



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.04.2005 Patentblatt 2005/17

(51) Int Cl.7: **C25D 15/02, C25D 5/18,**
C25D 5/12, C25D 5/20,
F01D 5/28

(21) Anmeldenummer: **03024373.7**

(22) Anmeldetag: **24.10.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR
 Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

- **Reiche, Ralph**
13465 Berlin (DE)
- **Steinbach, Jan**
13353 Berlin (DE)

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
80333 München (DE)

Bemerkungen:
 Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2)
 EPÜ.

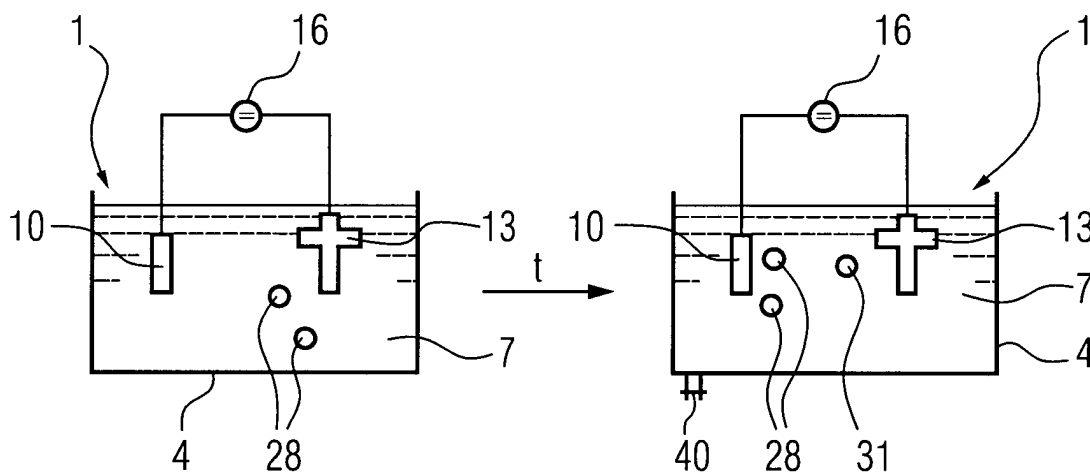
(72) Erfinder:
 • **Krüger, Ursus, Dr.**
14098 Berlin (DE)

(54) **Elektrolytisches Verfahren zum Abscheiden einer gradierten Schicht auf ein Substrat und Bauteil**

(57) Bisherige elektrolytische Abscheidungsverfahren können gradierte Schichten nur schlecht aus den Bestandteilen auf ein Substrat abscheiden.

Das erfindungsgemässe Verfahren ermöglicht das elektrolytische Abscheiden einer gradierten Schicht auf ein Substrat (13) durch zeitliche Variierung der Zusammensetzung des Elektrolyten (7).

FIG 3



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektrolytisches Verfahren zum Abscheiden einer gradierten Schicht auf ein Substrat gemäss Anspruch 1 und ein Bauteil hergestellt nach diesem Verfahren gemäss Anspruch 21.

[0002] Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Schichten auf einem Substrat aufzubringen. Dies sind z.B. Plasmaspritzen, galvanische Abscheidung oder Aufdampfverfahren, u.a..

[0003] Ein Artikel von G. Devaray im Bulletin of Electrochemistry 8 (8), 1992, pp. 390-392 mit dem Titel "Electro deposited composites- a review on new technologies for aerospace and other field" gibt eine Übersicht über Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten.

[0004] Die DE 101 13 767 A1 offenbart ein elektrolytisches Plattierungsverfahren.

[0005] Die DE 39 43 669 C2 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Oberflächenbehandlung, bei dem eine Durchmischung der verwendeten Massenteile zur Beschichtung durch Schwingungsbewegung und/oder Drehbewegung erfolgt, damit eine gleichmäßige elektrolytische Schicht abgeschieden wird.

[0006] Weitere elektrolytische Verfahren zur Beschichtung sind bekannt aus der GB 2 167 446 A, der EP 443 877 A1 sowie aus dem Artikel von J. Zahavi et al in Plating and Surface Finishing, Jan. 1982, S. 76 ff. "Properties of electrodeposited composite coatings" bei denen ungelöste Teilchen im Elektrolyten verwendet werden, um diese in der Schicht mit abzuscheiden.

[0007] In Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-18, S. 543 ff. von Sarhadi et al. mit dem Titel "Development of a low current density electroplating bath ..." ist die Verwendung von Bädern beschrieben, die Kobalt-, Nickel- oder Eisenverbindungen enthalten.

[0008] Die US-PS 6,375,823 B1 beschreibt eine elektrolytische Beschichtungsmethode, bei der eine Ultraschallsonde verwendet wird.

[0009] Die DE 195 45 231 A1 beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, bei dem ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird. Dies wird jedoch nur angewendet, um Alterungserscheinungen von Abscheidebädern zu verringern.

[0010] Die US 2001/00 54 559 A1 offenbart ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren, bei dem gepulste Ströme verwendet werden, um die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff während elektrolytischer Beschichtungen von Metallen zu verhindern.

[0011] Die DE 196 53 681 C2 offenbart ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von einer reinen Kupferschicht, bei der ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird.

[0012] Die DE 100 61 186 C1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung, bei dem periodische Strompulse verwendet werden.

[0013] V. Sova beschreibt in dem Artikel "Electrodeposited composite coatings for protection from high temperature corrosion" in Trans IMF 1987, 65, 21ff ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren, bei dem im Elektrolyten ungelöste Partikel für die aufzubringende Schicht verwendet werden. Ebenso ist die Anwendung von Pulsströmen beschrieben.

[0014] Mit den bekannten Verfahren aufgebraachte Schichten weisen unter den Bedingungen mancher Einsatzzwecke eine schlechte Haftung gegenüber dem Substrat auf. Außerdem können nur Materialien einer konstanten Zusammensetzung abgeschieden werden.

[0015] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die oben genannten Probleme zu überwinden.

[0016] Die Aufgabe wird gelöst durch ein elektrolytisches Verfahren zum Abscheiden einer gradierten Schicht auf ein Substrat gemäß Anspruch 1 und ein Bauteil gemäss Anspruch 21.

[0017] Durch die zeitliche Variation der Zusammensetzung des Elektrolyten zur Erzeugung von gradierten Schichten wird die Haftung von Schichten auf dem Substrat und ggf. untereinander verbessert, da abrupte Materialübergänge zu vermeiden sind.

[0018] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens und des Bauteils sind in den Unteransprüchen aufgelistet.

Die Verfahrensschritte der Unteransprüche sowie die Maßnahmen zur Verbesserung des Bauteils können in vorteilhafter Weise miteinander kombiniert werden.

[0019] Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Figuren näher erläutert.

