(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 601 490 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93119486.4**

(22) Anmeldetag: **03.12.93**

(51) Int. Cl.5: **C25D 15/00**, C23C 18/00, B24D 3/00, F01D 11/08, F16J 15/453

(30) Priorität: **09.12.92 DE 4241420**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **15.06.94 Patentblatt 94/24**

(84) Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT NL**

(71) Anmelder: **MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH**
Postfach 50 06 40
D-80976 München(DE)

(72) Erfinder: **Schassberger, Wolfgang**
Bischof-Neuhäuslerstrasse 26
D-8065 Eisenhofen(DE)
Erfinder: **Manier, Monika, Dr.**
Fuchsberg 10
D-8069 Mitterscheyern(DE)
Erfinder: **Thoma, Martin, Dr.**
Giselastrasse 3
D-80802 München(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Bauteilen- oder Substraten mit Verbundbeschichtungen.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen- oder Substraten mit Verbundbeschichtungen mittels galvanischer oder stromloser Abscheidung von Metallen, bei dem zunächst eine Bauteil- oder Substratoberfläche mit einer Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten oder getrockneten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben belegt wird. Anschließend wird das Salz oder die Säure zu einer wasserlöslichen Substanz reaktionsgeschmolzen. Schließlich wird die wasserlösliche Substanz durch Eintauchen des abgekühlten Bauteils oder des Substrats in ein galvanisches oder stromloses Abscheidebad aufgelöst und eine metallische Matrix unter Einbau der dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe in die Matrix auf dem Bauteil oder Substrat abgeschieden.

EP 0 601 490 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen- oder Substraten mit Verbundbeschichtungen mittels galvanischer oder stromloser Abscheidung von Metallen und seine Anwendung.

Durch Einlagerung von Stoffen in eine galvanisch oder stromlos abgeschiedene Metallmatrix werden Verbundbeschichtungen mit hervorragenden technischen Eigenschaften hergestellt.

Die Herstellung derartiger Verbundbeschichtungen ist aus der Druckschrift US-PS 5,076,897 bekannt. Die einzulagernden Stoffe werden dabei zunächst in einem den Matrixwerkstoff enthaltenden Elektrolyten aufgeschwämmt. Bei der nachfolgenden galvanischen Abscheidung des Matrixwerkstoffes auf einer Bauteil- oder Substratoberfläche werden die einzulagernden Stoffe in die Matrix eingebaut.

Wie US-PS 5,076,897 zeigt, ist dazu ein hoher technischer und apparativer Aufwand erforderlich, da zur Vermeidung von Sedimentationseffekten die Aufschwämmung ständig in Bewegung gehalten werden muß und dem Bauteil mehrachsige Bewegungen aufzuprägen sind, um den Einbau der Stoffe in die Beschichtung auf der Bauteiloberfläche zu vergleichmäßigen.

Weitere Nachteile des bekannten Verfahrens sind, daß die Partikelgröße der einzubauenden Stoffe auf kleiner 20 µm begrenzt ist und die Einbaurate nicht über 25 Vol.% gesteigert werden kann. Wegen der Kurzschlußgefahr für den Elektrolyten sind keine elektrisch leitenden Stoffe einbaubar. Einlagige oder monolagige Schichten, die den einzubauenden Stoff nicht mehrfach übereinander enthalten, sind mit diesem Verfahren nicht darstellbar. Bei komplexen Bauteilgeometrien treten Schwankungen der Einbaurate auf, die nicht vollständig durch Bauteil- und Badbewegungen ausgeglichen werden können. Die Badpflege und - wartung ist schwierig und kostenintensiv.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein gattungsgemäßes Verfahren anzugeben, das die obigen Nachteile nicht aufweist und universell anwendbar ist. Das Verfahren soll monolagige Verbundschichten ermöglichen und weder Form noch Größe der Partikel der einzulagernden Stoffe einschränken, so daß selbst Fasern einbaubar werden.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 folgende Verfahrensschritte umfaßt:

a) Belegen einer Bauteil- oder Substratoberfläche mit einer Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten oder getrockneten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben

b) Reaktionsschmelzen des Salzes oder der Säure zu einer wasserlöslichen Substanz

c) Auflösen der wasserlöslichen Substanz durch Eintauchen des abgekühlten Bauteils oder des Substrats in ein galvanisches oder stromloses Abscheidebad und Abscheidung einer metallischen Matrix unter Einbau der dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe in die Matrix auf dem Bauteil oder Substrat.

