Rauheit von zumindest
25 $R_z = 30 \mu\text{m}$ hat. Dies ist von Vorteil für eine gute Haftung der anschließend aufzubringenden keramischen Wärmedämmschicht, da die Wärmedämmschicht unter diesen Umständen mit der Haftschrift regelrecht verklammert wird.
30

35 Nach dem Aufbringen der Haftschrift erfolgt folgende Wärmebehandlung der beschichteten Gasturbinenschaufel: Zwei Stunden bei 1120 °C unter Vakuum, anschließend 24 Stunden bei 850 °C,

- wahlweise unter Luft, Inertgas oder Vakuum. Durch diese Wärmebehandlung verbindet sich die Haftschrift mit dem Grundwerkstoff der Gasturbinenschaufel durch Interdiffusion. Die so vorbereitete Gasturbinenschaufel erhält anschließend die
- 5 keramische Wärmedämmschicht; diese besteht im wesentlichen aus teilstabilisiertem Zirkonoxid, insbesondere aus Zirkondioxid mit einem Gewichtsanteil von 6 bis 8 % Yttriumoxid. Die Aufbringung der Wärmedämmschicht erfolgt durch atmosphärisches Plasma-Spritzen bis zu einer Dicke von 100 bis
- 10 200 μm . Das Spritzverfahren ist so zu führen, daß in der Wärmedämmschicht eine Mikroporosität von 8 bis 15 % resultiert. Abschließend ist eine schonende Glättung der Wärmedämmschicht auf eine Rauheit kleiner als $R_z = 12 \mu\text{m}$ durchzuführen.
- 15 Die nicht zu beschichtenden Bereiche der Gasturbinenschaufel, insbesondere ein Schaufelfuß sowie Kühlluftbohrungen oder -schlitze müssen mittels geeigneter Abdeckwerkzeuge und/oder einer geeigneten Verfahrensführung vor unbeabsichtigten Ablagerungen geschützt werden.
- 20 2. Eine Gasturbinenschaufel, ebenfalls hohl zur Durchleitung eines Kühlgases, wird aus dem Werkstoff IN792 gegossen. Dieser Werkstoff setzt sich aus folgenden Gewichtsanteilen zusammen: 0,08 % Kohlenstoff, 12,5 % Chrom, 9,0 % Kobalt, 1,9 %
- 25 Molybdän, 4,1 % Wolfram, 4,1 % Tantal, 3,4 % Aluminium, 3,8 % Titan, 0,015 % Bor, 0,02 % Zirkonium, Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen in üblichen Anteilen. Diese Gasturbinenschaufel wird gegen Korrosion, Oxidation und übermäßige thermische Beanspruchung wie folgt geschützt:
- 30 Zunächst wird eine metallische Haftschrift durch Vakuum-Plasma-Spritzen aufgebracht unter Verwendung eines Pulvers einer Legierung, die sich aus folgenden Gewichtsanteilen zusammensetzt: 25 bis 29 % Kobalt, 21 bis 22 % Chrom, 7 bis 8 % Alu-
- 35 minium, 0,5 bis 0,7 % Yttrium, 0,3 bis 0,7 % Silizium, 9,5 bis 10,5 % Rhenium, Rest Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen in üblichen Anteilen. Bei der Aufbringung

- der Schicht ist durch passende Wahl der Körnung des Pulvers sowie der Betriebsparameter des Spritzverfahrens eine Rauheit von maximal $R_z = 30 \mu\text{m}$ einzustellen. Die Dicke der Hafts-
schicht kann wiederum zwischen $50 \mu\text{m}$ und $300 \mu\text{m}$ liegen. An-
5 anschließend erfolgt eine Wärmebehandlung der beschichteten
Gasturbinenschaufeln für zwei Stunden bei 1120°C und unter
Vakuum. Nach dieser Wärmebehandlung, die wie im ersten Aus-
führungsbeispiel zur Anbindung der Haftschrift an den Grund-
werkstoff der Gasturbinenschaufel durch Interdiffusion dient,
10 wird durch Gleitschleifen, vor dem gegebenenfalls mit Glas-
perlen oder Sand gestrahlt werden kann, eine Glättung der
Haftschrift auf eine Rauheit von maximal $R_a = 2 \mu\text{m}$ vorgenom-
men.
- 15 Auf die so vorbereitete beschichtete Gasturbinenschaufel wird
mittels Elektronenstrahlverdampfung und physikalischer Dampf-
abscheidung (EB-PVD) eine keramische Wärmedämmschicht aufge-
dampft. Die Zusammensetzung der Wärmedämmschicht entspricht
der Zusammensetzung der Wärmedämmschicht im ersten Ausfüh-
20 rungsbeispiel; sie wird aufgetragen bis zu einer Dicke zwi-
schen 125 und $175 \mu\text{m}$. Der Prozeß der Dampfabscheidung ist so
zu führen, daß die Wärmedämmschicht in Form kolumnarer, d.h.
stengel- oder stabförmiger, Kristallite aufwächst. Es ist
nicht unbedingt erforderlich, Kühlluftbohrungen oder
25 -schlitze während der Aufbringung der Wärmedämmschicht abzu-
decken; ebenso ist im Regelfall eine Glättung der Wärmedämm-
schicht nicht nötig. Abschließend wird die fertig beschich-
tete Gasturbinenschaufel einer erneuten Wärmebehandlung un-
terzogen; diese Wärmebehandlung erfolgt zunächst für zwei
30 Stunden bei 1120°C unter Vakuum und anschließend mehrere
Stunden lang bei 845°C unter Luft.