[0020] Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen ist,

Figur 2 eine Sequenz von Strom/Spannungspulsen, die für ein erfindungsgemäßes Verfahren verwendet werden kann,

Figur 3 den zeitlichen Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 4a,b,c verschiedene Beispiele für eine Gradientenschicht,

Figur 5 eine Gasturbine und

Figur 6 eine Brennkammer.

[0021] Figur 1 zeigt beispielhaft, schematisch eine Vorrichtung 1, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen ist. In einem Behälter 4 sind angeordnet ein Elektrolyt 7, eine Elektrode 10 und ein Bauteil als zu beschichtendes Substrat 13.

Das zu beschichtende Substrat 13 ist beispielsweise ein Turbinenbauteil (Turbinenschaufel 120, 130 (Fig. 5), eine Brennkammerauskleidung 155 (Fig. 6) oder ein anderes Gehäuseteil einer Dampf- oder Gasturbine 100 (Fig. 5)) aus einer Eisen-, Nickel- oder Kobalt-Basis-Superlegierung und kann schon eine Schicht (MCrAlX) auf seiner Oberfläche aufweisen.

[0022] Das Bauteil 13 kann entweder neu hergestellt oder wiederaufgearbeitet sein.

Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Bauteile nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schichten (Wärmedämmschicht) getrennt werden und Korrosions- und Oxidationsprodukte entfernt werden, beispielsweise durch eine Säurebehandlung (Säurestrippen). Gegebenenfalls müssen noch Risse repariert werden. Danach kann ein solches Bauteil wieder beschichtet werden. Die Wiederaufarbeitung ist wirtschaftlich interessant, da das Substrat 13 sehr teuer ist.

[0023] Das Substrat 13 und die Elektrode 10 sind über elektrische Zuleitungen 19 mit einer Strom- oder Spannungsquelle 16 elektrisch leitend verbunden. Die Strom- oder Spannungsquelle 16 kann gepulste elektrische Ströme- oder Spannungen (Fig. 2) erzeugen.

[0024] In dem Elektrolyten 7 sind beispielsweise die einzelnen Bestandteile 28, 31 einer Legierung enthalten, die auf dem Substrat 13 abgeschieden werden sollen. So enthält der Elektrolyt 7 beispielsweise den ersten Bestandteil 28 und den zweiten Bestandteil 31 einer Legierung.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter (Fig. 2) werden die Bestandteile 28, 31 auf dem Substrat 13 abgeschieden. Die Bestandteile 28, 31 können metallisch und/oder keramisch sein. Auch können alle Bestandteile nur metallisch oder nur keramisch sein.

[0025] Ebenso können in der herzustellenden Schicht durch geeignete Wahl der Prozessparameter Gradienten in der chemischen Zusammensetzung erzeugt werden.

Beispielsweise wird auf das Substrat 13 eine Legierung MCrAlX abgeschieden, wobei M für zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Die Einbringung der Legierungselemente Cr, Al, X und optional weitere Elemente erfolgt entweder durch Zugabe geeigneter löslicher Salze zum Elektrolyten oder durch Suspendierung von feinkörnigen, unlöslichen Pulvern in das galvanische Bad, die sich als feste Partikel abscheiden. Beispielsweise mindestens zwei Bestandteile sind beispielsweise in Form von Salzen im Elektrolyt 7 gelöst.

[0026] Durch einen nachfolgenden thermischen Prozess kann die abgeschiedene Schicht homogenisiert oder verdichtet werden oder bestimmte Phasen können in der Schicht eingestellt werden.

[0027] Eine Ultraschallsonde 22, die im Elektrolyten 7 angeordnet sein kann und durch einen Ultraschallgeber 25 gesteuert wird, verbessert die Hydrodynamik und die Durchmischung der Bestandteile 28, 31 im Bereich des Substrats 13 und beschleunigt den Abscheidungsprozess.

[0028] Für jeden Bestandteil 28, 31 der Legierung kann die Strom/Spannungshöhe, die Pulsdauer und die Pulspause festgelegt werden.

[0029] Figur 2 zeigt eine beispielhafte Aneinanderreihung von Strompulsen, die sich wiederholen.

Eine Sequenz 34 besteht aus zumindest zwei Blöcken

37.

Jeder Block 37 besteht aus zumindest einem, insbesondere zwei oder mehreren Strompulsen 40.

Ein Strompuls 40 ist charakterisiert durch seine Dauer t_{on} , seine Höhe I_{max} und seine Form (Rechteck, Dreieck, ...). Ebenso wichtig als Prozessparameter sind die Pausen zwischen den einzelnen Strompulsen 40 (t_{off}) und die Pausen zwischen den Blöcken 37.

[0030] Die Sequenz 34 besteht beispielsweise aus einem ersten Block 37 mit drei Strompulsen 40, zwischen denen wiederum eine Pause stattfindet. Darauf folgt ein zweiter Block 37, der eine größere Stromhöhe aufweist und aus sechs Strompulsen 40 besteht. Nach einer weiteren Pause folgen vier Strompulse 40 in umgekehrter Richtung, d.h. mit geänderter Polarität, um eine Korrektur der Legierungszusammensetzung, der Wasserstoff-Desorption oder eine Aktivierung zu erreichen.

[0031] Als Abschluss der Sequenz 34 folgt ein weiterer Block 37 mit vier Strompulsen. Die Sequenz 34 kann mehrfach wiederholt werden und auch zeitlich variiert werden.

[0032] Die Einzelpulszeiten t_{on} betragen vorzugsweise größenordnungsmäßig etwa 1 bis 100 Millisekunden. Die zeitliche Dauer des Blocks 37 liegt in der Größenordnung bis zu 10 Sekunden, so dass bis zu 5000 Pulse in einem Block 37 ausgesendet werden.

[0033] Die Belegung sowohl während der Pulsabfolgen als auch in der Pausenzeit mit einem geringen Potential (Basisstrom) ist optional möglich. Somit wird eine Unterbrechung der Elektroabscheidung, die Inhomogenitäten verursachen kann, vermieden.

[0034] Ein Block 37 ist mit seinen Parametern auf ein Bestandteil 28, 31 der Legierung abgestimmt, um die beste Abscheidung dieses Bestandteils 28, 31 zu erreichen. Diese können in Einzelversuchen bestimmt werden. Ein optimierter Block 37 führt zu einer optimierten Abscheidung des auf diesen Block 37 optimierten Bestandteils, d.h. die Zeitdauer und die Art der Abscheidung wird verbessert. Die anderen Bestandteile werden aber ebenfalls noch abgeschieden.

Diese Optimierung kann für zumindest einen weiteren, beispielsweise alle Bestandteile 31 der Legierung durchgeführt werden.

Somit wird die optimierte Zusammensetzung der Bestandteile 28, 31 erreicht.

[0035] Beispielsweise durch die Dauer der einzelnen Blöcke 37 kann der Anteil der Bestandteile 28, 31 in der aufzubringenden Schicht festgelegt werden.