Im Gegensatz zum bekannten Verfahren werden die einzubauenden Stoffe nicht im Elektrolyten aufgeschwämmt, sondern bereits vor der galvanischen oder stromlosen Abscheidung des Matrixmaterials auf der Bauteil- oder Substratoberfläche mittels Reaktionsschmelzen von wasserlöslichen pulverisierten Salzen oder Säuren fixiert. Dazu erfolgt nach dem Belegen der Bauteil- oder Substratoberfläche mit einer Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten oder getrockneten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben ein Reaktionsschmelzen der Salze oder Säuren auf der Bauteil- oder Substratoberfläche, wobei sich die Salze oder Säuren zu einer amorphen wasserlöslichen Substanz umwandeln. Diese wasserlösliche Substanz fixiert die einzubauenden Stoffe in Form von dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben. Im galvanischen oder stromlosen Abscheidebad löst sich diese Substanz wieder auf und wird Bestandteil des Elektrolyten, während gleichzeitig das abgeschiedene Matrixmaterial zunächst die einzubauenden Stoffe in vorgegebener Position fixiert und sie mit fortschreitender Abscheidung vollständig in die Matrix einbaut.

Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Einbaurate durch entsprechende Belegung eingestellt werden kann und unabhängig von der Aufnahmefähigkeit des Elektrolyten an unlöslichen Stoffen ist. Elektrisch leitende Stoffe wie Metalle können unbedenklich in die Verbundbeschichtung eingebaut werden. Bei diesem Verfahren werden vorteilhaft einlagige Verbundbeschichtungen hergestellt, da die äußeren Lagen, sofern sie mit der ersten Lage nicht vernetzt verwebt oder verkettet sind, mit dem Auflösen der amorphen Substanz abgespült werden. Auch die Partikelform und -größe, die in die Verbundbeschichtung einzubauen ist, unterliegt keinen Beschränkungen.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die geringe Verweilzeit der einzubauenden Stoffe im galvanischen oder stromlosen Abscheidebad verglichen mit dem bisherigen Verfahren, so daß auch keramische und metallische Partikel in die Verbundbeschichtung eingebaut werden können, die beim bisherigen Verfahren im Elektrolyten verätzt oder angelöst wurden.

Mischungen verschiedener Partikelgrößen und Materialien sind vorteilhaft realisierbar, da keine Segregationseffekte auftreten. Eine selektive Lokalisierung der einzubauenden Stoffe wird mit diesem

Verfahren dadurch realisierbar, daß nur in begrenzten Bereichen einer Bauteil- oder Substratoberfläche eine Belegung vor der Matrixabscheidung durchgeführt wird. Oberflächenbereiche, die vollständig von einer Beschichtung freizuhalten sind, müssen wie bisher abgedeckt werden, bevor eine galvanische oder stromlose Abscheidung durchgeführt wird.

Das Verfahren kann mit allen handelsüblichen Elektrolyten durchgeführt werden.

Bei einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens wird die Bauteil- oder Substratoberfläche beim oder vorm Belegen auf eine Temperatur zum Reaktionsschmelzen des Salzes oder der Säure zu einer wasserlöslichen Substanz aufgeheizt. Das hat den Vorteil, daß mit dem Belegen das Reaktionsschmelzen erfolgt und damit die Verfahrenszeit erheblich verkürzt werden kann. Außerdem lassen sich damit komplex gestaltete Bauteiloberflächen problemlos belegen, weil beispielsweise das heiße Bauteil in die Mischung aus pulverisierten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln oder Kurzfasern getaucht werden kann und danach allseits belegt aus der Mischung herausziebar ist. Komplex gestaltete heiße Bauteiloberflächen können zum allseitigen Belegen auch unter einer Streu- oder Strahlvorrichtung der Mischung bewegt werden.