Patentansprüche

1. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur sowie gegen thermische Überbeanspruchung, welche umfaßt eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine die Wärmedämmschicht mit dem Bauteil verbindende Haftschrift aus einer Legierung folgender Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent):
- 1 bis 20 % Rhenium,
10 15 bis 35 % Chrom,
7 bis 18 % Aluminium,
0,3 bis 2 % Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,
15 0 bis 3 % Silizium,
0 bis 5 % Hafnium,
0 bis 5 % Tantal,
0 bis 2 % Zirkon,
0 bis 12 % Wolfram,
20 0 bis 10 % Mangan
0 bis 4 % Niob und
einen Rest aus Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.
- 25 2. Schutzschicht nach Anspruch 1, enthaltend
7 bis 15 % Aluminium,
15 bis 30 % Chrom und
1,5 bis 11 % Rhenium.
- 30 3. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, enthaltend mehr als 5 % Rhenium.
- 35 4. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur sowie gegen thermische Überbeanspruchung, welche eine Wärmedämmschicht aus einem keramischen Material und eine Haftschrift aus einer Metall-Legierung der Zusammensetzung MCrAlY, worin M für Kobalt

und/oder Nickel und Y für Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden steht und einen Anteil von mindestens 4 % Rhenium (Angabe in Gewichtsprozent) aufweist.

5

5. Schutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Wärmedämmschicht Zirkonoxid (ZrO_2) enthält.

10

6. Schutzschicht nach Anspruch 5, bei der das Zirkonoxid mit 5 bis 20 %, insbesondere 6 bis 8 %, Yttriumoxid (Y_2O_3) stabilisiert ist.

15

7. Schutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf einem Bauteil einer Gasturbine, insbesondere einer Laufschaufel, einer Leitschaufel oder einem Hitzeschild.

8. Schutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Dicke der Wärmedämmschicht 50 μm bis 300 μm beträgt.

20

9. Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Dicke der Wärmedämmschicht 200 μm bis 3000 μm beträgt.

25

10. Schutzschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Dicke der Haftschrift 50 μm bis 300 μm beträgt.

30

11. Verfahren zur Beschichtung eines Bauteils mit einer Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem die Haftschrift mittels thermischem Spritzen oder physikalischer Dampfabcheidung (PVD) und die Wärmedämmschicht mittels Atmosphärischem Plasma-Spritzen (APS) oder physikalischer Dampfabcheidung (PVD) auf die Haftschrift aufgetragen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03919

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C23C4/02

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)

IPC 6 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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 207 874 (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 7 January 1987 see claim 1 ---	1,7,11
A	WO,A,89 07159 (SIEMENS) 10 August 1989 cited in the application see claims 1,5,8 ---	1,7,11
A	CH,C,660 200 (BBC AG) 31 March 1987 ---	
A	EP,A,0 266 299 (UNITED TECHNOLOGIES) 4 May 1988 ---	
A	EP,A,0 412 397 (SIEMENS) 13 February 1991 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in 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 document 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

27 February 1996

Date of mailing of the international search report

08.03.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Elsen, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interr. Application No

PCT/EP 95/03919

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0207874	07-01-87	CA-A- 1296587	03-03-92
		DE-A- 3683091	06-02-92
		JP-A- 62030037	09-02-87
-----	-----	-----	-----
WO-A-8907159	10-08-89	EP-A,B 0397731	22-11-90
-----	-----	-----	-----
CH-C-660200	31-03-87	NONE	
-----	-----	-----	-----
EP-A-0266299	04-05-88	AU-B- 594521	08-03-90
		AU-B- 8050087	05-05-88
		CA-A- 1330638	12-07-94
		DE-A- 3779045	17-06-92
		JP-A- 63118059	23-05-88
		US-A- 4861618	29-08-89
-----	-----	-----	-----
EP-A-0412397	13-02-91	DE-A- 3926479	14-02-91
		JP-A- 3120327	22-05-91
		US-A- 5154885	13-10-92
		US-A- 5273712	28-12-93
		US-A- 5268238	07-12-93
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 95/03919

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C23C4/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 207 874 (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) 7.Januar 1987 siehe Anspruch 1 ---	1,7,11
A	WO,A,89 07159 (SIEMENS) 10.August 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,5,8 ---	1,7,11
A	CH,C,660 200 (BBC AG) 31.März 1987 ---	
A	EP,A,0 266 299 (UNITED TECHNOLOGIES) 4.Mai 1988 ---	
A	EP,A,0 412 397 (SIEMENS) 13.Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt -----	



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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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

27. Februar 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08.03.96

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Elsen, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0207874	07-01-87	CA-A- 1296587	03-03-92
		DE-A- 3683091	06-02-92
		JP-A- 62030037	09-02-87

WO-A-8907159	10-08-89	EP-A,B 0397731	22-11-90

CH-C-660200	31-03-87	KEINE	

EP-A-0266299	04-05-88	AU-B- 594521	08-03-90
		AU-B- 8050087	05-05-88
		CA-A- 1330638	12-07-94
		DE-A- 3779045	17-06-92
		JP-A- 63118059	23-05-88
		US-A- 4861618	29-08-89

EP-A-0412397	13-02-91	DE-A- 3926479	14-02-91
		JP-A- 3120327	22-05-91
		US-A- 5154885	13-10-92
		US-A- 5273712	28-12-93
		US-A- 5268238	07-12-93