Gradienten können ebenso in der Schicht erzeugt werden. Dies geschieht dadurch, dass die Parameter des Blocks 37, der auf einen Bestandteil 28, 31 optimal abgestimmt ist, entsprechend verlängert oder verkürzt wird.

[0036] Ebenso können weitere Nichtlegierungsbestandteile, wie z.B. Sekundärphasen, in dem Elektrolyten 7 enthalten sein und abgeschieden werden.

[0037] Figur 3 zeigt den zeitlichen Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die Vorrichtung 1 weist einen Elektrolyten 7 auf, dessen erster Bestandteil 28 beispielsweise metallisch ist und die Zusammensetzung MCrAIX aufweist.

[0038] Unter Bestandteilen 28, 31 des Elektrolyten 7 werden Partikel, gelöste Salze, ggf. plus Netzmittel oder Additive verstanden, die in der herzustellenden Schicht die Bestandteile 28, 31 ergeben.

In bekannter Art und Weise wird eine MCrAIX-Schicht elektrolytisch auf dem Bauteil 13 abgeschieden.

Im zeitlichen Verlauf wird zumindest ein zweiter, weiterer Bestandteil 31 in den Behälter 4 zugeführt und dem Elektrolyten 7 zugeführt und dessen Konzentration erhöht, so dass sich die Zusammensetzung des Elektrolyten 7 ändert. Dies kann in einem Schritt erfolgen oder die Konzentration des Bestandteils 31 wird kontinuierlich mit der Zeit erhöht, so dass die Konzentration des ersten Bestandteils 28 prozentual abnimmt. Somit wird die Zusammensetzung des Elektrolyten 7 zeitlich variiert. Daher muss das Bauteil 13 nicht in verschiedene Behälter 4 mit verschiedenen Elektrolyten 7 eingebracht werden. Der zweite Bestandteil 31 kann auch von Anfang an im Elektrolyten 7 vorhanden sein und dann weiter erhöht werden.

Auch die Konzentration von Netzmitteln und weiteren Additiven kann variiert werden.

[0039] Auch kann die Zusammensetzung des Elektrolyten 7 zusätzlich zur Zugabe des Bestandteils 31, ggf. auch variiert werden über ein Auslassventil 40, durch das Elektrolyt 7 mit dem Bestandteil 28 ausgelassen wird, so dass sich auch dadurch die Konzentration des weiteren Bestandteils 31 in dem Elektrolyten 7 erhöht.

Der weitere Bestandteil 31 wird ebenfalls mit abgeschieden, so dass sich eine je nach Erhöhung der Konzentration des Bestandteils 31 gradierte Schicht ergibt. Die gradierte Schicht ist ein Verbundwerkstoff und wird auch als Komposit bezeichnet.

Am Anfang des Verfahrens bildet sich eine Matrix mit dem Bestandteil 28, die die Sekundärphase 31 enthält, deren Anteil innerhalb der Matrix variieren kann.

[0040] Der Anteil des Bestandteils 31 kann auch so erhöht werden, dass in umgekehrter Weise die Matrix durch den Bestandteil 31 und die Sekundärphase durch den Bestandteil 28 gebildet wird.

[0041] Figur 4 zeigt beispielhaft Schichtsysteme, die durch die zeitliche Variation der Zusammensetzung des Elektrolyten 7 entstehen können.

[0042] Figur 4a zeigt ein Substrat 50, auf dem eine Schicht 53 elektrolytisch abgeschieden worden ist.

[0043] In einem ersten Verfahrensschritt wurden nur die Bestandteile 28 abgeschieden, wie es in Figur 3 für den ersten Verfahrensschritt erläutert wurde. Es bildet sich eine Schicht 54, die nur die Zusammensetzung des Bestandteils 28 aufweist.

In einem weiteren Verfahrensschritt wurde in einem Schritt die Konzentration des weiteren Bestandteils 31 erhöht, so dass sich die Materialzusammensetzung der abzuschiedenden Schicht 55 verändert.

Somit bildet sich auf der Schicht 54 eine weitere Schicht 55, die die Bestandteile des Elektrolyten 7, bestehend aus den Bestandteilen 28, 31, aufweist.

Es bildet sich ein Schichtsystem 53.

[0044] Gradierte Schichten können auch hergestellt werden, indem die Zugabe des Bestandteils 31 in dem Elektrolyten 7 kontinuierlich mit der Zeit t erhöht wird bzw. der Elektrolyt 7 mit dem Bestandteil 28 abgeführt wird. Somit ergibt sich beispielsweise eine Schicht wie in Figur 4b dargestellt.

Auf dem Substrat 50 ist wiederum zuerst nur eine Schicht gebildet worden, die sich aus dem Bestandteil 28 des Elektrolyten ergibt.

Durch stetige oder unetetige zeitliche Zunahme des Bestandteils 31 im Elektrolyten 7 steigt die Konzentration (c_{31}) dieses Bestandteils 31 in der Schicht 55 nach außen an.

[0045] Es kann aber auch von Anfang an der Bestandteil 31 dem Elektrolyten 7 hinzugefügt werden, so dass sich ein Konzentrationsgradient direkt ausgehend von dem Substrat 50 bildet.

[0046] Figur 4c zeigt ein weiteres Schichtsystem 53, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden ist.

[0047] Das Schichtsystem 53 weist mehrfach gradierte Schichten 54, 55 auf.

So fällt in einer ersten Schicht 54 auf dem Substrat 50 die Konzentration des Materials des Substrats 50 nach außen hin bis zum Ende der Schicht 54 oder früher auf einen bestimmten Wert, hier null, ab.

Gleichzeitig erhöht sich die Konzentration des Bestandteils 28 der ersten Schicht 54.

Nachdem die Konzentration des Bestandteils 28 beispielsweise zu 100% erreicht ist, sinkt die Konzentration des Bestandteils 28 in der zweiten Schicht 55 wieder ab.

Der Wert der Konzentration des Bestandteils 28 kann auf Null oder einen von Null verschiedenen Wert abfallen. Gleichzeitig erhöht sich entsprechend die Konzentration des Bestandteils 31 in der Schicht 55.

[0047] Das Substrat 50 besteht beispielsweise aus einer eisen-, nickel- oder kobaltbasierten Superlegierung, die Schicht 54 kann eine MCrAIX-Schicht sein, auf der eine keramische Wärmedämmschicht 55 (ZrO_2) aufgebracht ist.

[0048] Die Konzentration der Bestandteile 28, 31 kann auch durch Variation der Abscheidungsparameter wie Stromdichte, Spannung, Puls- und Pausenzeit zusätzlich beeinflusst werden, indem diese Parameter der Strom/Spannungspulse speziell an das Abscheidungsverhalten der Bestandteile 28, 31 angepasst werden.

