



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 654 595 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 23 C 8/16

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteiner Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENT SCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer:	1937/83	㉗ Inhaber:	M.A.N. Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Aktiengesellschaft, München 50 (DE)
㉑ Anmeldungsdatum:	11.04.1983		
㉓ Priorität(en):	23.04.1982 DE 3215314	㉘ Erfinder:	Zeilingner, Hans, Dr.-Ing., Puchheim (DE) Mühlratzer, August, Dr. rer. nat., Gilching (DE) Stemmler, Bruno, Dr. rer. nat., Karlsfeld (DE)
㉔ Patent erteilt:	28.02.1986		
㉕ Patentschrift veröffentlicht:	28.02.1986	㉙ Vertreter:	Dipl.-Ing. H.R. Werffeli, Zollikerberg

⑤④ **Verfahren zur Herstellung schützender Oxidschichten auf einer Werkstückoberfläche.**

⑤⑦ Das Verfahren dient zur Herstellung von Oxidschichten auf einer aus einer Titanbasislegierung bestehenden Werkstückoberfläche. Das Werkstück wird mechanisch vorbehandelt. Nach der Vorbehandlung schliesst sich ein Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 500 und 900°C an. Als Oxidationsmittel dient vorzugsweise Wasserdampf mit einem Partialdruck von etwa 20mbar. Die auf diese Weise erhaltene Oxidschicht bildet einen guten Schutz gegen das Reibverschweissen von belasteten Bauteilverbindungen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Oxydschichten auf einer aus einer Titanbasislegierung bestehenden Werkstückoberfläche, wobei diese Oberfläche

- a) einer Vorbehandlung und
- b) einer Oxydation unter Anwendung eines niedrigen Oxydationspotentials
- c) bei erhöhter Temperatur unterzogen wird, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche
- d) der Titanbasislegierung
- e) bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C und
- f) unter Verwendung von H₂O oder CO₂ als Oxydationsmittel behandelt, wobei
- g) das der selektiven Oxydation des Ti zum niedrigeren Oxyd Ti₂O₃ angemessene Oxydationspotential eingestellt wird, indem

h) diese Einstellung durch Regeln des Partialdruckes des Oxydationsmittels erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine mechanische Vorbehandlung angewandt wird, insbesondere eine Kaltverformung.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der CO₂-Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf-Partialdruck, bezogen auf Normalbedingungen, niedriger als 100 mbar, vorzugsweise etwa 20 mbar ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxydationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise Edelgas, wie Argon oder Helium über den zu beschichteten Gegenstand geleitet wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxydationsdauer zwischen 2 und 8 Stunden beträgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxydschichtdicke 10 bis 15 µm beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand nach einer mechanischen Vorbehandlung einem etwa 4stündigen Oxydationsprozess bei 800 °C mit etwa 20 mbar Wasserdampf in Edelgas unterworfen wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Oxydschichten auf einer aus einer Titanbasislegierung bestehenden Werkstückoberfläche, wobei die Oberfläche

- a) nach einer Vorbehandlung
- b) einer Oxydation unter Anwendung eines niedrigen Oxydationspotentials
- c) bei erhöhter Temperatur unterzogen wird.

Die Schutzwirkung in Oxidschichten auf Metallen gegen deren Weiteroxidation der Korrosion ist gut bekannt. Daneben können natürliche Oxidschichten oder solche, die von bekannten Verfahren erzeugt werden, eine gewisse Hemmwirkung gegen Reibverschweissen («Fressen») von Bauteilkontaktflächen zeigen, wenn die Belastung nicht hoch ist und/oder ein Schmierfilm vorhanden ist. Eine Dauerzuverlässigkeit bei trockenen Kontaktflächen unter höheren Belastungen, z.B. hochfrequenten Schwingungen, ist nicht gegeben. Unter solchen Umständen tritt im allgemeinen schon nach

kurzer Zeit Reibverschweissen auf und die Folge ist, dass sich die Verbindung nicht mehr lösen lässt.

Besonders betroffen hiervon sind die im Turbinen- und Verdichterbau vorkommenden Bauteilverbindungen aus Titan und seinen Legierungen, da hier die oben erwähnten hohen Belastungen auftreten.

Eine bekannte Methode, Titanwerkstoffe bzw. Gegenstände gegen Reibverschweissen zu schützen, besteht darin, die Oberfläche des entsprechenden Gegenstandes mit einer Oxidschicht zu versehen.

Bei dem bekannten Verfahren wird eine Schicht aus Tioxid (TiO₂) auf dem Gegenstand dadurch erhalten, dass der Gegenstand in einer Atmosphäre aus reinem Sauerstoff erhitzt wird.

Ein derartiges Verfahren eignet sich jedoch nicht zum Schutz von Bauteilen in Fällen, bei denen diese extremen Belastungen, u.U. bei erhöhten Temperaturen, ausgesetzt werden, wie es z.B. bei der Anwendung in Verdichtern und Turbinen der Fall ist.

Die mit dem bekannten Verfahren hergestellten Schichten weisen keine ausreichende mechanische Stabilität und damit keine genügende Widerstandsfähigkeit gegen Reibverschweissen auf. Unter relativ geringen Beanspruchungen bröckelt die Schutzschicht nämlich aus und löst sich teilweise sogar ab, und ist dann bereits nach relativ kurzer Zeit gänzlich zerstört bzw. unbrauchbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein nicht vorveröffentlichtes, in der CH-PS 648 602 beschriebenes Verfahren dahingehend zu verbessern, dass die Oxidschicht einen wirkungsvollen Schutz gegen das Reibverschweissen von Verbindungen von Bauteilen aus Titanwerkstoffen bietet.