Das Volumenverhältnis der Mischung zwischen Salz- oder Säurepulver und den dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben wird vorzugsweise von 10:1 bis 1:20 eingestellt. Das hat den Vorteil, daß in einem weiten Bereich die Einbaurate wählbar wird und der Volumenanteil der einzubauenden Stoffe bis auf 95 Vol.% gesteigert werden kann. Die maximale Einbaurate wird damit um mehr als das dreifache gegenüber dem bisherigen Verfahren erhöht.

Für das Salz- oder Säurepulver hat sich eine mittlere Korngröße von 0,5 bis 100 µm in der Mischung der Belegung bewährt. Die einzubauenden Stoffe können eine mittlere Korngröße bis 2 mm aufweisen, ohne daß Schwierigkeiten beim Belegen und Einbauen entstehen. Auch Langfasern oder Endlosfasern können vorzugsweise nach Aufwickeln auf eine Bauteiloberfläche zum Belegen der Bauteiloberfläche mit einer Mischung aus Langfasern und Salz- oder Säurepulver in eine Verbundbeschichtung eingebracht werden. Dazu wird nach ein- oder mehrlagigem Belegen mit einer Langfaser das pulverisierte Salz oder die Säure aufgestreut. Durch Reaktionsschmelzen des Salz- oder Säurepulvers wird die Lang- oder Endlosfaser fixiert und anschließend in eine Matrix mittels galvanischer oder stromloser Abscheidung eingebaut. Auf gleiche Art wird vorzugsweise mit Filzen, Matten oder Geweben verfahren mit der zunächst die Bauteil- oder Substratoberfläche belegt wird und anschließend wasserlösliches Salz- oder Säure-

Zur Herstellung der Mischung für das Belegen können die Einlagerungsstoffe wie Filze, Matten oder Gewebe vorzugsweise mit einer Lösung aus Salz- oder Säurepulver und Wasser bestrichen, durchwalkt oder getränkt oder in eine derartigen Lösung getaucht werden. Danach wird das Wasser durch Trocknung der Einlagerungsstoffe mit anhaftender Salz- oder Säurelösung verdampft, sodaß eine Mischung aus Filzen, Matten oder Geweben mit angetrocknetem Salz- oder Säurepulver vorliegt, mit der die Bauteil- oder Substratoberfläche belegt werden.

In einer bevorzugten Durchführung des Verfahrens werden die dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe beim Reaktionsschmelzen von der Schmelzsubstanz vollständig umhüllt. Dadurch werden die einzubauenden Stoffe während einer Zwischenlagerung vorteilhaft geschützt und bei Großserienfertigung wird durch Zwischenlagerung eine günstige Losgröße für das galvanische oder stromlose Abscheidebad ermöglicht.

Eine weitere bevorzugte Ausführung der Erfindung sieht vor, daß die dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe beim Reaktionsschmelzen von der Schmelzsubstanz derart fixiert werden, daß ihr Abstand von der Oberfläche kleiner als 30 µm wird. Mit diesem geringen Abstand wird vorteilhaft gewährleistet, daß mit einem Minimum an Schmelzsubstanz eine beliebig hohe Packungsdichte an einzubauenden Stoffen an der Oberfläche eines Bauteils oder Substrats fixierbar wird. Dieser Abstand sichert auch einen problemlosen Übergang von der Fixierung durch die wasserlösliche Substanz zur Fixierung durch den Abscheidevorgang von Matrixmaterial. Eine punktuelle oder vollständige Berührung zwischen einzubauenden Stoffen und Bauteiloberfläche ist dabei nicht ausgeschlossen.

Als Salz- oder Säurepulver wird vorzugsweise kristalline ortho-Borsäure H_3BO_3 eingesetzt, die sich beim Reaktionsschmelzen bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C aufgrund des auftretenden hohen Temperaturgradienten zwischen Borsäure und Bauteiloberfläche in wasserlösliche meta-Borsäure HBO_2 unter Abgabe von Kristallwasser umwandelt und bei weiterer Abgabe von Kristallwasser in eine glasige Schmelze verwandelt. Diese glasige Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer wasserlöslichen Substanz, die die einzubauenden Stoffe auf der Bauteiloberfläche fixiert.