[0049] Die Figur 5 zeigt eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

[0050] Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird. Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer

106, mit mehreren koaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109. Die Ringbrennkammer 106 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinandergeschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108. Jede Turbinenstufe 112 ist aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

[0051] Die Leitschaufeln 130 sind dabei am Stator 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind. An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

[0052] Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt. Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

[0053] Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Turbinenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 106 auskleidenden Hitzeschildsteinen am meisten thermisch belastet. Sie weisen insbesondere ein Substrat, eine gerichtete Struktur auf, d.h. sei sind einkristallin (SX) oder längsgerichtet (DS-Struktur). Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, werden diese mittels eines Kühlmittels gekühlt.

Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion (MCrAlX; M = Fe, Co, Ni, X=Y, Seltenen Erden) und Wärme (Wärmedämmschicht, beispielsweise aus ZrO_2 oder $Y_2O_4-ZrO_2$ in Form stängelförmiger Körner (EP-PVD)) aufweisen, die gradiert sind und mit oben beschriebenem Verfahren hergestellt werden.

[0054] Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem Befestigungsring 140 des Stators 143 festgelegt.

[0055] Die Figur 6 zeigt eine Brennkammer einer Gasturbine.

Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genann-

te Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um die Turbinenwelle 103 herum angeordneten Brennern 102 in einen gemeinsamen Brennkammerraum münden. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Turbinenwelle 103 herum positioniert ist.

[0056] Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen. Jedes Hitzeschildelement 155 ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht, die erfindungsgemäß hergestellt sein kann, ausgestattet oder aus hochtemperaturbeständigem Material gefertigt. Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 ist zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen.

[0057] Die Brennkammer 110 ist insbesondere für eine Detektion von Verlusten der Hitzeschildelemente 155 ausgelegt. Dazu sind zwischen der Brennkammerwand 153 und den Hitzeschildelementen 155 eine Anzahl von Temperatursensoren 158 positioniert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abscheiden eines Verbundwerkstoffes, bestehend zumindest aus zwei Bestandteilen (28, 31), als zumindest eine gradierte Schicht (53, 54, 55) auf ein Substrat (13, 50), in einem elektrolytischen Verfahren, wobei das Substrat (13, 50) für eine bestimmte Zeitdauer in einem Elektrolyten (7), um eine Schicht (54, 55) aufzubringen, eingebracht wird,
dadurch gekennzeichnet, dass die quantitative Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) des Elektrolyten (7) zeitlich variiert wird, um die Gradierung der zumindest einen Schicht (54, 55) zu erreichen.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (13, 50) in einem mit dem Elektrolyten (7) gefüllten Behälter (4) angeordnet ist, und dass die zeitliche Variation der Zusammensetzung des Elektrolyten (7) durch Zufuhr des zumindest zweiten Bestandteils (31) in den Behälter (4) erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

- dadurch gekennzeichnet,**
dass das Substrat (13, 50) in einem Behälter (4) angeordnet ist,
dass die zeitliche Variation der Zusammensetzung des Elektrolyten (7) dadurch erfolgt,
dass der Elektrolyt (7) mit dem zumindest ersten Bestandteil (28) zumindest teilweise aus einem Behälter (4) des Elektrolyten (7) entfernt wird, und
dass der zumindest zweite Bestandteil (31) zugeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass der erste Bestandteil (28) metallisch, insbesondere eine Legierung ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass der erste Bestandteil (28) keramisch ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest zweite Bestandteil (31) keramisch ist.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass der zumindest zweite Bestandteil (31) metallisch ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4,
dadurch gekennzeichnet, dass zum elektrolytischen Abscheiden zumindest ein Strom/ Spannungspuls (40) verwendet wird, um ein optimiertes Abscheiden der einzelnen Legierungsbestandteile (28, 31) und/oder um die Gradierung der Schicht (53, 54, 55) zu fördern.
9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen versetzt wird, insbesondere durch eine Ultraschallsonde (22).
10. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, dass zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/ Spannungspuls (40) verwendet wird, der in seinem zeitlichen Verlauf insbesondere durch eine Rechteck- oder Dreiecksform bestimmt ist.
11. Verfahren nach Anspruch 8 oder 10,
dadurch gekennzeichnet, dass zum elektrolytischen Abscheiden wobei sowohl positive als auch negative Strom/ Spannungspulse (40) verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 8, 10 oder 11
dadurch gekennzeichnet, dass für das elektrolytische Abscheiden mehrere Strom/ Spannungspulse (40) verwendet werden, die jeweils in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind, wobei die Sequenz (34) aus zumindest zwei verschiedenen Blöcken (37) besteht, wobei ein Block (37) aus zumindest einem, insbesondere zumindest zwei Strompulsen (40) besteht.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von Strompulsen (40), Pulsdauer (t_{on}), Pulspause (t_{off}), Stromhöhe (I_{max}) und zeitlichem Verlauf.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist, um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu erreichen.
15. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet, dass jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist, um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu erreichen.
16. Verfahren nach Anspruch 4 oder 8,
dadurch gekennzeichnet, dass als Schicht eine MCrAlX-Legierung auf dem Substrat (13, 50) abgeschieden wird, wobei M zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel ist, und X Yttrium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden ist.
17. Verfahren nach Anspruch 8, 12, 13 oder 16,
dadurch gekennzeichnet, dass in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in der Materialzusammensetzung durch zeitliche Variation des Strom/ Spannungspulses (40) oder der Sequenz (34) beeinflusst werden.
18. Verfahren nach Anspruch 8, 10 oder 11,
dadurch gekennzeichnet, dass ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen überlagert ist.
19. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat (13, 50) eine Turbinenschaufel (120, 130), eine Brennkammerauskleidung (155) oder andere Gehäuseteile einer Dampf- oder Gasturbine (100) beschichtet werden.

20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Substrat (13, 50) ein neuhergestelltes Bauteil
oder ein wiederaufgearbeitetes Bauteil beschichtet
wird. 5
21. Bauteil,
das ein Substrat (13, 50)
und zumindest eine Schicht (53, 54, 55) aufweist,
welche gradiert ist und nach einem oder mehreren
der vorherigen Ansprüche hergestellt ist. 10
22. Bauteil nach Anspruch 21,
dadurch gekennzeichnet, dass
auf dem Substrat (50) eine erste gradierte Schicht
(54) aus einem ersten Material (28) aufgebracht ist,
und
dass auf der ersten gradierten Schicht (54) eine
zweite gradierte Schicht (55) aufgebracht ist,
wobei die Konzentration des ersten Materials (28)
ausgehend vom Substrat (50) in der Schicht (55)
abnimmt. 15 20
23. Bauteil nach Anspruch 21 oder 22,
dadurch gekennzeichnet, dass
ausgehend vom Substrat (50) die Konzentration
des Substrats (50) in der ersten Schicht (54) ab-
nimmt und die Konzentration des ersten Materials
(28) in der Schicht (54) zunimmt. 25 30

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86(2) EPÜ.

