

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 424 863 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
17.04.1996 Patentblatt 1996/16

(51) Int Cl.⁶: **C25D 15/02**

(21) Anmeldenummer: **90120273.9**

(22) Anmeldetag: **23.10.1990**

(54) Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heissgaskorrosionsschichten

Process for electrolytically depositing a metal layer resisting corrosion by hot gases

Procédé pour déposer électrolytiquement une couche métallique résistant à la corrosion due aux gaz chauds

(84) Benannte Vertragsstaaten:
ES FR GB IT SE

(30) Priorität: **27.10.1989 DE 3935957**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.05.1991 Patentblatt 1991/18

(73) Patentinhaber: **MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH**
D-80976 München (DE)

(72) Erfinder:
• **Thoma, Martin, Dr.**
W-8000 München 40 (DE)

- **Bindl, Monika, Dr.**
W-8069 Mitterscheyern (DE)
- **Linska, Josef**
W-8018 Grafing (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
GB-A- 2 014 189 **GB-A- 2 182 055**

- **ELECTROPLATING & METAL FINISHING**, März 1966; **R.V. WILLIAMS**, Seiten 92-96
- **PLATING & SURFACE FINISHING**, Oktober 1986; **J. HONEY et al.**, Seiten 42-46
- **TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING**, Band 63, 1985; **J. FOSTER et al.**, Seiten 115-119

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 0 424 863 B1

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).

Beschreibung

Aus DE 38 15 976 C2 (nachveröffentlichtes Dokument) ist ein Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten mit in einer Kobalt- und/oder Nickelmatrix eingebauten Metallegierungspartikeln, bei dem ein den Matrixwerkstoff enthaltender Elektrolyt mit einer Suspension aus chrom- und/oder aluminiumhaltigem Metallegierungspulver versetzt ist, bekannt.

Zur Verbesserung der Struktur und Oberflächenqualität der Heißgaskorrosionsschichten mit einer Kobalt- und/oder Nickelmatrix ist die Aufgabe in DE 38 15 976 C2 ein Dispersionsbeschichtungsverfahren anzugeben, bei dem unter geringem Verfahrensaufwand eine gleichmäßige, qualitativ hochwertige Heißgaskorrosionsschicht erzielbar ist, die eine Einbaurrate von über 40 Vol% des Suspensionspulvers in der Metallmatrix aufweist.

Es wird in DE 38 15 976 C2 vorgeschlagen, daß das Metallegierungspulver eine Chrom- oder Aluminiumbasislegierung ist und kugelige Form und eine passivierte Oberfläche aufweist und nach dem Abscheiden der Kobalt- und/oder Nickelschicht mit den eingelagerten Legierungspartikeln eine Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt.

Bei diesem Verfahren treten nachteilig unerwartete Einbrüche in der Qualität in Bezug auf Gleichmäßigkeit der Schichtdicke und der Einbaurrate des Metallegierungspulvers in der abgeschiedenen Metallmatrix auf. Es werden erhebliche Einbauratenunterschiede zwischen Oberseite und Unterseite, sowie zwischen Oberseite und Seitenteilen festgestellt.

Bei entsprechenden Vergleichsversuchen wurde überraschender Weise gefunden, daß vertikal im Elektrolytbad angeordnete Oberflächenbereiche eine geringe Einbaurrate mit unter 10 Vol.% an Metallegierungspulver aufweisen und daß dies sowohl im rotierenden als auch im Gasblasen durchströmten stehenden Elektrolytbad auftritt.

Aus GB 2,182,055 A ist ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, wobei die zu beschichtenden Bauteile horizontal in einer Achse gedreht werden.

Bei horizontal angeordneten Bauteilen wurde auf der Bauteilunterseite ebenfalls eine Einbaurrate kleiner 10 Vol.% an Metallegierungspulver festgestellt.

Aus der Druckschrift Plating and Surface Finishing, Oktober 1986, Seiten 42-46, "Electrodeposits for High-Temperature Corrosion Resistance" von J. Honey et al ist eine Abscheidung von Dispersionschichten aus Co und/oder Ni mit CrAlY Partikeln mit einer hohen Einbaurrate bekannt, wenn die Abscheidung in einer rotierenden Trommel erfolgt.