Bei der Reaktionstemperatur um 169 °C +- 1 °C wird die kristalline ortho-Borsäure H_3BO_3 unter Abgabe von Kristallwasser in die kristalline meta-Borsäure HBO_2 transformiert

$$H_3BO_3 + Q \rightarrow HBO_2 + H_2O,$$

Die kristalline meta-Borsäure HBO_2 wird bei weite-

rer Wärmezufuhr unter Wasserabgabe in eine glasige Schmelze umgewandelt, die teilweise Bortrioxd B_2O_3 enthält

$$2\,HBO_2 + Q \rightarrow B_2O_3 + H_2O$$

Beim Abkühlen erstarrt die glasige Schmelze zu einer wasserlöslichen Substanz.

Bei der nachfolgenden galvanischen oder stromlosen Abscheidung wird die wasserlösliche Substanz im Elektrolyten als Borsäure gelöst. Dieser Umwandlungs- und Lösungsvorgang geschieht relativ langsam, so daß ein sicherer Übergang der Fixierung der einzubauenden Stoffe von der sich auflösenden wasserlöslichen Substanz auf die sich bildende Abscheidungsmatrix gewährleistet ist. Die sich bildende Borsäure stört in keiner Weise den Abscheidungsvorgang und ist in vielen Fällen vorteilhaft eine erwünschte Puffersubstanz im Elektrolyten.

Weiterhin sind als Salz- oder Säurepulver vorzugsweise wasserlösliche Phosphate oder Phosphite einsetzbar. Diese haben den Vorteil, daß ihre metallischen Komponenten auf das Matrixmaterial abgestimmt sein können, so daß sie gleichzeitig einen Puffer für diese Substanzen bilden. So kann für eine Chrom-Matrix vorteilhaft Chromorthophosphat $CrPO_4.2H_2O$ und für eine Nickelmatrix, Nickelhydrogenphosphit $Ni(HPO_2)_3.6H_2O$ eingesetzt werden.

Als Matrixmaterial werden vorzugsweise Cu, Co, Ni, Cr oder Legierungen derselben abgeschieden. Diese Beschichtungsmaterialien haben den Vorteil, daß sie korrosions- und oxidationsfest sind oder sich besonders eignen, um Hartstoffpartikel als einzubauende Stoffe in der Verbundbeschichtung in Monolagen zu verankern.

Zur Bildung von Mehrfachlagen aus dispersen Partikeln oder Kurzfasern in metallischer Matrix werden vorzugsweise die Verfahrensschritte mehrfach hintereinander durchgeführt. Das hat den Vorteil, daß sowohl in Partikelgröße, in Partikelform, im Partikelmaterial als auch in der Partikeleinbaurate sowie im Matrixmaterial die Zusammensetzung in jeder Lage variiert werden kann. Damit kann die Verbundbeschichtung technisch genau auf ein Anforderungsprofil zugeschnitten werden.

Beim Einbau von Filzen , Matten oder Geweben in eine metallische Matrix wird vorzugsweise die unterste Faserlage der Filze, Matten oder Gewebe durch die wasserlösliche Substanz fixiert. Damit ist der Vorteil verbunden, daß relativ geringe Mengen an Salz- oder Säurepulver einzusetzen sind, da mit der untersten Faserlage bereits der gesamte vernetzte Filz oder die vernetzte Matte oder das vernetzte Gewebe auf der Bauteiloberfläche verankert werden.

Als disperse Partikel oder Kurzfasern werden vorzugsweise Diamant, Oxide, Boride, Karbide, Silizide, Nitride oder spröde Metalle oder Metallegierungen eingesetzt, um vorteilhaft eine abrasive Wirkung der Verbundbeschichtung zu erreichen. Korund oder Chromoxid werden vorzugsweise als Oxide verwendet. Eisenboridpartikel sind bevorzugte Boride. Als preiswerter Ersatz für Diamantpartikel werden vorzugsweise Siliziumkarbidpartikel als einzubauende Hartstoffe angewandt. Von den Siliziden findet vorzugsweise Titansilizid in Verbundbeschichtungen eine Anwendung. Bei den Nitriden wird als Hartstoffpartikel vorzugsweise das kubische Bornitrid verwandt und als sprödes Metall bzw.Metallegierung wird vorzugsweise MCrAlY als Hartstoff eingebaut.