1. Verfahren zum Abscheiden eines Verbundwerk-
stoffs, bestehend zumindest aus zwei Bestandtei-
len (28, 31), als zumindest eine gradierte Schicht
(53, 54, 55) auf ein Substrat (13, 50),
in einem elektrolytischen Verfahren,
wobei das Substrat (13, 50) für eine bestimmte Zeit-
dauer in einen Elektrolyten (7) um eine Schicht (54,
55) aufzubringen,
eingebracht wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die quantitative Zusammensetzung der Be-
standteile (28, 31) des Elektrolyten (7) zeitlich vari-
iert wird,
um die Gradierung der zumindest einen Schicht
(54, 55) zu erreichen, und
dass zum elektrolytischen Abscheiden zumindest
ein Strom/Spannungspuls (40) verwendet wird,
um ein optimiertes Abscheiden der einzelnen Le-
gierungsbestandteile (28, 31) und/oder
um die Gradierung der Schicht (53, 54, 55) zu för-
dern. 35 40 45 50 55
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

das Substrat (13, 50) in einem mit dem Elektrolyten
(7) gefüllten Behälter (4) angeordnet ist,
und dass die zeitliche Variation der Zusammenset-
zung des Elektrolyten (7) durch Zufuhr des zumin-
dest zweiten Bestandteils (31) in den Behälter (4)
erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Substrat (13, 50) in einem Behälter (4)
angeordnet ist,
dass die zeitliche Variation der Zusammensetzung
des Elektrolyten (7) **dadurch** erfolgt,
dass der Elektrolyt (7) mit dem zumindest ersten
Bestandteil (28) zumindest teilweise aus einem Be-
hälter (4) des Elektrolyten (7) entfernt wird, und
dass der zumindest zweite Bestandteil (31) zuge-
führt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
der erste Bestandteil (28) metallisch, insbesondere
eine Legierung ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
der erste Bestandteil (28) keramisch ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
der zumindest zweite Bestandteil (31) keramisch
ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
der zumindest zweite Bestandteil (31) metallisch
ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen
versetzt wird,
insbesondere durch eine Ultraschallsonde (22).

9. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Span-
nungspuls (40) verwendet wird, der in seinem zeit-
lichen Verlauf insbesondere durch eine Rechteck-
oder Dreiecksform bestimmt ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
zum elektrolytischen Abscheiden wobei sowohl po-
sitive als auch negative Strom/Spannungspulse
(40) verwendet werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, 9 oder 10,

dadurch gekennzeichnet, dass

für das elektrolytische Abscheiden mehrere Strom/ Spannungspulse (40) verwendet werden, die jeweils in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind,

5

wobei die Sequenz (34) aus zumindest zwei verschiedenen Blöcken (37) besteht, wobei ein Block (37) aus zumindest einem, insbesondere zumindest zwei Strompulsen (40) besteht.

10

12. Verfahren nach Anspruch 11,**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von Strompulsen (40), Pulsdauer (t_{on}), Pulspause (t_{off}), Stromhöhe (I_{max}) und zeitlichem Verlauf.

15

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist, um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu erreichen.

20

14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,**dadurch gekennzeichnet, dass**

jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31) der Legierung abgestimmt ist, um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu erreichen.

25

30

15. Verfahren nach Anspruch 1 oder 4,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als Schicht eine MCrAlX-Legierung auf dem Substrat (13, 50) abgeschieden wird, wobei M zumindest ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel ist, und X Yttrium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden ist.

35

16. Verfahren nach Anspruch 7, 12, 13 oder 15,**dadurch gekennzeichnet, dass**

in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in der Materialzusammensetzung durch zeitliche Variation des Strom/Spannungspulses (40) oder der Sequenz (34) beeinflusst werden.

40

45

17. Verfahren nach Anspruch 1, 9 oder 10,**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen überlagert ist.

50

18. Verfahren nach Anspruch 1,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als Substrat (13, 50) eine Turbinenschaufel (120, 130), eine Brennkammerauskleidung (155) oder andere Gehäuseteile einer Dampf- oder Gasturbine (100) beschichtet werden.

55

19. Verfahren nach Anspruch 18,**dadurch gekennzeichnet, dass**

als Substrat (13, 50) ein neuhergestelltes Bauteil oder ein wiederaufgearbeitetes Bauteil beschichtet wird.

20. Bauteil,

das ein Substrat (13, 50)

und zumindest eine Schicht (53, 54, 55) aufweist, welche gradiert ist und nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche hergestellt ist.

21. Bauteil nach Anspruch 20,**dadurch gekennzeichnet, dass**

auf dem Substrat (50) eine erste gradierte Schicht (54) aus einem ersten Material (28) aufgebracht ist, und dass auf der ersten gradierten Schicht (54) eine zweite gradierte Schicht (55) aufgebracht ist, wobei die Konzentration des ersten Materials (28) ausgehend vom Substrat (50) in der Schicht (55) abnimmt.

22. Bauteil nach Anspruch 20 oder 21,**dadurch gekennzeichnet, dass**

ausgehend vom Substrat (50) die Konzentration des Substrats (50) in der ersten Schicht (54) abnimmt und die Konzentration des ersten Materials (28) in der Schicht (54) zunimmt.