Dieses nicht vorveröffentlichte Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass unter Anwendung eines Gegenstandes aus chrom- und/oder nickellegierten Stählen der Gegenstand einer mechanischen und/oder chemischen Vorbehandlung unterzogen wird, und dass der anschliessende Oxidationsprozess unter Anwendung eines niedrigen Oxidationspotentials und einer Temperatur zwischen 480 und 800 °C durchgeführt wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch das im Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren gelöst.

Auch hier ist durch das niedrige Oxidationspotential eine selektive Oxidation möglich, mit der bei entsprechender Wahl des Partialdruckes des Oxidationsmittels erreicht werden kann, dass nur einzelne Elemente, vorzugsweise nur ein Element aus dem zu behandelnden Werkstoff in den Oxidationsprozess eingeht. Darüber hinaus können von einem Metall, das Oxide in verschiedenen Wertigkeitsstufen bilden kann, gezielt niederwertige Oxide gebildet werden. Im vorliegenden Fall ist es das Ti₂O₃, das mit Al₂O₃ isotop ist, dessen vorteilhafte mechanische Eigenschaften wohlbekannt sind und die zu seiner breiten Anwendung in der Verschleisschutzbeschichtung mittels der CVD-Technik geführt hat.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt deshalb darin, dass damit Schichten erhalten werden, die aus einer homogenen Mischung von Ti₂O₃ und Al₂O₃ also (Ti,Al)₂O₃ zusammengesetzt sind. Dieses Material zeichnet sich einerseits durch eine hohe Verschleissbeständigkeit und andererseits durch einen niedrigen Reibkoeffizienten aus. Dadurch und weil das erfindungsgemässe Verfahren gleichmässige dichte Schichten ergibt, und weil diese auch eine gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische Stabilität aufweisen, bilden sie einen guten Schutz gegen Reibverschweissen, auch bei erhöhten Temperaturen.

Die Qualität der Schutzschicht lässt sich weiterhin verbessern, indem der Gegenstand einer mechanischen Vorbehandlung, wie z.B. einer Kaltverformung unterworfen wird.

Die mechanische Behandlung, die Schleifen, Honen, Walzen oder Kugelstrahlen sein kann, u.U. mit anschliessendem Polieren, bewirkt im Zusammenhang mit der nachfolgenden Temperaturbehandlung eine Verfeinerung der Korngrössen in der Gegenstandsoberfläche, und damit eine Erhöhung der Beweglichkeit der Legierungsatome, was den Einbau der Minoritätskomponente Aluminium in das Oxid fördert. Darüber hinaus wird eine verbesserte Haftfestigkeit bewirkt. Zusammen mit der durch das niedrige Oxidationspotential hervorgerufenen Bildung von $(\text{Ti,Al})_2\text{O}_3$ das wegen niedriger Diffusionsgeschwindigkeit in seinem Kristallgitter langsam aber dicht wächst, begründet dies die gute mechanische Stabilität.

Ein niedriges Oxydationspotential bzw. Oxydationsvermögen besitzen z.B. sauerstoffhaltige Verbindungen, welche Sauerstoff nur schwer bzw. unter relativ harten Verfahrensbedingungen (hohe Temperatur) abgeben.

Für den Oxidationsprozess kann CO_2 als Oxidationsmittel verwendet werden. Dadurch kann das Hilfsgleichgewicht $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ zur Herabsetzung des Sauerstoffpartialdruckes ausgenutzt werden.

Ein bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserdampf. Mit Wasserdampf kann unter dem Hilfsgleichgewicht $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ein noch niedrigeres Oxidationspotential als im Falle von CO_2 erreicht werden. Der hierbei während der Oxidation frei werdende Wasserstoff wirkt sich sogar noch positiv auf den Prozess aus, indem dieser Wasserstoff an der Phasengrenze eine weitere Herabsetzung des Sauerstoff-Partialdruckes hervorruft.

Um eine Durchführung des Oxidationsprozesses unter vermindertem Druck und damit die Verwendung von Vakuumapparaten zu vermeiden, wird vorgeschlagen, das Oxidationsmittel in einem inerten Trägergas, vorzugsweise einem

Edelgas, insbesondere Helium oder Argon, über den zu beschichtenden Gegenstand zu leiten. Das Oxidationsmittel kann dabei vorzugsweise in einem geschlossenen Kreislauf aber auch in einer teilgeschlossenen oder offenen Betriebsweise geführt werden.

Bei der Verwendung von CO_2 als Oxidationsmittel wird ein Oxidationspotential von unter 50 mbar, vorzugsweise etwa 10 mbar verwendet, während der Wasserdampfpartialdruck niedriger als 100 mbar ist, wobei diese Werte auf Normalbedingungen bezogen sind. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des Oxidationsprozesses mit Wasserdampf unter einem Partialdruck von etwa 20 mbar. Diese Bedingungen lassen sich direkt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur erreichen.

Es ist vorteilhaft, wenn die Oxidschichtdicke zwischen 10 und 15 μm liegt. Eine derartige Schicht ist gegenüber mechanischen Spannungen und anderweitigen Beanspruchungen resistent und demzufolge stabil.

20 Ausführungsbeispiele:

Beispiel 1

Zur Beschichtung einer Titanbasislegierung TiAl6V4 wurden folgende Verfahrensschritte durchgeführt:

- a) Zunächst wurde die Oberfläche mechanisch durch Schleifen (Körnung 320), Honen oder Kugelstrahlen vorbehandelt und an den Kontaktflächen zu anderen Bauteilen poliert,
- b) hierauf wurde der Oxidationsprozess bei 800 °C mit 20 mbar Wasserdampf in Argon eingeleitet.
- c) Nach einem 4stündigen Oxidationsprozess wurde eine dichte, $(\text{Ti,Al})_2\text{O}_3$ -Schicht von 10 bis 15 μm erhalten.