In einer weiteren bevorzugten Durchführung der Erfindung wird die Verbundbeschichtung nach der Abscheidung des Matrixwerkstoffes einer Wärmebehandlung unterworfen. Das hat den Vorteil, daß damit eine bessere Haftung oder eine Verdichtung oder eine Diffusionsverschweißung der Beschichtung erreicht werden kann.

Eine bevorzugte Metallverbundbeschichtung wird dadurch erreicht, daß zunächst disperse Partikel aus CoCrAlY auf einer Bauteiloberfläche mittels Reaktionsschmelzen fixiert werden und anschließend eine Ni-Matrix abgeschieden wird. Nach der Abscheidung erfolgt vorzugsweise ein Wärmebehandlungsschritt, bei dem sich eine äußerst korrosionsfeste Beschichtung mit CoNiCrAlY-Phasen durch Diffusionsvorgänge zwischen Nickel-Matrix und CoCrAlY-Partikeln bildet.

Als disperse Partikel , Fasern, Filze, Matten oder Gewebe werden vorzugsweise auch Kunststoffe eingesetzt. Damit lassen sich vorteilhaft faserverstärkte Beschichtungen oder Beschichtungen mit Notlaufeigenschaften herstellen. Als Kunststoffe werden vorzugsweise Polyimid oder Polytetrafluorethylen verwendet. Diese einzubauenden Materialien zeichnen sich durch eine erhöhte Erweichungstemperatur gegenüber anderen Kunststoffen aus.

Besonders vorteilhafte Notlaufeigenschaften in Beschichtungen lassen sich durch bevorzugten Einbau von Festschmierstoffen erzielen. Vorzugsweise wird dazu hexagonales Bornitrid oder hexagonaler Kugelgraphit den Salzen oder Säuren zum Belegen einer Bauteiloberfläche beispielsweise zum Belegen einer Lagerschale zugemischt.

In einer bevorzugten Ausbildung der Erfindung werden Fasern, Filze, Matten oder Gewebe aus Quarzglas, Glas, Kohlenstoff oder Graphit in die metallische Matrix eingebaut. Damit werden kostengünstig glas-, kohle- oder graphitfaserverstärkte Metallegierungsschichten erhöhter Zugfestigkeit hergestellt, was besonders vorteilhaft für eine spröde Metallmatrix aus intermetallischen Phasen ist.

Vorzugsweise werden an Stelle der Glas-, Kohlenstoff- oder Graphit- im Triebwerksbau auch Titanfasern und als Matrixmaterial intermetallische Titanverbindungen eingesetzt, wodurch mittels der Matrix harte und durch die Titanfasern zugfeste Verbundbeschichtungen entstehen.

Eine bevorzugte Anwendung des Verfahrens ist die Herstellung von Ein- oder Anlaufbelägen, vorzugsweise aus Nickelmatrix mit dispersen Partikeln aus kubischem Bornitrid. Derartige Ein- oder Anlaufbeläge schleifen ungleichmäßige Schaufel spitzen eines Rotors auf eine minimale Spaltdichtung herunter. Dabei bildet die weichere Nickelmatrix eine vorteilhafte Einbettung für die harten kubischen Bornitridpartikel.

Eine weitere bevorzugte Anwendung des Verfahrens liegt in der Herstellung von Dichtungsbelägen. Im Triebwerksbau werden vorzugsweise Dichtspitzen auf Turbinenschaufeln, auf Labyrinthdichtungen oder auf Deckbandsegmenten von Triebwerksschaufeln mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Dabei wird ein Matrixmaterial aus Kupfer, Kobalt oder Nickel oder Legierungen derselben eingesetzt und Aluminiumoxid als Hartstoffpartikel eingebaut.