FIG 1

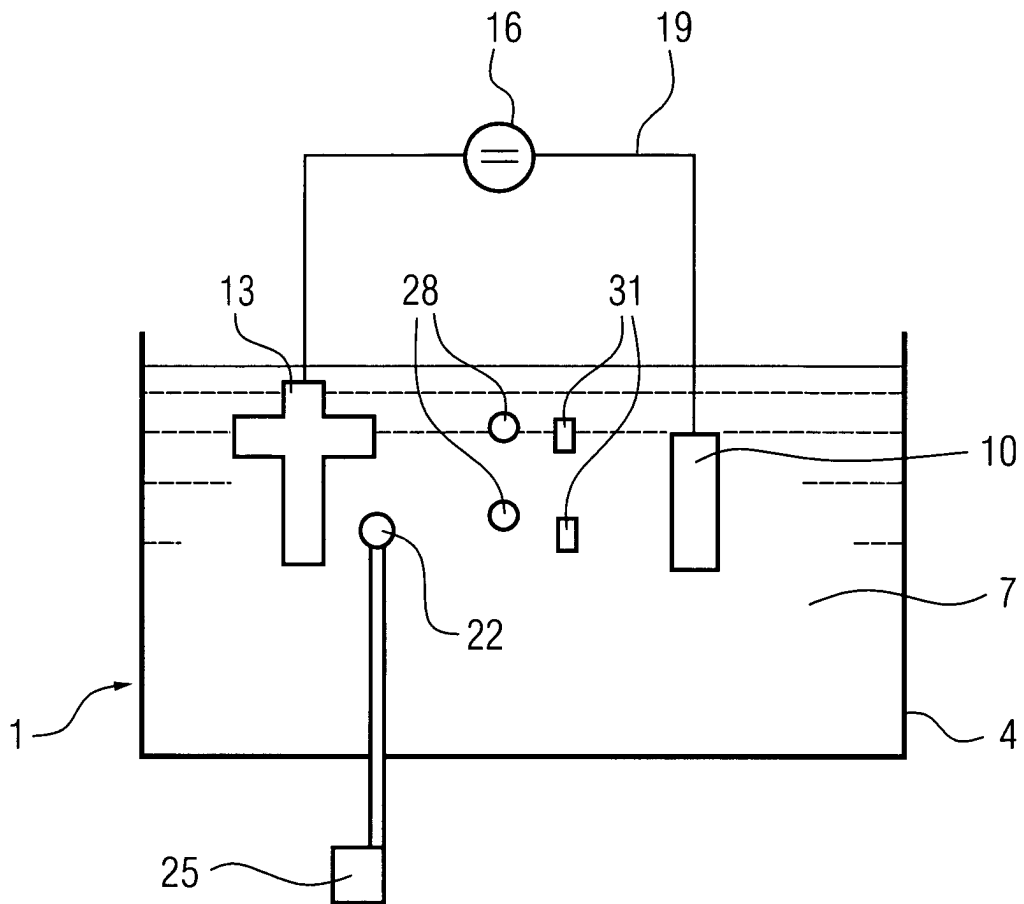


FIG 2

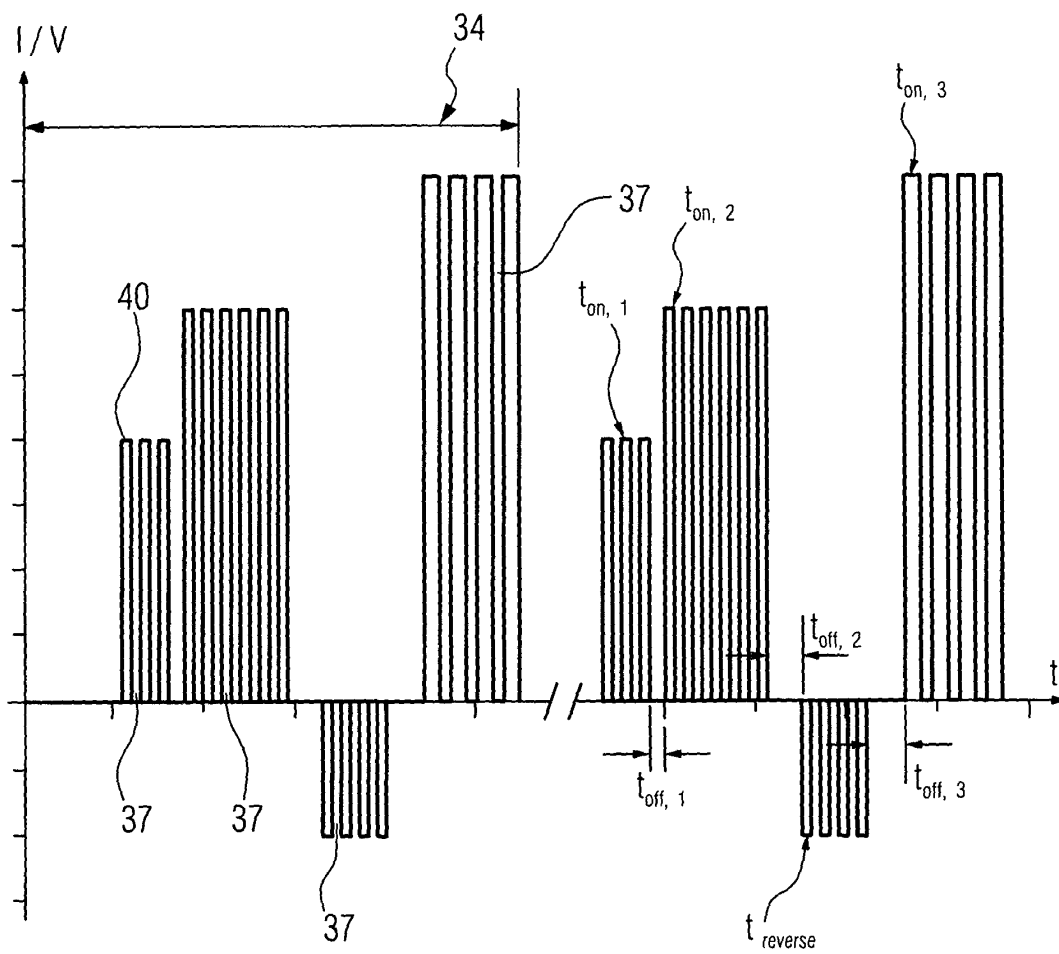


FIG 3

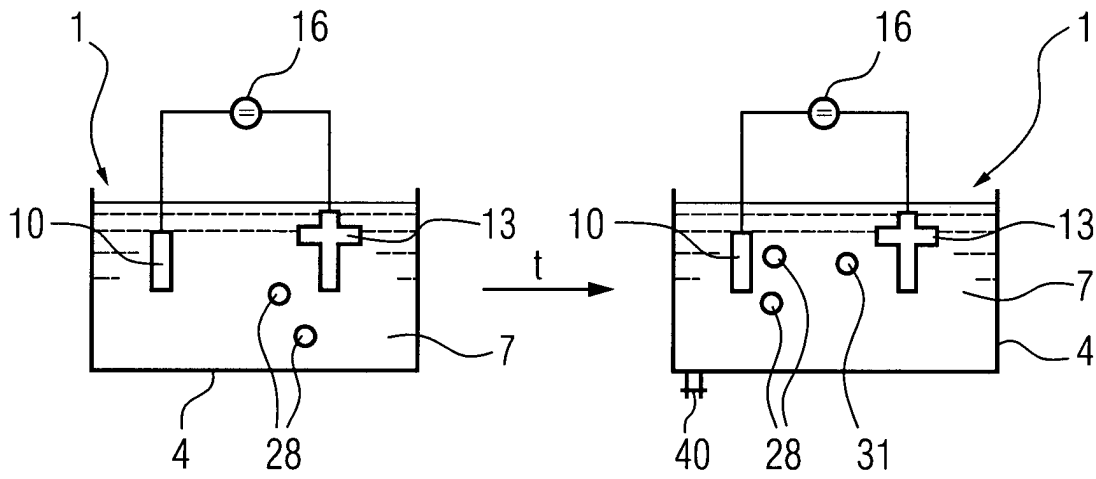
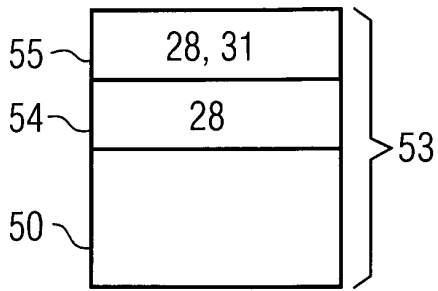
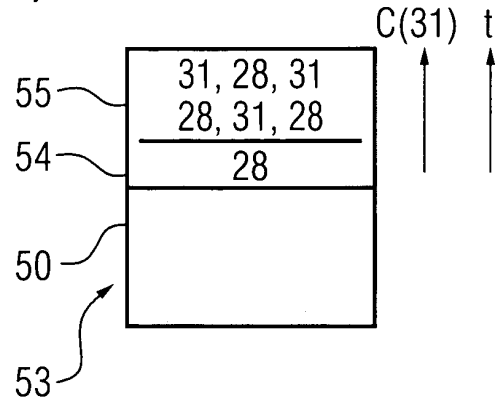