Ein derartiges Trommelverfahren ist aus der Druckschrift Transactions of the Institute of Metal Finishing, Band 63 (1985), Seiten 115-119, "The Production of Multi-Component Alloy Coatings by Particle Code-position" von J. Foster et al bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, sowohl mikroskopische Agglomerationen von Metallegierungspartikeln in der abzuschneidenden Metallmatrix, als auch eine partielle Ausdünnung von Metallegierungspartikeln in der Schicht in einzelnen Oberflächenbereichen zu vermeiden und eine gleichmäßige Zusammensetzung der Schicht mit über 40 Vol.-%-Anteil der Metallegierungspartikel in der Schicht zu erzielen und eine Schichtdickenvariation auf dem Bauteil zu minimieren.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Merkmale des Anspruchs 1.

Diese Lösung hat den Vorteil, daß eine Vergleichsmäßigung der Einbaurrate und der Schichtdicke zwischen Bauteiloberseite und Bauteilunterseite erreicht wird. Dabei werden in einem Drehzahlbereich zwischen 2 Umdrehungen/Minute und 10 Umdrehungen/Minute vorteilhaft periodisch auftretende mikroskopische Einbauratenunterschiede zwischen Ober- und Unterseite vermieden, wie sie bei Drehzahlen unter 2U/min auftreten und ein Abfall der Einbaurrate unter die 40 Vol.-%-Grenze tritt vorteilhaft nicht auf, solange die Drehzahl 10 U/min nicht übersteigt. Das Abscheiden von Kobalt und Nickel im stöchiometrischen Molverhältnis von 1:1 als Matrixmaterial zeigt unerwartete Vorteile für diese stöchiometrische Abscheidung gegenüber einer reinen Kobalt-Matrix-Abscheidung. Es konnte die Abscheidengeschwindigkeit mehr als verdoppelt werden, da überraschenderweise die kritische Stromdichte, bei der die Schichtqualität bereits wieder abfällt, mehr als verdoppelt werden konnte. Bei reiner Kobalt-Matrix-Abscheidung würde bei der Verdoppelung der kritischen Stromdichte eine verminderte Einbaurrate an Metallegierungspulver und eine raue Schichtoberfläche an exponierten Stellen des Bauteils wie beispielsweise Kanten, Spitzen, Rundungen oder Graten gegenüber anderen Oberflächenbereichen auftreten.

Das erfindungsgemäße Abscheideverfahren sieht für eine stöchiometrische Kobalt-Nickel-Matrix eine Stromdichte von 500 bis 800 A/m² vor, was vorteilhaft eine hohe Abscheidungsrate zwischen 100 µm/h und 150 µm/h bewirkt. Dabei wird vorteilhaft eine Schichtdickenvariation von kleiner 10 % erreicht und die Einbaurrate von Metallegierungspulver auf 45 Vol. % erhöht.

Im folgenden wird ein Anwendungsbeispiel der Erfindung beschrieben.

In einem Elektrolytbad der Zusammensetzung:

- 320 g/l NiSO₄ · 6H₂O
- 30 g/l CoSO₄ · 6H₂O
- 50 g/l NiCl₂ · 6H₂O
- 35 g/l H₃BO₃
- 20 g/l CrAlY (Metallegierungspulver, Korngröße < 10 µm)

wird eine Turbinenschaufel mit ihrer Längsachse horizontal eingetaucht und um ihre Längsachse mit 10 U/min gedreht. Dabei wird eine geregelte Gleichstromdichte von 800 A/m² auf das Bauteil aufgeschaltet. Innerhalb

von 60 Minuten scheidet sich eine Schicht aus 50 mol % Kobalt und 50 mol % Nickel mit Einlagerungen von CrAlY-Partikeln der Zusammensetzung 71 mol % Cr, 27 mol % Al, und 2 mol % Y in einer gleichmäßigen Schichtdicke auf der Ober- und Unterseite der Schaufel von $140 \pm 10 \mu\text{m}$ bei einem gleichbleibenden Einbauanteil von 45 Vol. % CrAlY-Partikeln ab.

Zur Verbesserung der Schichtqualität können Netzmittel, Grundglänzer oder andere Glanzmittelzusätze dem Abscheidungsbad zugesetzt werden. Im obigen Beispiel wurde 0,4 g/l Ortho-Benzolsäuresulfid 0,2 g/l Butin-(2)-diol (1,4) und 3 ml/l SNAP A/M zusätzlich im Abscheidebad gelöst.