Eine weitere bevorzugte Anwendung des Verfahrens betrifft die Herstellung von Abrasivschichten, vorzugsweise zur Herstellung von Schleifscheiben. Besonders die Herstellung von diamantbesetzten Sägeblättern für Schnittbreiten unter 100 µm für harte und spröde Einkristalle oder einkristalline Bauteile lassen sich mit diesem Verfahren äußerst präzise und preiswert herstellen.

Die folgenden Beispiele sind bevorzugte Ausführungen des Verfahrens.

Beispiel 1

Eine Glasfasermatte von 0,3 mm Dicke aus Glasfasern von 40 µm Durchmesser wird mit einer zähviskosen Lösung, die aus pulverisierter ortho-Borsäure (H_3BO_3) und Wasser im Volumenverhältnis 3:1 angerührt wird, bestrichen. Nach einem Verdampfen des Wassers hat sich eine Mischung aus pulverisierter wasserlöslicher ortho-Borsäure und Glasfasermatte gebildet. Mit dieser Mischung wird ein auf 180 °C aufgeheiztes Eisenblech als Substrat belegt. Bei dieser Temperatur erfolgt beim Belegen ein Reaktionsschmelzen der kristallinen ortho-Borsäure unter Abgabe von Kristallwasser zu meta-Borsäure (HBO_2) oder bei weiterer Abgabe von Kristallwasser zu einer glasigen Schmelze auf der Substratoberfläche aufgrund des hohen Temperaturgradienten zwischen Substratoberfläche und Belegung. Beim Abkühlen der Schmelze wird die Glasfasermatte mit diesem Verfahrensschritt auf der Substratoberfläche fixiert.

Anschließend wird das Blech mit fixierter Glasfasermatte in einen Nickelelektrolyten mit einem pH-Wert von 3,5 bis 4,5 und einer Zusammensetzung aus

30 g/l $NiCl_2.6H_2O$
30 g/l H_3BO_3
300 g/l Nickelsulfamat
0,2 bis 0,4 Vol.% Natrium-2-Ethylhexylsulfonat

getaucht und eine Gleichstromstärke von 4 A pro dm^2 für 24 Stunden bei einer Badtemperatur von 50 bis 60 °C eingestellt.

Dabei geht zunächst die Borsäure, die die Glasmatte fixiert hat in Lösung und die Fixierung wird von sich abscheidendem Nickel übernommen, bis die Glasfasermatte vollständig in einer Nickelmatrix eingebaut ist.

Abschließend kann die Haftung der Verbundschicht auf dem Eisenblechsubstrat durch einen Wärmeschritt bei 150 bis 500 °C für 1 bis 10 Stunden verbessert werden.

Beispiel 2

Es wird ein Metallpulver aus CoCrAlY mit einer mittleren Korngröße von 100 µm im Volumenverhältnis 3:1 mit ortho-Borsäurepulver einer mittleren Korngräße von 30 µm gemischt und die Schaufelblattoberfläche einer Turbinenschaufel aus einer Ni-Basislegierung bei 180 bis 190 °C mit dieser Mischung belegt. Dabei setzt ein Reaktionsschmelzen der kristallinen ortho-Borsäure ein, so daß die ortho-Borsäure unter Abgabe von Kristallwasser zu meta-Borsäure bzw. bei weiterer Abgabe von Kristallwasser zu einer glasigen Schmelze umgewandelt wird. Beim Abkühlen der Schmelze werden die CoCrAlY Partikel auf der Schaufelblattoberfläche fixiert.

Anschließend wird die abgekühlte Schaufel in ein Nickelbad für stromlose Abscheidung von Nikkel mit einem pH-Wert von 4,5 bis 4,8 und einer Zusammensetzung von

20 bis 40 g/l Nickelchlorid
5 bis 15 g/l Natriumhypophosphit
2 bis 10 g/l Natriumglykolat

getaucht. Dabei geht die Borsäure in Lösung und die obersten Partikel werden bis auf eine Monolage auf der Schaufeloberfläche abgespült. Die Fixierung der Monolage aus CoCrAlY-Partikeln durch die erstarrte Borsäureschmelze wird von einer Fixierung durch sich abscheidendes Nickel abgelöst. Innerhalb von 10 Stunden bei einer Badtemperatur von 50 bis 60 °C werden die oberflächennahen CoCrAlY-Partikel von einer Ni-Matrtix vollständig zu einer Monolage eingeschlossen.