FIG 4

a)



b)



c)

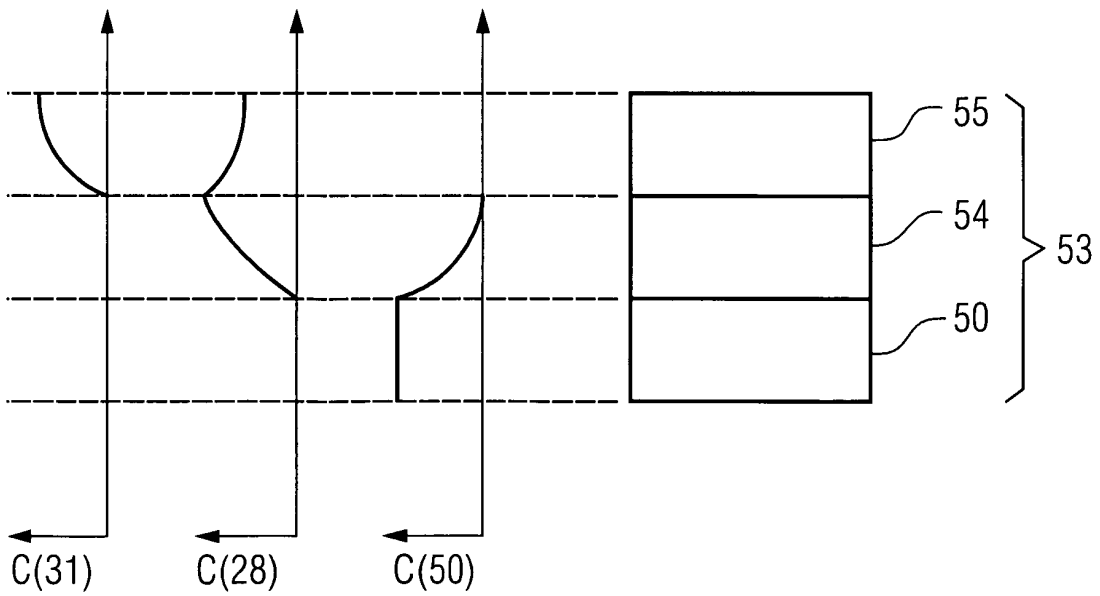


FIG 5

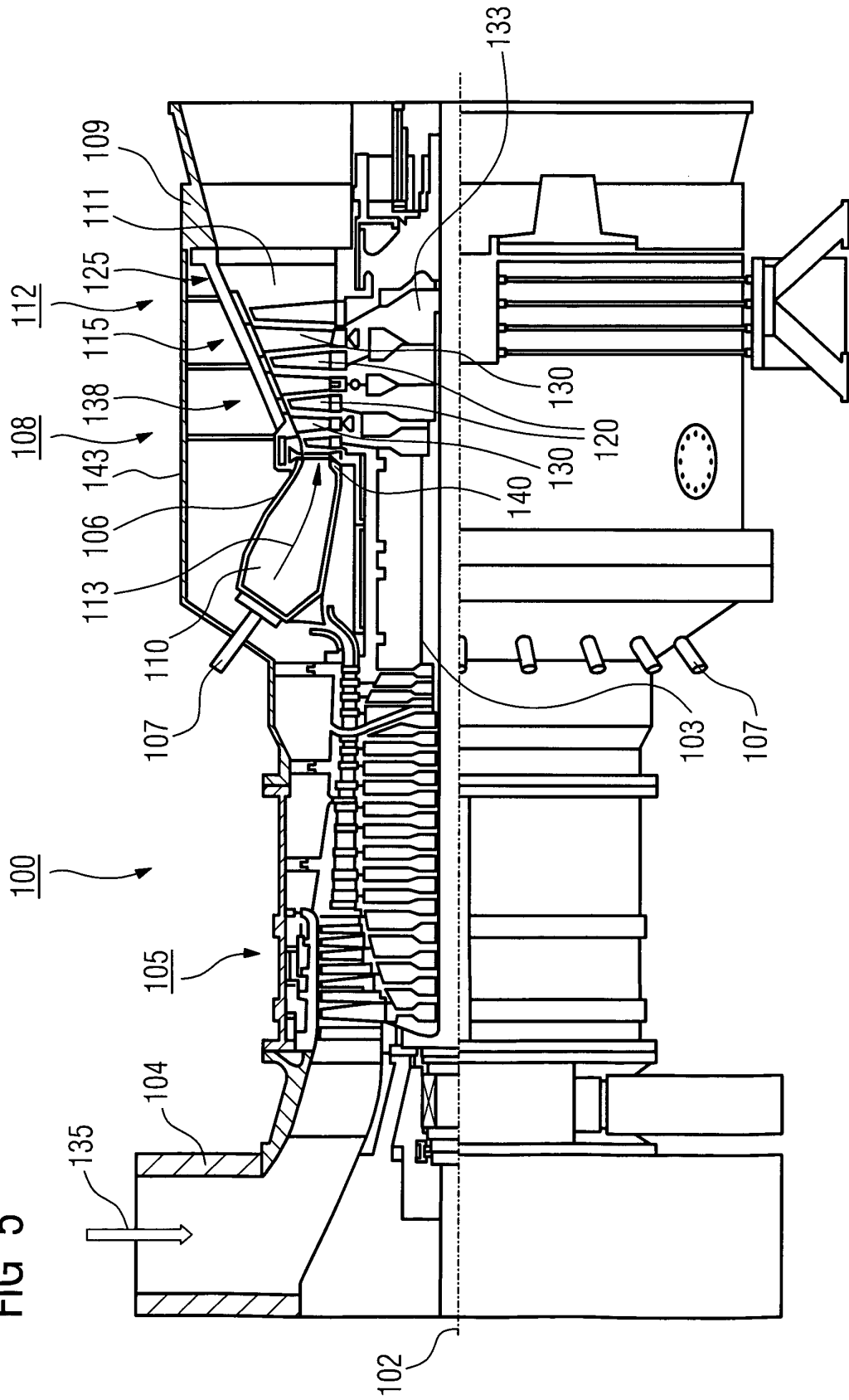
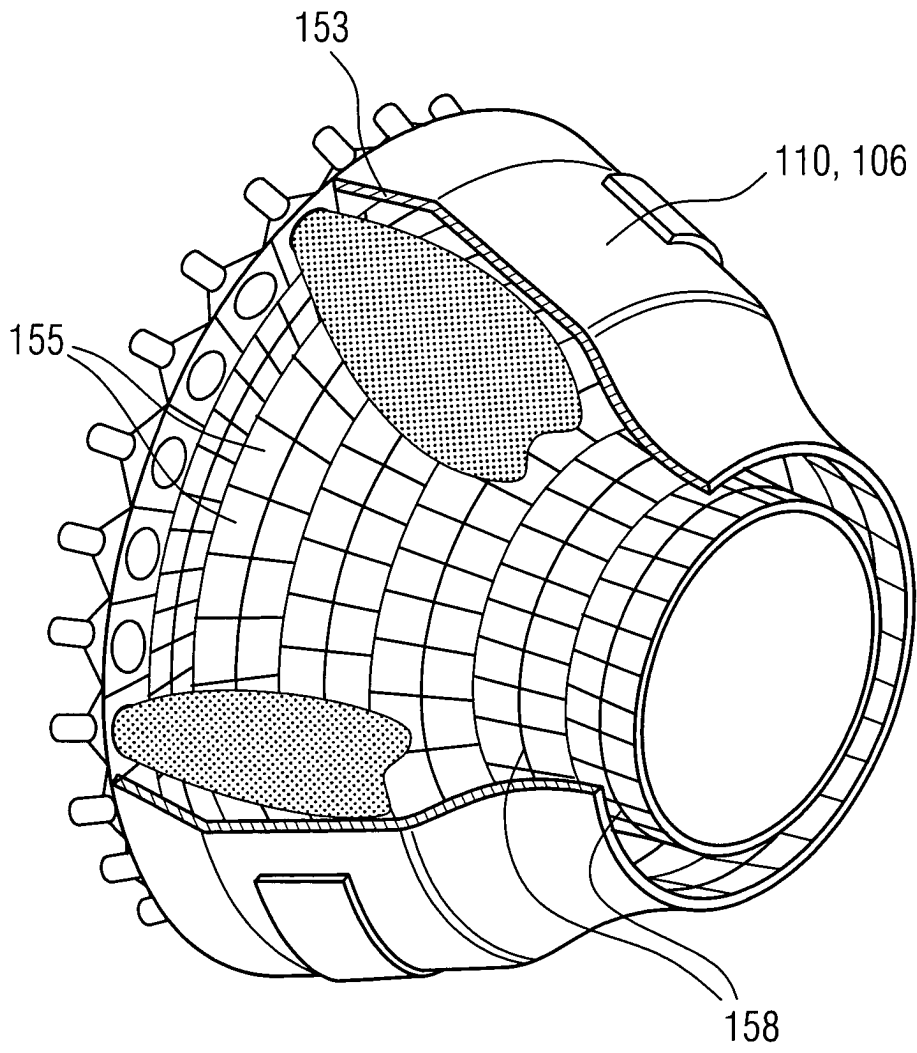


FIG 6





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EFIMOV E A ET AL: "CODEPOSITION OF COBALT WITH CHROMIUM" SURFACE TREATMENT TECHNOLOGY ABSTRACTS, FINISHING PUBLICATIONS LTD. TEDDINGTON, GB, Bd. 35, Nr. 6, 1. November 1993 (1993-11-01), Seite 337 XP000445193 ISSN: 0950-5199 * Zusammenfassung *	1,2,4,7, 21	C25D15/02 C25D5/18 C25D5/12 C25D5/20 F01D5/28
Y	EP 0 443 877 A (BAJ LTD) 28. August 1991 (1991-08-28) * Ansprüche 1-22 *	3,5,7, 10-20	
Y	EP 0 368 753 A (SNECMA) 16. Mai 1990 (1990-05-16) * Ansprüche 1-15 *	3,5,7, 10-20	
Y	GB 2 167 446 A (BAJ LTD;SECR DEFENCE) 29. Mai 1986 (1986-05-29) * das ganze Dokument *	3,5,7, 10-20	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Y	JUN L ET AL: "MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS OF THE NICKEL MATRIX IN ELECTRODEPOSITED NI-PSZ GRADIENT COATING", TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL FINISHING, INSTITUTE OF METAL FINISHING. LONDON, GB, VOL. 76, NR. PART 4, PAGE(S) 131-134 XP000765554 ISSN: 0020-2967 * das ganze Dokument *	3,5,7, 10-20	C25D F01D
X	---	1,2,4,6, 8,9,17, 21	
	---	-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2004	Prüfer Haering, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	DONA J M ET AL: "CHEMICAL BATH CODEPOSITED CDS-ZNS FILM CHARACTERIZATION" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 268, Nr. 1/2, 1. November 1995 (1995-11-01), Seiten 5-12, XP000623600 ISSN: 0040-6090	3,5,7, 10-20	
X	* Seite 5 - Seite 6 *	1,2,4,6, 8,9,17, 21	
Y	--- RAMASWAMY R ET AL: "OCCLUSION PLATING OF NICKEL-TALC COMPOSITES" METAL FINISHING, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, NEW YORK, NY, US, Bd. 90, Nr. 9, 1. September 1992 (1992-09-01), Seiten 23-26, XP000329877 ISSN: 0026-0576	3,5,7, 10-20	
X	* das ganze Dokument *	1,2,4,6, 8,9,17, 21	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2004	Prüfer Haering, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2

EPO FORM 1503 03.82 (P/04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 03 02 4373

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-04-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0443877	A	28-08-1991	GB	2241506 A	04-09-1991
			CA	2036904 A1	24-08-1991
			DE	69100853 D1	10-02-1994
			DE	69100853 T2	21-04-1994
			EP	0443877 A1	28-08-1991
			ES	2047373 T3	16-02-1994
			JP	3304104 B2	22-07-2002
			JP	4218698 A	10-08-1992
			US	5076897 A	31-12-1991

EP 0368753	A	16-05-1990	FR	2638781 A1	11-05-1990
			CA	2002467 A1	09-05-1990
			DE	68906761 D1	01-07-1993
			DE	68906761 T4	11-11-1993
			EP	0368753 A1	16-05-1990
			US	5079100 A	07-01-1992
			US	5078837 A	07-01-1992

GB 2167446	A	29-05-1986	BE	903377 A1	04-04-1986
			CA	1268139 A1	24-04-1990
			DE	3535548 A1	17-04-1986
			FR	2571386 A1	11-04-1986
			IT	1224259 B	04-10-1990
			JP	1627755 C	28-11-1991
			JP	2053520 B	16-11-1990
			JP	61179900 A	12-08-1986
			NL	8502724 A ,B,	01-05-1986
			US	4789441 A	06-12-1988

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82