In einer anschließenden Wärmebehandlung bei 1050°C für 15 Stunden diffundieren die Matrixelemente Kobalt und Nickel ineinander und in die Oberflächen der CrAlY-Partikel, sowie in die Oberfläche des Grundwerkstoffes des Bauteils, der sich in diesem Beispiel aus folgenden Legierungsbestandteilen zusammensetzt:

0,15 %	Kohlenstoff
10,0 %	Chrom
15,0 %	Kobalt
3,0 %	Molybdän
4,7 %	Titan
5,5 %	Aluminium
0,05 %	Zirkonium
0,015 %	Bor
1,0 %	Vanadium
Rest	Nickel

Mit den obenangegebenen Parametern wurden auch Turbinenschaufeln mit nachfolgender Zusammensetzung erfolgreich beschichtet:

9,0 %	Chrom
5,0 %	Kobalt
9,5 %	Wolfram
2,9 %	Tantal
0,7 %	Niob
5,5 %	Aluminium
1,8 %	Titan
0,03 %	Kohlenstoff
Rest %	Nickel

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Heißgaskorrosionsschichten mit in einer Kobalt-Nickelmatrix eingebauten Metallegierungspartikeln, bei dem

a) ein den Matrixwerkstoff enthaltender Elektrolyt mit einer Suspension aus chrom- und/oder aluminiumhaltigem Legierungspulver versetzt

wird, wobei das Metallegierungspulver eine Chrom- oder Aluminiumbasislegierung ist und eine kugelige Form und eine passivierte Oberfläche aufweist,

b) die zu beschichtenden Bauteile mit ihren Beschichtungsflächen horizontal in einem Gasblasen durchmischten stehenden Elektrolytbad angeordnet werden und

c) um eine horizontale Achse mit einer Drehzahl im Bereich von 2 bis 10 U/min gedreht werden, und mit einer Stromdichte zwischen 500 und 800 A/m^2 beaufschlagt werden, wobei ein Matrixwerkstoff aus Kobalt und Nickel in einem stöchiometrischen Molverhältnis von 1:1 abgeschieden wird und

d) nach dem Abscheiden der Kobalt-Nickelschicht mit den eingelagerten Legierungspartikeln eine Wärmebehandlung zur Legierungsbildung erfolgt.

25 Claims

1. A process for electrolytically depositing layers resistant to corrosion by hot gas, comprising metal-alloy particles incorporated into a cobalt-nickel matrix, wherein

a) an electrolyte containing the matrix material is added to a suspension of chromium- and/or aluminium-containing alloying powder, the metal alloying powder being a chromium- or aluminium-based alloy and having a spherical form and a passivated surface,

b) the components to be coated are arranged with their coating surfaces horizontal in a stationary electrolytic bath through which gas is bubbled, and

c) are rotated about a horizontal axis at a speed in the range from 2 to 10 rev/min and are acted upon by a current density between 500 and 800 A/m^2 , a matrix material comprising cobalt and nickel being deposited in a stoichiometric molar ratio of 1:1, and

d) after the deposition of the cobalt-nickel layer with the incorporated alloy particles, heat treatment is carried out to form the alloy.

Revendications

1. Procédé pour réaliser des couches à dépôt électro-

lytique de protection contre la corrosion par les gaz chauds, composé de particules d'alliage métallique intégrées dans une matrice de cobalt/nickel, selon lequel :

- 5
- a) on répartit dans un électrolyte contenant le matériau de la matrice, une suspension de poudre d'alliage contenant du chrome et/ou de l'aluminium, la poudre d'alliage métallique étant un alliage à base de chrome ou d'aluminium et ayant une forme sphérique et une surface supérieure passivée, 10
- b) les pièces à revêtir sont placées avec leur surface à revêtir, horizontale, dans un bain d'électrolyte, immobile, mélangé par des bulles de gaz, et 15
- c) on fait tourner autour d'un axe horizontal avec une vitesse de rotation comprise entre 2 et 10 t/mn et avec une densité de courant électrique comprise entre 500 et 800 A/m², pour déposer un matériau constituant la matrice de cobalt et de nickel suivant un rapport molaire stoechiométrique de 1/1, et 20
- d) après dépôt de la couche de cobalt/nickel avec des particules d'alliage intégrées, on soumet à un traitement thermique pour former l'alliage. 25

30

35

40

45

50

55