Abschließend wird diese Verbundbeschichtung bei 1000 bis 1150 °C für 5 Stunden Wärme behandelt. Dabei bildet sich eine korrosionsfeste Beschichtung mit einem hohen Anteil an CoNiCrAlY-

Phasen aus.

Beispiel 3

Eine Verdichterschaufel aus einer Titanlegierung wird zunächst bis auf die Stirnfläche der Schaufelspitze mit einer Maskierung vollständig abgedeckt. Zur Herstellung einer abrasiven Schaufelspitze, auch Schaufelpanzerung genannt, wird die Schaufel anschließend auf 180 bis 200 °C erhitz und mit einer Mischung aus ortho-Borsäure-Pulver von einer mittleren Korngröße von 30 µm und kubischen Bornitridpartikeln einer mittleren Korngröße von 250 µm belegt. Auf der heißen Bauteiloberfläche bildet sich eine Reaktionsschmelze aus, so daß beim Abkühlen der glasigen Schmelze eine Monolage von Bornitridpartikeln auf der Schaufelspitze fixiert ist.

Anschließend wird die Schaufel in ein galvanisches Nickelbad einer Zusammensetzung von

300 g/l Nickelsulfat,

40 g/l ortho-Borsäure

4 ml/l Natrium-2-ethylhexylsulfonat

getaucht. Während die erstarrte glasige Schmelze in Lösung geht, wird bei einer Stromdichte von 4 A pro dm^2 und einer Badtemperatur von 50 °C innerhalb von 6 Stunden eine Nickelmatrix abgeschieden, die die Bornitridpartikel vollständig oder bis zu 2/3 ihrer Länge einschließt.

Werden die Bornitridpartikel nur bis 2/3 ihrer Länge in eine Nickelmatrix eingeschlossen, so bilden sie eine zahnartige abrasive Schaufelpanzerung an der Schaufel spitze. Der Schutzbelag aus beispielsweise thermoplastischem Kunststoff oder Wachs wird abschließend von den abgedeckten Oberflächenbereichen der Schaufel entfernt.

Beispiel 4

Ein Anstreifsegment eines Mantelringes eines Triebwerks wird mit einer Mischung aus pulverisierten Phosphiten und Graphitpartikeln (Kugelgraphit, Durchmesser 80um) belegt. Nach Aufheizen des Anstreifsegmentes auf 180 bis 200 °C sind die Graphitpartikel auf der Oberfläche des Anstreifsegmentes durch die sich bildende wasserlösliche Substanz fixiert.

Nach Eintauchen für 5 Stunden in einen Blei/Indium Elektrolyten bei einer Stromstärke von 4 A pro dm^2 ind die Graphitpartikel als Monolage von einer Blei/Indiummatrix eingeschlossen. Nach dem Trocknen der Verbundbeschichtung wird das beschichtete Bauteil erneut belegt und eine zweite Monolage aus Kugelgraphit mit einem Durchmesser von 40 µm in eine Blei/Indiummatrix galvanisch eingebettet. Danach erfolgt die Herstellung einer dritten Monolage mit einem Kugelgraphitdurchmesser von nur noch 20 µm.

Es lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren äußerst komplexe Verbundbeschichtungen realisieren, die den technischen Anforderungen exakt angepaßt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bauteilen- oder Substraten mit Verbundbeschichtungen mittels galvanischer oder stromloser Abscheidung von Metallen, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
   a) Belegen einer Bauteil- oder Substratoberfläche mit einer Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten oder getrockneten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben,
   b) Reaktionsschmelzen des Salzes oder der Säure zu einer wasserlöslichen Substanz,
   c) Auflösen der wasserlöslichen Substanz durch Eintauchen des abgekühlten Bauteils oder des Substrats in ein galvanisches oder stromloses Abscheidebad und Abscheidung einer metallischen Matrix unter Einbau der dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe in die Matrix auf dem Bauteil oder Substrat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bauteil- oder Substratoberfläche beim oder vorm Belegen auf eine Temperatur zum Reaktionsschmelzen des Salzes oder der Säure zu einer wasserlöslichen Substanz aufgeheizt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz- oder Säurepulver mit den dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben in einem Volumenverhältnis von 10:1 bis 1:20 gemischt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bauteil oder Substrat auf eine Reaktionstemperatur aufgeheizt wird, bei der sich das Salz- oder Säurepulver zu einer, die dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe, fixierenden Schmelze einer wasserlöslichen Substanz umwandelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die dispersen Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe beim Reaktionsschmelzen von der Substanz vollständig umhüllt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die dispersen

Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe beim Reaktionsschmelzen von der Substanz derart fixiert werden, daß ihr Abstand von der Oberfläche kleiner als 30 µm wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz- oder Säurepulver kristalline Borsäure eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Salz- oder Säurepulver wasserlösliche Phosphate oder Phosphite eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als metallische Matrix Cu, Co, Ni, Cr oder Legierungen derselben abgeschieden werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich beim galvanischen Abscheiden der metallischen Matrix Monolagen aus dispersen Partikeln oder Kurzfasern bilden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bildung von Mehrfachlagen aus dispersen Partikeln oder Kurzfasern in metallischer Matrix die Verfahrensschritte mehrfach hintereinander durchgeführt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für den Einbau von Filzen , Matten oder Geweben in eine metallische Matrix die unterste Faserlage der Filze , Matten oder Gewebe durch die wasserlösliche Substanz fixiert werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für die Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten Salzen oder Säuren und Langfasern auf der Bauteil- oder Substratoberfläche die Oberfläche zunächst mit Langfasern, Filzen, Matten oder Geweben belegt und anschließend das wasserlösliche pulverisierte Salz oder die Säure aufgestreut wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Mischung aus wasserlöslichen pulverisierten oder getrockneten Salzen oder Säuren und dispersen Partikeln, Fasern, Filzen, Matten oder Geweben, die Einlagerungsstoffe zunächst mit einer Salz- oder Säurelösung getränkt oder in eine Salz- oder Säurelösung getaucht werden und anschließend die Salz- oder Säurelösung getrocknet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als disperse Partikel oder Kurzfasern Diamant, Oxide, Boride, Karbide, Silizide, Nitride oder spröde Metalle oder Metallegierungen eingesetzt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Abscheidung die Verbundbeschichtung einer Wärmebehandlung unterworfen wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als disperse Partikel, Fasern, Filze, Matten oder Gewebe Kunststoffe, vorzugsweise Polyimid oder PTFE eingesetzt werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als disperse Partikel Festschmierstoffe, vorzugsweise hexagonales BN oder Graphit zugemischt werden.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß Fasern, Filze, Matten oder Gewebe aus Ouarzglas, Glas, Kohlenstoff oder Graphit in die metallische Matrix eingebaut werden.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Titanfasern in eine metallische Matrix vorzugsweise aus intermetallischen Verbindungen eingebaut werden.

21. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Ein- oder Anlaufbelägen, vorzugsweise aus Nickelmatrix mit dispersen Partikeln aus kubischem Bornitrid.

22. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Dichtungslägen, vorzugsweise zur Herstellung von Dichtspitzen auf Turbinenschaufeln, auf Labyrinthdichtungen oder auf Deckbandsegmenten von Triebwerksschaufeln.

23. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Abrasivschichten, vorzugsweise zur Herstellung von Schleifscheiben.

24. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von faserverstärkten Metallegierungsschichten.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93119486.4

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int Cl.5)
A	EP - A - 0 443 877 (BAJ LIMITED) * Ansprüche *	1,22	C 25 D 15/00 C 23 C 18/00 B 24 D 3/00 F 01 D 11/08
A	EP - A - 0 276 946 (INTERFACE DEVELOPMENTS LTD.) * Ansprüche *	1,23	F 16 J 15/453

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int Cl.5)

C 25 D 15/00
C 23 C 18/00
B 24 D 3/00
B 24 D 11/00
F 01 D 5/00
F 01 D 11/00
F 16 J 15/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN	21-03-1994	PAMMINGER

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus andern Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument